

Phänomenologische Untersuchungen zur Feuchteempfindlichkeit
der elektrischen Eigenschaften von dünnen Polymerfilmen und
deren Verwendung für neuartige Feuchtesensoren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Physik kondensierter Materie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Niels Stephan

Potsdam, im Januar 2007



This work is licensed under a
Creative Commons Attribution-Noncommercial-No Derivative Works 2.0 Germany
License.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielstellung	3
2	Substanzen und Substrate	8
2.1	Polyelektrolyte	8
2.2	Poly-DADMAC	9
2.3	Biozide Polymere	10
2.4	Interdigitalstrukturen	15
3	Schichtarchitekturen	17
3.1	Dippingfilme	17
3.2	Cast-On-Filme	17
3.3	Spin-Coating-Filme	17
3.4	Langmuir-Blodgett-Filme	18
4	Messmethoden und -apparaturen	19
4.1	Elektrische Messmethoden	19
4.1.1	Gleichstrom-Messplatz	19
4.1.2	Wechselstrom-Messplatz	19
4.2	Messmethoden zur Charakterisierung von Struktur und Aufbau der Filme .	20
4.2.1	Schichtdickenmessung	20
4.2.2	Oberflächenuntersuchung	21
4.3	Messmethoden zur Bestimmung der Biozidität	21
5	Atmosphären mit definierter relativer Feuchte	23
5.1	Definitionen zur Luftfeuchte	23
5.2	Messen von Luftfeuchte	24
5.3	Methoden zur Generierung von definiert befeuchteten Atmosphären	26
5.3.1	Feuchte über gesättigten Lösungen binärer Salze	27
5.3.2	Feuchtgeneratoren und Messzellen	29
6	Präparation und Charakterisierung der Poly-DADMAC-Filme	36
6.1	Substratwahl	36
6.2	Substratvorbehandlung	36
6.3	Untersuchte Schichten	36
6.3.1	Spin-Coating-Schichten	36
6.3.2	Dippingschichten	37
6.3.3	Langmuir-Blodgett-Schichten	38
6.4	Charakterisierung von Struktur und Aufbau der Filme	39
6.4.1	Dicke und Oberflächenrauigkeit der Schichten	39
6.5	Gleichstrom-Messungen	40
6.5.1	Stromstärke-Zeit-Kennlinien	40
6.5.2	Stromstärke-Spannungs-Kennlinien	41
6.5.3	Thermisch stimulierte Depolarisationsströme (TSDC)	42
6.6	Wechselstrom-Messungen	43

6.6.1	Ersatzschaltbild	44
6.6.2	Messungen bei niedrigen Frequenzen	48
6.6.3	Untersuchung der Feldstärkeabhängigkeit	49
6.6.4	Untersuchung der Frequenzabhängigkeit	52
6.6.5	Untersuchung der Feuchteabhängigkeit	53
6.6.6	Nachweis des Aufbaus der LB-Schichten	54
7	Schneller Feuchtesensor	57
7.1	Substratoptimierung	57
7.2	Optimierung des Messregimes für den Einsatz zur Feuchtemessung	58
7.2.1	Optimale Spannung	58
7.2.2	Optimale Frequenz	59
7.3	Kennlinien und Empfindlichkeiten	59
7.4	Hysterese	63
7.5	Reproduzierbarkeit	64
7.6	Langzeitstabilität	65
7.7	Ansprechverhalten auf schnelle Feuchtewechsel	67
7.7.1	Literaturdaten	67
7.7.2	Definition der Ansprechzeiten t_{10} und t_{90}	68
7.7.3	Praktische Bestimmung der Ansprechzeiten	69
7.8	Einfluss von Substratreinigung, Präparationsart und Lösungsmittel	73
7.8.1	Langmuir-Blodgett-Schichten	73
7.8.2	Spin-Coating- und Dipping-Schichten	74
7.9	Temperatur als Störgröße	79
8	Biozider Feuchtesensor	80
8.1	Biozide und biostatische Untersuchungen	80
8.2	Substratwahl	81
8.3	Untersuchte Schichten	82
8.4	Elektrische Messungen - Aufbau und Parameter	82
8.5	Erprobung von BT2 (Poly-[DMMAAPS])	83
8.6	Erprobung von BT5 (Poly-[MSA-Styren-Sulfobetain])	87
8.7	Erprobung eines Gemischs aus BT2 und BT5	90
9	Zusammenfassung	93
	Anlage 1: Verwendete physikalische Größen	98
	Anlage 2: Übersicht einiger kommerzieller Luftfeuchtesensoren	99
	Literatur	102

1 Motivation und Zielstellung

Die Feuchtesensorik ist nach wie vor ein großer, wachsender und sich stetig entwickelnder Markt. Sensoren zur Messung chemischer Größen (Stoffkonzentrationen) einschließlich der relativen Luftfeuchte nehmen am weltweiten Sensormarkt einen Umfang von ca. 8-10 % ein, weisen aber mit einer prognostizierten Wachstumsrate von jährlich über 10 % ein überdurchschnittliches Wachstum auf [HAM99].

Dies ist nicht verwunderlich, hat doch die Feuchtigkeit einen hohen Einfluss auf das Wohlbefinden der Menschen, die Ergebnisse in industrieller Produktion und Lagerung sowie das Wachstum in der Natur. Entsprechend groß ist der Bedarf, auf vielen Gebieten unter den verschiedensten Umständen die Feuchtigkeit zu kontrollieren und zu steuern. In der Massenproduktion kommerziell erfolgreich sind dabei einige wenige Messtechniken, die sich jeweils durch unterschiedliche Vor- und Nachteile auszeichnen.

Kennzeichnend für die rapide Entwicklung ist dabei, dass insbesondere in den letzten Jahren neben den durch stetige Weiterentwicklungen, günstige Produktion in großen Stückzahlen und nicht zuletzt Konkurrenz immer billiger werdenden Massenprodukten eine große Anzahl von neuartigen Sensortechnologien und -prinzipien vorgestellt wurde. Hierbei handelt es sich vor allem um hoch spezialisierte Nischenprodukte, die sich an den besonderen und ungewöhnlichen Wünschen zumeist kleiner Anwendergruppen orientieren, die durch keine der kommerziell verfügbaren Lösungen erfüllt werden. So gibt es Anwender, die an ihre Sensorlösungen die Anforderung stellen, dass diese besonders klein, schnell, genau, mechanisch stabil oder stabil gegenüber Einflüssen wie hohe oder niedrige Drücke und Temperaturen oder Umweltbelastungen verschiedener Art sein müssen. Die bislang vorgestellten Prototypen solcher Feuchtesensoren wurden aber nur selten bis zur Serienreife entwickelt, da meist keine kosteneffiziente und gleichzeitig reproduzierbare Technologie vorlag.

Diese Arbeit beschreibt phänomenologische Untersuchungen zur Feuchteempfindlichkeit der elektrischen Eigenschaften von dünnen Polymerfilmen. Diese schließen Vorarbeiten zur Entwicklung zweier Prototypen von polymeren Dünnschicht-Feuchtesensoren ein, die sich ebenfalls jeweils durch eine besondere Eigenschaft gegenüber kommerziell erhältlichen Massenprodukten auszeichnen.

Als elektrische Dünnschicht-Feuchtesensoren werden im Allgemeinen alle Sensoren bezeichnet, bei denen verschiedene feuchtesensitive Materialien mit Schichtstärken zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und ca. $0,1 \text{ mm}$ durch Änderung ihrer Eigenschaften ein feuchteabhängiges, elektrisches Signal erzeugen. Der Aufbau dieser Sensoren besteht typischerweise aus einem Substratträger, der eine oder mehrere strukturierte Elektroden besitzt. Auf dieses Substrat wird durch Spin-Coating, Dipping oder ähnliche Verfahren die dünne, sensitive Schicht aufgetragen. Für Substrate, die nur eine Elektrode haben, wird die zweite Elektrode darauf aufgedampft. Bei Substraten mit zwei Elektroden dient eine dritte aufgedampfte Elektrode in einigen Fällen als Schutz der sensitiven Schicht vor Staub und Kontamination.

Polymere werden als feuchtesensitive Substanzen seit etwa 20 Jahren eingesetzt. Im Vergleich zu anderen Materialien werden sie als kostengünstig in der Herstellung sowie robust beschrieben und zeichnen sich durch vergleichsweise kurze Einstellzeiten aus. Typische

Nachteile dieses Sensortyps sind das häufige Vorhandensein einer merklichen Hysterese, teilweise recht starke Drift und die hohen Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen und Dämpfen. Dadurch bedingt sind sie nicht uneingeschränkt für alle Einsatzzwecke geeignet.

Der prinzipielle Aufbau der entwickelten Sensorprototypen nutzt bekannte Konstruktions- und Messprinzipien. Dies hilft sicherzustellen, dass Forschungsergebnisse schnell und leicht zur praktischen Anwendung transferiert werden können, da zur Herstellung fertiger Sensoren aus den untersuchten Schichten industriell übliche und vorhandene Fertigungsverfahren eingesetzt werden können, ohne dass neue, spezielle Technologien mit hohem finanziellen Aufwand entwickelt und aufgebaut werden müssen. Die Entwicklungsarbeiten an beiden Sensoren konzentrierten sich deshalb auf die zum Teil neuartigen feuchteempfindlichen Materialien sowie die eigentliche Herstellung der sensitiven Schichten und deren anschließende sensorische Charakterisierung.

Durch die speziellen Eigenschaften der für die sensitiven Schichten ausgewählten Polymere weisen die beiden Sensorprototypen jeweils eine besondere Eigenschaft auf, die sie für Anwendungen in einem der oben beschriebenen Nischenmärkte interessant werden lässt.

Das Ziel der Entwicklungsarbeiten für den ersten Prototypen war es, einen sehr schnellen Feuchtesensor zu konstruieren, der plötzliche und sprunghafte Feuchteänderungen in der umgebenden Atmosphäre möglichst rasch detektieren kann.

Wie alle Sensoren weisen auch Feuchtesensoren eine gewisse Ansprechzeit auf. Eine auftretende Feuchteänderung muss die als Messgröße genutzte physikalische Größe ändern, was bedingt durch das jeweilige Messprinzip mehr oder weniger schnell vonstatten geht. Bei Dünnschicht-Feuchtesensoren rührt die Trägheit zum Beispiel daher, dass Feuchtigkeit je nach Richtung der Feuchteänderung in die Schicht hinein oder aus ihr heraus diffundieren muss. Gleichzeitig muss sich innerhalb der Schicht durch Diffusion ein Feuchtegleichgewicht einstellen, damit die Messgröße ebenfalls einen konstanten Wert annehmen kann, der gemäß der Kalibrierkurve des Sensors dann dem neuen Feuchtegehalt der den Sensor umgebenden Atmosphäre entspricht. Diese Prozesse gehorchen dem Diffusionsgesetz und benötigen deshalb Zeit.

Bei dem Versuch, sich einen Überblick über die Ansprechzeiten kommerzieller Sensoren und den Stand der Technik in der Literatur zu verschaffen, stellt man als Erstes fest, dass diese Informationen nur sehr lückenhaft verfügbar sind. In vielen Fällen ist die Ansprechzeit gar nicht angegeben, in anderen nur als ungefähre Wert. Dies ist verständlich, da zur Messung der Ansprechzeit oft ein erheblicher messtechnischer Aufwand nötig ist, der unter Umständen nicht vertretbar ist, wenn die Vorteile des jeweiligen Sensors auf ganz anderen Gebieten liegen. Für die Sensoren, bei denen Ansprechzeiten angegeben werden, sind diese je nach Messprinzip über einen großen Bereich gestreut. Ein Überblick über die Ansprechzeiten einiger kommerzieller Sensoren findet sich in Anhang 2. Die Ansprechzeiten schneller kommerzieller polymerer Sensoren liegen typischerweise im Bereich von einer oder wenigen Minuten.

Für eine Reihe von Anwendungsfällen werden allerdings Feuchtesensoren benötigt, deren Ansprechzeit deutlich niedriger liegt. Solche schnellen Feuchtesensoren sind vor allem für Applikationen in der Industrie interessant, bei denen sehr schnelle Feuchteänderungen

auftreten, die rasch erfasst werden müssen. Als ein potenzielles Anwendungsgebiet soll an dieser Stelle die Papierproduktion angeführt werden, bei der die aus einer Düse strömende breiartige Faser-Wasser-Mischung, aus der später durch Trocknung das Papier entsteht, eine Feuchtigkeit aufweisen muss, die in einem eng definierten Intervall liegt. Wird dieser Feuchtebereich verlassen, muss das entstehende Produkt verworfen werden. Deshalb muss dieser Parameter permanent erfasst und bei Bedarf möglichst zeitnah korrigiert werden. Die kommerziell verfügbaren Sensoren auf Polymerbasis sind dafür mit Ansprechzeiten im Bereich von mindestens einer Minute deutlich zu langsam.

Daraus ergab sich die Zielsetzung, eine sensitive Schicht für einen Feuchtesensor zu finden, der die bekannten Vorteile polymerer Feuchtesensoren mit einer sehr schnellen Ansprechzeit verbinden soll.

Diese Entwicklungsarbeiten sollen weiterhin auf Vorarbeiten von R. Yusupov und I. Muzikante am Lehrstuhl „Physik kondensierter Materie“ aufbauen, in denen der prinzipielle Nachweis der Feuchteabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften dünner Filme aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) erbracht wurde. Basierend auf den vorhandenen Erfahrungen im Umgang mit Poly-DADMAC und insbesondere auf der ebenfalls vorhandenen Kompetenz bei der Präparation dünner und ultradünner Filme sollen diese Arbeiten weitergeführt werden.

Das Ziel der Entwicklung eines schnellen polymeren Feuchtesensors soll durch die Verwendung einer feuchtesensitiven Poly-DADMAC-Schicht erreicht werden, die eine deutlich geringere Dicke aufweist, als dies bei kommerziellen polymeren Sensoren üblicherweise der Fall ist. Auf Grund der geringen Dicke sollten in einer sehr dünnen Schicht bei geeignetem Material die Diffusionsprozesse schneller abgeschlossen sein, weshalb sich auch schneller ein neues Feuchtegleichgewicht einstellen kann. Bei bekannter Feuchtesensitivität der Schicht würde dies eine sehr schnelle Messung der Feuchtigkeit ermöglichen.

Als Arbeitsaufgabe stellte sich damit die phänomenologische Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von dünnen und ultradünnen Poly-DADMAC-Filmen. Auf der Basis der Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen die Schichten sowie die Messparameter ausgewählt werden, die für die Feuchtemessung optimal geeignet ist. Für diese Schichten sind die üblichen Feuchtesensor-Kenngrößen zu bestimmen, wobei der Schwerpunkt zielstellungsbedingt auf der Bestimmung der Ansprechzeiten liegt.

Zielstellung für den zweiten Feuchtesensor war es, einen Prototypen zu entwickeln, dessen sensitive Schicht sich biostatisch und biozid verhält, so dass er in biotischen Umgebungen eingesetzt werden kann.

Vor einiger Zeit haben sich Polymermaterialien als feuchtesensitive Schichten in sehr vielen Anwendungsbereichen durchgesetzt. Für Messungen bei mittleren Temperaturen und Feuchtigkeiten zeichnen diese sich durch eine sehr gute Linearität, geringe Hysterese, ausreichende Standzeiten ohne Nachkalibrierung und geringe Anschaffungs- und Wartungskosten aus ([Bol85], [Kam89], [Kur93]). Bei einer Reihe von Anwendungen zum Beispiel im Umweltschutz, in der landwirtschaftlichen Tierzucht und -haltung, in Gewächshäusern und in der Pharmaindustrie, aber auch bei Lebensmittelproduktion, -lagerung und -transport treten durch ungünstige Umgebungsbedingungen Probleme bei Langzeitmessungen auf. Zum Einen sind allein die langen Standzeiten bei ungünstigem Klima mit hohen Tempe-

raturen und/oder Luftfechtigkeiten schon eine große Belastung für die Polymerschichten, zum Anderen treten bei diesen klimatischen Bedingungen in solchen Umfeldern verstärkt Mikroorganismen wie Pilzsporen und Bakterien auf, die oft die sensitiven Schichten angreifen oder sie überwachsen. Dies führt zu deutlichen Messfehlern oder im schlimmsten Fall gar zur Zerstörung der Sensoren.

Diesen Problemen ließ sich im praktischen Einsatz bislang nur durch regelmäßiges Ersetzen oder häufiges Nachkalibrieren der Sensorelemente entgegenwirken, in den meisten derartigen Anwendungsfällen werden Langzeitmessungen aber vollständig vermieden. Alternativ lassen sich unter solchen Bedingungen teilweise auch keramische elektrolytische Zirkonoxidsensoren einsetzen [Yag93], andere Versionen basieren auf Aluminiumoxid, Titanoxid, Zinnoxid oder Eisenoxid [Sch96]. Diese Sensoren sind, verglichen mit polymeren Sensoren, allerdings deutlich teurer, daher ist ein umfassender Einsatz bei hohen Stückzahlen nicht rentabel. Eine praktikable Lösung zu Dauerfeuchtemessungen im Masseneinsatz für solche oben erwähnten Anwendungen gibt es bislang nicht, obwohl gerade die auch auf diesem Gebiet zunehmende Automatisierung hier interessante Anwendungszwecke erschließt. Daraus ergab sich die Zielstellung, die Eignung von Polymerschichten für den Einsatz als sensitive Schicht in einem Feuchtesensor zu untersuchen, der in solchen Umgebungen zum Einsatz kommen könnte.

Zu bioziden polymeren Feuchtesensoren konnte keine Literatur gefunden werden. Hinsichtlich der feuchteempfindlichen Substanz sollen sich polymere Feuchtsensoren positiv „durch die hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber den meisten Chemikalien, die in industriellen Anwendungen anzutreffen sind“ [Spi89] auszeichnen.

Aufbauend auf den Erfahrungen mit dem schnellen Feuchtesensor aus dem ersten Teil der Arbeit soll ein Prototyp eines Dünnschicht-Feuchtesensors entwickelt werden, der durch geeignete Wahl des sensitiven Polymers in solchen aggressiven Umgebungen eingesetzt werden kann. Im Vordergrund stehen dabei die Herstellung der sensitiven Schichten und die anschließende physikalische Untersuchung des Einflusses von Feuchtigkeit auf ihre elektrischen Eigenschaften. Gemeinsam mit der separat nachgewiesenen Biozidität soll so gezeigt werden, dass die Schichten alle sensorischen Anforderungen erfüllen, die für den Einsatz in einem bioziden Feuchtesensor nötig sind.

Resultierend aus diesen Zielstellungen ergaben sich die experimentellen Fragestellungen, deren Ergebnisse in dieser Arbeit vorgestellt werden. Diese gliedert sich folgendermaßen:

Im **Kapitel 2** werden die verschiedenen **Polymere**, die zur Präparation der feuchtesensitiven Filme eingesetzt wurden, und die **Substrate**, auf welche diese Schichten aufgezogen wurden, vorgestellt und beschrieben. **Kapitel 3** beschreibt die verschiedenen **Präparationsmethoden**, die bei der Herstellung der dünnen und ultradünnen Schichten zum Einsatz kamen.

Kapitel 4 widmet sich den **Messmethoden**, die zur Charakterisierung der Schichten verwendet wurden. Als Hauptuntersuchungsmethoden kamen dabei elektrische Gleich- und Wechselstrommessungen zum Einsatz, da die als sensorische Messgrößen geeigneten Werte elektrischer Natur sind. Ergänzend werden hier weiterhin eingesetzte nichtelektrische Methoden zur Schichtcharakterisierung und solche zum Nachweis der Biozidität und

Biostatik beschrieben. Themen von **Kapitel 5** sind die **Feuchtemessung** in und die **Erzeugung von befeuchteten Atmosphären**. Dabei wird auf grundlegende Definitionen eingegangen, ferner werden die gebräuchlichsten Feuchtemessmethoden beschrieben. Außerdem sollen die Methoden vorgestellt werden, die zur Herstellung der definiert befeuchteten Atmosphären dienen, in denen der Einfluss von Feuchte auf die Schichten und deren Eigenschaften untersucht wurde. Besonders wird dabei auf die im Rahmen der Arbeit aufgebauten Feuchtegeneratoren und Messzellen eingegangen.

Gegenstand der folgenden Kapitel sind die experimentellen Ergebnisse.

In **Kapitel 6** werden die mit den verschiedenen Methoden präparierten **Poly-DADMAC-Schichten** vorgestellt. Dem schließen sich eine Charakterisierung von Struktur und Aufbau sowie der elektrischen Gleich- und Wechselstromeigenschaften dieser Schichten an.

Kapitel 7 widmet sich dann den feuchtesensorischen Aspekten und der Eignung dieser Schichten für einen **schnellen Feuchtesensor**. Dazu zählen die Untersuchung der wichtigsten sensorischen Kenngrößen wie Kennlinie, Empfindlichkeit, Hysterese, Reproduzierbarkeit, Langzeitstabilität und, bedingt durch die Zielstellung, vor allem das Ansprechverhalten gegenüber schnellen Feuchteänderungen sowie eine Erarbeitung optimaler Parameter für den Einsatz zur Feuchtemessung. Insbesondere soll dabei auch auf den Einfluss der Schichtpräparationsmethoden und der bei der Präparation variierten Parameter auf die sensorischen Eigenschaften eingegangen werden.

Inhalt von **Kapitel 8** sind dann die Arbeiten zum **bioziden Feuchtesensor**. Neben der Vorstellung der Ergebnisse der Bioziditätsuntersuchungen erfolgt eine Beschreibung der Präparation der einzelnen Schichten. Den Hauptteil dieses Kapitels bildet die Untersuchung der Schichten der einzelnen Polymere und die Bestimmung ihrer sensorischen Kennwerte, welche zur Beurteilung der Eignung als sensitive Schichten in einem Feuchtesensor nötig sind.

Kapitel 9 liefert eine **Zusammenfassung** der erzielten Ergebnisse.

2 Substanzen und Substrate

2.1 Polyelektrolyte

Gemäß der Aufgabenstellung soll die Feuchteempfindlichkeit der elektrischen Eigenschaften dünner Schichten aus Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) untersucht werden. Im Anschluss soll Poly-DADMAC, welches zur Gruppe der Polyelektrolyte gehört, als sensitive Substanz für den schnellen Feuchtesensor verwendet werden.

Unter Polyelektrolyten versteht man Polymersysteme, die aus einem polymeren Rückgrat bestehen, an dem kovalent anionische oder kationische Gruppen gebunden sind. Diese ionischen Gruppen können auch direkt in der Polymerkette verankert sein. Die Ladung dieser Gruppen wird jeweils durch ein niedermolekulares Gegenion neutralisiert.

Prinzipiell kann jedes Makromolekül durch Anlagern ionischer Gruppen zum Polyelektrolyt gemacht werden.

Systematik der Polyelektrolyte

Polyelektrolyte lassen sich auf verschiedene Arten anhand ihrer Ladung systematisieren: Entsprechend der Ladung der gebundenen Gruppen unterscheidet man zwischen polyanionischen und polykationischen Elektrolyten bzw. zwischen Polysäuren und Polybasen. Einen Spezialfall stellen die Polyampholyte dar, bei denen kovalent gebundene anionische und kationische Gruppen an einem Makromolekül vorliegen. Ihre Ladung ist vom pH-Wert der Umgebung abhängig.

Eine weitere ladungsbasierte Unterscheidung erfolgt nach der Ladungsträgerdichte, also dem mittleren Abstand zwischen zwei benachbarten ionischen Ladungen in starke bzw. schwache Polyelektrolyte. Bedingt durch ihre höhere Ladungsdichte dissoziieren starke Polyelektrolyte in einer Lösung mehr als schwache. Nach dem Ort der geladenen Gruppe innerhalb der Polymerkette unterscheidet man Polyelektrolyte, bei denen die geladene Gruppe innerhalb der Polymerkette vorkommt („integral type“) und solche mit geladenen Gruppen in der Seitenkette („pendant type“).

Eine alternative Unterteilung von Polymeren im Allgemeinen und Polyelektrolyten im Besonderen stellt die nach der Flexibilität des Polymerrückgrates dar. Den Grenzfall eines gestreckten, linearen Polymers stellen kettensteife Polyelektrolyte dar. Die räumliche Anordnung der Monomereinheiten des Polyelektrolyten (Konformation) ist hierbei im Idealfall unabhängig von der Konzentration in einer Lösung. Die Anordnung der ionischen Gruppen am Polymer ist weitgehend fixiert und kann nur noch durch Rotation der Wiederholungseinheiten in geringem Maße variieren. Im Gegensatz dazu besteht bei flexibelkettigen Polyelektrolyten die Möglichkeit der Wechselwirkung der einzelnen Wiederholungseinheiten untereinander. Dies kann durch Rückfaltung oder Knäulung erfolgen. Dieser Effekt wird als intrakatenare Wechselwirkung bezeichnet.

Besondere Eigenschaften von Polyelektrolyten

Durch die ionischen Gruppen unterscheiden sich Polyelektrolyte einerseits in einigen typischen Eigenschaften deutlich von anderen Polymeren. So werden durch die elektrischen

Ladungen die Kettenbewegungen der Makromoleküle behindert. Da die ionogenen Gruppen elektrolytisch dissoziieren können, sind Polyelektrolyte in polaren Lösungsmitteln wie z.B. Wasser löslich, in unpolaren Lösungsmitteln aber unlöslich.

Andererseits unterscheiden sich Polyelektrolyte in ihren Eigenschaften auch stark von niedermolekularen Elektrolyten, da ein Teil der Gegenionen immer stark an das Polyion gebunden ist.

Polyelektrolyte enthalten ionische Ladungen und zeigen auf Grund starker Wechselwirkungen ihrer Strukturelemente mit Wassermolekülen hygroskopische Eigenschaften. Durch die Wasseraufnahme des Polyelektrolyten in feuchter Atmosphäre ändert sich seine elektrische Leitfähigkeit, dieses Phänomen lässt sich in einem Feuchtesensor zur Messung der Feuchte benutzen.

2.2 Poly-DADMAC

Aus der Gruppe der polykationischen Elektrolyte wurde als Modellsubstanz Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC, Strukturformel siehe Abbildung 1) gewählt. Poly-DADMAC ist ein Material, das auf Grund seiner chemischen Eigenschaften hinsichtlich verschiedener Anwendungen seit einigen Jahren intensiv untersucht wird. Verschiedene Arbeiten beschäftigen sich u.a. mit der Möglichkeit des Einsatzes als Flockungsmittel zur Wasserreinigung ([Tie92], [Jäg89]), für Membranen zur Gastrennung [Kra99] und für Gas- und Feuchtesensoren ([Bre95], [Bre95/2]). Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften sind bisher jedoch nicht ausführlich untersucht worden.

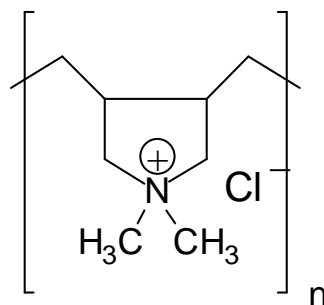


Abbildung 1: Strukturformel von Poly-DADMAC

Poly-DADMAC dissoziiert in wässrigen Lösungen unabhängig vom pH-Wert vollständig in ein Polykation und n Chlorid-Anionen. Gemäß der Unterscheidungen im letzten Abschnitt ist Poly-DADMAC ein starker, polykationischer Elektrolyt mit steifem Polymerrückgrat vom „integral type“ [Dau94].

Die Feuchteabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von Poly-DADMAC wurde bereits in früheren Untersuchungen nachgewiesen ([Yus95], [Bre95], [Bre95/2]). Weiterhin ist die Möglichkeit der Präparation der benötigten ultradünnen Schichten mittels der Langmuir-Blodgett-Technik für diese Substanz bereits bekannt [Pen97].

Für die Untersuchungen zu dieser Arbeit wurde Poly-DADMAC aus zwei verschiedenen

Chargen mit zahlenmittleren Molmassen von 164.000 g/mol (Charge L134) und 180.000 g/mol (L110) verwendet. Diese Molmassen wurden gewählt, weil in früheren Untersuchungen [Höp96] gezeigt werden konnte, dass Poly-DADMAC mit mittleren Molmassen im Bereich von etwa 110.000 g/mol bis 180.000 g/mol elektrische Eigenschaften aufweist, die für einen Einsatz als Feuchtesensor besser geeignet sind, als vergleichbare Proben mit höheren oder niedrigeren Molmassen. Die untersuchten Polymerproben wurden von Dr. Jaeger vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow-Seehof zur Verfügung gestellt. Die Synthese ist in [Hah84] und [Jäg89] beschrieben.

2.3 Biozide Polymere

Für den Einsatz als biozider Feuchtesensor in Umgebungen, die besondere Ansprüche an die feuchtesensitive Polymerschicht stellen, steht neben den üblichen Anforderungen an ein sensitives Material für einen Dünnschicht-Feuchtesensor (Filmbildungseigenschaften zur Herstellung der sensitiven Schicht, Wasserbeständigkeit des Films, hygroskopisches Verhalten in weiten Temperaturbereichen und Reversibilität der Wechselwirkung mit Wasser) als weiteres wichtiges Merkmal die Frage der Biozidität.

Für Poly-DADMAC ist diese bereits aus der Literatur bekannt ([Jäg88], [Röm89]), allerdings erweist es sich unter extremen Bedingungen als nicht ausreichend biozid und fungizid.

Aus diesem Grund sollen neuartige Polymere verwendet werden, die für diesen Zweck vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung speziell entwickelt wurden. Es handelt sich hierbei um polymere Sulfobetaine, die die oben genannten Anforderungen zu erfüllen scheinen: Einerseits zeigen sie bekanntermaßen hygroskopisches Verhalten, so dass sie für die Feuchtedetektion geeignet sind. Andererseits sind die bioziden Eigenschaften von quarternären Ammoniumtensiden bei gleichzeitig geringer Toxizität aus der Literatur bekannt. Diese können durch niedermolekulare Sulfobetaine noch erhöht werden [Sei91]. Somit kann vermutet werden, dass dies analog auch für daraus gebildete polymere Systeme gilt. Deshalb sollen polymere Sulfobetaine derivatisiert und auf ihre Biozidität und Eignung als sensitive Substanz für einen Feuchtesensor hin untersucht werden.

Polysulfobetaine - Definition und Nomenklatur

Polymere Sulfobetaine sind eine relativ neue Substanzklasse, die erstmals von Hart und Timmermann 1958 beschrieben wurde [Har58]. Ihre bivalente Struktur mit äußerst stabilen inneren Salzen prädestinierte sie als gute Modellschubstanzen als Pendant zu kationischen und anionischen Polyelektrolyten.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Sulfobetainen, die in einer Vielzahl von Einsatzgebieten verwendet werden, gibt es für polymere Sulfobetaine bislang nur einige Nischenanwendungen. Eine Reihe von Patentanmeldungen beschreibt Anwendungen in der Beschichtung von Farbbildern als Gelatineersatz [Sch86] oder als Emulgator in wässrigen Systemen in der Kosmetikherstellung [Har58/2]. Dabei werden auch die bioziden Eigenschaften der Polysulfobetaine erwähnt.

Der Grundbaustein der Polysulfobetaine ist das Betain, welches im ursprünglichen Sinne das Trimethylammoniumacetat ist, das Oxidationsprodukt des Cholins, welches zweit-

terionisch vorliegt und als inneres Salz aufgefasst werden kann ([Röm89/2], [Röm92]). Abbildung 2 zeigt die Strukturformel eines Betains.

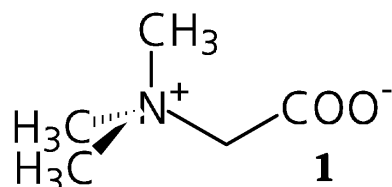


Abbildung 2: Strukturformel eines Betains

Die IUPAC-Nomenklatur fasst demgegenüber die Definition weiter: Ein Betain ist eine Verbindung, die eine quarternäre Ammonium- und eine Carboxylatgruppe im selben Molekül enthält [Fal99].

Abweichend davon wird der Begriff Betain aber mittlerweile für alle Arten analog aufgebauter zwitterionischer Substanzen verwendet, in denen sich formal die positive Ladung an einem quarternären N oder P und die negative Ladung an einem O oder S befindet [Röm92]. Entsprechend der vorliegenden Gruppen werden diese dann zum Beispiel als Phosphatobetain (Ammonium- und Phosphatgruppe) oder Sulfatobetain (Ammonium- und Sulfatgruppe) bezeichnet.

Verbindungen der in Abbildung 3 dargestellten Struktur heißen Sulfobetaine.

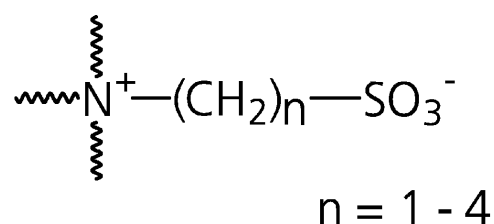


Abbildung 3: Strukturformel eines Sulfobetains

Die Zahl der Methylenheiten zwischen den ionischen Einheiten legt die Nomenklatur des Sulfobetains fest: Für n = 1 spricht man von einem Methylsulfobetain, für n = 2 von einem Ethylsulfobetain, bei n = 3 heißt es Propylsulfobetain und schließlich bei n = 4 Butylsulfobetain [Fal99]. Die Nomenklatur aller Betaine mit n > 4 Methylenheiten sind laut Definition nicht erfasst [Buc00].

Synthetisierte Polysulfobetaine

Im Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP) wurden mehrere polymere Sulfobetaine zur Verwendung als sensitive Substanz im bioziden Feuchtesensor de-

rivatisiert. Diese enthalten zur Variation der bioziden Eigenschaften zusätzlich ein Alkyldencopolymer. Gleichzeitig kann über die Auswahl des Copolymers Einfluss auf die Schichtbildung genommen werden, da eine Erhöhung der Alkyldenkettlänge sich positiv auf die filmbildenden Eigenschaften auswirkt.

Zur Synthese der Polysulfobetaine wurden zwei verschiedene Wege gewählt, die im Folgenden vorgestellt werden.

Die meisten Polysulfobetaine wurden über eine polymeranaloge Umsetzung erzeugt. Dazu wurden kommerziell erhältliche Maleinsäureanhydrid-alt-Alkylden-polymeren mit N,N-Dimethyl-1,3-propan-diamin aminolysiert. Die entstehenden polymeren tertiären Amingruppen im Maleamidderivat wurden dann mit 1,3-Propansulton zum entsprechenden polymeren Sulfobetain umgesetzt ([Ohm91], [Sug68]). Diese Synthese ist in Abbildung 4 dargestellt.

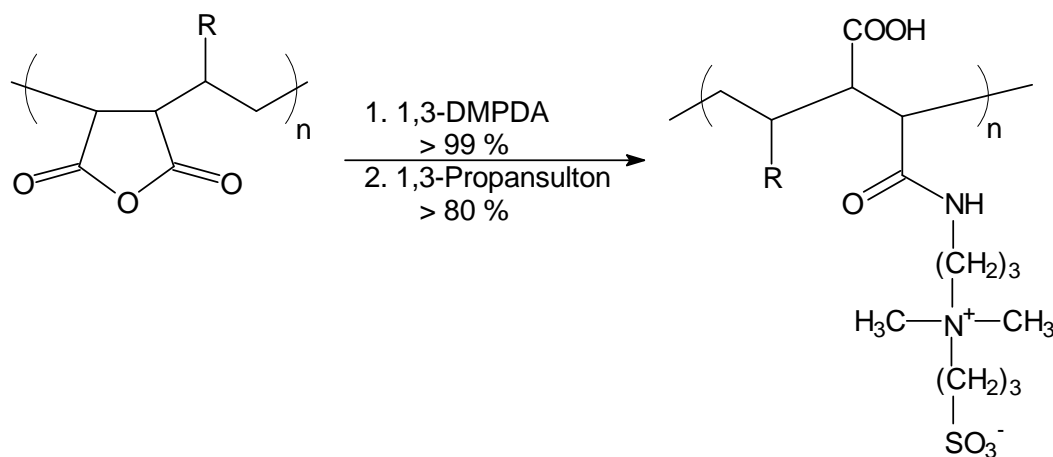


Abbildung 4: Syntheschema für Sulfobetaine aus MSA-Alkyldencopolymeren

Jedem der mit den angegebenen verschiedenen Restgruppen erzeugten Sulfobetaine wurde dabei aus Gründen der Übersichtlichkeit eine „BT“-Kurzbezeichnung zugewiesen (siehe Abbildungen 4-6).

Bei BT4 handelt es sich um Poly-C₈-Methylenbisacrylamidamin-Sulfobetain (Poly-[C₈-MBAAAPS]). Poly-Dimethylmethacrylamidopropansulfonat (DMMAAPS) (BT2) wurde durch Derivatisierung eines kommerziell erhältlichen N,N-Dimethyl-methacrylamidopropylamins mittels 1,3-Propansulton und anschließender Polymerisation erzeugt [Lee95]. Abbildung 5 zeigt das zugehörige Syntheschema.

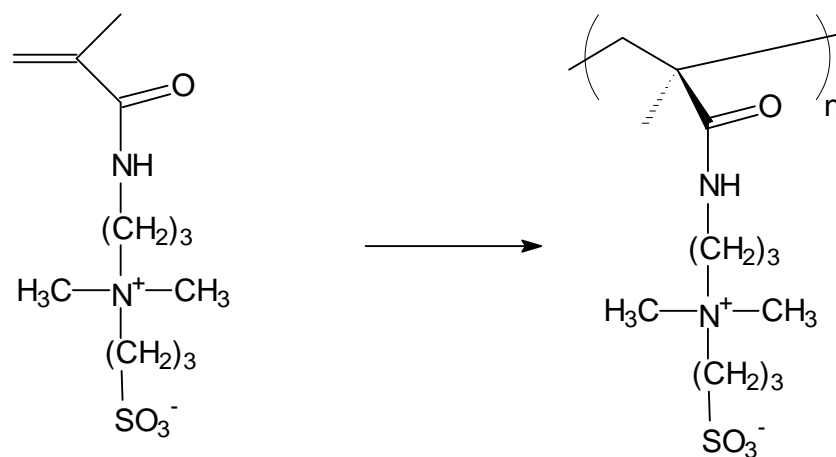
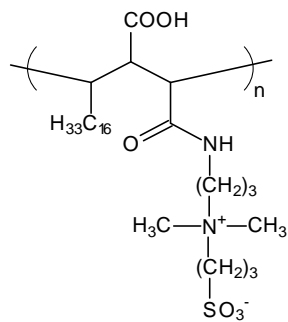
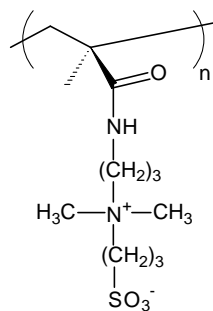


Abbildung 5: Syntheschema für DMMAAPS (BT2)

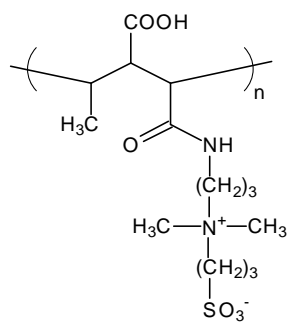
Weitere Einzelheiten zur Synthese der einzelnen Polysulfobetaine finden sich in [Buc00]. Sämtliche Strukturformeln der untersuchten Poly-Sulfobetaine zeigt Abbildung 6.



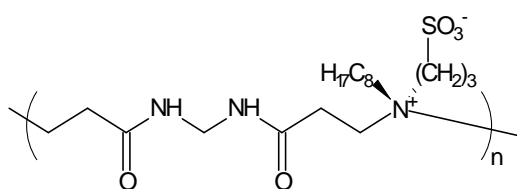
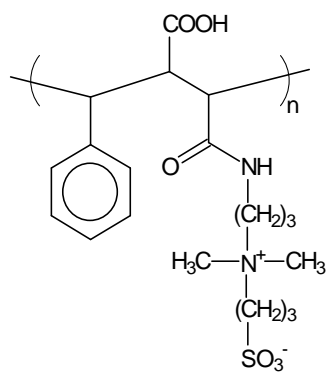
BT1 (Kurzbez.: Poly-(MSA-Oct-Sulfobetain))



BT2 (Kurzbez.: Poly-(DMMAAPS))



BT3 (Kurzbez.: Poly-(MSA-Prop-sulfobetain))

BT4 (Kurzbez.: Poly-(C₈-MBAAAPS))

BT5 (Kurzbez.: Poly-(MSA-Styren-sulfobetain))

Abbildung 6: Strukturformeln der bioziden Polymere

2.4 Interdigitalstrukturen

Da die Wechselwirkung der Luftfeuchte mit den Proben Hauptuntersuchungsgegenstand der meisten Messungen war, war eine Probengeometrie wünschenswert, die einen möglichst direkten Kontakt zwischen Probenoberfläche und umgebender Atmosphäre gewährleistet. Besonders für den schnellen Feuchtesensor ist dieses Kriterium essenziell, da seine Geschwindigkeit im Wesentlichen dadurch begrenzt wird, wie schnell die Feuchtigkeit in die Schicht hinein- bzw. aus ihr herausdiffundiert und wie schnell sie innerhalb der Schicht diffundiert, damit sich ein Feuchtegleichgewicht innerhalb der Schicht und damit ein stabiler Messwert einstellen kann.

Die Bedingung des direkten Kontakts zwischen Schicht und Umgebung wird von Interdigitalstrukturen optimal erfüllt. Hierbei handelt es sich um kammförmig ineinandergreifende Strukturen aus zwei leitenden Elektroden auf einem isolierenden Substrat, die mit der zu untersuchenden Substanz überschichtet werden. Dadurch entfällt die Notwendigkeit einer Deckelektrode, die andernfalls eine Barriere zwischen Schicht und feuchter Luft darstellen und somit den Diffusionsprozess verlangsamen würde.

Gegenüber anderen Probengeometrien wie z.B. Sandwichstrukturen bieten Interdigitalkondensatoren weiterhin den Vorteil, dass die Elektroden vollständig vor dem Aufbringen der zu untersuchenden Schichten aufgebracht werden und danach keine weiteren Prozessschritte nötig sind, die die Schichten chemisch oder physikalisch verändern könnten. Durch die Kontaktierung bedingte Kurzschlüsse zwischen den Elektroden werden auf diese Weise ebenfalls ausgeschlossen. Dies ist bei den untersuchten Schichten besonders wichtig, da sie nur eine geringe mechanische Festigkeit aufweisen.

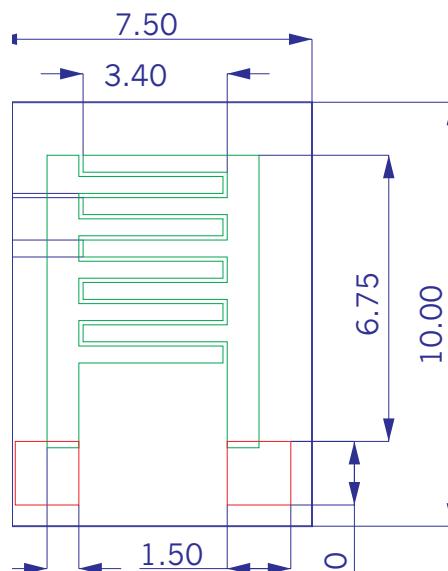


Abbildung 7: Aufbau der verwendeten Interdigitalstrukturen (Maße in mm)

Voruntersuchungen mit verschiedenen Interdigitalstrukturen ergaben, dass Chrom-Nickel (50:50) als Fingermaterial in Kombination mit den verwendeten Schichten eine bessere Langzeitstabilität als Gold zeigt. Keramiken ohne Oberflächenglasur erwiesen sich auf

Grund ihrer porösen, rauen Oberfläche als Substrat für die Schichtbildung nur bedingt geeignet. Außerdem zeigten diese Strukturen bereits ohne eine aufgebrauchte Polymerschicht feuchteabhängige elektrische Eigenschaften, da Wasser in die Poren der Oberfläche eindringen kann und dadurch z.B. die Leitfähigkeit der Oberfläche verändert.

Dies konnte durch den Einsatz von glasierten Keramiken als Grundkörper der Interdigitalstrukturen verhindert werden, diese zeigten auf Grund deutlich geringerer Rauigkeit gleichzeitig eine bessere Eignung als Substrat für die Polymerschichten.

Die verwendeten Strukturen wurden von der Radeberger Hybridelektronik GmbH bezogen und bestehen aus ca. 30 nm dicken Chrom-Nickel-Fingern auf einem glasierten Keramiksubstrat. Ihre Abmessungen sind in Abbildung 7 dargestellt.

Zusätzlich zu den Strukturen mit 5 Fingerpaaren waren analoge Strukturen mit je 20, 40 bzw. 80 Fingerpaaren verfügbar, bei denen die Finger entsprechend schmaler sind. Die Erhöhung der Fingerzahl bewirkt im Wesentlichen eine größere Kapazität. Diese Strukturen können zum Einsatz kommen, wenn sich die Kapazität der Schichten als interessante Messgröße herausstellt, da größere Kapazitäten für die anschließende Auswertelektronik besser zu verarbeiten sind, welche aus den elektrischen Größen an Hand einer Kalibrierkurve die relative Feuchte berechnet. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Geometriegrößen der Substrate.

Bezeichnung	Fingerpaare	Fingerbreite	Spaltbreite
ISK5	5	400 μm	100 μm
ISK/G40	20	40 μm	40 μm
ISK/G20	40	20 μm	20 μm
ISK/G10	80	10 μm	10 μm

Tabelle 1: Maße der verwendeten Substrate

Der größte Nachteil von Interdigitalstrukturen ist das durch die Probengeometrie bedingte weitgehend inhomogene elektrische Feld. Die damit erzielten Messwerte können quantitativ nicht mit denen von Proben mit anderen Geometrien (Plättchenproben mit Grund- und Deckelektrode) verglichen werden. Da die aufgezählten Vorteile diese Nachteile aber überwiegen, wurde auf die Verwendung alternativer Probengeometrien verzichtet.

3 Schichtarchitekturen

Sämtliche Untersuchungen wurden an mit vier verschiedenen Präparationsmethoden erzeugten Filmen durchgeführt, die sich jeweils durch spezifische Vorteile und Eigenschaften auszeichnen. Diese werden im Folgenden beschrieben. Gleichzeitig sollte durch diese Vorgehensweise der Einfluss der Präparationsmethoden auf die elektrischen und sensorischen Eigenschaften der Schichten untersucht werden.

3.1 Dippingfilme

Die Dipping-Methode wurde zur Präparation von Filmen verwendet, weil auf diese Weise mit sehr geringem apparativen Aufwand dünne Schichten erzeugt werden können. Bei diesem Verfahren wird das zu untersuchende Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, anschließend wird in diese Lösung das gereinigte Substrat eingetaucht. Wenn die Adhäsionskräfte zwischen Substrat und Lösung größer sind als die Kohäsionskräfte innerhalb der Lösung, lagern sich Moleküle an der Substratoberfläche an. Nach dem Herausziehen des Substrats lässt man das Lösungsmittel verdampfen, das vorher gelöste Polymer bildet im Erfolgsfall einen geschlossenen Film.

3.2 Cast-On-Filme

Bei einer recht ähnlichen Methode wird das gelöste Polymer direkt auf das Substrat gegossen bzw. getropft. Auch hier soll sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein geschlossener Film bilden. Durch Wiederholung des Prozesses lässt sich in gewissen Grenzen die Schichtdicke variieren.

3.3 Spin-Coating-Filme

Eine bessere Homogenität und gleichzeitig die Möglichkeit, die Dicke der Schichten zwischen einigen Nanometern und mehreren Mikrometern einstellen zu können, bietet die Spin-Coating-Technik. Spin-Coating-Filme werden durch das Aufschleudern einer Lösung auf ein rotierendes Substrat erzeugt. Während des Aufschleuderns verdunstet das Lösungsmittel und es bildet sich ein geschlossener, ungeordneter Film. Wichtige Voraussetzungen dafür sind, dass die verwendete Substanz während des Präparationsprozesses nicht kristallisiert und dass sie in der Lage ist, geschlossene Schichten zu bilden. Wesentliche Parameter, die für die Schichtherstellung variiert werden können, sind das verwendete Lösungsmittel sowie die Konzentration und die Temperatur der Lösung, die sich direkt auf ihre Viskosität auswirken. Weitere variierbare Prozessparameter zur Optimierung der Schichtbildung sind Schleudergeschwindigkeit und -dauer, die Temperatur des Substrats während des Aufschleuderns sowie eine eventuelle Temperung der Probe nach dem Aufschleudern der Schicht. Ein Nachteil der Spin-Coating- gegenüber Dipping- und Cast-On-Filmen ist, dass normalerweise die Kontaktstellen der Substrate mitbeschichtet werden. Diese müssen wieder gereinigt werden, bevor die Substrate durch Bonden oder Auftropfen von Leitsilber dann kontaktiert werden können.

3.4 Langmuir-Blodgett-Filme

Da die Schichtdicke einen großen Einfluss auf die Ansprechzeit der untersuchten Filme auf schnelle Feuchteänderungen haben sollte, bestand die Notwendigkeit, Schichten mit möglichst geringer Dicke zu erzeugen. Die Langmuir-Blodgett-Technik ist sehr gut geeignet, ultradünne Filme mit genau einstellbaren Schichtdicken zu präparieren. Langmuir-Blodgett-Filme (LB-Filme) sind Ein- oder Mehrschichtsysteme aus amphiphilen Molekülen, die auf einer Wasseroberfläche erzeugt und von dort auf ein festes Substrat übertragen werden.

Erste systematische Untersuchungen zu Monolagen amphiphiler Moleküle an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurden von Langmuir [Lan17] durchgeführt, darauf aufbauend stellte Blodgett ([Blo35], [Blo37]) erstmals Multischichtsysteme auf festen Substraten her.

Die Präparation von Langmuir-Blodgett-Schichten erfolgt dabei nach folgendem Prinzip: Amphiphile Moleküle, die aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil bestehen, werden auf eine Wasseroberfläche gespreitet. Wird die den Molekülen zur Verfügung stehende Fläche durch Barrieren genügend eingeschränkt, bilden die Moleküle auf der Oberfläche eine geordnete, monomolekulare Schicht. Durch Eintauchen und Herausziehen eines festen Substrats lässt sich die Schicht darauf übertragen. Mehrschichtsysteme werden durch Wiederholung dieses Tauchvorgangs erzeugt.

Durch die Verwendung von hydrophilisierten oder hydrophobisierten Substraten lässt sich die Orientierungsrichtung der Schichten einstellen. Der LB-Prozess bei Verwendung eines hydrophoben Substrates ist in Abbildung 8 dargestellt.

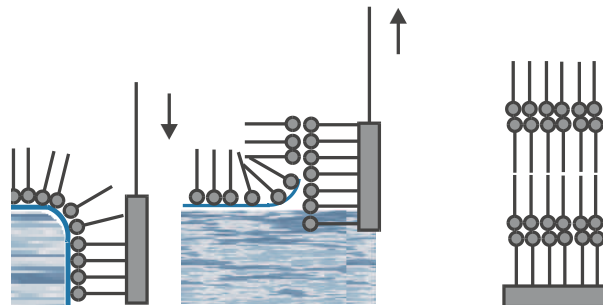


Abbildung 8: Präparation und Anordnung von LB-Filmen vom Y-Typ auf einem hydrophoben Substrat

Der erste Transfer der Schicht findet beim Eintauchen des Substrats in die Lösung statt, wobei die hydrophoben Gruppen mit der Oberfläche des Trägers wechselwirken. Beim nachfolgenden Herausziehen wird eine entgegengesetzt orientierte Schicht abgeschieden. Die so entstehenden zentrosymmetrischen Schichten sind vom sogenannten Y-Typ. Im Gegensatz dazu werden nicht-zentrosymmetrische Schichten als X-Typ bezeichnet, wenn die hydrophoben Gruppen zum Substrat zeigen bzw. als Z-Typ, wenn die hydrophilen Gruppen zum Substrat zeigen. Für Moleküle mit ausreichend hydrophilen Gruppen sind diese in der Regel aber instabiler als Y-Schichten.

Für hydrophile Träger erfolgt der erste Transfer erst beim Herausziehen des Substrats aus der Lösung, wenn die hydrophilen Gruppen mit der Substratoberfläche wechselwirken können.

4 Messmethoden und -apparaturen

4.1 Elektrische Messmethoden

4.1.1 Gleichstrom-Messplatz

Der Gleichstrom-Messplatz dient zur Untersuchung von Strom-Spannung-Zusammenhängen bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Atmosphären (Vakuum, Stickstoff). Als Spannungsquelle und Elektrometer kommt das programmierbare Elektrometer Keithley 617 zum Einsatz, dessen technische Daten in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Spannungsquelle: Ausgangsspannung	-102 .. +102 V in 50 mV-Schritten
maximale Ausgangsstromstärke	± 2 mA
Genauigkeit	$\pm(0,005\% + 50 \text{ mV})$
Elektrometer: empfindlichste Messbereiche (mit jeweiliger Auflösung)	200 mV(10 μ V) 2 pA(100 aA)
Eingangsimpedanz	$>200 \text{ T}\Omega$ parallel zu 20 pF

Tabelle 2: Daten des Elektrometers Keithley 617

Zum Schutz vor Streufeldern wird die Messung in einer abgeschirmten metallischen Messzelle durchgeführt. Die Probe befindet sich zur thermischen Ankopplung in einem Aluminiumrahmen, der auf dem Proben Tisch aus Kupfer liegt. Dieser kann über eine Widerstandsheizung temperiert werden. Die Temperatur wird dabei mittels eines System-Scanning-Thermometers Keithley 740 mit angeschlossenem Pt100-Widerstand gemessen. Für die Realisierung von Temperaturregimes standen das programmierbare Steuergerät Microcor III CFP und die computersteuerbare Strom-Spannungsquelle Keithley 228A zur Verfügung. Die Messzelle kann mittels einer Turbomolekularpumpe Balzers TPH190 evakuiert und über einen Gaseinlass mit Gasen wie z.B. (befeuchtetem) Stickstoff befüllt werden.

Der Messplatz wurde zur Aufnahme von Strom-Spannung-Kennlinien und für die Messung thermisch stimulierter Depolarisationsströme (TSDC) eingesetzt. Die Steuerung des Elektrometers und der Temperierung erfolgte dabei über computergesteuerte Messregimes.

4.1.2 Wechselstrom-Messplatz

Zur Messung der Wechselstromeigenschaften der Proben wurde in den meisten Fällen das Präzisions- LCR-Meter HP4284A von Hewlett-Packard eingesetzt, dessen Kenndaten in Tabelle 3 dargestellt sind.

Das LCR-Meter legt eine Wechselspannung variabler Amplitude und Frequenz an die Probe und misst den fließenden Strom und seine Phasenverschiebung. Unter Annahme eines einfachen Ersatzschaltbildes (Serien- oder Parallelschaltung von Ohmschem Widerstand und Spule oder Kondensator) errechnet das Gerät daraus selbstständig abgeleitete Werte

Frequenzgenerator:	
Frequenzbereich	20 Hz .. 1 MHz in 8610 Frequenzschritten
Messspannung	5 mV .. 20 V
Messstromstärke	50 μ A .. 20 mA
Messbereiche:	
Z , R, X	0,01 m Ω .. 99,9999 M Ω
Y , G, B	0,01 nS .. 99,9999 S
C	0,01 fF .. 9,99999 F
Grundgenauigkeit	$\pm 0,05$ %
Ausgangswiderstand	100 Ω

Tabelle 3: Daten des Präzisions-LCR-Meters Hewlett-Packard HP4284A

wie Impedanz, Admittanz, Serien- oder Parallelwiderstand, -kapazität, -induktivität und Verlustfaktor.

Zur Korrektur der Zuleitungs- und Kontaktimpedanzen wurde eine 4-Leitungs-Technik eingesetzt. Computergesteuert konnten Frequenz-Sweeps mit variabler Schrittweite und Langzeitmessungen bei konstanter Messfrequenz realisiert werden.

An zwei anderen Messplätzen wurden andere Geräten eingesetzt, die aber im Wesentlichen dieselbe Funktionalität bieten:

Für die Messungen, die an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin durchgeführt wurden, stand als Gerät mit analoger Funktionsweise ein Impedance-Gain-Phase-Analyzer Hewlett Packard HP 4194A zur Verfügung.

Ein weiterer Messplatz, bei dem sich Feuchtegenerator und Messzelle in einem regelbaren Klimaschrank befanden, nutzte als Spannungsquelle einen Frequenzgenerator TOE 7720, als Messgerät kam hierbei ein Lock-in-Verstärker EG&G 5210 zum Einsatz.

4.2 Messmethoden zur Charakterisierung von Struktur und Aufbau der Filme

4.2.1 Schichtdickenmessung

Die Schichtdicken der Proben wurden gemessen, um ihren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten untersuchen zu können. Als ungünstig für die meisten Messmethoden erwies sich dabei die auf die strukturierte Oberfläche der Interdigitalstrukturen zurückzuführende hohe Unebenheit der Schichten. Aus diesem Grund wurden unmittelbar neben der strukturierten Fläche zwischen den Anschlüssen der Interdigitalstruktur mithilfe einer Metallnadel mehrere Ritze in die Polymerschichten eingebracht. Die Ritze wurden mit einem mechanischen Oberflächenprofilometer vermessen. Dabei handelt es sich um ein sehr zuverlässiges und vergleichsweise einfaches Verfahren zur Messung von Schichtdicken. Bei dem verwendeten *DEKTAK³ST* von *VEECO* drückt eine Diamantspitze mit variierbarer Kraft auf die Oberfläche der Probe und wird über die Ritze in der Probe geführt. Dabei misst sie die vorhandenen Höhenunterschiede. Die minimal messbare Schichtdicke beträgt 10 nm, die erzielte Auflösung 1 Å. Die Langmuir-Blodgett-Schichten konnten mit dieser Methode nicht untersucht werden, da die Filme zu weich sind und

selbst bei minimaler Auflagekraft durch den Andruck der Spitze zerstört werden.

4.2.2 Oberflächenuntersuchung

Zur Untersuchung der Oberflächenrauigkeit der Schichten wurde ein Rasterkraftmikroskop eingesetzt.

Das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, AFM) ist ein 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickeltes Mikroskop zur mechanischen Abtastung von Oberflächen auf der Nanometerskala. Dabei wird eine an einer Blattfeder - dem so genannten Cantilever - befestigte Nadel zeilenweise über die Oberfläche geführt. Durch die Struktur der Oberfläche wird dabei die Blattfeder gebogen. Die Auslenkung kann mit kapazitiven oder typischerweise optischen Sensoren gemessen werden. Der Krümmungsradius der Spitzen beträgt dabei typischerweise 10-20 nm, was je nach Rauigkeit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0,1-10 nm erlaubt. Dies reicht aus, um sogar einzelne Atome abbilden zu können, damit hat das Rasterkraftmikroskop zusammen mit dem Rastertunnelmikroskop die höchste Auflösung aller mikroskopischen Techniken. Zur exakten Bewegung der Nadel über die Probe dienen Piezostellelemente, mit deren Hilfe Scannbereiche von bis zu $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ untersucht werden können. [Wiki01]

4.3 Messmethoden zur Bestimmung der Biozidität

Die mögliche Wechselwirkung zwischen Polymeren und biotischen Einflüssen - zum Beispiel Bakterien und Pilzen - erstreckt sich von einer toxischen Wirkung der Probe, die zum Tod der Pilze und Bakterien führen würde, bis zur Wirkung der Probe als Nahrung für die Mikroorganismen, wodurch deren Vermehrung unter Zerstörung der Probe angeregt werden würde. Auf Grund dieser verschiedenen möglichen Effekte wurden zur Beurteilung der bioziden und biostatistischen Eigenschaften der Polymere mehrere Messmethoden eingesetzt.

Mittels des Tests zur Bestimmung der Hydrogenaseaktivität in *Bacillus subtilis* im Kontakttest nach Rönnpagel [Rön94] erfolgte eine kurzfristige Beurteilung der Biozidität. Dabei werden Polymerproben bestimmter Konzentrationen zu einer Suspensionslösung von Bakterien gegeben. Nach einer definierten, konstanten Zeit wird die Hydrogenaseaktivität der Bakterien bestimmt und mit dem Anfangswert verglichen. Wird diese Aktivität gehemmt, ist die Substanz für die Bakterien potenziell toxisch.

Für eine Simulation des Einsatzes in einem Feuchtesensor unter realen Bedingungen, bei denen sich das Polymer als Feststoff auf einem Träger in biotischer Umgebung befinden wird, wurde der ISO 846-Test [Whi96] zur toxikologischen Beurteilung benutzt. Den verwendeten Testaufbau zeigt Abbildung 9.

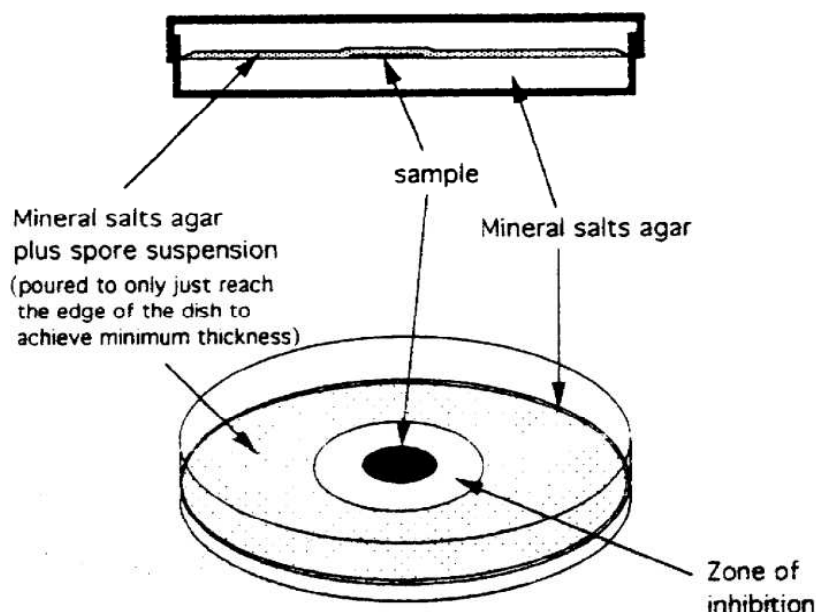


Abbildung 9: Systematischer Aufbau des Toxizitätstests nach ISO 846

Das feste Polymer wird dabei als Plättchenprobe auf einen Glasträger mit Agarsubstrat aufgebracht, welches in einigen Fällen mit Glukose versetzt ist. Anschließend wird der Bereich des Agarsubstrats mit Bakterien oder Pilzsporen geimpft. Da das Agar als Nahrungsquelle wirkt, beginnen die Pilzsporen oder Bakterien, sich zu vermehren. Dabei breiten sie sich aus und wachsen an den Bereich der Probe heran. Abhängig von der Probe ergeben sich zwei Szenarien: Entweder stoppen die Bakterien oder Sporen im Grenzbereich der Probe ihr Wachstum oder sie überwachsen die Probe. Letzteres entspricht einer Nutzung der Probe als Nahrungs- und damit Kohlenstoffquelle.

Der ISO 846-Test dient gleichzeitig der Überprüfung der Biostatik - die gegeben ist, wenn die Probe nicht als Kohlenstoff-Quelle für die Bakterien oder Pilze dient - als auch der Biozidität - ein Nichtüberwachsen der Probe deutet auf eine biozide Wirkung des Kontakts der Bakterien oder Pilze mit der Probe hin.

Abschließend wurde eine Reihe von Abbautests an den Proben durchgeführt, bei denen das Wachstum von Pilzen und Bakterien bestimmt wird. Darüber kann ermittelt werden, ob die Polymere durch Pilze und Bakterien abgebaut werden [OECD93].

5 Atmosphären mit definierter relativer Feuchte

5.1 Definitionen zur Luftfeuchte

Ausgangspunkt einer physikalischen Beschreibung auch von feuchten Gasen in abgeschlossenen Volumina stellt die thermische Zustandsgleichung idealer Gase dar [Arn86]:

$$p_0 V_0 = nRT = mR'T \quad (1)$$

Feuchte Luft ist ein Gemisch aus trockener Luft und Wasserdampf, deshalb muss die Zustandsgleichung (1) auf jeden der beiden Luftbestandteile einzeln angewendet werden. Trockene Luft besteht zwar selbst wiederum aus mehreren Komponenten, auf Grund ihrer bekannten und relativ konstanten Zusammensetzung kann man dafür jedoch eine spezielle Gaskonstante R_L ableiten und trockene Luft so als Einzelgas beschreiben.

Dämpfe können im gasförmigen Zustand dabei ebenfalls als ideales Gas beschrieben werden. Bei nicht zu großen Drücken stellt dies für feuchte Luft eine gute Näherung dar.

Um die Zustandsgleichung (1) auf die beiden Bestandteile trockene Luft und Wasserdampf anzuwenden, ist der Übergang vom Gesamtdruck p_0 und dem Gesamtvolumen V_0 zu den Partialdrücken p_L und p_{H_2O} sowie den Partialvolumina V_L und V_{H_2O} nötig.

Der Partialdruck einer Komponente eines Stoffgemischs ist der Druck, den dieser Stoff ausüben würde, wenn der oder die jeweils anderen Bestandteile des Gemischs nicht vorhanden wären und dieser Stoff dasselbe Volumen einnimmt wie das Ausgangsgemisch. Analog bezeichnet man als Partialvolumen das Volumen eines Bestandteils eines Stoffgemischs, das dieser einnehmen würde, wenn der oder die jeweils anderen Partner nicht vorhanden wären und derselbe Druck ausgeübt wird, wie er in dem Ausgangsgemisch herrscht. Allgemein gilt also:

$$V_i = \frac{m_i R'_i T}{p_0}, \quad \sum_i V_i = V_0 \quad (2)$$

$$p_i = \frac{m_i R'_i T}{V_0}, \quad \sum_i p_i = p_0 \quad (3)$$

Die **absolute Luftfeuchte** f ist definiert als das Verhältnis der Masse des Wasserdampfes zum Gesamtvolumen der feuchten Luft. Mithilfe der Zustandsgleichung (1) lässt sich dies auch durch den Partialdruck p_{H_2O} ausdrücken:

$$f = \frac{m_{H_2O}}{V_0} = \frac{p_{H_2O}}{R'_{H_2O} T} \quad (4)$$

In einem abgeschlossenen Volumen, das gleichzeitig Luft und Wasser enthält, wird die Luft nach ausreichend langer Zeit eine konstante Feuchte annehmen. Der Dampfdruck des Wassers ist vom Umgebungsdruck p_0 und der Temperatur T abhängig, wobei im Bereich des normalen Luftdrucks mit den üblichen Luftdruckschwankungen von wenigen Prozent die Druckabhängigkeit vernachlässigt werden kann. Bei konstanter Umgebungstemperatur wird deshalb aus einer Wassermenge solange Wasserdampf entweichen, wie zwischen dem sich über der Wasseroberfläche einstellenden Dampfdruck des Wassers und dem Wasserdampfpartialdruck im davon entfernten Volumen ein Druckgefälle vorliegt.

Durch Diffusionsvorgänge wird dieses Druckgefälle mit der Zeit abgebaut. Sobald sich Dampfdruck und Wasserdampfpartialdruck angeglichen haben, befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht. In diesem Fall sind im zeitlichen Mittel die Anzahl der aus dem Wasser verdampfenden Moleküle und der wieder kondensierenden Moleküle gleich. Die Luft über der Wasseroberfläche wird dann als gesättigt bezeichnet, sie kann keine weitere Feuchtigkeit mehr aufnehmen. Der diesem Zustand entsprechende Feuchtwert f_{max} ist nur von der Temperatur abhängig. Der dabei auftretende Wasserdampfpartialdruck ist gleich dem Dampfdruck des Wassers und wird als Sättigungsdruck p_S bezeichnet.

$$f_{max} = \frac{p_S}{R'_{H_2O}T} \quad (5)$$

Die **relative Luftfeuchte** φ ist als Quotient aus absoluter Luftfeuchte f und der bei dieser Temperatur maximal möglichen Feuchte f_{max} definiert. Mit den Gleichungen (1) bis (3) lässt sich die relative Luftfeuchtigkeit φ auf das Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks zum Sättigungsdampfdruck zurückführen:

$$\varphi = \frac{f}{f_{max}} = \frac{p_{H_2O}}{p_S(T)} \quad (6)$$

Die relative Luftfeuchtigkeit ist damit direkt proportional zum Wasserdampfpartialdruck. Eine weitere, oft zur Beschreibung der Luftfeuchtigkeit benutzte Kenngröße ist die **Taupunkttemperatur** T_d . Damit bezeichnet man die Temperatur, auf die man eine feuchte Luftmenge abkühlen muss, um ihre relative Luftfeuchtigkeit auf 100 % zu bringen. Dies ist damit die höchste Temperatur, die diese Luft ohne Wasserausscheidung annehmen kann. Die relative Luftfeuchtigkeit ist ein Maß dafür, wie nahe man der Sättigung der Luft gekommen ist, die Taupunkttemperatur ist ein Maß für den Feuchtegehalt der Luft. Die Abhängigkeit der Taupunkttemperatur von Lufttemperatur und -feuchte ist aber keine einfache Proportionalität, sondern beruht auf einer relativ komplizierten Umrechnungsgleichung [Wex65].

5.2 Messen von Luftfeuchte

Die rapide Entwicklung der Technologie zur Serienfertigung elektronischer Feuchtesensoren hat zu einem massiven Anwachsen ihres Einsatzes geführt. Feuchtesensoren werden vielfältig in Mess- und Kontrollapplikationen eingesetzt, unter anderem in der automatischen Prozessüberwachung, der Meteorologie, der Landwirtschaft, in medizinischen Einrichtungen und in Geräten im Heimbereich. Weitere Anwendungen sind Aufbereitungs-, Verarbeitungs-, Lagerungs- und Koordinierungsprozesse, in denen Trocknungs- oder Befeuchtungsverfahren eingesetzt werden müssen. Feuchtemessung und -kontrolle sorgen für verlängerte Haltbarkeit von Lebensmitteln, Papier und Textilien, für optimale Funktion von elektronischen Geräten sowie für gesteigerten Lebenskomfort und erhöhte Produktivität bei Menschen [Yam86].

Die Nutzung von Techniken aus der Produktion integrierter Schaltkreise hat zu stabilen Sensoren geführt, die auch über lange Einsatzperioden ihre hohe Genauigkeit bewahren. Fortschritte auf den Gebieten Dünnschicht-Deposition, Plasmasputtering und Keramik- bzw.

Siliziumüberzüge erlauben die Konstruktion von Sensoren, die sich von Feuchtekondensation erholen können, bei erhöhten Temperaturen einsetzbar sind und eine gesteigerte Resistenz gegenüber chemischen und physikalischen Verschmutzungen aufweisen. Trotz all dieser Fortschritte gibt es aber „den optimalen Feuchtesensor“ immer noch nicht. Dieser würde sich durch hohe Sensitivität, Linearität, Genauigkeit, Selektivität und Ansprechgeschwindigkeit gegenüber Feuchteänderungen, geringe Größe und Leistungsaufnahme auszeichnen. Das Sensorsignal sollte über Feuchte, Temperatur und Zeit optimal reproduzierbar sein. Weiterhin dürfte der Sensor keine Hysterese aufweisen und müsste betauungsfest und resistent gegenüber chemischen und physikalischen Störungen sein. Zusätzlich zu einem geringen Anschaffungspreis werden niedrige Kosten für Kalibration und Rekalibration, Gehäuse, Auswertelektronik und Auswechslung des Sensorelementes gefordert. Kein feuchtesensorisches Messprinzip vereint auf optimale Weise all diese Vorteile, stattdessen sind kommerziell Feuchtesensoren verfügbar, in denen verschiedene Sensorprinzipien zum Einsatz kommen. Für die meisten Anwendungszwecke lässt sich so ein Sensor finden, dessen spezifische Vor- und Nachteile den jeweiligen Anforderungen entsprechen. Die wichtigsten Sensortypen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Kapazitive Feuchtesensoren messen die relative Feuchte der Umgebung über feuchteinduzierte Änderungen der Dielektrizitätskonstanten einer hygroskopischen Schicht, meist einer dünnen Polymer- oder Metalloxidschicht. Kapazitive Sensoren sind in ihrem Einsatz durch den Abstand begrenzt, den der Sensor maximal von der Auswertelektronik entfernt sein kann, da kapazitive Effekte des Verbindungskabels die relativ geringen feuchtebedingten Kapazitätsänderungen stören. Gleichzeitig sind sie oft empfindlich gegenüber mechanischen Einflüssen und elektrostatischen Entladungen. Typische Vorteile der meisten kapazitiven Feuchtesensoren sind eine geringe Leistungsaufnahme und eine mit der Feuchte lineare Ausgangsgröße, gleichzeitig sorgt ein geringer Temperaturkoeffizient für Einsatzmöglichkeiten auch bei erhöhten Temperaturen. Durch den häufigen Einsatz von porösen Metall-Deckelektroden sind sie gleichzeitig betauungsfest und zeigen eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Dämpfen. Auf Grund dieser Vorteile und vor allem wegen ihres vergleichsweise günstigen Preises dominieren kapazitive Dünnschicht-Feuchtesensoren mit rund 75 % den Markt [Dem89].

Resistive Feuchtesensoren messen die Änderung der elektrischen Impedanz eines hygroskopischen Mediums, z.B. eines leitfähigen Polymers oder Salzes. Vorteilhaft sind ihre kleine Größe, geringe Kosten, Langzeitstabilität, vergleichsweise niedrige Ansprechzeiten, meist geringe Leistungsaufnahme und eine gute Austauschbarkeit des Sensorelements ohne die Notwendigkeit einer Rekalibration der Auswertelektronik. Dem gegenüber stehen Einschränkungen im Einsatzbereich. Resistive Feuchtesensoren zeigen oft eine hohe Anfälligkeit gegenüber Verschmutzungen, die meist zu dauerhaften Messfehlern oder gar Sensorausfällen führen, und eine Tendenz zu Langzeitdriften durch Betauung, da die sensitiven Schichten meist wasserlöslich sind. Ein weiterer großer Nachteil ist die deutliche Temperaturabhängigkeit des Messsignals. In Einsatzgebieten mit wechselnden Temperaturen muss deshalb bei resistiven Feuchtesensoren immer eine simultane Temperaturkorrektur durchgeführt werden.

Thermische Leitfähigkeits-Feuchtesensoren messen die absolute Luftfeuchte über den Unterschied der thermischen Leitfähigkeiten von trockener und feuchter Luft. Sie bestehen aus zwei Thermistorelementen mit negativem Temperaturkoeffizienten: eins ist

hermetisch in trockenem Stickstoff gekapselt, das andere ist der zu untersuchenden Atmosphäre ausgesetzt. Wenn an die Thermistoren eine Spannung angelegt wird, werden sie unterschiedliche Temperaturen annehmen, da die sie umgebenden Atmosphären die erzeugte Wärme unterschiedlich gut ableiten. Die verschiedenen Temperaturen der Thermistoren resultieren in unterschiedlichen elektrischen Widerständen. Der Unterschied der Widerstände der beiden Thermistoren ist proportional zur absoluten Feuchte in der untersuchten Atmosphäre. Diese Sensoren sind durch die verwendeten inerten Materialien sehr haltbar und resistent gegenüber chemischen Dämpfen, bedingt durch das Sensorprinzip aber nicht sehr spezifisch, da auch andere Dämpfe und Gase, die Wärme verschieden stark absorbieren, die Messung beeinflussen. Typische Einsatzgebiete sind solche, wo die meisten Sensoren, die die relative Feuchte messen, auf Grund widriger Bedingungen sehr schnell zerstört werden würden, z.B. in Wäschetrocknern, Mikrowellenöfen, pharmazeutischer Produktion oder Papiertrocknung.

Taupunktspiegelhygrometer messen die Luftfeuchte, indem sie einen Spiegel auf die Taupunkttemperatur der zu untersuchenden feuchten Atmosphäre kühlen bzw. erwärmen und die dabei stattfindende Kondensation von Wasser auf dem Spiegel optisch detektieren. Jede Taupunkttemperatur lässt sich eineindeutig in eine zugehörige relative Feuchte umrechnen. Prinzipbedingt ist diese Sensorform sehr langsam und teuer, gleichzeitig aber auch sehr genau. Sie wird deshalb oft für Referenz- und Kalibrierzwecke eingesetzt.

Neben diesen gibt es eine Vielzahl weiterer besonderer physikalischer Eigenschaften des Wassers, die zu Effekten führen, die zur Feuchtemessung genutzt werden können. Diese kommen zum Teil in Nischenlösungen zum Einsatz, die überall dort verwendet werden, wo einer oder mehrere der oben genannten Sensorkennwerte besonders wichtig ist.

Trotz großer Bemühungen der fortschreitenden Forschungen zeigen die meisten Feuchte-sensoren immer noch ein langsames Ansprechverhalten (> 1 Minute), relativ geringe Genauigkeit ($> \pm 2\%$ r.F.) und substanzielle Langzeitdrift. Langsames Ansprechverhalten erweist sich als besonders störend, wenn Messungen in Atmosphären mit transienten oder sehr schnellen Feuchteänderungen durchgeführt werden müssen. Dazu zählen viele industrielle Prozesskontrollen und die Messung der relativen Feuchte in der Atmosphäre mittels Sonden [Mas98].

Eine Übersicht der Feuchtemessbereiche und Ansprechzeiten einiger kommerzieller Feuchte-sensoren findet sich in Anlage 2.

5.3 Methoden zur Generierung von definiert befeuchteten Atmosphären

Da der Kernpunkt dieser Arbeit die Untersuchung der Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften dünner Polymerfilme von der relativen Feuchte ist, kommt der Erzeugung definiert befeuchteter Atmosphären eine besondere Bedeutung zu. Zwei gebräuchliche Methoden zur Einstellung definierter Feuchten sind die Befeuchtung einer Atmosphäre in einem abgeschlossenen Volumen über einer gesättigten Salzlösung, die den gewünschten Wasserdampfpartialdruck erzeugt, und der Einsatz von Feuchtegeneratoren, in denen ein trockener und ein mit Feuchtigkeit gesättigter Gasstrom gemischt werden. Beide Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit für statische bzw. dynamische Messungen eingesetzt und sollen daher im Folgenden kurz beschrieben werden.

5.3.1 Feuchte über gesättigten Lösungen binärer Salze

Es ist bekannt, dass sich in den Atmosphären über verschiedenen chemischen Systemen, z.B. Lösungen von Salzen in Wasser, relative Feuchten einstellen, die von der Konzentration und der Temperatur der Lösungen abhängen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass im Vergleich zu reinem Wasser der Austritt von Wassermolekülen aus der flüssigen Phase behindert wird, wenn darin zusätzliche Stoffe, beispielsweise Salze, gelöst werden. Diese Stoffe weisen, wie Wasser und trockene Luft, einen bestimmten partiellen Dampfdruck auf, so dass bei gleichem Gesamtdruck p_0 entsprechend Gleichung (3) eine Dampfdruckerniedrigung bzw. Siedepunkterhöhung der Lösung eintritt. Die Dampfdruckverringerung für verdünnte Lösungen lässt sich näherungsweise mit dem Gesetz von Raoult beschreiben:

$$p_i = \kappa_i p_{iS}(T) \quad (7)$$

(mit κ_i ... Molenbruch der Komponente i)[Rei93].

Da die dafür getroffenen Annahmen jedoch nur für ideale Lösungen gelten, ist eine derartige Abschätzung für gesättigte bzw. übersättigte Lösungen nicht möglich. Die sich über einer ungesättigten Lösung einstellende relative Feuchte ist sowohl von der Konzentration des gelösten Stoffes als auch von der Temperatur abhängig.

Erhöht man die Konzentration der Lösung bis zur Sättigung, erreicht die resultierende Feuchte φ einen charakteristischen Grenzwert, der für die Einstellung konstanter Feuchten genutzt werden kann. Diese charakteristischen Feuchtwerte sind deutlich weniger temperaturabhängig als die Feuchtigkeiten, die sich über ungesättigten Lösungen oder in abgeschlossenen Luftvolumina ohne gesättigte Salzlösungen einstellen, da die gesättigte Salzlösung eine Wasserdampfquelle bzw. -senke bildet und damit eine weitgehende Stabilisierung der Feuchtwerte gegenüber der Temperatur erreicht wird.

Ein weiterer, experimenteller Vorteil des Einsatzes gesättigter Lösungen binärer Salze besteht darin, dass die Konzentration der Salzlösungen nur noch temperaturabhängig ist und nicht bestimmt oder kontrolliert werden muss. Durch die Gewährleistung eines Überschusses von Salz bleibt die Lösung auch bei Temperaturschwankungen gesättigt. Wenn man zur Herstellung der Lösungen Salze wählt, die in ihrer reinen Form fest sind, kann man sich leicht von der Sättigung der Lösung überzeugen.

Der wesentliche Vorteil dieser Methode gegenüber dem Einsatz von Feuchtegeneratoren ist, dass sie kostengünstig und einfach ist. Die damit erzielbaren relativen Feuchten müssen nicht nachgemessen werden und sind sehr genau bekannt. Ihr Nachteil ist, dass die Atmosphäre über der Salzlösung relativ lange Zeitintervalle zur Einstellung eines stabilen Gleichgewichts benötigt, nachdem sie z.B. durch Einbringen einer Probe gestört wurde. Damit eignet sich diese Technik nur für statische Messungen. Sie wurde deshalb hauptsächlich zur Aufnahme der Feuchtekenlinien der Proben (Abhängigkeit des Widerstandes und der Kapazität von der relativen Feuchte) und zur Untersuchung ihrer Reproduzierbarkeit und Hysterese benutzt.

Zur Erzeugung der befeuchteten Atmosphären wurden fünf verschiedene Salzlösungen gewählt, die den gesamten Feuchtebereich gleichmäßig abdecken. Dabei wurde zur Verringerung der Fehlerursachen gleichzeitig auf eine möglichst geringe Abhängigkeit der sich über den Salzlösungen einstellenden relativen Feuchten von der Temperatur geachtet. Die verwendeten Salze sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die darin enthaltenen Referenzfeuchten

entstammen einer Übersicht von Greenspan [Gre77], in der zahlreiche Quellen derartiger Messungen zusammengetragen und vergleichend bewertet sind.

Salz	20 °C	25 °C
Molekularsieb	< 0.3	< 0.3
LiCl	11.31 ± 0.31	11.30 ± 0.27
MgCl ₂	33.07 ± 0.18	32.78 ± 0.16
Mg(NO ₃) ₂	54.38 ± 0.23	52.89 ± 0.22
NaCl	75.47 ± 0.14	75.29 ± 0.12
K ₂ SO ₄	97.59 ± 0.53	97.30 ± 0.45

Tabelle 4: Relative Feuchten in % über gesättigten Lösungen binärer Salze

Zur Erzeugung der Salzlösungen wurden Salze der kommerziell verfügbaren höchsten Reinheit in bidestilliertem Wasser gelöst, so dass ein deutlich sichtbarer Bodensatz zurückblieb. Die gesättigten Salzlösungen wurden in Laborflaschen gefüllt, in deren Plastikdrehverschluss ein Keramikröhrchen geklebt wurde, das in die Salzlösung hineinragt. Die Keramik ist porös, die Porengröße wurde so gewählt, dass die Poren für Wasserdampf durchlässig sind, nicht aber für Wassertropfen. Dadurch stellt sich im Inneren des Keramikrohrs die Atmosphäre ein, die auch unmittelbar über der Salzlösung vorliegt, gleichzeitig ist das Innere des Röhrchens vor Spritzwasser geschützt. Das Keramikrohr ist mit einem Stopfen verschließbar, der gleichzeitig zur Aufnahme der Probenhalterung dient und die Herausführung der elektrischen Anschlüsse ermöglicht. Zur Erzeugung der niedrigsten Feuchte wurde eine der Flaschen anstelle der Salzlösung mit Molekularsieb der Porengröße 3 Å von der Carl Roth GmbH + Co, Karlsruhe gefüllt.

Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 10 zu sehen.

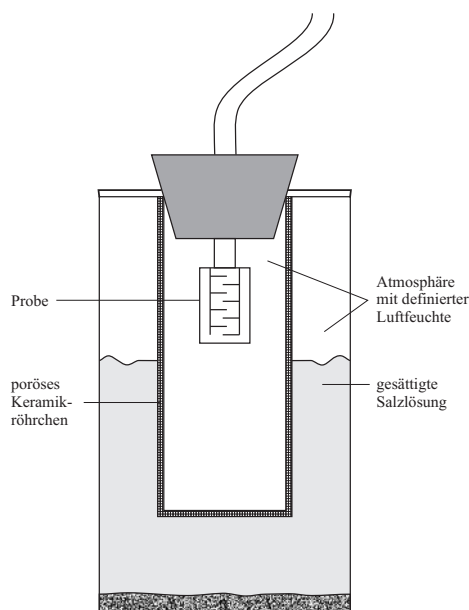


Abbildung 10: Aufbau für Messungen über gesättigten Salzlösungen

Auf Grund der erwähnten Vorteile wurde diese Methode für den Großteil der statischen Messungen in feuchten Atmosphären verwendet, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

5.3.2 Feuchtgeneratoren und Messzellen

Die prinzipielle Funktionsweise eines Feuchtgenerators besteht darin, dass ein trockener und ein maximal befeuchteter (100 % r.F.) Gasstrom in definierter Weise miteinander gemischt werden, um einen Gasstrom zu erzeugen, der in der jeweils gewünschten Weise befeuchtet ist.

Die Vorteile dieser Methode gegenüber dem Einsatz von gesättigten Salzlösungen bestehen darin, dass durch den Einsatz zweier verschieden stark befeuchteter Gasströme sehr schnelle Feuchteänderungen erzielt werden können und dass zwischen den apparativ bedingten erreichbaren Feuchteextrema stufenlos jede gewünschte Feuchte eingestellt werden kann. Bei Einsatz eines geeigneten Referenzfeuchtesensors oder genügend genauer Regeltechnik beim Mischen der Gasströme können auch mit dieser Methode sehr genau definierte Feuchten erzielt werden. Den Vorteilen steht als Nachteil ein sehr hoher apparativer Aufwand entgegen, der diese Technik vergleichsweise teuer und komplex werden lässt. Sie wurde daher für einzelne Vergleichsmessungen herangezogen und vor allem für Messungen zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens der Proben eingesetzt, bei denen schnelle Feuchtwechsel Voraussetzung sind.

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Kombinationen aus Feuchtgeneratoren und nachgeschalteten Messkammern eingesetzt, deren Aufbau im Folgenden beschrieben werden soll.

Aufbau eines Feuchtgenerators

Für die dynamischen Messungen zu dieser Arbeit und gleichzeitig stattfindende Untersuchungen im BMBF-Verbundprojekt „Entwicklung eines piezoresistiven Feuchtesensors - HAMSTer“ wurde ein Feuchtgenerator aufgebaut, dessen Wirkungsweise schematisch in Abbildung 11 dargestellt ist.

Als Stickstoffvorrat dient eine übliche Druckgasflasche. An der Entnahmestation wird über einen Druckbegrenzer ein Volumenstrom von etwa einem Liter pro Minute eingestellt. Nach der Auftrennung des Stickstoffstroms in zwei Teilströme wird der zu befeuchtende Teilstrom nacheinander durch drei mit bidestilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflaschen geleitet. Der Gasaustritt in jeder Waschflasche erfolgt dabei durch eine poröse Keramik, die für mehr und kleinere Gasbläschen und dadurch für eine höhere Befeuchtung sorgt. In jeder Waschflasche wird der Stickstoffstrom dabei stärker befeuchtet. [Kli95] zufolge erreicht man mit einem derartigen dreistufigen Sättiger einen zu etwa 95 % r.F. befeuchteten Gasstrom. Der so befeuchtete Stickstoffstrom und der zuvor abgetrennte trockene durchlaufen danach jeweils ein Nadelventil, mit dem der Fluss beider Ströme jeweils zwischen 0 und 100 % variiert werden kann. Danach werden sie miteinander gemischt. Durch die Nadelventile ist eine stufenlose, variable Befeuchtung des Gesamtstroms zwischen 0 % und 95 % r.F. möglich. Der tatsächliche Feuchtegehalt des gemischten Stickstoffstroms wird mit einem kommerziellen Feuchtesensor Rotronic Hygromer mit nachgeschalteter

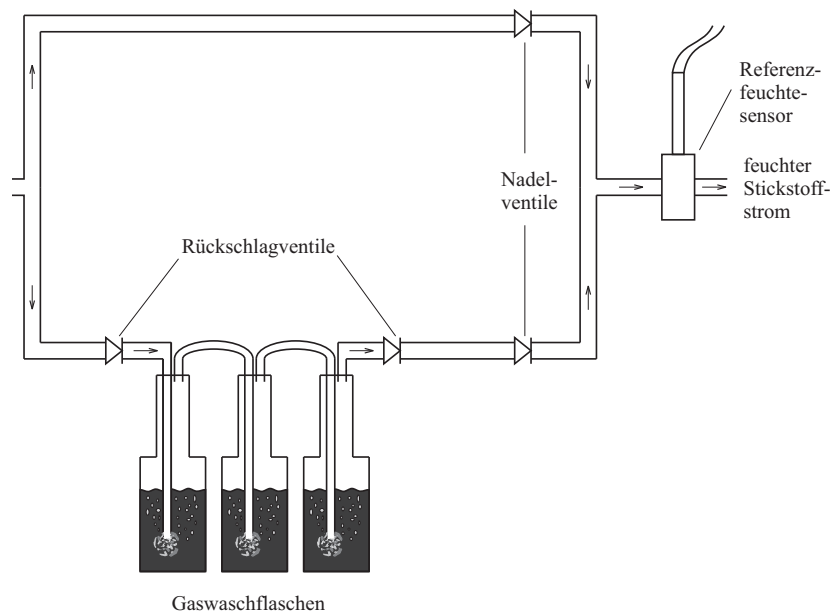


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Feuchtegenerators

Auswerteelektronik Rotronic BM 90 kontrolliert und erfasst. Dieser Sensor dient als Referenzfeuchtesensor, seine Kenndaten sind in Tabelle 5 dargestellt.

Messprinzip	kapazitiv
Temperatursensor	RTD Pt100 Ohm
Feuchteinsatzbereich	0 ... 100 % r.F.
Temperatureinsatzbereich	-20 ... +60 °C
Eichgenauigkeit Feuchte bei 22 °C	2 % r.F.
Eichgenauigkeit Temperatur	0,5 °C
Reproduzierbarkeit	0,5 % r.F.
Hysterese bei 20 °C	0,5 % r.F.
typische Langzeitstabilität	besser als 1 % r.F. über ein Jahr
Ansprechzeit	10 s (ohne Filter)

Tabelle 5: Daten des Referenzfeuchtesensors Rotronic Hygromer HP101A-L5-K25W2F

Im Folgenden werden die beiden Messzellen beschrieben, die direkt an den Gasauslass dieses Feuchtegenerators angeschlossen werden können und für Messungen verwendet wurden.

Volumenoptimierte Messzelle

Die volumenoptimierte Messzelle wurde im Rahmen dieser Arbeit mit dem Ziel konstruiert und gebaut, dynamische Messungen während möglichst schneller Feuchtwchsel zu ermöglichen. Da die erste Bedingung für einen raschen Feuchtwchsel ein möglichst geringes auszutauschendes Gasvolumen ist, war das Hauptziel bei der Konstruktion der Messzelle ein minimales Volumen. Dies führte zu einer Messzelle, die nur eine einzelne

Probe aufnehmen kann. Abbildung 12 zeigt eine Skizze der Messzelle.

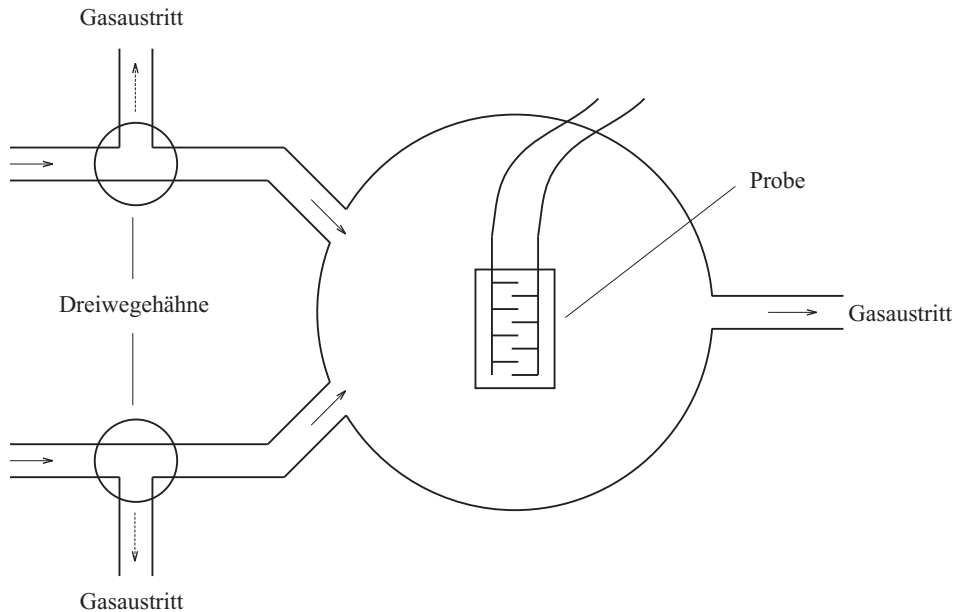


Abbildung 12: Schematische Darstellung der volumenoptimierten Messzelle

Die Messzelle besteht aus einem am unteren Ende verschlossenen, sechs Zentimeter hohen Glaszylinder mit einem Außendurchmesser von zwei Zentimetern. Dieser ist oben offen und kann mittels eines Stopfens, der als Probenhalterung dient, luftdicht verschlossen werden.

Radial sind drei Glasröhrchen (Innendurchmesser 6 mm) an die Messzelle angeschweißt, die jeweils mit Dreiweghähnen versehen sind. Zwei dieser Röhrchen dienen als Gaseinlass, durch das dritte kann das Gas wieder entweichen. Mit einem der Gaseintrittshähne wird mittels eines Schlauchs der Gasaustritt des vorstehend beschriebenen Feuchtegenerators verbunden, über den anderen kann trockener Stickstoff direkt aus der Druckgasflasche auf die Probe geleitet werden. Mit dieser Messzelle realisierte Feuchtesprünge finden daher immer zwischen nahezu 0 % r.F. und einem anderen, frei einstellbaren Wert statt.

Während einer Messung wird anfangs der trockene Stickstoffstrom auf die Probe geleitet. Der befeuchtete Stickstoffstrom wird über den Dreiweghahn an der Probe vorbeigeleitet, während sein Feuchtegehalt über die Nadelventile auf den gewünschten Wert eingestellt wird. Nach dem Erreichen dieses Gleichgewichtwertes werden für einen Feuchtesprung gleichzeitig ein Hahn geöffnet (der Stickstoffstrom gelangt auf die Probe) und der andere geschlossen (dieser Stickstoff strömt jetzt an der Messzelle vorbei). Durch das geringe Volumen der Messzelle erfolgt ein vollständiger Gaswechsel sehr schnell.

Bei der Bestimmung der Gaswechselzeit mit den vorhandenen Referenzsensoren wurde sehr schnell deutlich, dass die gemessene Zeit, die der Sensor braucht, um die korrekte relative Feuchte nach einem Atmosphärenwechsel anzuzeigen, sehr stark von der Ansprechzeit der Referenzsensoren bestimmt wird - diese sind langsamer als die Messzelle und damit nicht für diese Messaufgabe geeignet. Der Versuch wurde daraufhin mit mehreren der zu untersuchenden Proben als „Sensoren“ wiederholt. Die schnellsten hatten

bereits nach zwei Sekunden den neuen Gleichgewichtswert der Wechselstromleitfähigkeit erreicht. Daraus kann auf eine **maximale Gaswechselzeit** von ebenfalls längstens **zwei Sekunden** geschlossen werden. Diese Zeit liegt bereits in der Nähe der Auflösungsgrenze der verwendeten dielektrischen Messtechnik, deutlich kürzere Ansprechzeiten können messtechnisch nicht mehr aufgelöst werden.

Mit den erzielten Ergebnisse ist diese Messzelle zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften dünner und ultradünner Polyelektrolytfilme sehr gut geeignet.

Dynamische Messzelle

Einen gänzlich anderen Ansatz zur Ermöglichung dynamischer Messungen verfolgt eine Messzelle, die als Leihgabe der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin für Messungen zur Verfügung stand. Sie ist ursprünglich von der TU München entwickelt worden und wurde zunächst für Testmessungen in Verbindung mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen Prüfeinrichtung an der BAM Berlin genutzt. Später wurde sie für den Einsatz mit dem bereits beschriebenen Feuchtegenerator modifiziert und in Kombination mit diesem betrieben. Das Funktionsprinzip dieser Messzelle ist in Abbildung 13 dargestellt, eine technische Zeichnung und eine genauere Beschreibung des Gesamtaufbaus finden sich in [Wal91].

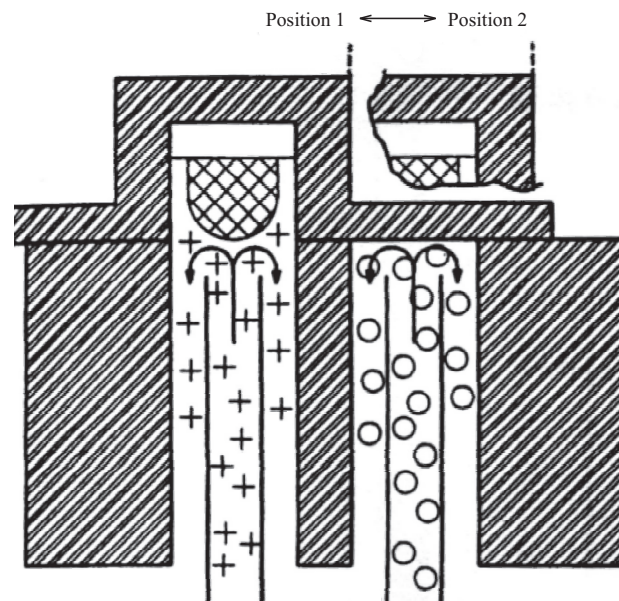


Abbildung 13: Funktionsprinzip der dynamischen Messzelle

Die Hauptschwerpunkte bei der Konstruktion der Messkammer waren unter anderem kurze Umschaltzeiten, laminare und druckfreie Anströmung der Sensoren, Parallelaufbereitung von verschiedenen Gaskonzentrationen und kleinstmögliche Toträume. Dementsprechend besteht die Messzelle aus zwei separaten Messkammern, durch die zwei verschiedene Gasströme fließen, die außerhalb der Messzelle separat hergestellt werden können. Den

hinteren, gemeinsamen Abschluss der beiden Messkammern bildet eine drehbare Scheibe, die eine Bohrung enthält. Diese kann mit einer Teflonscheibe verschlossen werden, die gleichzeitig als Probenhalterung dient. Die nicht zu vermeidenden Toträume der Messkammer wurden möglichst klein gehalten, gleichzeitig wurde die Anströmung so dicht wie möglich an den Sensor herangeführt. Das Gas strömt laminar zum Sensor und kann ohne Druckaufbau frei nach außen austreten.

Für eine Änderung der Atmosphäre kann die die Probe enthaltende Verschlusscheibe mittels eines pneumatischen Antriebs über ein Zahnstangengetriebe von einer Messkammer zur anderen bewegt werden. Die erste Messkammer wird dabei gleichzeitig von einem Blindflansch gasdicht verschlossen. Die Schaltzeiten der Pneumatik liegen bei ca. 100 Millisekunden. Zusammen mit den geringen auszutauschenden Gasvolumina sorgt das für Gaswechselzeiten, die ebenfalls zu kurz sind, um mit den Referenzfeuchtesensoren bestimmt zu werden. Die Wechselstromleitfähigkeit der schnellsten Polyelektrolytproben hatte auch in dieser Messzelle bereits nach **zwei Sekunden** wieder ihren neuen Gleichgewichtswert erreicht, woraus auch für diese Messzelle auf **Gaswechselzeiten** in höchstens dieser Größenordnung geschlossen werden kann.

Feuchtegenerator der Prüfeinrichtung der BAM Berlin

Ein im Wesentlichen zum beschriebenen ähnlich aufgebauter Feuchtegenerator wurde für Messungen von der BAM in Berlin zur Verfügung gestellt. Er ist Teil einer Prüfeinrichtung, die zur Kalibrierung und Prüfung von Gas- und Feuchtesensoren eingesetzt wird. Die Sensoren befinden sich hier in einer klimatisierten und strömungsoptimierten Messzelle, worin sie mit Prüfgasen oder Gasgemischen aus einer Gasmischeinrichtung beaufschlagt werden können. Diese Gase können mit Feuchte oder Lösungsmitteln definiert beladen werden. Der schematische Aufbau der Prüfeinrichtung ist in Abbildung 14 dargestellt [Ptc01]. Die Messzelle ist darin nicht enthalten, da für verschiedene Einsatzzwecke verschiedene Messzellen an die Prüfeinrichtung angeschlossen werden können.

Der wichtigste Vorzug des hier verwendeten Feuchtegenerators besteht darin, dass damit eine vollständige Befeuchtung (100 % r.F.) erreicht werden kann. Dies wird garantiert, indem man das Wasser im Sättiger erwärmt und den aus der Feuchtequelle austretenden befeuchteten Gasstrom anschließend in einem Kondensator auf die gewünschte Temperatur abkühlt. Die Temperatur des Kondensators muss dabei unterhalb des Taupunktes der feuchten Luft liegen, damit die überschüssige Feuchtigkeit kondensieren und abgeleitet werden kann. Der aus dem Kondensator austretende Gasstrom ist dann mit Wasser gesättigt, er hat eine relative Feuchte von 100 %.

Ein weiterer Unterschied zur vorher beschriebenen Feuchtequelle ist eine auf Massendurchflussreglern statt Nadelventilen beruhende Mischtechnik. Aus dem eingestellten Mischverhältnis der beiden Gasströme kann so jederzeit die Feuchte des gemischten Gasstroms direkt berechnet werden. Die Feuchte des Gasstroms kann mit einem der Messzelle nachgeschalteten Taupunktspiegelhygrometer sehr genau gemessen und kontrolliert werden.

Der gesamte Feuchtegenerator kann vollautomatisch von einem Computerprogramm gesteuert werden und ist dadurch besonders gut für Regimes mit mehreren Feuchteänderungen sowie für Langzeitmessungen geeignet.

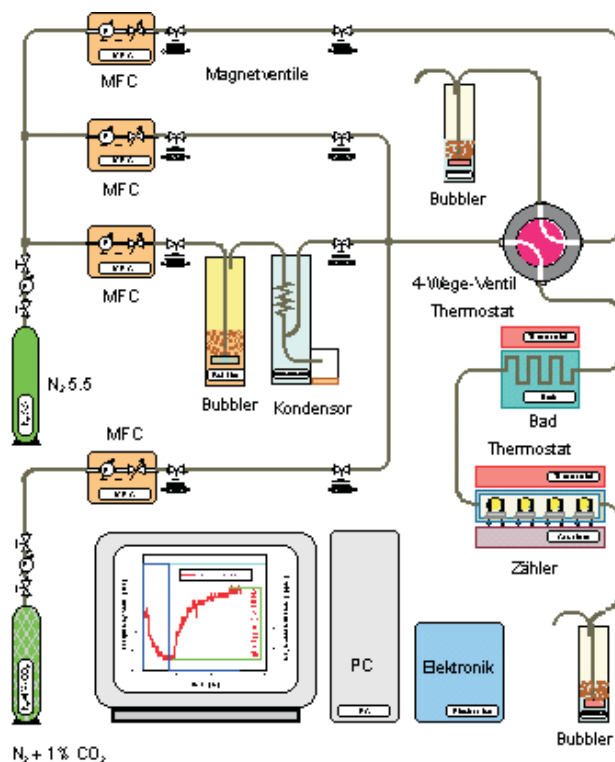


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Prüfeinrichtung der BAM Berlin

Strömungsoptimierte Messzelle

Diese Messzelle wurde an der BAM Berlin für die Prüfung von Sensoren mit dem Ziel entwickelt, in ihrem Inneren Verwirbelungen möglichst weitgehend zu vermeiden. Sie kann bis zu fünf Sensoren aufnehmen, wird in einem Klimaschrank betrieben und ist Teil der vorstehend beschriebenen Prüfeinrichtung.

Zusammen mit der im letzten Abschnitt beschriebenen computergesteuerten Gasmischanlage mit Feuchtequelle wurde sie vor allem für Langzeitregimes und für die Aufnahme der Feuchtekenlinien der Proben benutzt, da dieser Messplatz durch die hohe Temperaturstabilität in der Klimakammer und die vollständige Computersteuerbarkeit für Langzeitmessungen besonders geeignet ist.

Eine Übersicht über die Kennwerte der von der BAM zur Verfügung gestellten Prüfeinrichtung bietet Tabelle 6.

Sämtliche dynamischen Messungen und die Bestimmung der t_{10} - und t_{90} -Zeiten wurden mit einer der Kombinationen aus dem aufgebauten Feuchtegenerator und einer der in diesem Kapitel beschriebenen Messzellen durchgeführt.

Gassystem	
Flussregelung	thermische Massendurchflussregler
Zahl der Gaskomponenten	maximal 4
Gasverdünnung	1:1 bis 1:1000
Gesamtgasfluss	maximal 1 l/min
Gasfeuchte	-80 bis +80 °C (T_d) 0,1 bis 100 % r.F.
Messwerterfassung	
Messgrößen	Impedanz, Kapazität, Widerstand, Phasenwinkel, dielektrische Verluste
Frequenzbereich	100 Hz bis 40 MHz
Sensorzahl	5 intern, 5 extern
Sensorkammer-Thermostatierung	-40 bis +180 °C, $\pm 0,3$ K

Tabelle 6: Kennwerte der Prüfeinrichtung an der BAM

6 Präparation und Charakterisierung der Poly-DADMAC-Filme

Im folgenden Kapitel sollen die mit den verschiedenen Methoden präparierten Poly-DADMAC-Schichten vorgestellt und charakterisiert werden, die im Anschluss Verwendung als sensitive Schichten im schnellen Feuchtesensor finden. Neben grundlegenden Untersuchungen zu Aufbau und Struktur liegt der Schwerpunkt hier auf der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Filme. Die Herangehensweise ist dabei im Wesentlichen phänomenologisch, die Motivation für alle Untersuchungen bestand darin, mit den durch diese Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen im Anschluss den optimalen Messmodus und die geeignetsten Messparameter für den beabsichtigten Einsatz im elektrischen Dünnschicht-Feuchtesensor zu finden. Dieser Teil wird Gegenstand des nächsten Kapitels sein.

6.1 Substratwahl

Als Substrate für alle hier beschriebenen Schichten kamen die in Kapitel 2.4 beschriebenen Interdigitalstrukturen ISK5 mit 5 Fingerpaaren zum Einsatz.

6.2 Substratvorbehandlung

Vor der Beschichtung wurden die Substrate jeweils folgender Standardreinigungsprozedur unterzogen: Zur Entfernung organischer Rückstände wurden die Substrate jeweils zehn Minuten im Ultraschallbad in Toluol, in Methanol und anschließend in Propanol gereinigt. Danach wurde das Substrat kurz in eine Mischung aus H_2SO_4 und H_2O_2 (1:1, „Piranha“-Lösung) getaucht, um alle sonstigen Verschmutzungen zu entfernen. Abschließend erfolgte eine gründliche Spülung mit Millipore-Wasser und eine Trocknung des Substrats an der Luft.

Zusätzlich kann die Substratoberfläche hydrophilisiert oder hydrophobisiert werden. Auf diese Weise kann zum Beispiel festgelegt werden, in welcher Anordnung sich bei einer Langmuir-Blodgett-Beschichtung die erste Monoschicht auf dem Substrat abscheiden wird.

Die Hydrophilisierung der Substrate erfolgte für 30 Minuten durch ein Stickstoff-Sauerstoff-Plasma im Plasmacleaner bei einem Druck von 1 Torr. Zur Hydrophobisierung wurden die Substrate 30 Minuten bei erhöhter Temperatur in einer gesättigten Atmosphäre von 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) gelagert und anschließend nochmals mit Millipore-Wasser abgespült.

6.3 Untersuchte Schichten

6.3.1 Spin-Coating-Schichten

Spin-Coating-Filme wurden aus wässriger und aus Methanollösung hergestellt. Für die Herstellung geschlossener und möglichst homogener Filme erwiesen sich dabei die folgenden Parameter als optimal.

Die als Substrat verwendeten Interdigitalstrukturen wurden nach der in Kapitel 6.2 beschriebenen Standardreinigungsprozedur behandelt. Das Spin-Coaten fand bei Raumtemperatur statt, das Substrat wurde nicht zusätzlich beheizt. Geeignete Konzentrationen der verwendeten Poly-DADMAC-Lösungen sind 2 mg pro ml Wasser bzw. 6 mg pro ml Methanol. Die Aufschleuderdauer betrug jeweils 120 Sekunden, geschlossene Filme entstanden bei Schleuderdrehzahlen zwischen 2000 und 5000 Umdrehungen pro Minute. Zur Herstellung von Filmen möglichst unterschiedlicher Dicke wurden diese beiden Drehzahlen zur Präparation von Filmen eingesetzt. Eine abschließende Temperung fand nicht statt. Mit diesen Parametern gelang es, aus beiden Lösungsmitteln geschlossene Schichten herzustellen. Die Dicke der aus wässriger Lösung hergestellten Spin-Coating-Filme liegt bei der Drehzahl von 2000 U/min zwischen 30 und 50 nm, bei 5000 U/min zwischen 20 und 30 nm. Setzt man Methanol als Lösungsmittel ein, erhält man bei der niedrigeren Drehzahl Schichtdicken von 15 bis 50 nm, bei der höheren 20 bis 30 nm. Die einzelnen aus Methanol-Lösung hergestellten Filme zeigten eine gleichmäßige Dicke, gute Homogenität und geringe Rauigkeiten. Trotz gezielter Variation der Parameter ließen sich Homogenität und Rauigkeit der aus wässriger Lösung hergestellten Schichten gegenüber den Dipping-Schichten nicht deutlich verbessern.

6.3.2 **Dippingschichten**

Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den Spin-Coating-Filmen wurden Dippingfilme ebenfalls aus wässriger und aus Methanol-Lösung derselben Konzentrationen hergestellt, die sich als für die Spin-Coating-Technik optimal erwiesen hatten (vgl. Kapitel 6.3.1) - 2 mg pro ml Wasser bzw. 6 mg pro ml Methanol. Die gereinigten Substrate wurden vor der Beschichtung jeweils im Plasmacleaner hydrophilisiert und für 30 Minuten in die Poly-DADMAC-Lösung eingetaucht. Nach dem Herausziehen wurden sie bei Raumtemperatur getrocknet. Die Dippingschichten zeigen unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel erwartungsgemäß eine über das gesamte Substrat stark variierende Dicke und eine hohe Rauigkeit. Dies läßt sich unter dem Mikroskop leicht erkennen, gleichzeitig werden dadurch bei allen Proben in der Schicht eingeschlossene Luftblasen sichtbar. Bei höherer Auflösung kann man so erkennen, dass einige Teile der Schicht aus Netzwerken von verzweigten Kristalliten bestehen. Die Rauigkeit der Schichten wurde mit einem Profilometer bestimmt. Die im Folgenden angegebenen Zahlen stellen dabei Peak-to-Valley-Werte über die gesamte Länge des Substrats dar. Für die aus wässriger Lösung hergestellten Filme lassen sich Dicken zwischen 10 und 85 nm bestimmen, die aus der Methanol-Lösung hergestellten Schichten sind auf Grund der höheren Konzentration der Lösung dicker, hier liegen die Schichtdicken zwischen 300 und 400 nm. Die Rauigkeit der aus wässriger Lösung hergestellten Schichten liegt im Bereich zwischen 20 und 30 nm und damit für die dünnsten Filme sogar oberhalb ihrer mittleren Schichtdicke. Die aus Methanol-Lösung hergestellten Filme zeigen mit Werten zwischen 30 und 120 nm ebenfalls vergleichsweise hohe Rauigkeiten, durch die größeren Schichtdicken sind diese Werte hier aber als nicht so kritisch zu betrachten.

6.3.3 Langmuir-Blodgett-Schichten

Während es sich bei den mittels Dipping und Spin-Coating hergestellten Schichten um strukturell ähnlich aufgebaute, ungeordnete Schichten handelt, sind, bedingt durch das Präparationsprinzip, die LB-Filme davon grundlegend verschieden. Da Poly-DADMAC selbst nicht LB-fähig ist, wird zur Herstellung der Filme die Komplexierung von Fettsäure-Langmuir-Filmen mit polymeren Gegenionen verwendet.

Das Poly-DADMAC befindet sich dabei in wässriger Lösung im LB-Trog. Auf diese Subphase wird in Chloroform gelöste Arachinsäure ($C_{20}H_{40}O_2$) gespreitet.

In einer etwa 30-minütigen Relaxationsphase verdunstet das Chloroform vollständig. Die Arachinsäure-Moleküle bestehen aus einer aliphatischen Alkylkette und einer hydrophilen Kopfgruppe (Säuregruppe) und ordnen sich dadurch an der Wasser-Luft-Grenzfläche zu einem Arachinsäure-Langmuir-Film, während das Chloroform verdunstet. Gleichzeitig tritt das in der Subphase weitgehend dissoziiert vorliegende Poly-DADMAC mit diesem Langmuir-Film in Wechselwirkung. Diese wurde von Peñacorada et al. beschrieben ([Pen95], [Pen97]) und später von Morawetz systematisch untersucht [Mor01]. Demzufolge fungieren die der Wasser-Luft-Grenzfläche zugewandten Säuregruppen der stark dissoziierten Arachinsäure als negative Kondensatorplatte. Daran adsorbieren auf Grund der Coulomb-Anziehung die entgegengesetzt geladenen, ebenfalls weitgehend dissoziiert vorliegenden Poly-DADMAC-Makroionen aus der Subphase.

Diese sich an der Luft-Wasser-Grenzfläche ausbildende Monoschicht wird anschließend auf den Transferdruck komprimiert. Um diese Schicht auf das gereinigte Substrat zu transferieren, wird dieses mittels eines Dippers senkrecht durch die Oberfläche der Subphase eingetaucht und wieder herausgezogen. Da sowohl beim Eintauchen als auch beim Herausziehen jeweils ein Transfer des Langmuir-Films auf das Substrat stattfindet, bildet sich so eine zentrosymmetrische Multischicht vom so genannten Y-Typ (siehe Abbildung 8). Diese besteht aus alternierenden Lagen von Poly-DADMAC und Arachinsäure.

Der LB-Beschichtungsprozess wurde von Morawetz detaillierter beschrieben [Mor01]. Die für die Herstellung der LB-Schichten verwendeten Parameter beruhen auf in dieser Arbeit beschriebenen Optimierungen und sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Verwendeter Trog	Nima 611
Konzentration der Poly-DADMAC-Subphase	$2 \cdot 10^{-4}$ mol/l
Konzentration der Arachinsäure-Lösung	0,85 mg/ml
pH-Wert der Subphase	3 .. 5,7
Transferdruck	25 mNm
Dippergeschwindigkeit:	
abwärts	2 mm/min
aufwärts	10 mm/min

Tabelle 7: Parameter für die Herstellung der LB-Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Schichten sowohl auf hydrophilisierten als auch auf hydrophobisierten Substraten erzeugt. Durch die Vorbehandlung der Oberfläche kann bestimmt werden, in welcher Orientierung sich die Schichten abscheiden. Auf ein mittels Plasmacleaning hydrophilisiertes Substrat wurde die dünnste Schicht präpariert, die mit

der LB-Technik herstellbar ist: eine einzelne Monoschicht. Der Transfer der Schicht findet erst beim Herausziehen des Substrats aus der Lösung statt, wenn die hydrophilen Gruppen mit der Substratoberfläche wechselwirken können. Es bildet sich eine einzelne Poly-DADMAC-Arachinsäure-Monoschicht.

Alle dickeren Schichten wurden auf mittels HMDS hydrophobisierten Substraten hergestellt. Da ein Transfer sowohl beim Eintauchen als auch beim Herausziehen des Substrats stattfindet, erhält man eine symmetrische Doppelschicht. Für Proben mit höheren Schichtdicken wurde der Tauchprozess wiederholt, es wurden Proben mit 1, 2, 6, 12 und 18 LB-Doppelschichten hergestellt und untersucht.

An den LB-Filmen konnten auf Grund der geringen Dicke und ihrer weichen Konsistenz keine mechanischen Dickenbestimmungen vorgenommen werden. Mittels symmetrischer Röntgenreflexionspektrometrie ist aber bereits gezeigt worden, dass auf Siliziumträger aufgezogene Poly-DADMAC-Arachinsäure-LB-Schichten Doppelschichtabstände von ungefähr 6,0 nm aufweisen [Pen97], daraus kann die Gesamtdicke der einzelnen Schichten berechnet werden.

6.4 Charakterisierung von Struktur und Aufbau der Filme

6.4.1 Dicke und Oberflächenrauigkeit der Schichten

Dicke und Rauigkeit der einzelnen ungeordneten Schichten wurden mit dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Profilometer vermessen, die jeweiligen Werte wurden in den letzten Abschnitten bei den einzelnen präparierten Schichten bereits angegeben.

Zusätzlich wurde die Oberflächenrauigkeit der erzeugten Schichten mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht.

Die mittlere quadratische Rauigkeit der untersuchten Dippingfilme betrug 10 bis 20 Å und lag damit im selben Bereich wie die Rauigkeit des Keramiksubstrats der Interdigitalstrukturen. Die Spin-Coating-Filme waren etwas rauer und zeigten Werte von 30 bis 40 Å. Diese Werte sind um einen Faktor 20 bis 30 kleiner als die mit dem Profilometer gemessenen Rauigkeiten. Dies lässt sich durch den stark unterschiedlichen Untersuchungsbereich beider Messmethoden erklären. Während das Profilometer die gesamte Probenlänge untersucht und der Messwert damit eher als Unregelmäßigkeit der Form der Schicht denn als eigentliche Rauigkeit verstanden werden muss, wird mit dem AFM nur ein $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ großer Probenausschnitt untersucht, der gemessene Wert entspricht dabei eher der tatsächlichen Rauigkeit der Oberfläche.

Weiterhin konnte durch den Einsatz des AFM gezeigt werden, dass die Rauigkeit der Filme ansteigt, wenn die wässrige Lösung, aus der die Filme erzeugt werden, nicht frisch ist. Aus drei Tage alter wässriger Lösung aufgezogene Filme zeigten mittlere Rauigkeiten von etwa 70 Å. Da dieser Effekt die Struktur der Proben verändert, wurden alle in dieser Arbeit beschriebenen Proben aus frisch zubereiteten Lösungen erzeugt.

6.5 Gleichstrom-Messungen

6.5.1 Stromstärke-Zeit-Kennlinien

Die Untersuchung des Verhaltens der Stromstärke als Reaktion auf das Anlegen und Abschalten einer Spannung erfolgte mit dem Ziel, die Art der vorherrschenden Ladungsträger zu ermitteln. Abbildung 15 zeigt zwei typische Beispielmessungen in trockener und feuchter Atmosphäre.

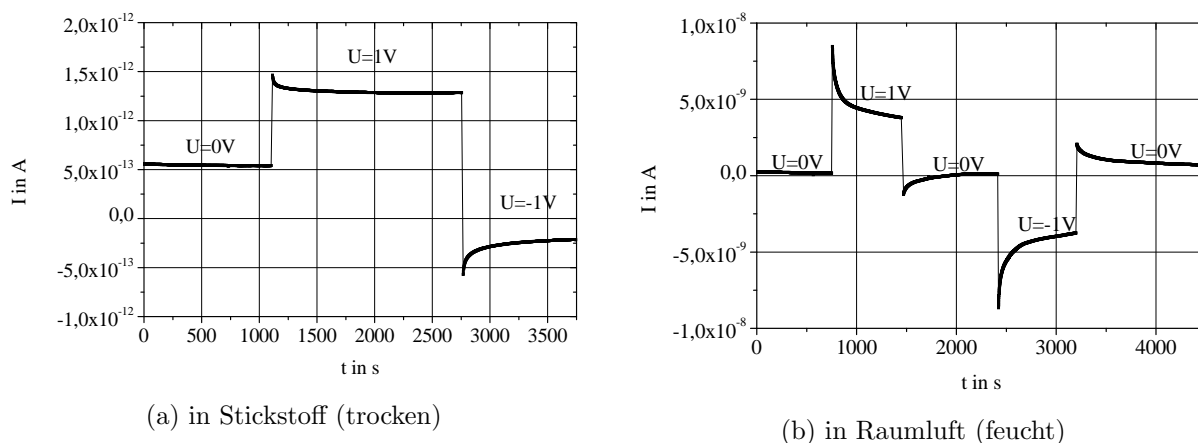


Abbildung 15: Verhalten einer per Dipping aus Methanol erzeugten Schicht als Reaktion auf An- und Abschalten einer Spannung in trockenem Stickstoff (a) und in Raumluft (ca. 30 % r.F.) (b)

Alle untersuchten Schichten zeigen ein starkes Polarisationsverhalten. Legt man eine Gleichspannung an eine Probe an, beginnt ein Strom zu fließen, der mit der Zeit abklingt, bis er einen konstanten Wert erreicht hat. Schaltet man die Spannung ab, fließt ein entgegengesetzt gerichteter, deutlich geringerer Strom, der mit der Zeit auf Null zurückgeht (vgl. Abbildung 15(b)). Polt man die Spannung um, statt sie abzuschalten, kann man einen dem ursprünglichen entgegengesetzt gerichteten Strom etwa derselben Größe messen (vgl. Abbildung 15(a)). Die Ströme, die in der feuchten Atmosphäre gemessen wurden, liegen um 3 bis 4 Größenordnungen über den in trockener Atmosphäre gemessenen.

Das in Abbildung 15(a) dargestellte Abfallen des Stroms in trockenem Stickstoff lässt sich mit dem Vorhandensein freier, mobiler Ionen (Cl^-) in der Schicht erklären. Diese stammen aus dem Poly-DADMAC, das als Polyelektrolyt selbst im trockenen Zustand zu einem geringen Prozentsatz dissoziiert vorliegt. Durch das Anlegen einer Gleichspannung beginnen diese Ionen, sich im elektrischen Feld zu bewegen - ein Strom fließt. Die Ionen wandern zur entgegengesetzt geladenen Elektrode, können sich dort aber nicht entladen. Es bildet sich eine Ionenwolke rund um die Elektrode, deren Ladung dem fließenden Strom entgegenwirkt. Schaltet man die Spannung ab, baut sich die gespeicherte Ladung ab und man misst einen umgekehrt gerichteten Depolarisationsstrom. Polt man stattdessen die Spannung um, wandern die Ionen zur anderen Elektrode und es kann ein gleich großer, entgegengesetzt gerichteter Depolarisations- plus Polarisationsstrom gemessen werden, der

wieder abklingt, wenn die andere Elektrode von einer Ionenwolke umgeben ist.

Bringt man die Probe in eine feuchte Atmosphäre, nimmt das hydrophile Polymer Wasser aus der Umgebung auf. Dadurch verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht zu Gunsten der Ionen und es fließt durch die höhere Anzahl freier Ladungsträger ein deutlich größerer Strom. Gleichzeitig sind die Polarisierungseffekte stärker ausgeprägt. Der Polarisationsstrom ist im Vergleich zum Anteil des Stroms, der im stationären Zustand fließt, gegenüber dem trockenen Zustand deutlich höher, gleichzeitig vergrößert sich auch die Abklingzeit des Polarisationsstroms.

Zusätzlich zu dem durch die Chlorid-Ionen verursachten Strom existiert eine Leitfähigkeit, die den H^+ - und OH^- -Ionen zuzuschreiben ist, welche durch die Dissoziation von Wasser entstehen. Wenn diese Ionen sich an den Elektroden entladen, findet die Elektrolyse von Wasser statt. Dieser Elektrolysestrom stellt im Gegensatz zum nur kurzzeitig fließenden Strom durch die Cl^- -Ionen einen konstanten Langzeitstrom dar, der zum Gleichgewichtswert beiträgt, auf den die Ströme abklingen (siehe Abbildung 15).

6.5.2 Stromstärke-Spannungs-Kennlinien

Stromstärke-Spannungs-Kennlinien wurden ebenfalls aufgenommen, um mehr über die Natur der in den Filmen vorliegenden Ladungsträger zu erfahren.

Diese Messungen erweisen sich wegen der starken Polarisierungseffekte als problematisch. Die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind meist nichtlinear. Dabei ist es aber schwierig, Polarisierungseffekte von anderen Mechanismen zu unterscheiden, die ebenfalls Nichtlinearitäten verursachen. Aus diesem Grund wurden alle Strom-Spannungs-Kennlinien im sogenannten „circle voltage mode“ aufgenommen. Dabei läuft die Spannung von Null schrittweise bis zur positiven Maximalspannung $+U_0$, dann zur negativen Maximalspannung $-U_0$ und abschließend nochmal zu $+U_0$. Typische Verläufe von U-I-Kennlinien in trockenem Stickstoff und in feuchter Luft sollen am Beispiel einer aus Methanol-Lösung hergestellten Dippingprobe (siehe Abbildung 16) diskutiert werden. Die gepunktete Linie stellt dabei den Mittelwert der beiden Messungen bei abnehmender und wieder zunehmender Spannung dar.

Die in trockenem Stickstoff aufgenommene Kennlinie (siehe Abbildung 16(a)) zeigt dabei für Spannungen bis zu 10 Volt vergleichsweise gute Linearität und für zu- und abnehmende Spannung gute Übereinstimmung.

Nimmt man diese Kennlinie in feuchter Luft auf, zeigen sich für Spannungen dieser Größenordnung sehr starke Nichtlinearitäten. Gleichzeitig liegen die Ströme auch hier durch die Feuchteaufnahme und zunehmende Dissoziation des Polyelektrolyten wieder um 4 bis 5 Größenordnungen höher als in trockener Atmosphäre. In Abbildung 16(b) wurde deshalb die Maximalspannung zu $U_0 = 0,5 \text{ V}$ gewählt. Schon bei dieser Spannung weichen die Verläufe der Messungen bei zu- und abnehmender Spannung durch die im letzten Abschnitt bereits besprochenen Polarisations- und Depolarisationsprozesse deutlich voneinander ab. Für steigende Spannung wird bei 0 V ein positiver Strom gemessen, der den Depolarisationsstrom der vorher negativen Spannung darstellt. Analog ist bei abnehmender Spannung der bei 0 V fließende Strom negativ.

Da gleichzeitig der Mittelwert der beiden Verläufe aber nahezu linear verläuft, kann darauf geschlossen werden, dass diese Verschiebung ausschließlich durch die Polarisierung des

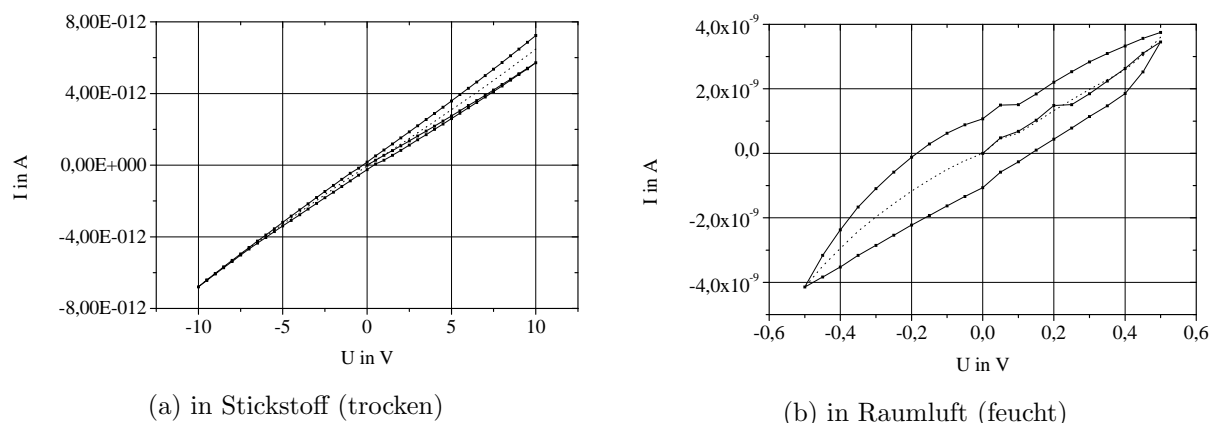


Abbildung 16: U-I-Kennlinie einer aus Methanol erzeugten Dipping-Schicht in trockenem Stickstoff (a) und in Raumluft (ca. 30 % r.F.) (b), gemessen im circle voltage mode

Films bewirkt wird.

Durch diese Messungen wurde deutlich, dass bei Gleichstrommessungen immer das Problem der Polarisierung besteht, was die Messungen beeinträchtigt und durch die langsamen Einstellprozesse verzögert, die vor jeder Messung abgeschlossen sein müssten. Weiterhin können Messungen mit Gleichstrom über längere Zeiten schlimmstenfalls zur Zersetzung der Proben führen. Es wurde deshalb auf z.B. die Untersuchung der Abhängigkeit der Gleichstromstärke von der relativen Feuchte verzichtet. Gleichzeitig ist damit klar, dass die Gleichstromgrößen nicht für die Verwendung in einer Sensorapplikation in Frage kommen. Der überaus größte Teil der Messungen wurde aus diesen Gründen mit Wechselspannung durchgeführt. Dabei müssen Frequenzen verwendet werden, bei denen diese Effekte keine Rolle mehr spielen.

6.5.3 Thermisch stimulierte Depolarisationsströme (TSDC)

TSDC ist eine gut bekannte Untersuchungsmethode ([Fil77], [Cho90]), die eingesetzt wird, um Informationen über Art und Verhalten von Polarisations- und Leitungsprozessen zu erhalten.

Dabei wird die Probe auf eine Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur aufgeheizt und es wird ein elektrisches Feld an die Probe angelegt, wodurch elektronische und ionische Fehlstellen gefüllt und Dipole orientiert werden. Diese Polarisierung wird durch anschließendes Abkühlen der Probe eingefroren. Das elektrische Feld wird entfernt, die Probe wird kurzgeschlossen und während die Probe mit definierter Geschwindigkeit wieder erwärmt wird, wird der fließende Strom in Abhängigkeit von der Zeit und damit der Temperatur gemessen. Die Freisetzung von Ladungsträgern und die Reorientierung der Dipole durch thermisch aktivierte Prozesse äußern sich dabei als Strompeaks.

Thermisch stimulierte Depolarisationsströme von Poly-DADMAC waren bereits im Vorfeld dieser Arbeit von U. Höpfner gemessen worden [Höp96]. Untersucht wurden dabei Pro-

ben, die den in Kapitel 6.3.2 beschriebenen Dippingfilmen sehr ähnlich sind. Dabei wurde Poly-DADMAC mit verschiedenen Molmassen im Bereich von 20.000 bis 220.000 g/mol eingesetzt.

Durch die Messungen konnten zwei sich überlagernde Prozesse gefunden werden, die zur Polarisierung von Poly-DADMAC beitragen. Bei niedrigen Temperaturen findet ein Dipolprozess statt. Dieser wird vermutlich durch die Relaxation der Polymerketten bewirkt und tritt oberhalb der Glasübergangstemperatur auf, welche per DSC (differential scanning calorimetry) zu $T_g = 284 \text{ K}$ ($\approx 11 \text{ }^\circ\text{C}$) bestimmt worden war.

Bei höheren Temperaturen wird dieser Prozess durch den Transport von Ladungsträgern überlagert, der zu Raumladungen in der Nähe der Elektroden und damit zur Polarisierung führt. Diese Ladungsträger sind auch für die Leitung zuständig. Aus den Ergebnissen dieser Messungen allein kann aber nicht zweifelsfrei geschlossen werden, ob diese Ladungsträger ionischer oder elektronischer Natur sind.

Es zeigte sich weiterhin, dass Schichten aus Poly-DADMAC mit mittelgroßen molekularen Massen (80.000 bis 180.000 g/mol) eine höhere Ladung speichern können, als solche mit niedrigeren oder höheren Molmassen. Da dies zu größeren elektrischen Signalen führt, die die Auswertbarkeit der Messungen verbessern und besonders für eine sensorische Anwendung sehr wichtig sind, wurden die meisten für diese Arbeit untersuchten Schichten aus Poly-DADMAC mit solchen mittelgroßen Molmassen hergestellt (vgl. Kapitel 2.2).

6.6 Wechselstrom-Messungen

Die Untersuchung der Wechselstromeigenschaften stellte den größten Teil der experimentellen Arbeiten dar, da sie entscheidend zum Verständnis der elektrischen Transportprozesse beitragen. Weiterhin stellten sich die Wechselstromeigenschaften der feuchten Polyelektrolytschichten als die optimalen Messgrößen für die angestrebte sensorische Anwendung heraus. Ein weiteres Ziel dieser Messungen war daher die Ermittlung optimaler Parameter für den Einsatz als schneller Feuchtesensor.

Die im folgenden Kapitel diskutierten Messungen wurden mit den beiden in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Wechselstrom-Präzisionsmessgeräten von Hewlett-Packard durchgeführt. Die Funktionsweise dieser Geräte beruht darauf, dass sie eine Wechselspannung U einstellbarer Frequenz f und Amplitude an die Probe anlegen und die Amplitude des fließenden Stroms I sowie den Phasenwinkel Θ messen. Unter Annahme von Modell-Ersatzschaltbildern lassen sich aus den allgemein gültigen Formeln für Wechselstromkreise

$$U = U_0 e^{2i\pi ft}, \quad I = I_0 e^{2i\pi ft - \Theta} \quad (8)$$

$$|Z| = \frac{U_0}{I_0} \quad (9)$$

spezifischere zur Berechnung abgeleiteter Wechselstromgrößen, wie z.B. komplexe Impedanz, Kapazität, Induktivität und ohmscher Widerstand der Proben, herleiten. Auf der Basis dieser Formeln berechnen diese Geräte intern automatisch zwei frei wählbare dieser Wechselstromgrößen und geben diese aus.

Abbildung 17 gibt einen Überblick über die nutzbaren Messgrößen und zeigt gleichzeitig die Abhängigkeiten der relevanten Wechselstromgrößen von der Messfrequenz am Beispiel

einer per Spin-Coating aus wässriger Lösung hergestellten Poly-DADMAC-Schicht bei 75 % r.F.

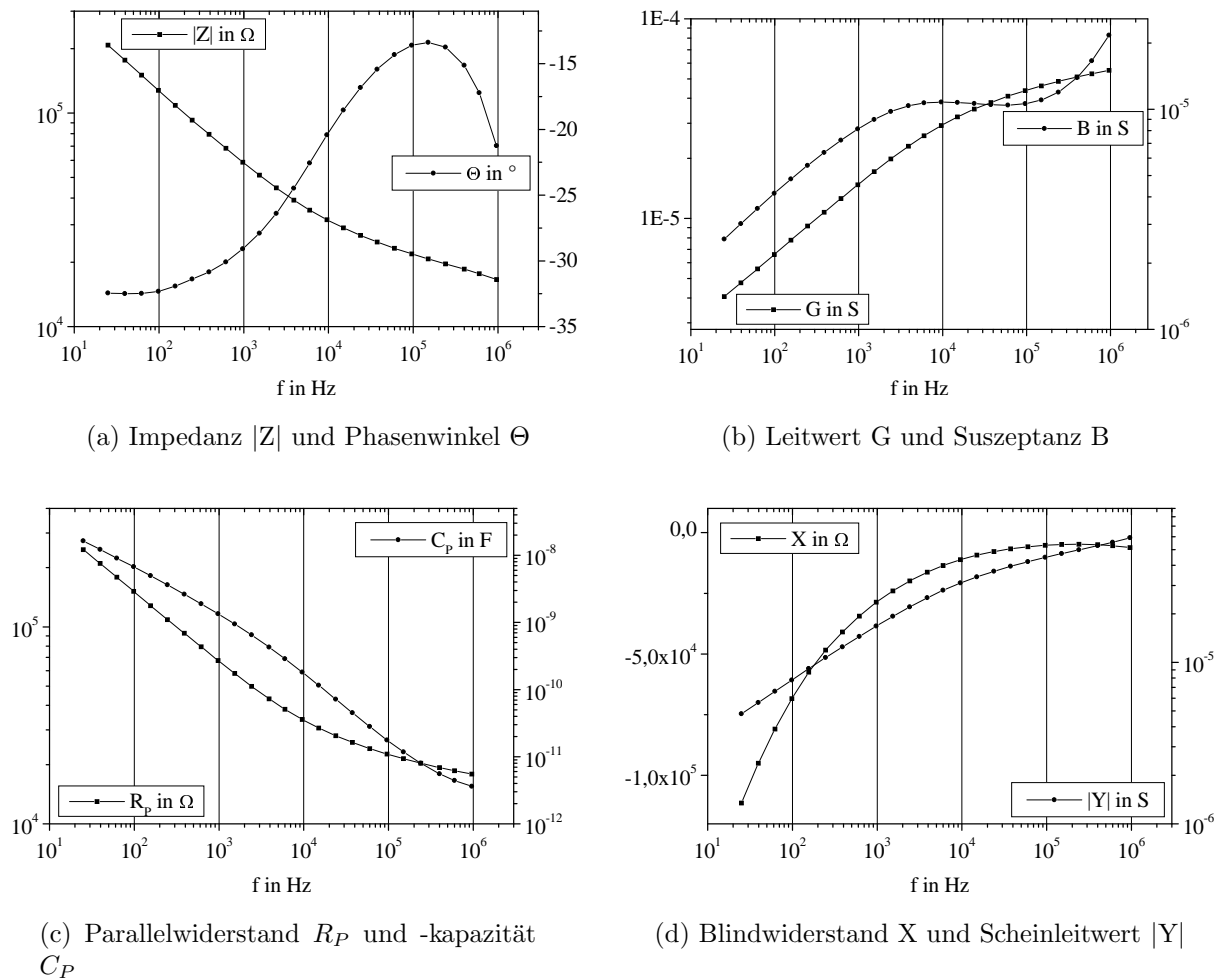


Abbildung 17: Wechselstrommessung mit verschiedenen errechneten Größen am Beispiel einer aus wässriger Lösung erzeugten Spin-Coating-Schicht bei 75 % r.F. (über NaCl-Lösung)

6.6.1 Ersatzschaltbild

Ein Ersatzschaltbild ist eine Kombination idealer elektrischer Bauelemente (Ohmscher Widerstand, Kondensator und Spule), deren elektrisches Verhalten dem eines realen Bauelementes (Probe) entspricht. Ein Ersatzschaltbild ist nötig, um Messwerte anfitzen und damit die elektrischen Vorgänge innerhalb einer Probe verstehen zu können. In unserem speziellen Fall wird es weiterhin für die interne Auswertelogik des benutzten LCR-Meters gebraucht, welches damit bestimmte abgeleitete Größen berechnen kann.

Betrachtet man den gesamten Aufbau der verwendeten Proben, lassen sich ihren einzelnen Bestandteilen anhand ihres erwarteten elektrischen Verhaltens bestimmte ideale Bauelemente zuweisen. Abbildung 18 zeigt den typischen Aufbau einer beschichteten In-

tergitalstruktur und eine Zuordnung der Einzelemente eines Ersatzschaltbildes zu den Teilen ihres Schichtaufbaus.

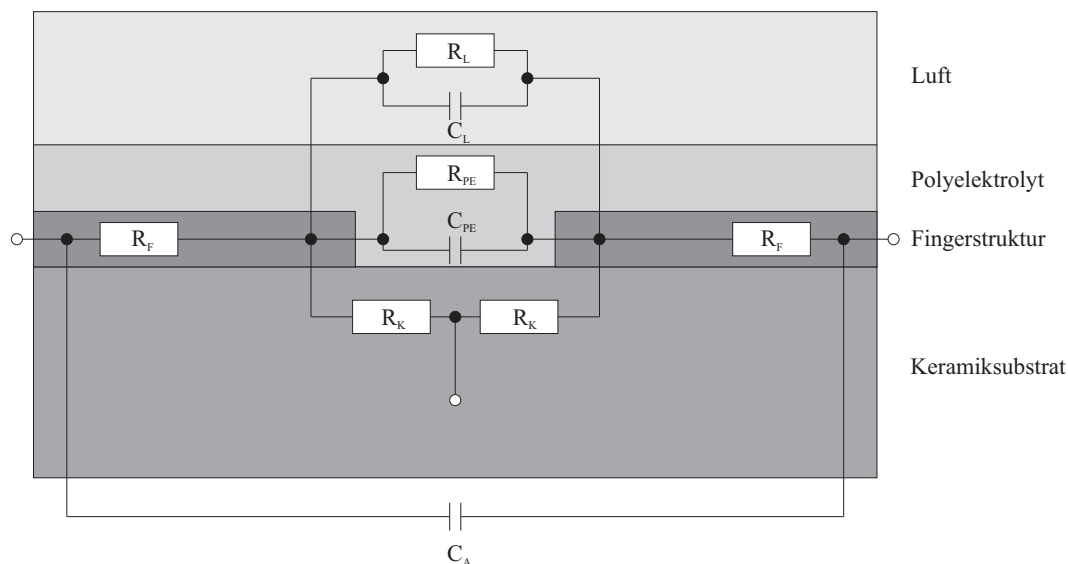


Abbildung 18: Schichtaufbau und Ersatzschaltbild einer Probe

mit

R_L	Widerstand der Luft
C_L	Kapazität der Luft
R_{PE}	Widerstand des Polyelektrolyten
C_{PE}	Kapazität des Polyelektrolyten
R_F	Widerstand der Cr-Ni-Fingerstruktur
R_K	Widerstand des Keramiksubstrats
C_A	äußere Kapazität

Die Parameter R_L , C_L , R_{PE} und C_{PE} hängen dabei von der Feuchte ab.

Durch seine Komplexität und die damit einhergehende hohe Anzahl geometrie- und technologieabhängiger Parameter würde ein Anpassen der Messergebnisse mit diesem Modell aufwändige numerische Berechnungen erfordern (vgl. [Bro99], [Bro00]).

Daher soll im Folgenden versucht werden, das Ersatzschaltbild zu vereinfachen. Der für die Untersuchungen interessante Teil des Schichtaufbaus ist die feuchteempfindliche Polyelektrolytschicht. Es lässt sich zeigen, dass die elektrischen Eigenschaften aller anderen Bestandteile des Schichtaufbaus als feuchteunabhängig angenommen werden können. Dazu wurde die Abhängigkeit der Kapazität und des Widerstands einer unbeschichteten Interdigitalstruktur von der Feuchte untersucht. Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse einer solchen Messung.

Dabei wird deutlich, dass die Kapazität einer unbeschichteten Interdigitalstruktur nicht von der Feuchte abhängig ist (siehe Abbildung 19(a)). Zu Abweichungen davon kommt es nur bei der höchsten mittels Salzlösungen einstellbaren relativen Feuchte. Hier misst man insbesondere bei niedrigen Frequenzen eine etwas größere Kapazität.

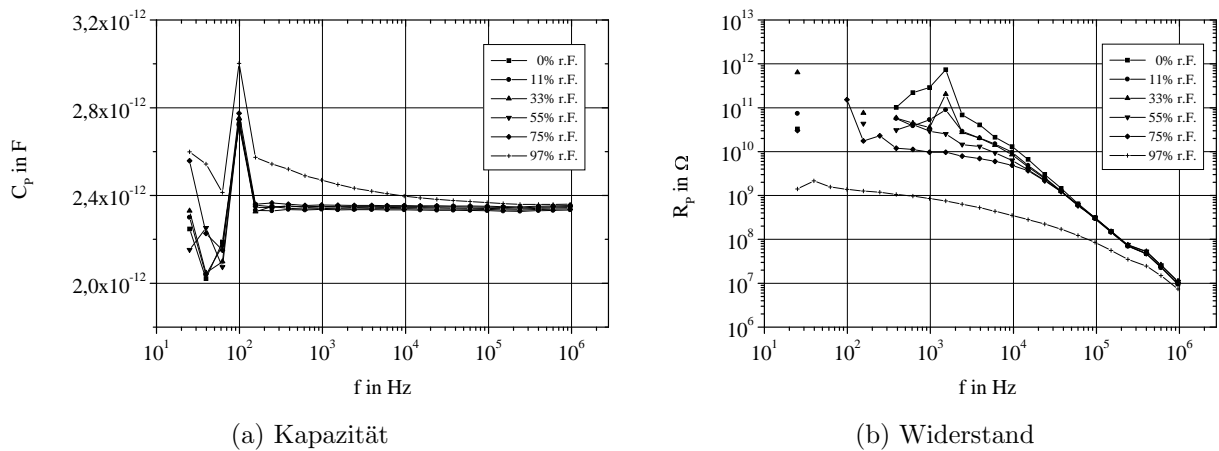


Abbildung 19: Abhängigkeit der Kapazität und des Widerstands einer unbeschichteten Interdigitalstruktur von der Feuchte

Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Untersuchung des elektrischen Widerstands (siehe Abbildung 19(b)). Die bei der höchsten mittels Salzlösungen einstellbaren relativen Feuchte aufgenommene Messkurve weicht auch hier deutlich von den anderen Verläufen ab. Diese stimmen untereinander bei hohen Frequenzen sehr gut überein und zeigen mit abnehmender Messfrequenz zunehmende, aber vergleichsweise geringe Unterschiede.

Die für beide Messgrößen sichtbar schwankenden Messwerte bei niedrigen Messfrequenzen werden im folgenden Abschnitt 6.6.2 diskutiert.

Die Abweichungen bei sehr hoher Feuchte lassen sich mit Hilfe des Ersatzschaltbildes verstehen. Abbildung 20 zeigt den Aufbau einer unbeschichteten Interdigitalstruktur mit dem zugehörigen Ersatzschaltbild.

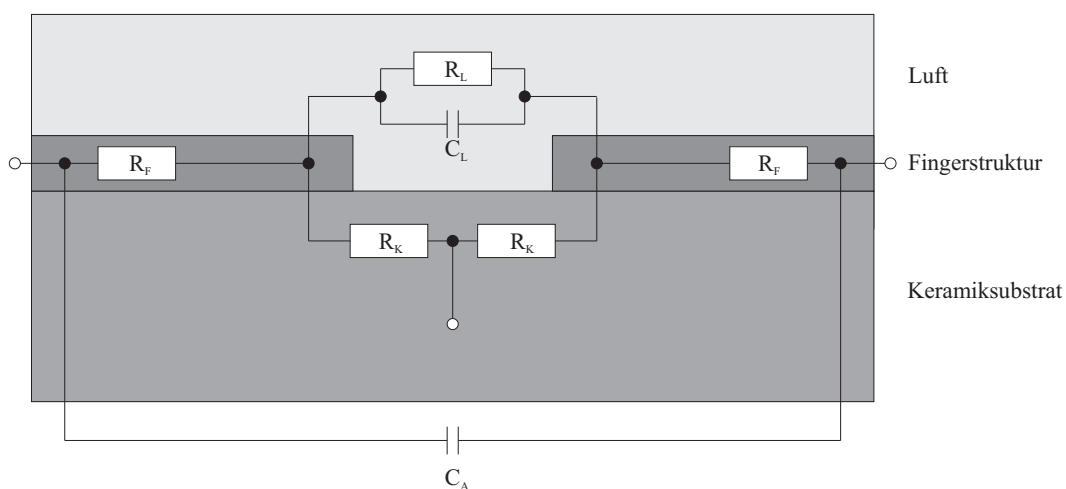


Abbildung 20: Aufbau und Ersatzschaltbild einer unbeschichteten Interdigitalstruktur

Grund für die Abweichungen bei sehr hoher Feuchte könnten entweder die Leitfähigkeit

von feuchter Luft oder aber wahrscheinlicher ein auf der Probenoberfläche kondensierender, sehr dünner Wasserfilm sein. Dies bewirkt kleine Änderungen der Größen R_L und C_L und damit die in Abbildung 19 sichtbaren Abweichungen im Hochfeuchtebereich.

Abgesehen von Kapazität und Widerstand der Polyelektrolytschicht können alle anderen elektrischen Bauelemente des Ersatzschaltbildes aus Abbildung 18 demnach zu einer feuchteunabhängigen, aber frequenzabhängigen Störgröße zusammengefasst werden. Als wesentlichen feuchteabhängigen Bestandteil des komplexen Ersatzschaltbildes erhält man dann als vereinfachtes Ersatzschaltbild eine Parallelschaltung aus einem Widerstand R_{PE} und einer Kapazität C_{PE} , die das Verhalten der zu untersuchenden Polyelektrolytschicht beschreiben (siehe Abbildung 21). Dieses Ersatzschaltbild wird im Folgenden zum Anfitzen der Messwerte sowie für die Festlegung des Messmodus des LCR-Meters und dessen interner Auswertelogik eingesetzt werden.

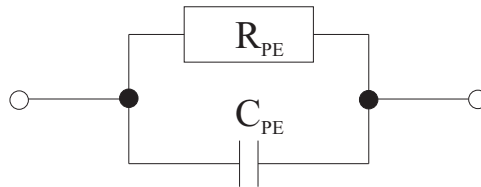


Abbildung 21: Vereinfachtes Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Feuchteabhängigkeit

Die allgemein gültigen Formeln für Wechselstromkreise (Gleichungen (8) und (9)) können für das vereinfachte Ersatzschaltbild in solche überführt werden, die die Berechnung des Ohmschen Widerstandes und der Kapazität der Parallelschaltung aus der angelegten Spannung U_0 und den gemessenen Werten I_0 und Θ erlauben:

$$\frac{1}{|Z|} = \frac{I_0}{U_0} = \sqrt{\frac{1}{R^2} + 2\pi f C^2} \quad (10)$$

$$\tan\Theta = -2\pi f RC \quad (11)$$

Die Verwendung des Parallelkreis-Modus steht auch in guter Übereinstimmung mit den Messhinweisen der Hersteller der beiden Messgeräte [Hpl91], die für Proben mit Impedanzen oberhalb $10\text{ k}\Omega$ generell die Benutzung des Parallelkreis-Modus empfehlen. Diese Voraussetzung ist für alle untersuchten Proben erfüllt.

Besonders soll an dieser Stelle noch auf die Glasur hingewiesen werden, die vor dem Auftragen der Fingerstruktur als Deckschicht auf die Keramiksubstrate aufgebracht wurde. Sie verhindert ein Eindringen von Wasser in die Keramik und damit sowohl eine Leitfähigkeit als auch eine parasitäre Kapazität der Keramik im feuchten Zustand. Interdigitalstrukturen ohne diese Deckschicht erfuhren durch eine Befeuchtung der umgebenden Atmosphäre deutliche Leitfähigkeits- und auch Kapazitätsänderungen. Für unglasierete Keramiksubstrate ist dieses vereinfachte Ersatzschaltbild demnach ungeeignet, da für diese mehr Parameter feuchteabhängig sind.

6.6.2 Messungen bei niedrigen Frequenzen

Anhand der Messungen aus Abbildung 19 soll in diesem Abschnitt ein Effekt erklärt werden, der bei den meisten Messungen auftrat, bei denen Parallelkapazität und -widerstand in Abhängigkeit von der Frequenz untersucht wurden. Während bei hohen Frequenzen die Messwerte typischerweise stabil sind und systematisch verlaufen, können sie besonders bei niedrigen Frequenzen unterhalb 1 kHz nicht zuverlässig gemessen werden. Dies äußert sich entweder in einem starken Schwanken von Kapazität und Widerstand (vgl. Abbildung 19(a)) oder gar in physikalisch unsinnigen Werten (siehe Abbildung 19(b)): Die Linien bei kleinen Frequenzen sind immer dann nicht durchgezogen dargestellt, wenn einer der zu verbindenden Punkte ein negativer Widerstand ist und damit auf der logarithmischen Skala nicht dargestellt werden kann.

Dieser typische Effekt lässt sich folgendermaßen verstehen: In Gleichung (10) wird für den Fall kleiner Frequenzen der Kapazitätsterm vernachlässigbar klein im Vergleich zum Widerstandsterm und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$|Z| \approx R \quad (12)$$

Wegen Gleichung (9) wird der fließende Strom bei kleinen Messfrequenzen also im Wesentlichen durch die elektrische Leitfähigkeit des Polyelektrolyten bestimmt, die besonders im trockenen Zustand sehr klein ist. Das LCR-Meter kann Spannung und Stromstärke zwar nicht wie die abgeleiteten Größen für eine spätere Auswertung abspeichern, sie werden aber während der Messung zumindest angezeigt.

Bei kleinen Frequenzen liegen die Messwerte für die Stromstärke typischerweise im Bereich einiger Mikroampere oder sogar darunter und damit außerhalb des optimalen Messbereiches des LCR-Meters (genannt „signal level mode“). In diesem sogenannten „test signal level mode“ ist der Messfehler des Gerätes deutlich größer ([Hpl91], vgl. auch Tabelle 3). Dies führt auch zu größeren Fehlern bei den berechneten Größen C_P und R_P . Bei einigen Messungen, insbesondere bei sehr geringen Feuchten und Frequenzen, liegen die Stromwerte sogar an der unteren Auflösung dieses Messbereiches. In diesem Fall kann der Messfehler sogar größer als die eigentliche Messgröße sein, was bei der anschließenden Berechnung der abgeleiteten Größen zu physikalisch nicht sinnvollen, negativen Widerständen führen kann.

Dieses Verhalten lässt sich auch durch eine Verlängerung der Integrationsdauer nicht entscheidend verbessern. Messungen bei sehr kleinen Frequenzen müssen daher immer kritisch bewertet werden. **Für die meisten untersuchten Proben konnten deutlich unterhalb 1 kHz keine zuverlässigen Messwerte aufgenommen werden.**

Messungen mit Frequenzsweeps wurden trotzdem über den gesamten möglichen Frequenzbereich durchgeführt, die Messwerte im unteren Frequenzbereich konnten aus diesem Grund meist jedoch nicht zur Auswertung benutzt werden.

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Wechselstromeigenschaften von Poly-DADMAC-Schichten von der Frequenz, der elektrischen Feldstärke und der Feuchte beschrieben werden. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um mehr über die in den Schichten ablaufenden Leitungsprozesse zu erfahren.

Eine weitere Motivation für diese Messungen ist, dass für eine sensorische Nutzung die In-

terdigitalkondensatoren typischerweise bei fester Frequenz und Feldstärke betrieben werden. Für diese Anwendung gilt es daher, die optimale Messfrequenz und -feldstärke zu finden. Auf diesbezügliche Schlussfolgerungen aus den Messungen wird im Kapitel 7 näher eingegangen werden.

6.6.3 Untersuchung der Feldstärkeabhängigkeit

Da die Dicke der Elektroden einer Interdigitalstruktur verglichen mit ihrem Abstand sehr klein ist, ist das elektrische Feld zwischen ihnen nur in einem sehr kleinen Bereich homogen und der Anteil des inhomogenen Feldes außerhalb dieses Bereiches ist zu groß, um vernachlässigt zu werden.

Abbildung 22 zeigt Darstellungen des Aufbaus der Intergitalstrukturen und ihres elektrischen Feldes.

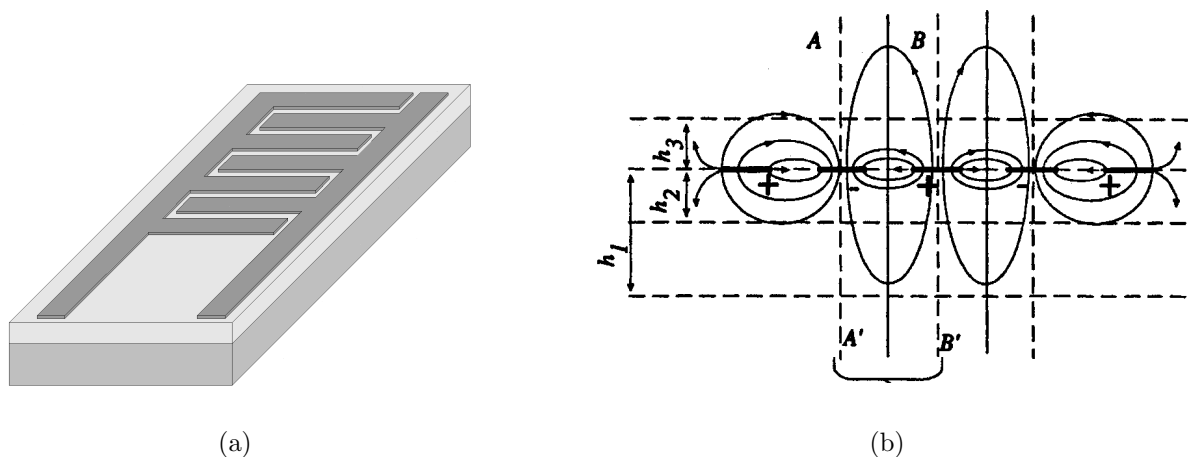


Abbildung 22: Aufbau der Interdigitalstrukturen (a) und Verteilung ihres elektrischen Feldes [Gev96] (b)

Durch diese Inhomogenität der Feldstärke, die den größten Nachteil dieser Probengeometrie im Vergleich zu Sandwichstrukturen darstellt, ist es nicht möglich, einer bestimmten Feldverteilung einen eindeutigen Zahlenwert für die Feldstärke zuzuordnen. Dadurch bedingt ist auch der Zusammenhang zwischen der Größe der angelegten Spannung und der Stärke des elektrischen Feldes nicht bekannt. Im Folgenden wird aber davon ausgegangen, dass die angelegte Spannung und eine angenommene „mittlere Feldstärke“ zueinander proportional sind. Eigentlicher Mess- und Untersuchungsgegenstand der folgenden Messungen ist daher die Abhängigkeit der Wechselstromeigenschaften von der angelegten Spannung.

Die Verläufe von Parallelkapazität und -widerstand in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Spannungen und relativen Feuchten für eine aus wässriger Lösung erzeugte Poly-DADMAC-Dipping-Schicht ist in Abbildung 23 dargestellt. Der untersuchte Spannungsbereich ist dabei durch das verwendete LCR-Meter begrenzt.

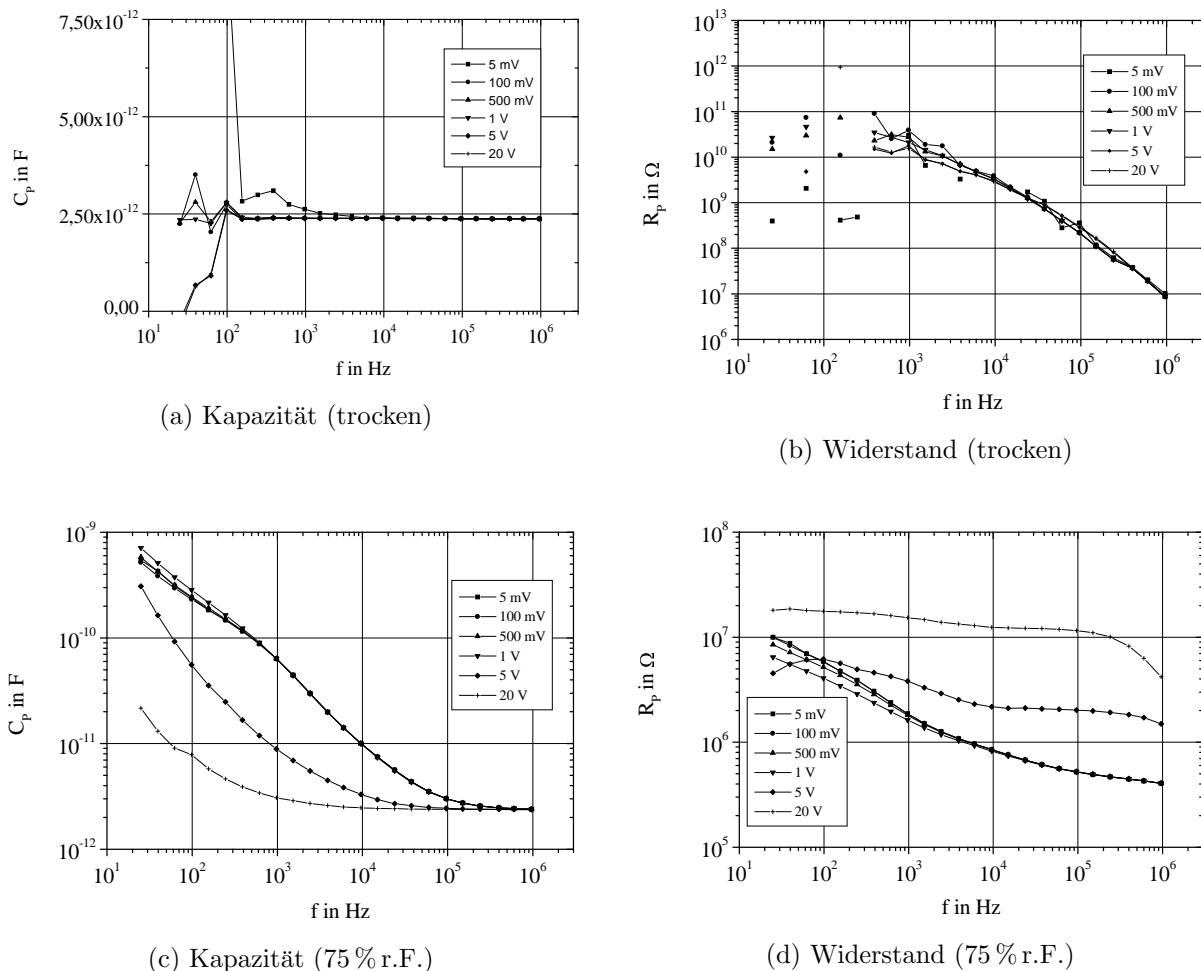


Abbildung 23: Feldstärkeabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer aus wässriger Lösung erzeugten Dipping-Schicht

Sieht man von den bereits erklärten Schwankungen bei niedrigen Frequenzen ab, sind im trockenen Zustand (über Molekularsieb) Kapazität und Widerstand spannungs- und damit feldstärkeunabhängig.

Über gesättigter NaCl-Lösung im befeuchteten Zustand fließen Ströme, die deutlich größer sind. Bei Spannungen bis zu 1 Volt stimmen für beide Messgrößen alle Verläufe spannungsunabhängig auch hier überein, darüber kommt es zu deutlichen Abweichungen. Mit zunehmender Spannung nimmt so zum Beispiel der Widerstand der Probe zu, was einer abnehmenden Leitfähigkeit für zunehmende elektrische Feldstärke entspricht. Ursache dafür könnte einerseits ein nichtlinearer Effekt der Probe sein, andererseits könnte aber auch bereits der maximale Strom, den das LCR-Meters bereitstellen kann (20 mA), erreicht sein und so durch eine Limitierung des Stroms eine sinkende Leitfähigkeit vortäuschen. Zur näheren Untersuchung dieses Effekts wurden analoge Messungen an LB-Proben durchgeführt. Durch ihre deutlich geringeren Dicken sollten die darin bei gleicher angelegter Spannung fließenden Ströme kleiner sein. Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Messung an einer LB-Probe, die aus 18 Arachinsäure-Doppelschichten mit Poly-DADMAC-

Gegenionen besteht.

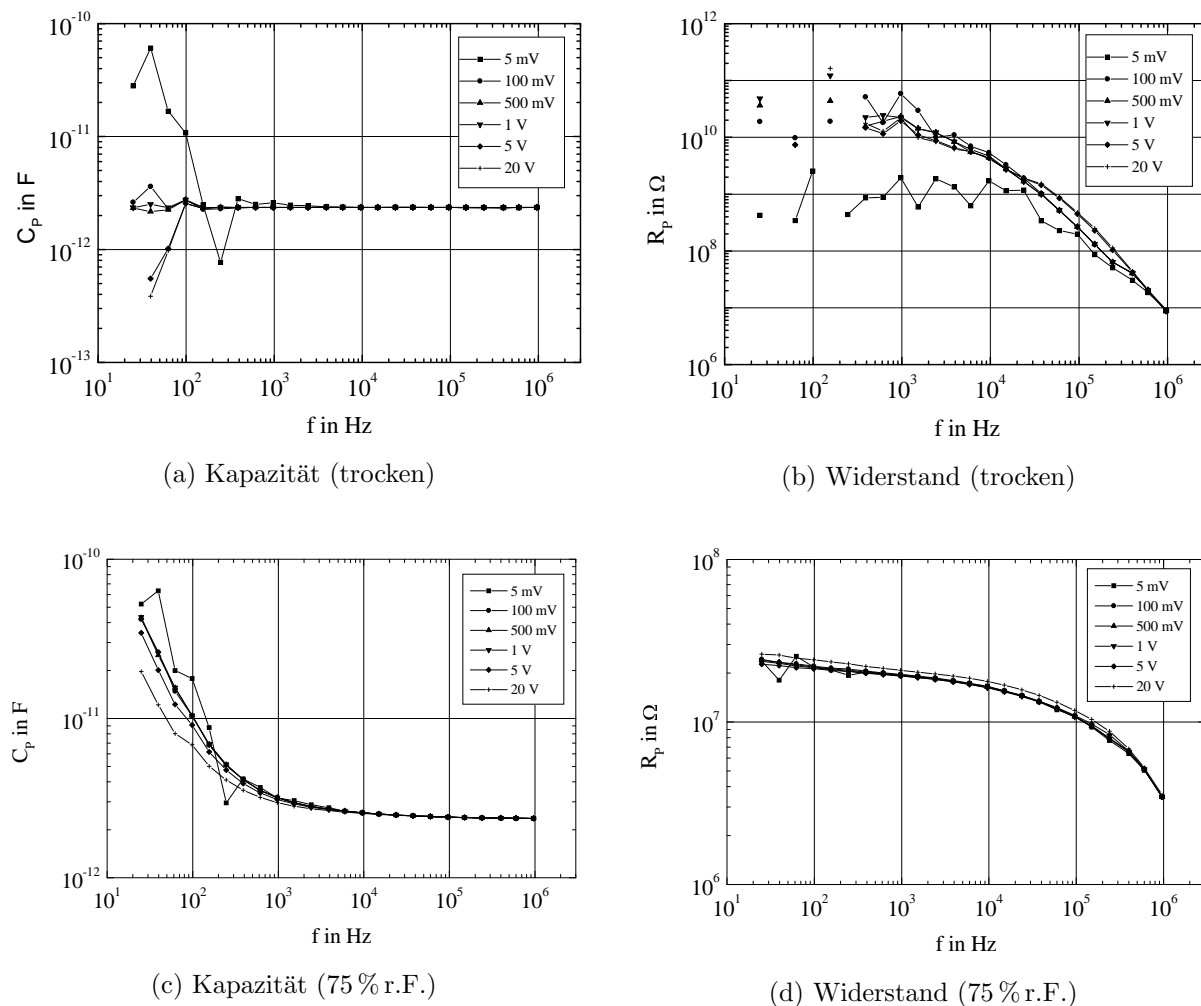


Abbildung 24: Feldstärkeabhängigkeit des Wechselstromverhaltens eines aus 18 Poly-DADMAC-Arachinsäure-Doppelschichten bestehenden LB-Films

Für die dünnere LB-Schicht ergeben sich ähnliche Abhängigkeiten wie für die Dipping-Schicht, dabei sind aber alle Verläufe selbst bei hohen Spannungen auch im feuchten Zustand nahezu deckungsgleich (siehe Abbildungen 24(c) und (d)). Insgesamt ist bei den dünneren Schichten die Leitfähigkeit erwartungsgemäß ein bis zwei Größenordnungen kleiner, die Messwerte liegen damit also nicht im selben kritischen Bereich von Probe oder Messtechnik.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Feldstärke keinen nennenswerten Einfluss auf die Wechselstromeigenschaften der untersuchten Schichten zeigt, solange man nicht durch zu hohe Stromstärken in die Grenzbereiche der elektrischen Eigenschaften der Schichten oder der Messtechnik gelangt. Da die Ursache für diese Effekte nicht geklärt werden konnte, sollten Messungen in diesen Grenzbereichen möglichst vermieden werden.

6.6.4 Untersuchung der Frequenzabhängigkeit

Prinzipbedingt müssten Feuchte- und Frequenzabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften eigentlich zusammen betrachtet werden, da beide Größen in jede Messung eingehen. Während in diesem Abschnitt die Änderung von Kapazität und Widerstand der Poly-DADMAC-Schichten durch die Änderung der Frequenz bei verschiedenen, aber jeweils konstanten Feuchten beschrieben werden soll, wird im nächsten Abschnitt der umgekehrte Fall diskutiert werden. Abbildung 25 zeigt die typischen Abhängigkeiten von Parallelkapazität und -widerstand der Poly-DADMAC-Schichten von der Frequenz bei verschiedenen relativen Feuchten am Beispiel einer aus wässriger Lösung erzeugten Poly-DADMAC-Dipping-Schicht. Die Messung erfolgte bei einer Spannung von $U = 1 \text{ V}$, die verschiedenen Feuchten wurden dabei durch gesättigte Salzlösungen realisiert. Der untersuchte Frequenzbereich ist durch das verwendete LCR-Meter begrenzt.

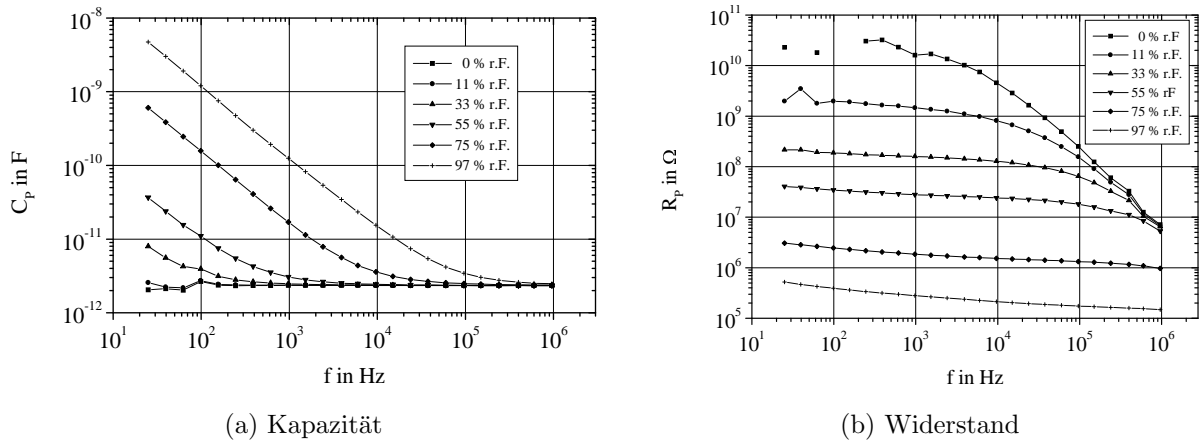


Abbildung 25: Frequenzabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer aus wässriger Lösung erzeugten Dipping-Schicht

Wie man in Abbildung 25(a) sieht, ist die Kapazität der Schichten bei niedrigen relativen Feuchten frequenzunabhängig konstant und liegt bei einem substrattypischen Wert von etwa $C = 2,35 \text{ pF}$. Ab etwa 30 % r.F. geht dieser konstante Verlauf bei einer oberen Grenzfrequenz f_G für niedrigere Frequenzen in einen mit sinkender Frequenz linear ansteigenden Kapazitätsverlauf über. Diese Grenzfrequenz f_G verschiebt sich mit steigender Feuchte zu höheren Werten, während der Anstieg des Kapazitätsverlaufs unabhängig von der Feuchte konstant ist. Dadurch verlaufen die Messkurven für verschiedene relative Feuchten parallel zueinander und unterscheiden sich nur in ihrer Grenzfrequenz.

Maximal befeuchtete Schichten zeigen durch ihren hohen Wassergehalt einen geringen Widerstand, damit also eine hohe Leitfähigkeit. Der ohmsche Widerstand der Schicht fällt dabei mit steigender Frequenz gleichmäßig ab, über den gesamten Frequenzbereich hinweg um knapp eine Größenordnung (siehe Abbildung 25(b)). Gleichzeitig verschiebt sich der Verlauf des Probenwiderstandes durch Verringerung der Feuchte zu höheren Widerständen. So bewirkt eine Verringerung der Feuchte um etwa 20 % r.F. eine nahezu frequenzunabhängige Vergrößerung des Probenwiderstandes um etwa eine Größenordnung.

Für niedrigere relative Feuchten unterhalb 55 % r.F. ändert sich die Art der Abhängigkeit des Widerstandes von der Frequenz grundlegend. Während alle Verläufe bei kleinen Frequenzen feuchteunabhängig jeweils etwa denselben Anstieg aufweisen, vergrößert dieser sich bei kleinen Feuchten ab einer feuchteabhängigen Grenzfrequenz f_G für höhere Frequenzen. Dabei nimmt dieser geänderte Anstieg im Gegensatz zu den Kapazitätsverläufen aber keinen konstanten Wert an, sondern wird mit zunehmender Frequenz größer. Die Grenzfrequenz f_G verschiebt sich mit abnehmender Feuchte zu niedrigeren Frequenzen. Auffällig ist dabei, dass sich die Verläufe bei Feuchten zwischen 0 und 55 % r.F. mit zunehmender Frequenz einander annähern und für die höchsten untersuchten Frequenzen einen fast identischen Verlauf annehmen.

Sowohl die Kapazitäts- als auch die Widerstandsverläufe deuten auf eine Überlagerung zweier verschiedener Transportprozesse hin, die in verschiedenen Frequenz- bzw. Feuchtebereichen stattfinden.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 26 wieder Messungen an einer einzelnen Poly-DADMAC-Arachinsäure-Langmuir-Blodgett-Doppelschicht.

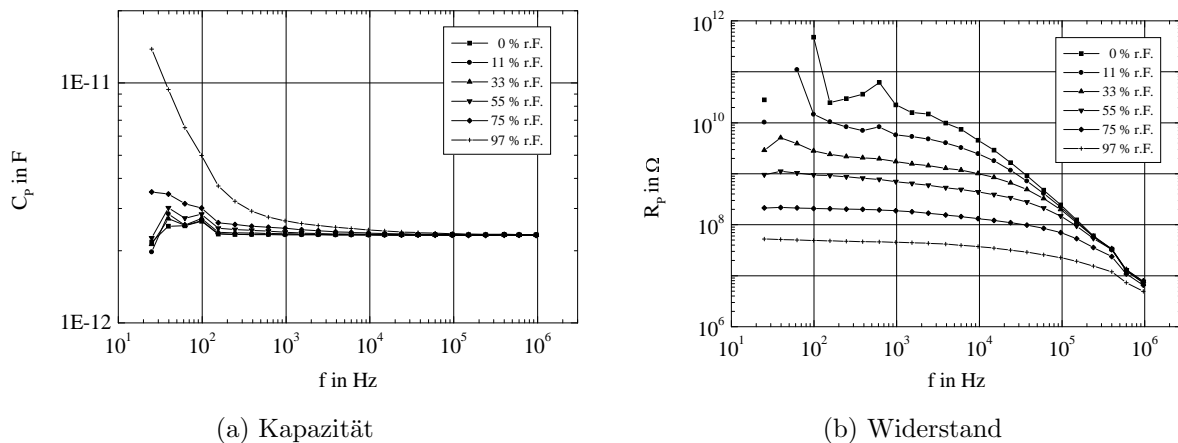


Abbildung 26: Frequenzabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer einzelnen Poly-DADMAC-Arachinsäure-Doppelschicht

Abweichungen vom konstanten Kapazitätsverlauf treten für die LB-Schicht nur bei der höchsten untersuchten Feuchte auf. Die Widerstandsverläufe nähern sich bei hohen Frequenzen im gesamten Feuchtebereich einander an. Bei niedrigen Frequenzen sind die Unterschiede für verschiedene Feuchten deutlich geringer als bei der dickeren Dipping-Schicht. Insgesamt liegt das Verhalten der Langmuir-Blodgett-Schicht damit zwischen dem einer unbeschichteten Interdigitalstruktur (vgl. Abbildung 19) und dem der dickeren Dipping-Schicht. Dies entspricht dem Verhalten, das man anhand der zugehörigen Ersatzschaltbilder auch erwarten kann.

6.6.5 Untersuchung der Feuchteabhängigkeit

Die Feuchteabhängigkeit der Wechselstromeigenschaften der Poly-DADMAC-Schichten wurde messprinzipbedingt zum Teil bereits im letzten Abschnitt diskutiert. Um sie besser

zu verstehen, zeigt Abbildung 27 nochmals die Ergebnisse der Messung aus Abbildung 25, jetzt aber mit der relativen Feuchte auf der Abszisse und der Frequenz als Parameter.

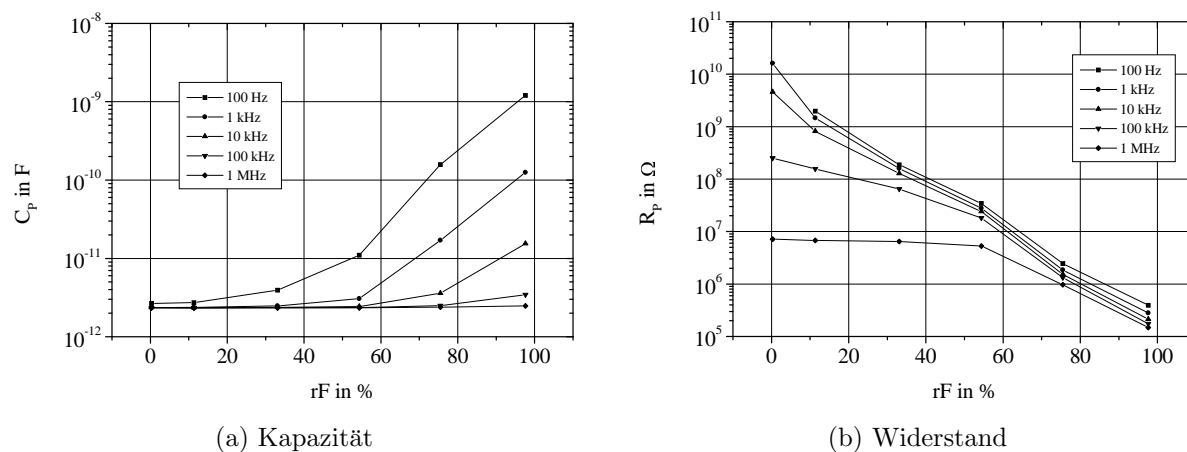


Abbildung 27: Feuchteabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer aus wässriger Lösung erzeugten Dipping-Schicht

Die Kapazitätsänderung der untersuchten Schichten durch Befeuchtung ist stark von der verwendeten Messfrequenz abhängig. Für niedrige Frequenzen steigt die Kapazität der Schichten mit steigender Feuchte an. Je größer die Messfrequenz ist, umso weniger ändert sich die Kapazität der Schicht durch den Einfluss der Feuchtigkeit. Unabhängig von ihrer Größe erfolgt der Großteil der Kapazitätsänderung im oberen Frequenzbereich. Ab etwa 100 kHz aufwärts sind dann fast keine feuchtebedingten Kapazitätsänderungen mehr messbar.

Über fast den gesamten Frequenzbereich nimmt der Widerstand der Schichten mit zunehmender Feuchtigkeit monoton ab. Ab 100 kHz wird dieser feuchtigkeitsbedingte Leitfähigkeitsabfall im Bereich geringer Feuchten kleiner. Erhöht man die Frequenz weiter auf 1 MHz, ist der Widerstand der Schicht im Niederfeuchtebereich bis zu 50 % r.F. etwa konstant und fällt erst oberhalb davon analog zu den Verläufen für niedrigere Frequenzen ab.

Der Wechselstromwiderstand und eingeschränkt auch die -kapazität der Poly-DADMAC-Schichten eignen sich angesichts dieser Ergebnisse gut als Messgrößen für einen Feuchtesensor. Weiterführende Messungen und Betrachtungen dazu sind Gegenstand des nächsten Kapitels 7.

6.6.6 Nachweis des Aufbaus der LB-Schichten

Auf Grund ihrer unebenen Struktur sind beschichtete Interdigitalstrukturen mit einigen Messmethoden nur schwer zu untersuchen. Gleichzeitig sind die Langmuir-Blodgett-Filme aber zu weich, um ihre Dicke mit dem Profilometer messen zu können, womit sich ein erfolgreicher LB-Transfer hätte nachweisen lassen.

Um zu zeigen, dass die elektrischen Eigenschaften der mit ultradünnen Langmuir-Blodgett-Multischichten beschichteten Interdigitalstrukturen wirklich im Wesentlichen durch das

elektrische Verhalten des Poly-DADMAC bestimmt werden und ihre Änderung durch Feuchte nicht ausschliesslich durch in der Schicht absorbiertes Wassers hervorgerufen wird, wurden zum Vergleich reine Arachinsäure-Langmuir-Blodgett-Schichten vermessen. Abbildung 28 zeigt die Feuchteabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften eines unbeschichteten Interdigitalkondensators und von zwei LB-Filmen, die aus 6 Doppelschichten Arachinsäure bzw. 6 Doppelschichten Arachinsäure + Poly-DADMAC bestehen.

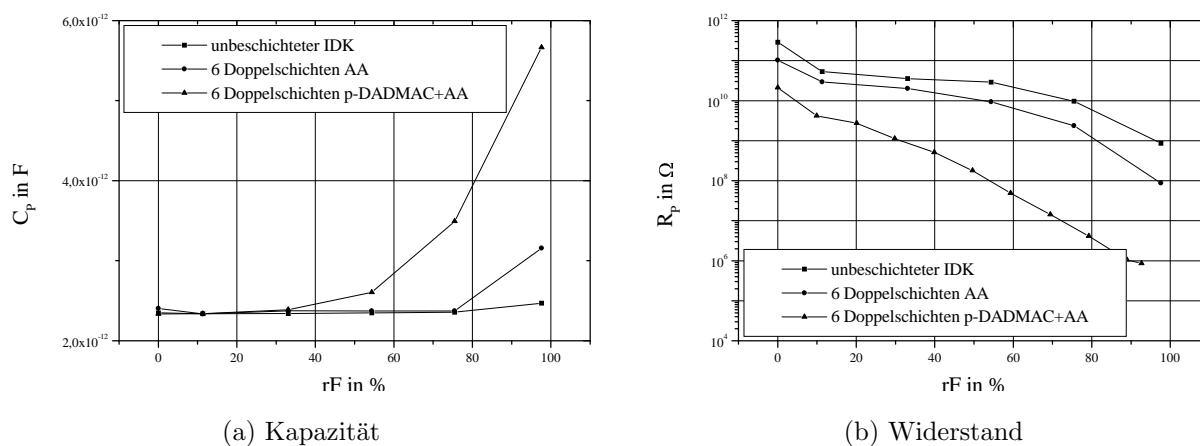


Abbildung 28: Vergleich der Feuchteabhängigkeit der Wechselstromeigenschaften eines unbeschichteten Interdigitalkondensators (IDK) und zweier LB-Filme, die aus 6 Doppelschichten Arachinsäure (AA, arachidic acid) bzw. 6 Doppelschichten Poly-DADMAC + Arachinsäure (Poly-DADMAC+AA) bestehen

Die Kapazität der unbeschichteten Interdigitalstruktur beträgt substratbedingt etwa $2,35$ pF und ist fast feuchteunabhängig (vgl. Abbildung 28(a)). Die Kapazität der reinen Arachinsäure-LB-Schicht stimmt fast im gesamten Feuchtebereich sehr gut damit überein und nimmt nur bei der höchsten Feuchte einen größeren Wert an. Dies lässt sich durch die Wasseraufnahme der Schicht erklären. Im Gegensatz dazu stimmt die Kapazität des aus Arachinsäure-Monoschichten mit Poly-DADMAC-Gegenionen aufgebauten LB-Films nur bei kleinen Feuchten mit den anderen beiden Verläufen überein und weicht bereits ab etwa 50% r.F. mit zunehmender Feuchte immer stärker vom Verhalten der beiden anderen Proben ab.

Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich bei der Untersuchung der Widerstände der drei verschiedenen Proben (vgl. Abbildung 28(b)). Der Widerstand der unbeschichteten Interdigitalstruktur fällt mit steigender Feuchte monoton ab und ändert sich im gesamten Feuchtebereich um etwas mehr als zwei Größenordnungen. Der Widerstand des Arachinsäure-LB-Films verläuft im gesamten Feuchtebereich weitgehend parallel dazu, der Absolutwert ist dabei immer um eine halbe bis eine Größenordnung kleiner als der der unbeschichteten Struktur. Auch hier unterscheidet sich die Poly-DADMAC-Arachinsäure-LB-Schicht wieder deutlich von den beiden anderen Filmen. Ihr Widerstand ändert sich deutlich stärker, zwischen 0 und 100% r.F. um mehr als vier Größenordnungen. Weiterhin ist diese Schicht feuchteunabhängig um ein bis zwei Größenordnungen leitfähiger als die beiden anderen

Proben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich das elektrische Verhalten einer Arachinsäure-LB-Schicht nur unwesentlich von dem einer unbeschichteten Interdigitalstruktur unterscheidet. Deutlich anders als diese beiden Proben verhält sich hingegen die Poly-DADMAC-Arachinsäure-LB-Schicht. Sie zeigt eine deutlich höhere Leitfähigkeit und ihre elektrischen Eigenschaften werden in größerem Maße durch Feuchte beeinflusst. Das elektrische Verhalten der Poly-DADMAC-Arachinsäure-LB-Schicht wird demnach im Wesentlichen durch das Verhalten des Polyelektrolyten und dessen Leitfähigkeit bestimmt.

7 Schneller Feuchtesensor

Während im letzten Kapitel die allgemeine Untersuchung und phänomenologische Beschreibung der grundlegenden elektrischen Eigenschaften der Polyelektrolytschichten im Vordergrund stand, sollen darauf basierend jetzt Aussagen über die Eignung der untersuchten Schichten für den Einsatz als schneller Feuchtesensor getroffen werden.

Dazu werden im Folgenden sämtliche Kennwerte, die üblicherweise zur Beschreibung von Feuchtesensoren benutzt werden, und die dafür relevanten Eigenschaften der Schichten betrachtet. Anhand der mit den verschiedenen Präparationsmethoden und bei variierten Parametern hergestellten Schichten soll dabei auch auf den Einfluss der Präparationsmethoden auf die Sensorkennwerte der einzelnen Schichten eingegangen werden. Ziel dabei ist die Optimierung der Schichtpräparation und das Herstellen einer für die spätere Anwendung bestmöglich geeigneten Schicht.

7.1 Substratoptimierung

Da das Substrat und insbesondere dessen Elektrodenstruktur neben der komplexen Leitfähigkeit des Polymers die Eigenschaften des Feuchtesensors wesentlich beeinflusst, wurde im Rahmen von Voruntersuchungen ein Sortiment von Interdigitalstrukturen untersucht. Sämtliche Substrate wurden von der Radeberger Hybridelektronik GmbH bezogen.

Da für die Eignung als Feuchtesensor letztendlich die sensorischen Eigenschaften des Gesamtsystems aus Substrat und Polymer ausschlaggebend sind, gibt es kein „bestes“ Substrat, vielmehr können sich für verschiedene Polymere unterschiedliche Substrate als jeweils optimal erweisen.

Parameter, die bei den verschiedenen Substraten variiert wurden, umfassten Substratmaterial (verschiedene Aluminiumoxid-Keramiken und Planglas), Elektrodenmaterial (Chrom-Nickel, Gold), Größe des Substrats sowie Anzahl, Abstand, Länge und Breite der Fingerpaare.

Als gut geeignet in Kombination mit allen untersuchten Poly-DADMAC-Schichten erwies sich dabei ein für alle späteren Untersuchungen eingesetztes Aluminiumoxid-Keramiksubstrat mit fünf Cr-Ni-Fingerpaaren, dessen Geometrie in Abbildung 7 dargestellt ist.

An dieser Stelle soll besonders auf die Wichtigkeit der Glasur hingewiesen werden, die vor dem Auftragen der Fingerstruktur als Deckschicht auf die verwendete Keramik aufgebracht wurde. Sie verhindert ein Eindringen von Wasser in die Keramik und damit sowohl eine Leitfähigkeit als auch eine parasitäre Kapazität der Keramik im feuchten Zustand. Interdigitalstrukturen ohne diese Deckschicht erfahren bereits im unbeschichteten Zustand durch eine Befeuchtung der umgebenden Atmosphäre deutliche Leitfähigkeits- und Kapazitätsänderungen und sind deshalb nicht für den Einsatz als Feuchtesensorsubstrat geeignet.

Abbildung 29 zeigt den Unterschied der Feuchteabhängigkeiten der elektrischen Eigenschaften der verwendeten glasierten Interdigitalstruktur und einer unglasierten, ansonsten aber identischen Struktur.

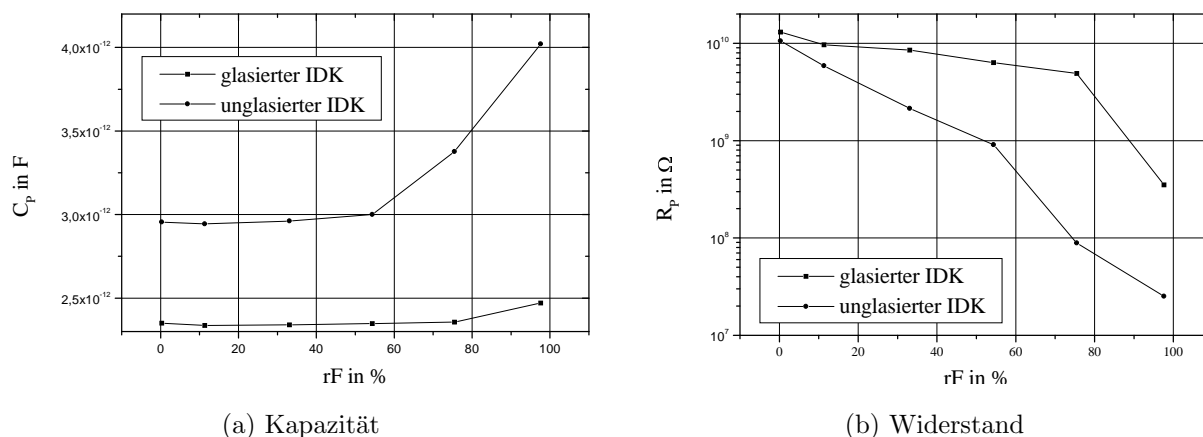


Abbildung 29: Auswirkungen einer abschließenden Glasur auf die Feuchteempfindlichkeit von Interdigitalstrukturen

Für die unglasierte Struktur lassen sich eine feuchteinduzierte Kapazitätsänderung sowie eine signifikante Feuchteabhängigkeit des Widerstands im gesamten Feuchtebereich erkennen.

Im Vergleich dazu zeigen die elektrischen Eigenschaften der glasierten Struktur eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Feuchte. Ihre Kapazität ist nahezu feuchteunabhängig, ihr Widerstand ändert sich durch die Befeuchtung in viel geringerem Maße. Abweichungen von diesem Verhalten treten erst bei maximaler Befeuchtung der umgebenden Atmosphäre auf. Dies lässt sich, wie in Kapitel 6.6.1 bereits angesprochen wurde, entweder mit der Leitfähigkeit der umgebenden feuchten Luft oder der sich durch die hohe Luftfeuchtigkeit zwischen den Elektroden abscheidenden Feuchtigkeit erklären.

Ein Nebeneffekt der Glasur ist die verringerte Oberflächenrauigkeit des Substrats, die sich positiv auf das Aufbringen der Schichten, insbesondere der ultradünnen LB-Schichten, auswirkt.

7.2 Optimierung des Messregimes für den Einsatz zur Feuchtemessung

Als Messgrößen für den Feuchtesensor bieten sich gemäß den Ergebnissen des letzten Kapitels die Wechselstromgrößen Widerstand und Kapazität der Schichten an. Als Nächstes gilt es, ebenfalls aus den im letzten Kapitel durchgeführten Messungen optimale Parameter für die Messungen zu finden, die genau wie bei der praktischen Anwendung als Sensor bei fester Spannung und Frequenz stattfinden.

7.2.1 Optimale Spannung

Die optimale Messspannung für den Einsatz der Schichten zur Feuchtemessung ergibt sich direkt aus den in Abschnitt 6.6.3 beschriebenen Messungen. Dort ist gezeigt worden, dass die angelegte Spannung und damit die verwendete elektrische Feldstärke keinen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Schichten hat, solange man damit nicht zu hohe

Stromstärken erreicht, die entweder das LCR-Meter nicht bereitstellen kann oder die zu nichtlinearen Effekten in den Schichten führen.

Da große Signale auf Grund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses prinzipiell immer besser auswertbar sind als kleinere, wurde die höchste Spannung verwendet, für die sich bei keiner der untersuchten Proben Abweichungen vom Verhalten bei niedrigeren Spannungen zeigten. Damit ergibt sich für die optimale Spannung, die für alle in diesem Kapitel beschriebenen Messungen verwendet wurde, ein Wert von $U = 1 \text{ V}$.

7.2.2 Optimale Frequenz

Während für die im letzten Kapitel beschriebenen systematischen Messungen meist Frequenz-Sweeps über den gesamten Frequenzbereich durchgeführt wurden, den das LCR-Meter zur Verfügung stellen kann, werden analoge Anordnungen zur Feuchtemessung typischerweise bei einer festen Frequenz betrieben. Einerseits können dadurch die Messungen schneller durchgeführt werden, als wenn ein großer Frequenzbereich durchlaufen werden muss, andererseits ist es einfacher, den Sensor nur bei einer festen Frequenz kalibrieren zu müssen. Demgegenüber ergeben sich keine deutlichen Vorteile, wenn man bei mehreren Frequenzen messen würde. Daher gilt es, aus dem zur Verfügung stehenden Frequenzbereich eine für die Feuchtemessung optimale Messfrequenz zu finden.

Dabei müssen zwei Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Einerseits wurde in Abschnitt 6.6.4 bereits gezeigt, dass die Empfindlichkeit der Schichten mit zunehmender Frequenz abnimmt (siehe z.B. Abbildung 25). Da eine höhere Empfindlichkeit eine höhere Messgenauigkeit mit sich bringt, sollte die Messfrequenz demzufolge möglichst klein sein.

Andererseits ist in Abschnitt 6.6.2 diskutiert worden, dass die verwendete Messtechnik bei den niedrigsten einstellbaren Frequenzen unzuverlässige, verrauschte oder mit systematischen Fehlern behaftete Messwerte liefert. Zur Gewährleistung einer hohen Messgenauigkeit sollte die Verwendung dieses Frequenzbereichs aus diesem Grund für die Feuchtemessung vermieden werden. Ein weiterer Nachteil zu kleiner Frequenzen ist, dass der Ladungstransport in der Schicht durch Aufladung der Elektroden der Interdigitalstruktur blockiert werden könnte.

Als guter Kompromiss zwischen diesen Effekten wurde eine Frequenz von 1 kHz gefunden. Bei dieser Frequenz sind die Messwerte bei allen Messungen stabil und zuverlässig, gleichzeitig ist die Empfindlichkeit der Schichten hoch genug, um gut auswertbare Messwerte zu erreichen. Alle in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden deshalb bei einer festen Frequenz von $f = 1 \text{ kHz}$ durchgeführt.

7.3 Kennlinien und Empfindlichkeiten

Mit den soeben festgelegten Parametern können jetzt die Feuchtekenlinien der Schichten, also die Abhängigkeit von Kapazität und Widerstand von der Feuchtigkeit, aufgenommen werden. Dafür wurde die relative Feuchte eines Stickstoffstroms mit Hilfe des Feuchtegenerators schrittweise bis zum erreichbaren Maximalwert und anschließend zurück variiert, währenddessen wurden Widerstand und Kapazität der Proben permanent aufgezeichnet. Auf diese Weise ließ sich im Nachhinein überprüfen, dass sich ein stabiler Messwert eingestellt hatte und Driftprozesse keine Rolle spielen. Aus den stabilen Messwerten bei jedem

Feuchtemesspunkt lässt sich anschließend die Kennlinie der Schicht erstellen. Abbildung 30 zeigt das für diese Messungen üblicherweise verwendete Feuchteprofil.

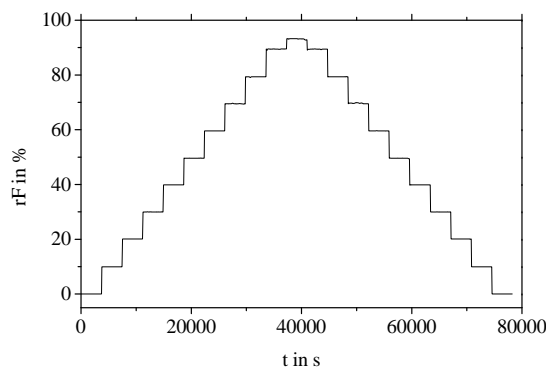


Abbildung 30: Feuchteregeime zur Aufnahme der Sensorkennlinien

Die Abbildung 31 zeigt eine mit diesem Regime aufgenommene typische Kennlinie am Beispiel eines aus Methanol aufgezogenen Spin-Coating-Films.

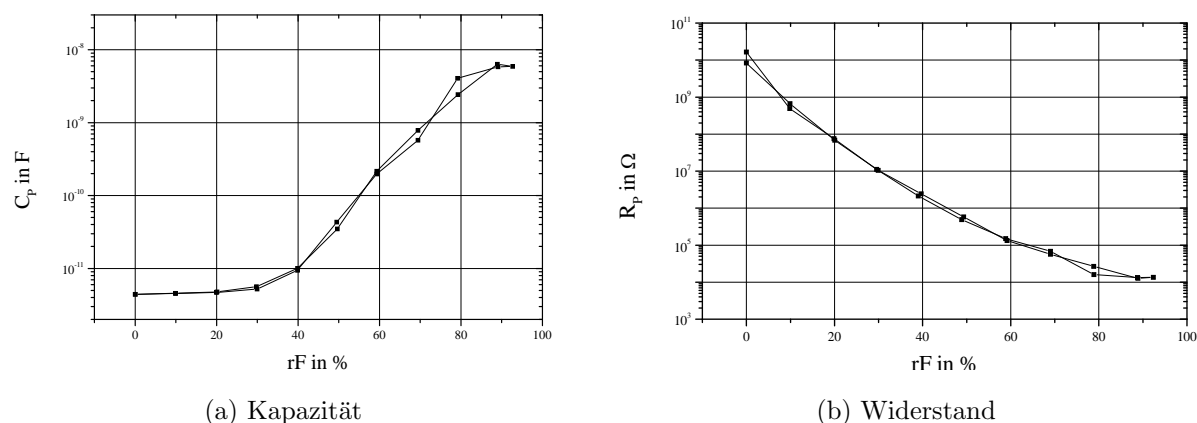


Abbildung 31: Kennlinie einer per Spin-coating aus Methanol aufgezogenen Poly-DADMAC-Schicht

Die Kapazität ist bei geringer Feuchte nahezu feuchteunabhängig, steigt aber dann ab etwa 40% r.F. stark an. Der Widerstand fällt mit steigender Feuchtigkeit monoton ab, wobei sich der Verlauf in erster Näherung als logarithmisch beschreiben lässt.

Der Widerstand lässt sich damit als Messgröße für die Feuchtigkeit im gesamten Feuchtebereich nutzen, die Kapazität wäre als Messgröße für einen speziellen Sensor interessant, der ausschließlich im Hochfeuchtebereich eingesetzt werden soll. Alternativ ließe sich die gute Empfindlichkeit der Kapazität im Hochfeuchtebereich als Kompensation für die Empfindlichkeit des Widerstands nutzen, die mit zunehmender Feuchte etwas abfällt. So könnte die Kombination beider Messgrößen hohe Empfindlichkeiten über den gesamten Messbereich gewährleisten.

Analoge Kennlinien ergeben sich auch für die anderen Schichtarten, Abbildung 32 zeigt

die Kennlinie eines LB-Films, der aus 12 Poly-DADMAC-Arachinsäure-Doppelschichten besteht.

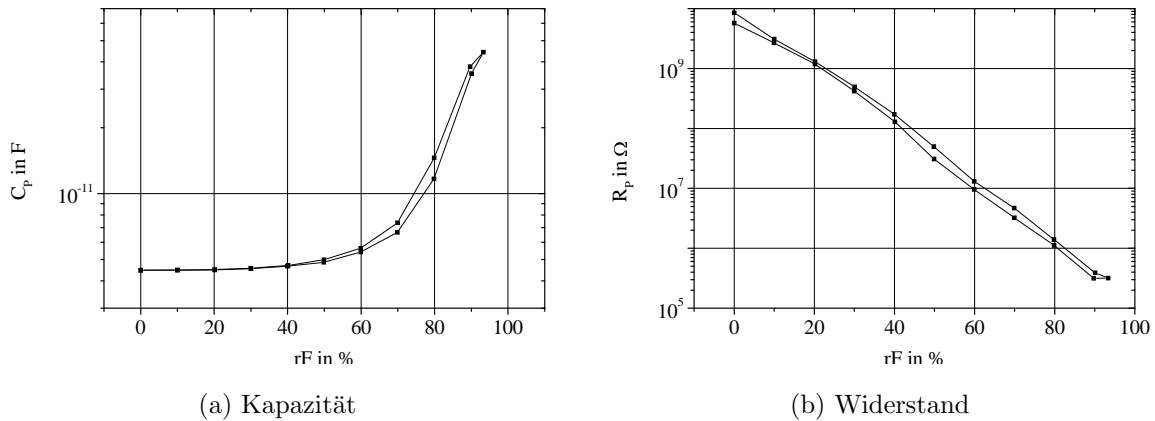


Abbildung 32: Kennlinie eines aus 12 Poly-DADMAC-Arachinsäure-Doppelschichten bestehenden LB-Films

Durch die geringere Schichtdicke fällt die Änderung der Messwerte durch den Feuchteeinfluss hier deutlich geringer aus, die Form der Kennlinien ist aber prinzipiell ähnlich.

Aus den aufgenommenen Kennlinien lassen sich nun direkt die Feuchteempfindlichkeiten der Schichten bestimmen. Allgemein ist die Empfindlichkeit eines Messwertaufnehmers als das Verhältnis der Änderung des Signals des Messwertaufnehmers S_S und der Änderung der zu messenden physikalischen Größe S_{ph} definiert:

$$E := \frac{\Delta S_S}{\Delta S_{ph}} = \frac{dS_S}{dS_{ph}} \quad (13)$$

Die zu messende physikalische Größe ist in diesem Fall die relative Feuchte, das Signal der Widerstand oder die Kapazität der Schicht. Wegen der starken Nichtlinearität der Kennlinien ist die Empfindlichkeit allerdings feuchteabhängig. Das heißt, dass als Empfindlichkeit einer Schicht kein einzelner Zahlenwert angegeben werden kann, sondern nur ein feuchteabhängiger Verlauf oder bestenfalls ein Intervall. Tabelle 8 enthält die Empfindlichkeiten von Widerstand E_R und Kapazität E_C einiger Schichten, wobei sich das angegebene Intervall durch den steilsten bzw. flachsten Teil einer Kennlinie analog zu der in Abbildung 32 dargestellten ergibt.

Schichtart	E_R in $\frac{\Omega}{\% r.F.}$	E_C in $\frac{F}{\% r.F.}$
Dipping aus Wasser	$3 \cdot 10^5 \dots 3 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{-15} \dots 2 \cdot 10^{-13}$
Dipping aus Methanol	$2 \cdot 10^3 \dots 10^9$	$5 \cdot 10^{-15} \dots 9 \cdot 10^{-12}$
Spin-Coating aus Wasser	$2 \cdot 10^2 \dots 8 \cdot 10^9$	$10^{-15} \dots 10^{-11}$
Spin-Coating aus Methanol	$5 \cdot 10^2 \dots 2 \cdot 10^9$	$10^{-14} \dots 2 \cdot 10^{-10}$
1 LB-Monoschicht	$3 \cdot 10^6 \dots 4 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-16} \dots 10^{-13}$
1 LB-Doppelschicht	$10^6 \dots 10^8$	$4 \cdot 10^{-16} \dots 8 \cdot 10^{-14}$
2 LB-Doppelschichten	$10^6 \dots 10^8$	$6 \cdot 10^{-16} \dots 6 \cdot 10^{-14}$
6 LB-Doppelschichten	$10^5 \dots 2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-15} \dots 6 \cdot 10^{-15}$

Tabelle 8: Empfindlichkeiten E_R und E_C

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass sich die Empfindlichkeit beider Messgrößen über den gesamten Feuchtebereich für die meisten dickeren Schichten stärker ändert als für die dünneren LB-Schichten. Diese weisen eine konstantere Empfindlichkeit auf. Gleichzeitig ist besonders die Empfindlichkeit des Widerstands bei den dickeren Schichten im Extremfall sehr klein, während die Empfindlichkeit der LB-Schichten über den gesamten Feuchtebereich im mittleren Bereich liegt. Die Empfindlichkeit der Kapazität ist für die LB-Schichten meist kleiner als die der dickeren Schichten.

Die Bestimmung dieser Empfindlichkeiten erfordert die Aufnahme der kompletten Kennlinie einer Schicht und ist deshalb vergleichsweise zeitaufwändig.

Außerdem eignet sich diese Definition der Empfindlichkeit nicht besonders gut zur Beschreibung der Schichten. So ist gemäß dieser Definition die Empfindlichkeit des Widerstands der Schichten im Hochfeuchtebereich besonders klein - der Widerstand ändert sich durch Feuchte nicht besonders stark. Dies geht aber gleichzeitig mit einem kleineren Absolutwert des Widerstands einher und ist durch diesen bedingt - die Ursache für die „kleine Empfindlichkeit“ ist die gute Leitfähigkeit der Schicht. Da sich der Absolutwert der Messgröße und ihre feuchteinduzierte Änderung gleich stark ändern, sollte sich die geringere Empfindlichkeit messtechnisch nicht negativ bemerkbar machen. Sehr anschaulich wird dies anhand der Widerstandskennlinie der Schichten (vgl. z.B. Abbildung 32), die in der logarithmischen Auftragung nahezu linear abfällt. So ändert sich unabhängig vom Feuchtebereich der Widerstand dieser Schicht durch eine Feuchteänderung von 20 % r.F. um etwa eine Größenordnung. Besser geeignet zur Beurteilung der Feuchtesensitivität der Schichten wäre demnach eine auf den Absolutwert bezogene relative Empfindlichkeit.

Zur Schnellbeurteilung und besseren Vergleichbarkeit der Schichten untereinander wurde eine sogenannte „angepasste Empfindlichkeit“ eingeführt. Diese wurde als Verhältnis der beiden Messgrößen bei maximaler und minimaler Befeuchtung definiert:

$$\hat{E}_R := \frac{R_{min}}{R_{max}}, \quad \hat{E}_C := \frac{C_{max}}{C_{min}} \quad (14)$$

Der so definierte Wert gibt an, um welchen Faktor sich das Messsignal durch eine Feuchteänderung über den gesamten Feuchtebereich ändert. Die angepasste Empfindlichkeit

kann recht schnell durch Aufnahme des Messsignals bei den Feuchteextremwerten bestimmt werden. Dieser Empfindlichkeitskennwert eignet sich gut zum Vergleich der Schichten untereinander, da die Form der Kennlinien messgrößenspezifisch für alle Schichten sehr ähnlich ist.

Diese auf den gesamten Feuchtebereich bezogenen angepassten Empfindlichkeiten von Widerstand und Kapazität ausgewählter Schichten zeigt Tabelle 9. Die Darstellung in Intervallform ergibt sich hierbei durch die Auswertung mehrerer Proben verschiedener Dicke pro Probenart.

Schichtart	\hat{E}_R	\hat{E}_C
Dipping aus Wasser	200 - 300	2
Dipping aus Methanol	300.000 - 500.000	100 - 200
Spin-Coating aus Wasser	20.000 - 100.000	500 - 2.000
Spin-Coating aus Methanol	100.000 - 300.000	1.000 - 1.500
1 LB-Monoschicht	300 - 1.000	1,5
1 LB-Doppelschicht	2.000 - 4.000	1,5
2 LB-Doppelschichten	3.000 - 5.000	1,5
6 LB-Doppelschichten	5.000 - 10.000	3 - 5

Tabelle 9: Angepasste Empfindlichkeiten \hat{E}_R und \hat{E}_C

Die angepasste Empfindlichkeit der Widerstände liegt dabei für alle Proben deutlich über der der Kapazitäten, was man auch direkt aus den Kennlinien ablesen kann. Weiterhin zeigt sich, dass die angepassten Empfindlichkeiten sowohl von Kapazität als auch von Widerstand der LB-Schichten im Allgemeinen kleiner sind als die der ungeordneten Schichten. Eine kleinere angepasste Empfindlichkeit entspricht einer geringeren feuchteinduzierten Messwertänderung, dies war wegen der deutlich kleineren Schichtdicken zu erwarten.

7.4 Hysterese

Als Hysterese wird das Fortdauern einer Wirkung nach Wegfall ihrer Ursache bezeichnet. Somit ist der Zustand bei gleichen Umgebungsbedingungen von der Vergangenheit abhängig. Bei gleichen Eingangsbedingungen ergeben sich unterschiedliche Ausgangswerte in Abhängigkeit davon, ob die Messgröße ansteigt oder abfällt. Die Ursache dafür ist der Einfluss der messtechnischen Vorgeschichte des Sensors. Im Falle der Polyelektrolytschichten muss die Schicht entweder Feuchtigkeit aus der Umgebung aufnehmen oder sie dorthin abgeben. Dies sind exponentiell abklingende Prozesse, die niemals vollständig stattfinden und die einen Grund dafür darstellen, dass aus beiden Richtungen unterschiedliche Endwerte erreicht werden.

Die Hysterese ist unabhängig von der Einschwingzeit eines Sensors. Als Sensoreigenschaft ist die Hysterese störend, da zur Angabe des Messwertes noch weitere Informationen erforderlich sind, um eine eindeutige Zuordnung zu treffen, nämlich ob das Messsignal ansteigt oder abfällt.

In der Praxis wird die Hysterese bestimmt, indem die Kennlinie einmal bei steigender, einmal bei fallender Messgröße, in diesem Fall der Feuchtigkeit, aufgezeichnet wird. Die Hysterese lässt sich dann aus dem Unterschied der beiden Kennlinien ablesen.

Dieses Vorgehen wurde üblicherweise stets bei der Aufnahme der Kennlinien der Sensoren verwendet, zwei Beispiele solcher Messungen zeigen die Abbildungen 31 und 32 im letzten Abschnitt. Aus diesen lässt sich die **Hysterese** direkt bestimmen, sie ist für alle untersuchten Schichten **kleiner als 2,5 % r.F.**

7.5 Reproduzierbarkeit

Reproduzierbarkeit stellt eine weitere wichtige Eigenschaft eines jeden Sensors dar. Unter gleichen Messbedingungen muss der Sensor im Rahmen des Messfehlers stets gleiche Messwerte anzeigen.

Um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen, wurden die Schichten über mehrere Stunden Feuchteregimes ausgesetzt, die mehrmals zwischen trockener und maximal befeuchteter Atmosphäre umschalteten, danach wurden die Messwerte an den Feuchteextremwerten bei den verschiedenen Durchläufen bewertet. Abbildung 33 zeigt zwei beispielhafte Verläufe solcher Messungen.

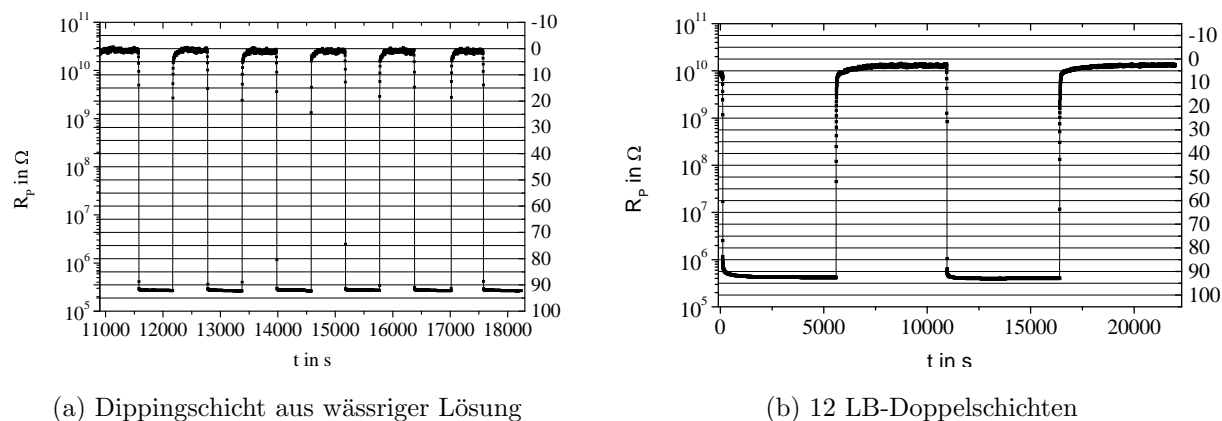


Abbildung 33: Reproduzierbarkeit des Wechselstromverhaltens von zwei Poly-DADMAC-Schichten

Für Abbildung 33(a) wurde dabei eine aus wässriger Lösung aufgezoogene Dippingschicht in der dynamischen Messzelle zwischen einem trockenen und einem vollständig befeuchteten Stickstoffstrom hin und her bewegt, für Abbildung 33(b) wurde ein aus 12 Doppelschichten Poly-DADMAC und Arachinsäure bestehender LB-Film zwischen den Atmosphären über Molekularsieb ($< 0,3\%$ r.F.) und einer gesättigten K_2SO_4 -Lösung ($97,59\%$ r.F.) hin und her bewegt, was die unterschiedliche Geschwindigkeit der Einstellprozesse in den beiden Abbildungen erklärt.

Die Darstellung wurde dabei auf die wichtigere Messgröße Widerstand beschränkt. Auf der rechten senkrechten Achse sind zur Verdeutlichung jeweils die zugehörigen Feuchtwerte dargestellt.

Als Ergebnis dieser Messungen ergibt sich, dass sich die Messwerte für die untersuchten Schichten mit einer **Genauigkeit von $\pm 1\%$ r.F.** reproduzieren lassen.

7.6 Langzeitstabilität

Eine weitere wichtige Voraussetzung für die Eignung einer Schicht als Sensor ist eine ausreichende Langzeitstabilität. Ist diese nicht gegeben, müssen in regelmäßigen Abständen Kalibrierungsmessungen durchgeführt werden, die sich negativ auf die Betriebskosten des Sensors auswirken.

Die Kennlinien von mehreren der Schichten wurden daher in regelmäßigen Abständen aufgezeichnet. Zwischendurch wurden an denselben Schichten ebenfalls alle sonstigen nötigen Messungen für Ansprechgeschwindigkeit, Hysterese usw. durchgeführt, diese wurden also einem auch für einen normalen Einsatz als Feuchtesensor üblichen Belastungsregime ausgesetzt. Zwischen den Messungen wurden die Sensoren bei Raumatmosphäre im Probenschrank im Labor gelagert. Die folgende Abbildung 34 zeigt die Kennlinien einer Spin-Coating-Schicht zu drei verschiedenen Zeitpunkten.

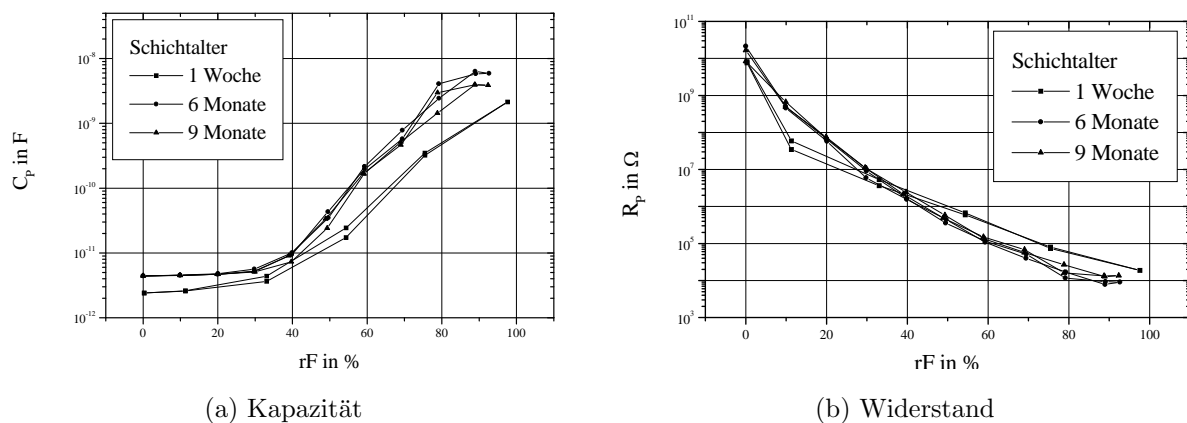


Abbildung 34: Kennlinie einer Spin-Coating-Schicht aus Methanol in Abhängigkeit vom Schichtalter

Gegenüber der ursprünglichen Kennlinie der Schicht eine Woche nach ihrer Präparation verschiebt diese sich innerhalb von 6 Monaten sichtbar. Die Kapazität der Schicht vergrößert sich gleichmäßig im gesamten Feuchtebereich, der Widerstand zeigt im unteren Feuchtebereich sporadisch Vergrößerungen, im Hochfeuchtebereich sporadisch Verkleinerungen. Verglichen damit ist die weitere Veränderung der Kennlinien innerhalb der nächsten drei Monate eher gering.

Für dieses Verhalten gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten: Entweder verändern sich die Eigenschaften der Schichten am Anfang besonders stark, möglicherweise sogar durch die ersten Messungen und den damit verbundenen Erstkontakt mit hohen Feuchtigkeiten, bevor sich ein relativ stabiler Zustand einstellt.

Eine alternative Begründung bietet die verwendete Messtechnik. Die ursprünglichen Kennlinien nach einer Woche wurden in Atmosphären über gesättigten Salzlösungen mit dem

zum Wechselstrommessplatz gehörigen LCR-Meter aufgenommen. Alle späteren Messungen fanden dann aber mit der Prüfgaseinrichtung der BAM statt. Die befeuchteten Atmosphären wurden dabei mit einem Feuchtgenerator durch Mischung zweier Gasströme erzeugt, die Aufnahme der Messwerte erfolgte mit einem anderen LCR-Meter, bei geringfügig anderer Messfrequenz. (Siehe Beschreibung der Mess- und Prüftechniken Kapitel 4.1.2 und 5.3.)

Durch die Veränderung der gesamten Kette aus Feuchtgenerierung und Messtechnik ergeben sich über die Genauigkeit der eingestellten Feuchtigkeiten und der verwendeten Referenzsensoren, durch Einflüsse der verschiedenen Verkabelungen, Probenhalterungen und der LCR-Meter mehrere Einflüsse bzw. Messfehler, die sich im ungünstigsten Fall addieren können. Besonders die Art der Änderung der Widerstandskennlinie lässt sich anders nicht erklären.

Geht man davon aus, dass die Veränderung der Kennlinien innerhalb der ersten 6 Monate real und kein Effekt der Messapparatur ist, lässt sich die Verschiebung der Kennlinien auf kleiner 10 bis 15 % r.F. abschätzen. Andernfalls ergeben sich für die Verschiebung zwischen dem 6. und dem 9. Monat Abweichungen **kleiner als 3 bis 5 % r.F.**

Die prozentualen Abweichungen sind speziell für die flachen Teile der Kennlinien besonders groß. Auch aus diesem Grund wäre eine bereits vorher angesprochene kombinierte Verwendung von Widerstand und Kapazität sinnvoll, da beide Messgrößen in unterschiedlichen Feuchtebereichen ihre größte Feuchtesensitivität haben und durch die Kombination der jeweils geringere Fehler ausgenutzt werden könnte.

Interessant ist der Vergleich mit [Tie92], wo die Langzeitstabilität von deutlich dickeren p-DADMAC-Spin-Coating-Schichten aus wässriger Lösung untersucht wird, die allerdings vor den Untersuchungen durch Gammabestrahlung vernetzt und auf diese Weise auf poröse Elektroden immobilisiert wurden. Beschrieben wird eine Absenkung der Leitfähigkeit um 0 bis 20 % innerhalb von 24 Monaten, was als positiv für eine substanzielle Sensorlebensdauer bezeichnet wird. Allerdings verläuft die Absenkung im gesamten Feuchtebereich gleichmäßig, was die oben beschriebene Vermutung des Einflusses der Messtechnik als Grund für die hier beobachtete Verdrehung der Kennlinie unterstützt.

Um den Einfluss der verschiedenen Messtechniken auszuschließen und gleichzeitig die Langzeitstabilität der strukturell völlig anders aufgebauten LB-Schichten zu untersuchen, wurden solche ebenfalls mehrmals in regelmäßigen Abständen demselben Feuchte regime ausgesetzt, diesmal wurden aber alle Messungen bei identischen Messbedingungen mittels Feuchtgenerator und Messtechnik der BAM durchgeführt. Die Kennlinien eines aus 6 Arachinsäure-Doppelschichten mit p-DADMAC-Gegenionen bestehenden LB-Films zeigt die nächste Abbildung 35.

Sowohl für die Kapazität als auch für den Widerstand liegen alle drei Kennlinien dicht beieinander, ohne die bei der Spin-Coating-Schicht auftretende deutliche Verschiebung bzw. Verdrehung der Kennlinie zu zeigen. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass dieser Effekt vermutlich hauptsächlich durch die unterschiedlichen Messtechniken verursacht wurde. Anzumerken ist dazu allerdings, dass für die LB-Probe die Erstmessung der Schicht mit größerem zeitlichen Abstand zur Präparation der Schicht erfolgte und dass die Abstände der einzelnen Messungen zueinander hier auch geringer waren.

Die Langzeitverschiebung der Kennlinien verläuft auch hier wieder in derselben Richtung: Mit zunehmendem Schichtalter verringert sich der Widerstand der Schicht, während

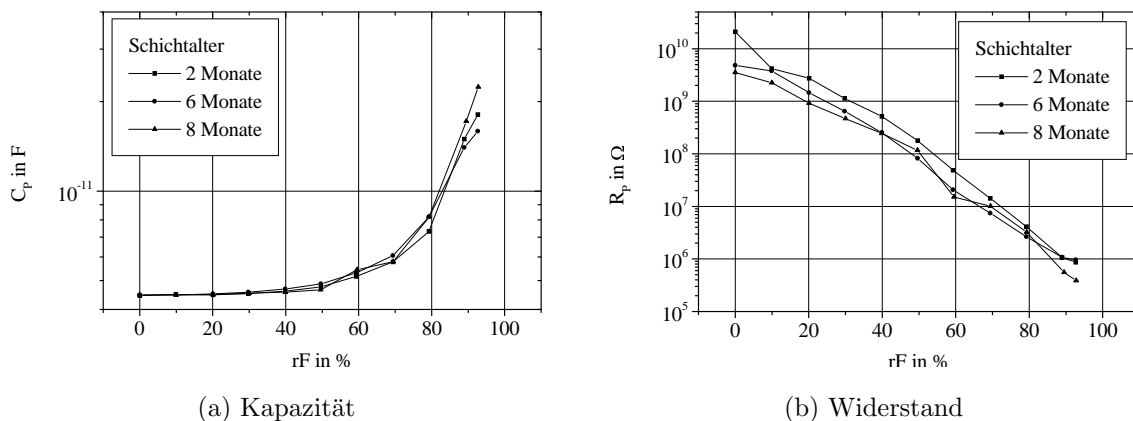


Abbildung 35: Kennlinie von 6 LB-Doppelschichten in Abhängigkeit vom Schichtalter

sich ihre Kapazität vergrößert. Dies lässt auf einen **geringen, systematischen Alterungseffekt** schließen. Bedingt durch die geringere angepasste Grundempfindlichkeit der dünneren LB-Schicht ergeben sich durch die Alterung größere relative Messfehler als für die dickeren Schichten. Messgrößen- und feuchtebereichsabhängig liegen diese durch eine **sechsmonatige Alterung zwischen 3 und 15 % r.F.**

Ingesamt könnten sich sowohl verbesserte Lagerbedingungen für die Sensoren zwischen den einzelnen Messungen als auch eine mechanische Stabilisierung der Schichten durch z.B. Vernetzung positiv auf die Langzeitstabilität der sensorischen Eigenschaften auswirken.

7.7 Ansprechverhalten auf schnelle Feuchtewechsel

Da die Ansprechgeschwindigkeit auf schnelle Feuchtewechsel den entscheidenden Vorteil der dünnen Polyelektrolytschichten gegenüber anderen Sensor-Konstruktionsprinzipien darstellt, kam ihrer Untersuchung eine besondere Rolle bei. Ausgehend von einigen theoretischen Vorbetrachtungen werden die diesbezüglichen Ergebnisse in diesem Abschnitt dargestellt.

7.7.1 Literaturdaten

Versucht man sich einen Überblick über die Ansprechgeschwindigkeiten kommerziell verfügbarer Sensoren und den Stand der Forschung aus der Literatur zu verschaffen, wird sehr schnell deutlich, dass die verfügbaren Informationen lückenhaft und vor allem untereinander nur sehr eingeschränkt vergleichbar sind. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass diesem Kennwert üblicherweise keine große Bedeutung beigemessen wird und es wenig Arbeiten und Produkte gibt, die hier ihren Schwerpunkt setzen.

Bedienungsanleitungen und Verkaufsprospekte kommerzieller Sensoren geben Ansprechzeiten oft entweder gar nicht an oder enthalten Angaben wie „Einstellzeit: etwa 5 Minuten“, bei denen nicht klar ist, worauf sie sich beziehen und wie sie bestimmt wurden.

Ein ähnliches Bild zeigt sich in Artikeln über feuchtesensitive Materialien. In vielen Fällen

wird der Ansprechzeit gar keine Aufmerksamkeit gewidmet, in anderen wird lediglich festgestellt, dass die Einstellzeit der Sensoren viel kürzer als die der verwendeten Messkammer ist (z.B. [Bol91]).

Diese allgemeine Tendenz ist verständlich, da zur verlässlichen Bestimmung der Ansprechzeit schneller Feuchtesensoren ein erheblicher messtechnischer Aufwand betrieben werden muss (vgl. dazu Kapitel 5.3.2). Dieser scheint oft nicht vertretbar zu sein, besonders wenn die geplanten Vorteile des speziellen Sensors auf ganz anderen Gebieten liegen.

Selbst wenn die Ansprechgeschwindigkeit untersucht wurde, fehlen aber die Angaben zu den Untersuchungsbedingungen in manchen Fällen ganz oder teilweise. So werden in [Tie92] zum Beispiel Proben zwischen „trockener Luft und einer Umgebung mit hoher Feuchte“ bewegt, dabei ergibt sich eine Ansprechzeit von 25 - 35 Sekunden, wenn „eine wesentliche Reaktion sichtbar ist, in 1 - 2 Minuten wird ein Gleichgewicht erreicht“.

Dabei fällt besonders auf, dass es keinen einheitlichen Standard für die Bestimmung von Ansprechzeiten zu geben scheint. So kommentiert G. Scholz den Versuch, Vor- und Nachteile bekannter Feuchtemessverfahren tabellarisch zusammenzustellen: „Noch uneinheitlicher als Genauigkeitskenngrößen werden für Gasfeuchtemeßmittel dynamische Kennwerte angegeben. Da eine Umrechnung oder exakte vergleichende Bewertung nicht möglich ist, werden alle Angaben zum dynamischen Verhalten unter „Ansprechzeit“ ohne Rücksicht auf ihre genaue Definition aufgeführt. Das bietet immerhin die Möglichkeit, qualitative Beurteilungen vorzunehmen.“[Sch92]

Eine Übersicht über solche Ansprechzeiten einiger kommerzieller Feuchtesensoren findet sich in Anhang 2.

Als Erstes gilt es also, eine geeignete Definition für die Ansprechzeit zu finden, die im Folgenden verwendet werden soll, um mehr als eine qualitative Beurteilung vornehmen zu können.

7.7.2 Definition der Ansprechzeiten t_{10} und t_{90}

Die Probleme mit der Uneinheitlichkeit der Definitionen der Ansprechzeiten rühren wohl daher, dass sich nach einer Feuchteänderung der Umgebung die Messgröße zeitlich verzögert ändert, wobei der Änderungsprozess zumeist asymptotisch verläuft. Es gibt also keinen wirklichen Zeitpunkt, an dem die Änderung der Messgröße abgeschlossen ist, und damit auch keine sich von selbst ergebende, eindeutige Ansprechzeit.

Für Sensoren, bei denen die Ansprechgeschwindigkeit eine wichtige Kenngröße darstellt, wird zur Beschreibung in der Literatur deshalb üblicherweise die Responsezeit t_{90} benutzt. Dabei ist der Begriff der t_{90} -Zeit sehr klar definiert: Wird ein Sensor einem rechteckförmigen Störsignal ausgesetzt, so ist als Ansprech- oder Einschwingzeit t_{90} der Zeitraum definiert, in dem das Sensorsignal 90 % der Gesamtänderung bis zum stationären Endwert durchlaufen hat. Diese Definition ist in Abbildung 36 veranschaulicht.

Für sinkende Messgrößen wird die Ansprechzeit stellenweise als t_{10} -Zeit bezeichnet, auch wenn die Definition dieselbe ist. Diese Bezeichnungsweise soll auch hier benutzt werden, da sie sich gerade für Feuchtesensoren anbietet. Benutzt man als Störung einen Feuchte sprung über das gesamte Spektrum, entspricht t_{90} der Zeit, zu der der Sensor nach einer Feuchteänderung von 0 % auf 100 % r.F. 90 % r.F. anzeigt; entsprechend zeigt der Sensor

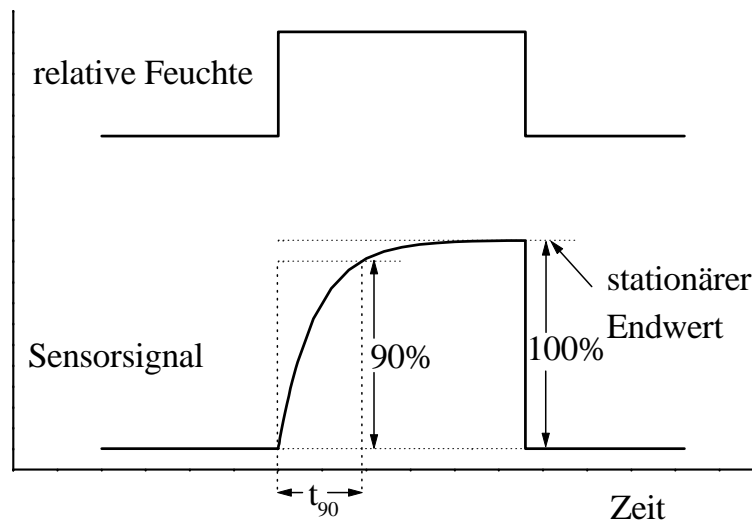


Abbildung 36: Bestimmung des t_{90} -Wertes aus der Zeitabhängigkeit des Sensorsignals bei einem idealen Rechteckfeuchteimpuls

nach einer Feuchteänderung von 100 % auf 0 % r.F. zur Zeit t_{10} 10 % r.F. an.

Diese Definition soll nun im Folgenden die Grundlage für die Bestimmung der Ansprechzeiten bilden. Zu klären ist vorher noch die Frage der beiden Extremwerte der als Störsignal dienenden Feuchteänderung. Hierfür soll der maximal mögliche Feuchtesprung von 0 % auf 100 % relativer Feuchte und umgekehrt verwendet werden. Falls Bereich und Größe des verwendeten Feuchteintervalls für die Ansprechzeit eine Rolle spielen sollten, ist zu vermuten, dass dies der anspruchsvollste Feuchtesprung ist, da hierbei die größtmögliche Menge Wasser in die Schicht hinein- bzw. daraus hinausdiffundieren muss. Zusätzlich könnten besonders in den beiden Extremfällen vollständig trockene Schicht und mit Feuchte gesättigte Schicht langsamer ablaufende Änderungsprozesse zu erwarten sein.

Es konnte durch Beispielmessungen an verschiedenen Schichten gezeigt werden, dass sich für den Feuchtesprung über den gesamten Feuchtebereich teilweise wirklich längere, aber vor allem niemals kürzere Ansprechzeiten ergeben als für Änderungen von 0 % auf 30 %, von 30 % auf 70 % und von 70 % auf 100 % r.F. Die tatsächlichen Ansprechzeiten t_{10} und t_{90} sind damit abhängig von der Größe des Feuchtesprungs. Die im Folgenden bestimmten Ansprechzeiten stellen eine für alle Feuchtesprünge geltende obere Grenze dar.

7.7.3 Praktische Bestimmung der Ansprechzeiten

Ein Beispiel für die Ergebnisse einer solchen Messung der Reaktion auf mehrere Sprünge über den gesamten Feuchtebereich an einer aus Methanollösung hergestellten Dipping-Schicht zeigt Abbildung 37.

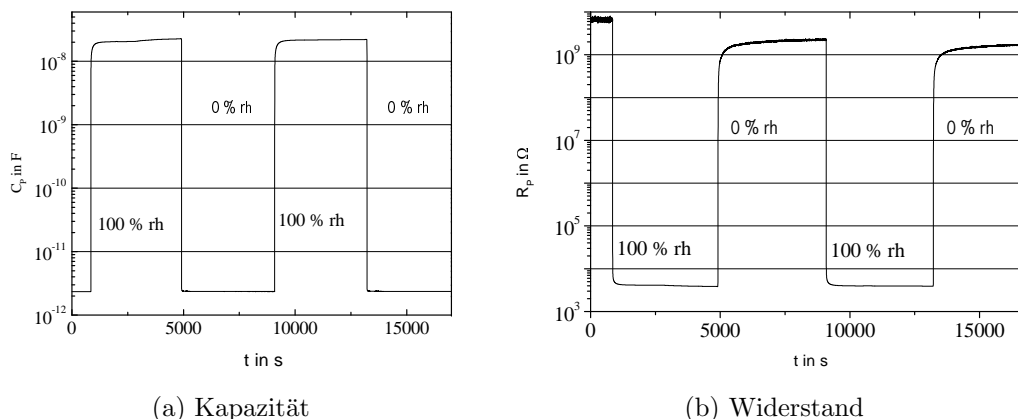


Abbildung 37: Ansprechverhalten einer aus Methanol hergestellten Dippingschicht bei schnellen Feuchtewechseln

Besondere Aufmerksamkeit erfordert bei der praktischen Bestimmung der Ansprechzeiten die nichtlineare Empfindlichkeit der Schichten. Dadurch bedingt entspricht eine Änderung des Messsignals Widerstand oder Kapazität auf 90 % des Endwertes meist nicht dem Messsignal, das im stationären Zustand bei der Feuchte angezeigt werden würde, die 90 % der durchlaufenen Änderung entspricht. Mit anderen Worten hat also zwar das **physikalische Messsignal** bereits 90 % der Änderung durchlaufen, nicht aber der **Anzeigewert** einer nachgeschalteten Auswerteelektronik, die im Anwendungsfall Feuchtesensor einen relativen Feuchtwert anzeigen würde. Da die Ansprechzeit aber hauptsächlich eine für die sensorische Anwendung interessante Kenngröße darstellt, soll hier die Zeit als Ansprechzeit t_{90} bezeichnet werden, nach der der Anzeigewert 90 % der Änderung durchlaufen hat. Bei der praktischen Messung wurden daher vor der Durchführung der eigentlichen schnellen Feuchtewechsel Widerstand und Kapazitäten der Schichten im stationären Zustand bei 10 % und 90 % r.F. bestimmt. Danach wurden die Schichten in der im Kapitel 5.3.2 beschriebenen dynamischen Messzelle zwischen einem trockenen und einem maximal befeuchteten Stickstoffstrom hin- und hergeschaltet. Währenddessen wurden permanent Widerstand und Kapazität gemessen und aufgezeichnet. Im Anschluss an diese Messung wurden die Werte bei 10 % und 90 % r.F. nochmals überprüft.

Nun können aus den aufgezeichneten Messwerten die Zeiten ermittelt werden, zu denen nach dem Schaltprozess die zuvor bestimmten Kapazitäts- und Widerstandswerte erreicht werden, die 10 % bzw. 90 % r.F. entsprechen, wann also von einer Auswerteelektronik 10 % bzw. 90 % r.F. angezeigt würden - diese ergeben dann die Zeiten t_{10} bzw. t_{90} .

Abbildung 38 zeigt in besserer zeitlicher Auflösung zwei der Sprünge aus Abbildung 37. Um exemplarisch die Ansprechzeiten direkt ablesen zu können, wurden hier die zuvor bestimmten Kapazitäts- und Widerstandswerte bei 10 bzw. 90 % r.F. als waagerechte Linien eingezeichnet. Die Zeiten zwischen dem Feuchtesprung - erkennbar an einer sofortigen Änderung der Messwerte - und dem Kreuzen der waagerechten Linien sind dann die Zeiten t_{10} bzw. t_{90} .

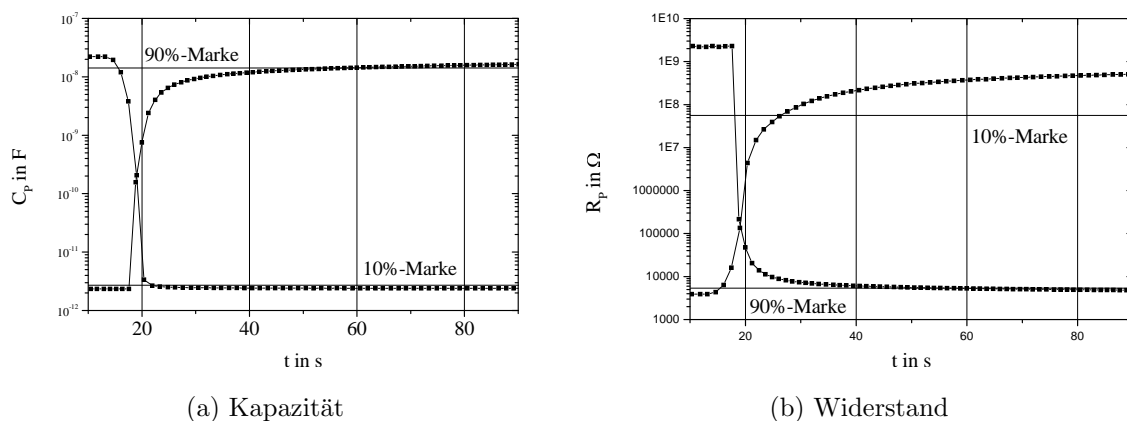


Abbildung 38: Bestimmung der Ansprechzeiten einer aus Methanol hergestellten Dipingschicht

Im vorliegenden Beispiel ergeben sich für die Kapazität $t_{10} = 7\text{ s}$ bzw. $t_{90} = 40\text{ s}$ und für den Widerstand $t_{10} = 12\text{ s}$ bzw. $t_{90} = 40\text{ s}$.

Abbildung 39 zeigt die Reaktion eines Films, der nur aus einer einzelnen Poly-DADMAC-Arachinsäure-Langmuir-Blodgett-Doppelschicht besteht.

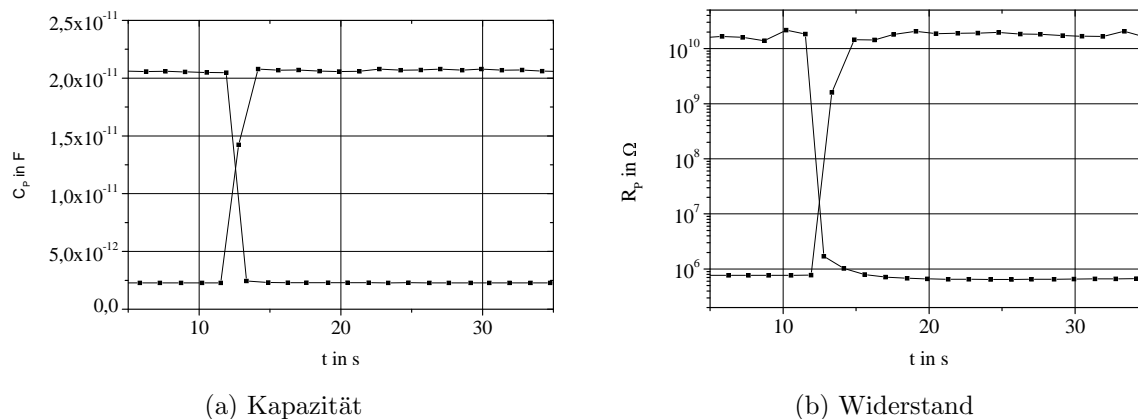


Abbildung 39: Bestimmung der Ansprechzeiten einer Poly-DADMAC-Arachinsäure-Doppelschicht

Bei diesem viel dünneren Film ist auch ohne Einzeichnen der Hilfslinien sofort ersichtlich, dass hier deutlich kürzere Ansprechzeiten vorliegen. Diese liegen in derselben Größenordnung wie die Totzeit der Messanordnung zwischen der Aufnahme von zwei Messpunkten bzw. unterschreiten diese im Einzelfall sogar, was sich damit als systematischer Messfehler negativ auf die Ergebnisse auswirkt.

Eine Übersicht über die Abhängigkeit der Ansprechzeiten von der Art der Schicht sowie der Messgröße und der Richtung der Feuchteänderung zeigt Tabelle 10.

	Widerstand		Kapazität	
	t_{10}	t_{90}	t_{10}	t_{90}
Dipping aus Wasser	$1,5 \pm 0,5$	$85,0 \pm 20,0$	$1,5 \pm 0,5$	$10,0 \pm 4,0$
Dipping aus Methanol	$11,0 \pm 2,0$	$37,5 \pm 3,5$	$10,5 \pm 3,5$	$38,5 \pm 3,5$
Spin-Coating aus Wasser	$5,5 \pm 0,5$	$40,0 \pm 1,0$	1,0	$8,5 \pm 0,5$
Spin-Coating aus Methanol	1,0	$45,5 \pm 2,5$	1,0	$27,0 \pm 4,0$
1 LB-Doppelschicht	$1,25 \pm 0,25$	$20,0 \pm 4,0$	$2,0 \pm 1,0$	$3,0 \pm 1,0$
6 LB-Doppelschichten	$6,0 \pm 1,0$	$24,5 \pm 2,5$	$1,5 \pm 0,5$	$12,5 \pm 3,5$

Tabelle 10: Ansprechzeiten t_{10} und t_{90} in s

Aus dieser Übersicht lassen sich verschiedene Zusammenhänge ablesen:

Als Erstes fällt auf, dass die t_{10} -Zeit für jede Schicht kleiner ist als die t_{90} -Zeit. Der Grund dafür liegt in einem systematischen „Messfehler“: Die Feuchte des für den Feuchtesprung verwendeten maximal befeuchteten Gasstroms liegt aus technischen Gründen (siehe Abschnitt 5.3.2) nicht bei 100 %, sondern nur bei etwa 95 % r.F. Der gewählte Vergleichsmesspunkt bei 90 % r.F. erlaubt also im Gegensatz zur Messung bei niedriger Feuchte - ein trockener Stickstoffstrom hat eine ungefähre Feuchtigkeit von 0,3 % r.F. - gar keine wirkliche Bestimmung der t_{90} -Zeit, sondern eher einer $\approx t_{95}$ -Zeit. Trotzdem kann diese als obere Abschätzung für die t_{90} -Zeit benutzt werden, die in jedem Fall noch deutlich kleiner sein sollte.

Während weiterhin die t_{10} -Zeiten messgrößenunabhängig für jede einzelne Schicht ungefähr gleich groß sind, fällt auf, dass die über die Messgröße Widerstand bestimmten t_{90} -Zeiten immer größer sind als die mittels Kapazität bestimmten. Eine mögliche Ursache dafür könnte die im oberen Feuchtebereich geringere Empfindlichkeit des Widerstands sein, allerdings sollte dieser Effekt dann eigentlich auch bei den t_{10} -Zeiten für die Kapazität zu beobachten sein, die analog im Niederfeuchtebereich besonders niedrig ist. Dies ist allerdings nicht der Fall.

Vergleicht man die Schichten untereinander, wird ersichtlich, dass die einzelne LB-Doppelschicht die niedrigsten Ansprechzeiten zeigt, gefolgt von dem aus sechs Doppelschichten bestehenden LB-Film. Dieses Ergebnis war auch zu erwarten, da diese Schichten deutlich dünner sind als die ungeordneten Filme und sich das Feuchtgleichgewicht in den Schichten daher schneller einstellen sollte. Etwas langsamer sind die aus wässriger Lösung hergestellten Spin-Coating- und Dipping-Schichten, aber auch hier liegen die typischen Ansprechzeiten noch unter oder nahe bei 10 Sekunden, was als sehr gut einzuschätzen ist. Nochmals langsamer sind die aus Methanollösung hergestellten Schichten.

Verglichen mit dem Einfluss durch das verwendete Lösungsmittel ergibt sich durch die Variation der Aufziehart zwischen Dipping und Spin-Coating für die ungeordneten Schichten kein signifikanter Unterschied.

Insgesamt zeigen die untersuchten Schichten sehr kurze Ansprechzeiten auf schnelle Feuchtwechsel, die sie für einen Einsatz in schnellen Feuchtesensoren vielversprechend erscheinen lassen.

7.8 Einfluss von Substratreinigung, Präparationsart und Lösungsmittel

Abschließend sollen der Einfluss der Schichtpräparationsmethoden und der bei der Präparation der Schichten variierten Parameter auf die sensorischen Eigenschaften der Schichten und damit die Unterschiede der einzelnen Schichten untersucht werden.

Prinzipiell muss dabei als Erstes zwischen den ultradünnen Langmuir-Blodgett-Schichten und den deutlich dickeren ungeordneten Schichten unterschieden werden, die mittels Spin-Coating und Dipping erzeugt wurden.

7.8.1 Langmuir-Blodgett-Schichten

Einen möglichen Einfluss auf die Eigenschaften der geordneten Langmuir-Blodgett-Schichten stellt die Vorbehandlung der Schichten, also die Hydrophilisierung bzw. Hydrophobisierung des Substrats, dar. Sie entscheidet darüber, in welcher Orientierung sich die erste Monolage beim LB-Transfer auf dem Substrat abscheidet (vgl. Kapitel 3.4). So konnte auf einen mittels Plasmacleaning hydrophilisierten Träger die dünnste untersuchte Schicht, eine einzelne Monolage aus Poly-DADMAC und Arachinsäure, transferiert werden. Die dünnste Schicht, die auf ein mit HDMS hydrophobisiertes Substrat aufgebracht werden kann, sind dementsprechend zwei Monolagen, die gemeinsam eine LB-Doppelschicht bilden. Beide Filme erwiesen sich als stabil und untersuchbar. Abbildung 40 zeigt ihre Widerstandskennlinien, gemeinsam mit der des nächstdickeren Films, der aus 2 LB-Doppelschichten besteht.

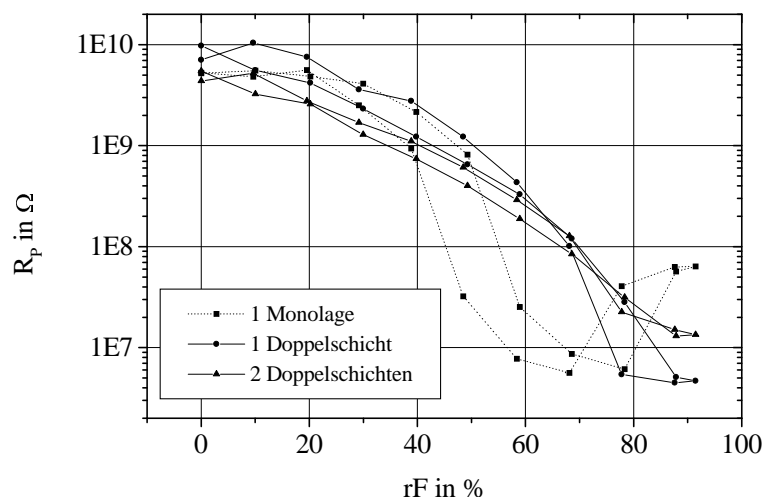


Abbildung 40: Widerstandskennlinien sehr dünner Arachinsäure-Poly-DADMAC-LB-Schichten

Die beiden auf hydrophobisierte Substrate aufgezogenen Doppelschichten-Filme zeigen einander sehr ähnlich die typischen Verläufe mit monoton abfallendem Widerstand, wohingegen bei der einzelnen Monolage der Effekt auftritt, dass die Kennlinie zwar einen ähnlichen Widerstandsmaximalwert aufweist, dieses Maximum der Leitfähigkeit aber schon bei niedrigeren Feuchten erreicht wird. Bei weiterer Erhöhung der Feuchte nimmt die

Leitfähigkeit dann wieder ab. Dieser Effekt trat bei allen Proben auf hydrophilisierten Substraten auf und ist reproduzierbar, lässt sich aber bisher nicht erklären.

Da ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Feuchtigkeit und Messgröße eins der wichtigsten Kriterien für eine Eignung als Feuchtesensor darstellt, wurden für weitere Untersuchungen dickerer LB-Schichten ausschließlich solche auf hydrophobisierten Substraten berücksichtigt.

Die unterschiedliche Anzahl der Schichten, aus denen die Filme bestehen, und damit die Dicke des Films stellt gleichzeitig den wesentlichsten weiteren Unterschied zwischen den einzelnen LB-Schichten dar. Abbildung 40 zeigt den Vergleich der Kennlinie der oben gezeigten einzelnen Doppelschicht mit der eines Films, der aus 6 Doppelschichten besteht.

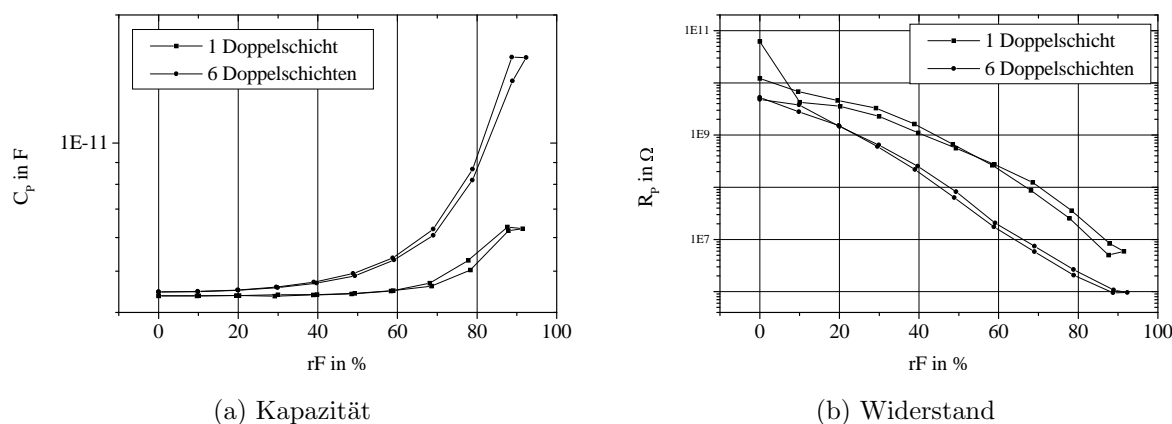


Abbildung 41: Kennlinien verschieden dicker Poly-DADMAC-Arrachinsäure-LB-Schichten

Dabei zeigt sich, dass einerseits Kapazität und Leitfähigkeit der dickeren Schicht jeweils größer sind als die der einzelnen Doppelschicht, sich andererseits beide Messgrößen aber durch den Einfluss von Feuchtigkeit auch stärker ändern; die dickere Schicht also eine höhere angepasste Empfindlichkeit gegenüber Feuchte aufweist. Gleichzeitig weisen die dickeren LB-Schichten meist höhere Ansprechzeiten auf als die dünneren. **Diese Abhängigkeiten bestätigen damit den vermuteten Zusammenhang, dass dünnere Schichten schneller auf Feuchteänderungen ansprechen, da die Diffusions- und Gleichgewichtsprozesse schneller ablaufen können, dies aber gleichzeitig mit einer niedrigeren angepassten Empfindlichkeit erkauft wird.**

7.8.2 Spin-Coating- und Dipping-Schichten

Bei den ungeordneten Schichten wurden deutlich mehr Präparationsparameter variiert - als Erstes natürlich die eigentliche Präparationsmethode: Dipping und Spin-Coating. Für beide Methoden wurde dabei das Lösungsmittel variiert, es kamen jeweils Wasser und Methanol zum Einsatz, wobei weiterhin noch die Konzentration der Lösungen variiert wurde. Beim Aufschleudern wurde die Umdrehungszahl des Spin-Coaters variiert, beim Dippen die Verweildauer in der Lösung. Alle Proben wurden auf hydrophobisierte Substrate aufgebracht.

Auf Grund der hohen Anzahl der variierbaren Parameter, die mit einer sehr großen Anzahl möglicher, voneinander verschiedener Proben einhergeht, und des hohen zeitlichen Aufwands sowohl bei der Präparation als auch bei der Aufnahme der Charakteristiken der Schichten wurden die Parameter nicht einzeln und systematisch variiert. Vielmehr war das eigentliche Ziel der Variation der Parameter, reproduzierbar stabile Schichten zu präparieren, die für den Einsatz als feuchtesensitiver Film geeignet sind. Dieses Ziel wurde erreicht. Nichtsdestotrotz hinterließ dieses Vorgehen eine größere Anzahl untersuchbarer Schichten.

Abbildung 42 zeigt die Kennlinien von vier dieser Schichten. Hierbei wurde auf eine möglichst breite Variation aller Parameter Wert gelegt. Es sind beide Präparationsmethoden und Lösungsmittel vertreten, wobei im Rahmen stabiler und untersuchbarer Proben weiterhin gezielt Schichten ausgewählt wurden, die auch noch unterschiedliche und jeweils extrem verschiedene Werte von Konzentration, Verweildauer für die Dippingschichten und Umdrehungszahl für die Spin-Coating-Schichten aufweisen. Abgesehen hiervon wurden die Schichten für die Darstellung weitgehend willkürlich gewählt. Die im Folgenden beschriebenen Effekte lassen sich reproduzierbar an allen Schichten beobachten, die mit einem bestimmten Parametersatz hergestellt wurden.

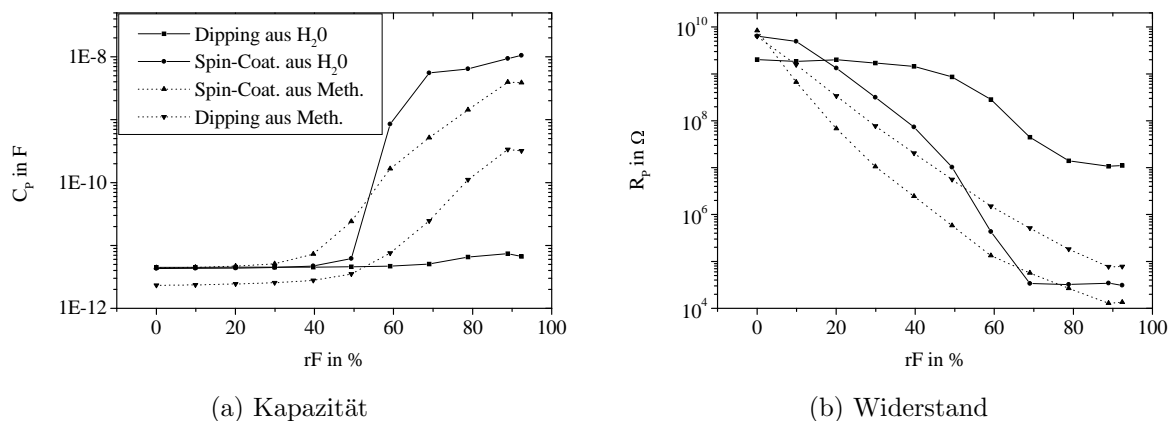


Abbildung 42: Kennlinie von 4 ungeordneten Schichten

Das Erste, was dabei auffällt, ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Form der Widerstandskennlinien. Während sowohl die Spin-Coating- als auch die Dippingschicht, die aus Methanollösung aufgezogen wurden, eine mit steigender Feuchtigkeit sehr gleichmäßig abfallende Kennlinie zeigen, sind die Kennlinien der beiden aus wässriger Lösung aufgezogenen Schichten deutlich geschwungen. Der Großteil der Widerstandsänderung findet hier im mittleren Feuchtebereich statt, während die Messwerte sich bei sehr niedrigen und hohen Feuchten deutlich weniger ändern. In geringerem Maße sind unterschiedliche Kennlinienformen auch bei den Kapazitätskennlinien beobachtbar, die Form der aus wässriger Lösung hergestellten Spin-Coating-Schicht ist wiederum deutlich geschwungener als die der aus Methanollösung hergestellten Schichten.

Eine Ursache dafür könnte in der unterschiedlichen Viskosität der mit den beiden Lösungsmitteln hergestellten Polymerlösungen liegen. Besonders beim Aufschleudern, das mit hohem mechanischen Stress verbunden ist, könnten sich beim Verdunsten des Lösungs-

mittels bedingt durch das unterschiedlich viskose Verhalten die langkettigen Moleküle verschieden anordnen und dadurch das freie Volumen in den Schichten beeinflussen, welches sich über die Beweglichkeit der Ladungsträger auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten auswirkt. Da dieser Effekt aber einerseits bei allen Konzentration der beiden jeweiligen Lösungen auftritt, die wiederum auch unterschiedliche Viskositäten haben sollten, als auch andererseits bei beiden Präparationsmethoden, und anscheinend nur durch das Lösungsmittel selbst bewirkt wird, ist diese These nicht sehr wahrscheinlich.

Eine andere mögliche Erklärung könnten aus dem Präparationsprozess in den Schichten verbliebene Lösungsmittelreste bieten, die ebenfalls das freie Volumen in der Schicht und damit wiederum die elektrischen Eigenschaften beeinflussen. Angesichts der Tatsache, dass die Schichten nach der Präparation nicht getempert, sondern nur bei Zimmertemperatur getrocknet wurden, und sich somit sicher noch Lösungsmittelreste in den Schichten befinden, ist diese Erklärung als wahrscheinlicher zu bewerten.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich Konsequenzen für die Sensorik ableiten. Für einen normalen Sensor ist eine über den gesamten Feuchtebereich möglichst gleichmäßig verlaufende Kennlinie wünschenswert. Diese ist bei den aus Methanollösung hergestellten Schichten in weitaus stärkerem Maße gegeben, weswegen sie für diesen Einsatz zu favorisieren sind. Die aus wässriger Lösung hergestellten Schichten wären demgegenüber optimal für einen Einsatz in einem Sensor geeignet, der ausschließlich bei mittleren Feuchten eingesetzt wird. Ihre Kennlinie ist bei niedrigen und hohen Feuchten sehr flach, weist aber dafür im mittleren Feuchtebereich eine deutlich höhere Empfindlichkeit als die aus Methanollösung hergestellten Schichten auf.

Weiterhin ist sichtbar, dass die aus wässriger Lösung hergestellte Dippingschicht für beide Messgrößen eine deutlich geringere Empfindlichkeit als die drei anderen Schichten zeigt, die verglichen damit recht dicht beieinander liegen. Gleichzeitig stellt dies den Grund dar, warum der Effekt der geschwungenen Kapazitätskennlinie bei dieser Schicht nicht so deutlich sichtbar ist. Auf Grund ihrer niedrigen Gesamtempfindlichkeit ist er bei der gewählten Skalierung nur schwer zu erkennen, lässt sich aber bei entsprechender Vergrößerung auch hier nachweisen. Die geringe Empfindlichkeit lässt sich damit erklären, dass diese Schicht aus einer Lösung mit niedriger Konzentration aufgezogen wurde und die Schicht gleichzeitig nur kurz in der Lösung belassen wurde. Beides begünstigt eher eine geringe Schichtdicke, die wiederum für die niedrige Empfindlichkeit sorgt.

Abgesehen davon liegen die Widerstände und Kapazitäten der anderen Schichten substratbedingt im selben Größenordnungsbereich, was sich besonders im trockenen Zustand sehr gut sehen lässt. Hiervon ausgehend zeigt eine Befeuchtung für alle Schichten unterschiedliche angepasste Empfindlichkeiten.

Eine Variation der anderen Parameter - die beiden unterschiedlichen Präparationsmethoden, die Konzentrationen der Lösungen sowie Spin-Coating-Umdrehungszahl bzw. Dipping-Verweildauer - wirkt sich auf die Dicke der Schichten aus, die wiederum z.B. angepasste Empfindlichkeit und Ansprechzeit beeinflusst. Andere signifikante und systematische Auswirkungen, die darauf zurückzuführen wären, lassen sich aber nicht beobachten.

Im Laufe der letzten Abschnitte wurde schon mehrfach ein möglicher **Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Empfindlichkeit** der Schichten angesprochen. Um diesen besser zu verstehen, wurden diese Werte für einige der in den letzten Abschnitten bespro-

chenen Schichten gemeinsam in ein Diagramm eingetragen, zu sehen in Abbildung 43. Als Empfindlichkeit wurde wieder die angepasste Empfindlichkeit des Widerstands aus Gleichung (14) verwendet, da der Widerstand die für die sensorische Anwendung relevantere Messgröße ist. Auch hierbei wurde wieder versucht, möglichst die Schichten in die Grafik aufzunehmen, die für ihre Präparationsart Extremwerte bei der Dicke aufweisen.

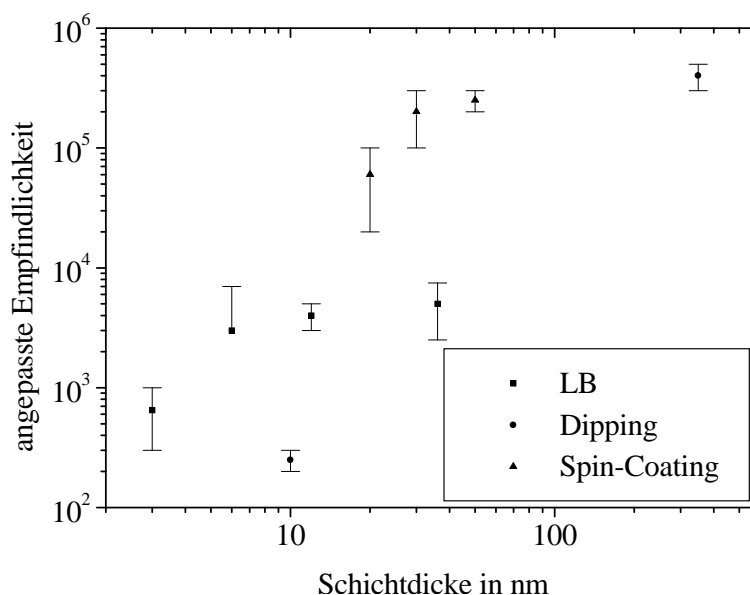


Abbildung 43: Abhängigkeit der angepassten Empfindlichkeit von der Schichtdicke

Insgesamt bestätigt sich hierbei trotz der sichtbaren großen Schwankungsbreite der vermutete Zusammenhang, dass eine **größere Schichtdicke eine höhere angepasste Empfindlichkeit** mit sich bringt. Betrachtet man im Besonderen jede Präparationsart für sich allein, ist dieser Zusammenhang sehr klar erkennbar.

Gleichzeitig wird in der Grafik deutlich, dass es in dieser Beziehung zwischen den mit verschiedenen Präparationsmethoden hergestellten Schichten deutliche Unterschiede gibt. Zwei mit verschiedenen Präparationsmethoden hergestellte Schichten gleicher Dicke können demnach nicht nur unterschiedliche Kennlinien, sondern auch unterschiedliche Empfindlichkeiten aufweisen. Besonders für die LB-Schichten ist dies auch zu erwarten, da diese ja nur zum Teil aus Poly-DADMAC, zum größeren Teil aber aus Arachinsäure bestehen. Insgesamt lässt der Einfluss der Präparationsmethode sich aber wegen der Komplexität der zu verwendenden Ersatzschaltbilder quantitativ nur schwer erfassen (siehe Kapitel 6.6).

Angemerkt werden muss weiterhin, dass die für die Grafik verwendeten Dicken der ungeordneten Schichten nur Mittelwerte sind, da die Dicke der einzelnen Schichten messprinzipbedingt nur an einigen wenigen Punkten bestimmt und dann gemittelt wurde. Diese Werte sind daher fehlerbehaftet. Im Gegensatz dazu sind die Dicken der LB-Schichten wieder berechnet worden (vgl. Kapitel 6.3).

Ebenfalls mehrfach erwähnt wurde schon die These, dass es auch zwischen der **Ansprechzeit** t_{10}/t_{90} **und der Schichtdicke** einen Zusammenhang gibt, nämlich dass die

Ansprechzeit mit der Schichtdicke abnehmen müsste. Auf ähnliche Weise lässt sich die Richtigkeit auch dieser Vermutung noch besser veranschaulichen. Abbildung 44 zeigt die entsprechenden Werte für dieselben Schichten, die bereits in der letzten Grafik enthalten waren.

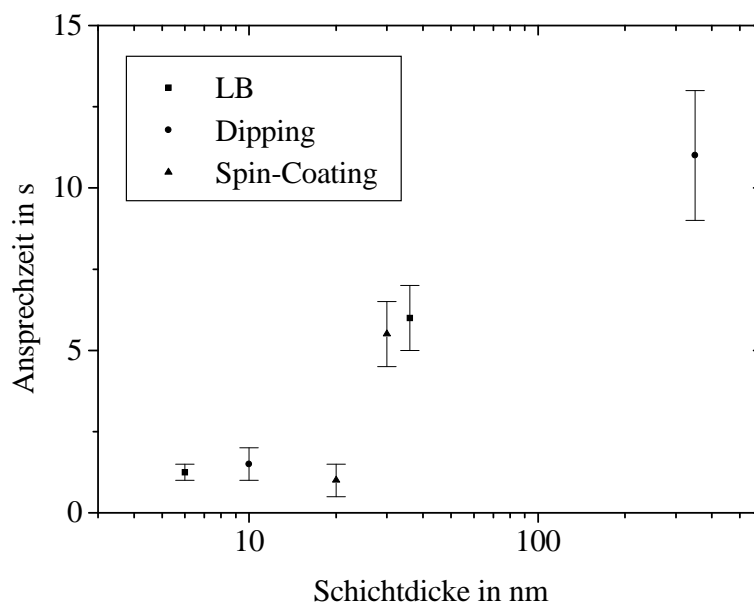


Abbildung 44: Abhängigkeit der Ansprechzeit von der Schichtdicke

Als Ansprechzeiten wurden dabei die t_{10} -Zeiten des Widerstands verwendet. Widerstand als Messgröße wurde dabei willkürlich gewählt, da die Ansprechzeiten sich von denen der Kapazität nur unwesentlich unterscheiden. Die t_{90} -Zeiten wurden nicht verwendet, da diese, wie in Kapitel 7.7 beschrieben, mit einem systematischen Messfehler behaftet sind. Die Ergebnisse ähneln den aus der letzten Abbildung ablesbaren. Insgesamt bestätigt sich der vermutete Trend. Separiert man die Ergebnisse der einzelnen Präparationsmethoden, wird ersichtlich, dass die jeweils **dünnere Schicht auch die kürzere Ansprechzeit** aufweist. Die oben erwähnten Anmerkungen bezüglich der Gründe für die Unterschiede zwischen den Schichten der verschiedenen Präparationsmethoden gelten hier gleichermaßen.

Der Einfluss der Präparationsmethoden und der variierbaren Parameter auf andere Sensorkennwerte wie Hysterese, Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität wurde nicht in ähnlichem Maße systematisch untersucht, was zum Teil durch den hohen zeitlichen Aufwand für die Messungen bedingt ist. Im Rahmen der normalen Untersuchungen aller Schichten konnte allerdings keine so starke Abhängigkeit dieser Größen von den Präparationsbedingungen festgestellt werden. Auch aus diesem Grund wurde auf die entsprechend detaillierteren Untersuchungen verzichtet. Die in den jeweiligen Kapiteln angegebenen Werte sind damit als repräsentativ für alle untersuchten Schichten anzusehen.

7.9 Temperatur als Störgröße

Die Temperatur stellt neben der Feuchtigkeit die wichtigste Einfluss- und damit Störgröße für Feuchtesensoren dar. Die elektrischen Eigenschaften der sensitiven Schichten sind temperaturabhängig, gleichzeitig ist die relative Feuchte eines abgeschlossenen Volumens temperaturabhängig. So beeinflusst die Temperatur zum Beispiel auch die konstante Feuchtigkeit, die sich über den verwendeten Salzlösungen einstellt.

Aus diesem Grund ist der Einfluss der Temperatur auf die Messungen nicht vernachlässigbar. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Temperatur wurde bei allen Messungen mit einem Messfühler bestimmt und zusammen mit den Messwerten aufgezeichnet. Durch die Temperierung der Labore und Messplätze konnte eine weitgehend konstante Temperatur gewährleistet werden, so dass die geringen Schwankungen für die Messergebnisse irrelevant sind. Die Temperaturkurven sind bei den Messungen daher nicht mit angegeben und es soll auch nicht näher auf den Einfluss der Temperatur auf die Sensorkennwerte eingegangen werden.

Abbildung 45 zeigt einen typischen Temperaturverlauf während der Aufnahme einer Sensorkennlinie, einer häufig durchgeführten Langzeitmessung, in einem Klimaschrank.

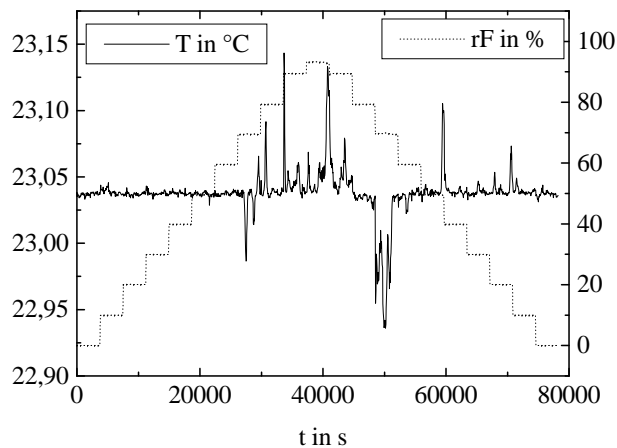


Abbildung 45: Temperaturverlauf während einer typischen Kennlinienuntersuchung

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zum schnellen Feuchtesensor findet sich in Kapitel 9.

8 Biozider Feuchtesensor

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Arbeiten zum bioziden Feuchtesensor vorgestellt. Dazu wird zuerst auf die Untersuchungen der Biozidität und Biostatik der einzelnen Polysulfobetaine eingegangen. Parallel zu diesen Messungen wurden für alle Polymere geeignete Schichtpräparationsmethoden erarbeitet, mit welchen dünne Schichten auf Interdigitalstrukturen präpariert wurden. Nach Erarbeitung eines passenden Messregimes und optimaler Parameter wird die Feuchtesensitivität dieser Schichten bestimmt. Für Polymere, die in allen drei Punkten - Biozidität, Schichtbildung und Feuchteempfindlichkeit - mindestens ausreichende Ergebnisse liefern, wurden dann wieder alle typischen Feuchtesensor-Kenngrößen bestimmt, um die Eignung für einen Sensoreinsatz beurteilen zu können.

Es soll hier im Wesentlichen auf für die sensorische Anwendung wichtige Ergebnisse eingegangen werden. Die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von den verschiedenen Messparametern wird nicht in dem systematischen Umfang dargestellt, wie es für die Poly-DADMAC-Schichten in Kapitel 6 geschehen ist, sondern nur insoweit, wie es für die Erarbeitung des Messregimes nötig war.

Die vorgestellten Ergebnisse basieren auf den in den letzten beiden Kapiteln erarbeiteten Resultaten. Viele der dort aufgeführten grundlegenden Ergebnisse lassen sich auf die Polysulfobetain-Schichten übertragen und werden hier nicht noch einmal gesondert erwähnt.

8.1 Biozide und biostatische Untersuchungen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Messungen zur Untersuchung der Biozidität und Biostatik der polymeren Sulfobetaine vorgestellt. Diese Untersuchungen wurden vom Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie in Bergholz-Rehbrücke durchgeführt.

Im Test der Dehydrogenasehemmung nach Rönnpagel war von den fünf untersuchten Polysulfobetainen nur für das Sulfobetain BT2 eine hemmende Wirkung zu verzeichnen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 46 dargestellt.

Der Grund hierfür ist die gute Löslichkeit von unvernetztem BT2 in den Salzlösungen, in denen der Test durchgeführt wird - im Gegensatz zu den anderen Polymeren. Die anderen Sulfobetainproben haben für diesen Test eine zu geringe Löslichkeit, weshalb auch keine direkte Hemmung erwartet werden kann.

Da die Testbedingungen sich aber stark von denen im realen Einsatz unterscheiden - Polymerlösung einerseits und festes Polymer als Schicht andererseits - und deshalb aus den Ergebnissen ohnehin keine Auskunft über die Stabilität der Polymere unter realen Bedingungen zu erwarten ist, wurde der Test nur als Indiz gewertet und als ausschlaggebendes Kriterium der ISO 846-Test verwendet.

Beim ISO 846-Test trat für die Proben von BT2 und BT5 kein Bewuchs der Polymerfeststoffplättchen mit Bakterien auf. Weiterhin konnte kein Hemmhof beobachtet werden, was auch durchaus den Erwartungen entspricht, da die Polymere nicht in den Bereich des Agars diffundieren können. Bei den Proben von BT1, BT3 und BT4 war ein Bewuchs mit Bakterien zu verzeichnen.

Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in *Bacillus subtilis* im Kontakttest an Poly(DMMAAPS) nach Rönnpagel et al.

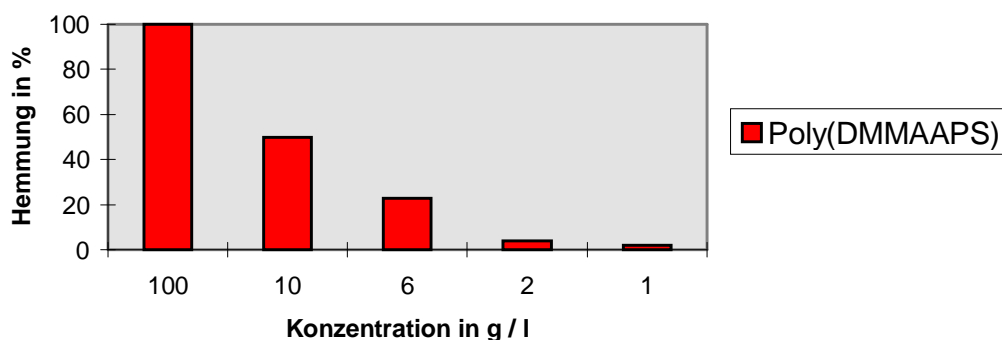


Abbildung 46: Schnelltest der Biozidität nach Rönnpagel an BT2

Beim Test mit Pilzsporen war teilweise ein leichter Bewuchs zu verzeichnen. Dieser lässt sich aber durch die Depotwirkung der Pilzsporen erklären: Die Pilze nutzen eigene Kohlenstoffquellen aus ihren Proteinhüllen, um auch ohne externe Kohlenstoffquellen expandieren zu können. Sobald dieses Depot verbraucht ist, stoppt auch das Wachstum. Insgesamt zeigen die Polymere BT2 und BT5 ein sehr gutes Bakteriziditätsergebnis und eine gute Stabilität gegen Pilzbewuchs.

Um vollständig abzusichern, dass die Polymere nicht als Kohlenstoffquelle für Pilze und Bakterien dienen, wurde zusätzlich ein Abbautest mit *Phanerochaete chrysosporium* und *Bacillus subtilis* durchgeführt. In diesem konnte bestätigt werden, dass die Polymere BT2 und BT5 nicht durch die Bakterien und Pilze abgebaut werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch den Einfluss von Bakterien und Pilzen kein Abbau der Polysulfobetaine BT2 und BT5 erfolgt. Gleichzeitig kann eine bakterizide Wirkung beobachtet werden. Damit verhalten sich die beiden genannten Polymere biostatisch und erweisen sich unter biotischen Bedingungen als stabil. Damit erfüllen sie die erste Anforderung, die für ein feuchtesensitives Material in biotischen Umgebungen formuliert wurde.

Die Polysulfobetaine BT1, BT3 und BT4 scheiden wegen unzureichender Bakterizidität für den Einsatz als sensitive Schicht in einem bioziden Feuchtesensor aus.

8.2 Substratwahl

Als Träger sämtlicher präparierter Schichten kamen die in Abschnitt 2.4 beschriebenen Interdigitalstrukturen zum Einsatz. Im Gegensatz zum Poly-DADMAC im schnellen Feuchtesensor, für das aus Voruntersuchungen bereits bekannt war, dass der Wechselstromwiderstand die interessantere Messgröße sein wird, ist für neue Substanzen generell nicht klar, ob sich der resistive oder der kapazitive Anteil des Wechselstromwiderstands als besser für die Messung geeignet herausstellen werden. Schichten wurden deshalb auf

alle der in Tabelle 1 aufgeführten Strukturen aufgezogen.

Ein weiterer Vorteil der ISK/G-Strukturen mit mehr Fingern ist, dass ihre Grundfläche etwas kleiner ist. Diese Grundfläche wurde gewählt, um die Strukturen später in standardisierten TO8-Gehäusen einsetzen zu können, die von vielen Sensorherstellern benutzt werden.

8.3 Untersuchte Schichten

Parallel zur Untersuchung der bioziden Eigenschaften der Polymere wurden bereits Schichten präpariert, um die Schichtbildungseigenschaften der Polysulfobetaine zu untersuchen. Dazu wurde das jeweilige polymere Sulfobetain in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Auf das gereinigte Substrat wurde die Schicht aus der Lösung durch Dipping, Spin-Coating oder Cast-On aufgetragen. Dipping und Cast-On erwiesen sich dabei als sehr vorteilhaft, weil die Kontaktflächen der Interdigitalstrukturen nicht mitbeschichtet werden und somit vor der Kontaktierung mittels Bonden nicht erneut gereinigt werden müssen. Ein Überblick über die Parameter und Ergebnisse der Schichtpräparation findet sich in Tabelle 11.

Code	Polymer	Lösungsmittel	Schichtbildung
BT1	Poly-MSA-Oct-Sulfobetain	Toluol, Chloroform	sehr gut
BT2	Poly[DMMAAPS]	Wasser m. 0,02 m NaCl (60 °C), Ethanol, Eisessig	brauchbar
BT3	Poly-MSA-Prop-Sulfobetain	Wasser, Methanol, Ethanol (0,5 m NaCl)	brauchbar
BT4	Poly-[C ₈ -MBAAAPS]	Wasser, Ethanol	gut
BT5	Poly-MSA-Styren-Sulfobetain	Wasser → Gel, Eisessig	schlecht

Tabelle 11: Übersicht über Präparationsbedingungen und Qualität der Sulfobetainschichten

Um eine Stabilität des Aufbaus der Schichten auch nach Betauung zu gewährleisten, wurden im Laufe der Untersuchungen einige Schichten nach dem Auftragen durch UV-Bestrahlung vernetzt.

8.4 Elektrische Messungen - Aufbau und Parameter

Für die Untersuchung der feuchtesensorischen Eigenschaften der Schichten kam wieder der in Abbildung 11 vorgestellte Feuchtegenerator zum Einsatz. Da einerseits die Temperatur beim praktischen Einsatz der Schichten für die meisten der potenziellen Einsatzzwecke neben bioziden Einflüssen einen der interessanten Stressfaktoren für die Stabilität der Schichten darstellt und andererseits exakte Messungen der Feuchtigkeit auch bei erhöhten Temperaturen durchführbar sein sollten, befanden sich Feuchtegenerator, Referenzsensor und Messzelle in einem regelbaren Klimaschrank WSU100, der Messungen auch bei erhöhten Temperaturen erlaubt.

Analog zum in Kapitel 7 beschriebenen Vorgehen beim schnellen Feuchtesensor dienten

auch hier der resistive und der kapazitive Anteil des elektrischen Wechselstromwiderstands der beschichteten Interdigitalstrukturen als Messgrößen. Als Spannungsquelle wurde ein Frequenzgenerator TOE 7720 genutzt, als Messgerät kam ein Lock-in-Verstärker EG&G 5210 zum Einsatz.

Im Rahmen der Bestimmung der optimalen Messparameter wurde die Spannung zwischen 0,1 und 10 V variiert, der dabei verwendete Frequenzbereich erstreckte sich von 100 Hz bis 10 kHz. Die optimalen Werte liegen mit Spannungen von $U = 1 - 2 \text{ V}$ und Frequenzen von $f = 2 - 7 \text{ kHz}$ in ähnlichen Bereichen wie die für die Poly-DADMAC-Schichten. Mit diesen Parametern wurden die Feuchtekenlinien von Testschichten aller fünf Sulfobetaine aufgenommen.

Tabelle 12 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der ersten Testmessungen und die in Kapitel 2.3 formulierten grundlegenden Anforderungen an eine Schicht, die als sensitive Schicht in einem bioziden Feuchtesensor dienen soll.

Code	Polymer	Schichtbildung	Biozidität	Empfindlichkeit
BT1	Poly-MSA-Oct-Sulfobetain	sehr gut	ungeeignet	sehr klein
BT2	Poly-[DMMAAPS]	brauchbar	sehr gut	groß
BT3	Poly-MSA-Prop-Sulfobetain	brauchbar	ungeeignet	groß
BT4	Poly-[C ₈ -MBAAAPS]	gut	ungeeignet	groß
BT5	Poly-MSA-Styren-Sulfobetain	schlecht	sehr gut	sehr groß

Tabelle 12: Übersicht über die Eignung der Sulfobetaine für den bioziden Feuchtesensor

Am erfolgversprechendsten erscheint dabei BT2, das bei allen drei Kriterien gute Ergebnisse zeigt. BT5 könnte sich auf Grund seiner höheren Feuchteempfindlichkeit bei gleicher Biozidität als noch geeigneter erweisen, wenn die Schichtpräparationsprobleme gelöst werden können. Auf weitere Untersuchungen der anderen 3 polymeren Sulfobetaine wurde verzichtet, da sie wegen unzureichender Bakterizidität für einen bioziden Feuchtesensor nicht geeignet sind.

In den folgenden Abschnitten werden jetzt die feuchtesensorischen Eigenschaften der aus BT2 und BT5 präparierten Schichten näher charakterisiert.

8.5 Erprobung von BT2 (Poly-[DMMAAPS])

Verglichen mit Poly-DADMAC sind die Schichtbildungseigenschaften von Poly-[DMMAAPS] als eher schlecht zu bewerten. Es ist unlöslich in den bekannten leicht flüchtigen Lösungsmitteln und sein Benetzungsverhalten auf den Substraten der Interdigitalstrukturen ist erst bei Temperaturen über 50 °C ausreichend gut für die Bildung geschlossener Filme.

Mit einer Versuchsserie wurden die optimalen Bedingungen zur Schichtbildung von BT2 ermittelt. Als eine Möglichkeit ergab sich dabei, das Polymer in einer auf 60 °C erwärmten, 0,02-molaren NaCl-Lösung mit 20 % Ethanol zu lösen. In diese Lösung wird das gereinigte Substrat eingetaucht. Über die Konzentration der Lösung kann dabei die Schichtdicke eingestellt werden. Durch eine Variation der Konzentration zwischen 0,5 % und 5 % konnten mit dieser Technik geschlossene Dipping-Filme mit Dicken zwischen 0,1 μm und 0,4 μm erzeugt werden. Nach der Beschichtung wurden die Proben bei 150 °C im Trockenschrank

getrocknet.

Abbildung 47 zeigt einen ersten Test der Feuchtesensitivität einer BT2-Schicht. Dabei wurde auch der Einfluss der unterschiedlichen Interdigitalstrukturen untersucht, die alle verwertbare Ergebnisse zeigten. Bei den größeren Strukturen konnte eine höhere Messspannung gewählt werden, was einer Reduzierung der Störspannungsempfindlichkeit zugute kommt.

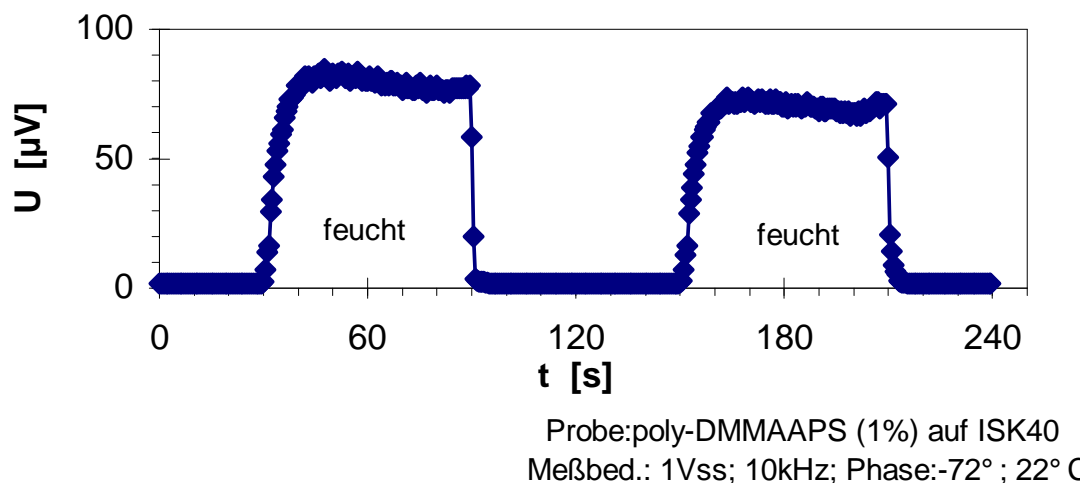


Abbildung 47: Feuchtezyklus von BT2

Für die angepasste Empfindlichkeit \hat{E}_R aus Gleichung (14) ergeben sich dabei Werte von maximal 24. Damit liegt die Empfindlichkeit dieser Schichten deutlich unter der der Poly-DADMAC-Schichten, ist aber für die Nutzung als feuchtesensitive Schicht ausreichend hoch.

Die Reproduzierbarkeit des Feuchtesignals wurde durch mehrere schnelle, zyklische Feuchtewechsel getestet, deren Auswirkungen in Abbildung 48 dargestellt sind.

In den folgenden Abbildungen ist gleichzeitig auch die Temperatur in der Messzelle aufgetragen, da für das Feuchtesignal eine deutliche Temperaturabhängigkeit festgestellt wurde.

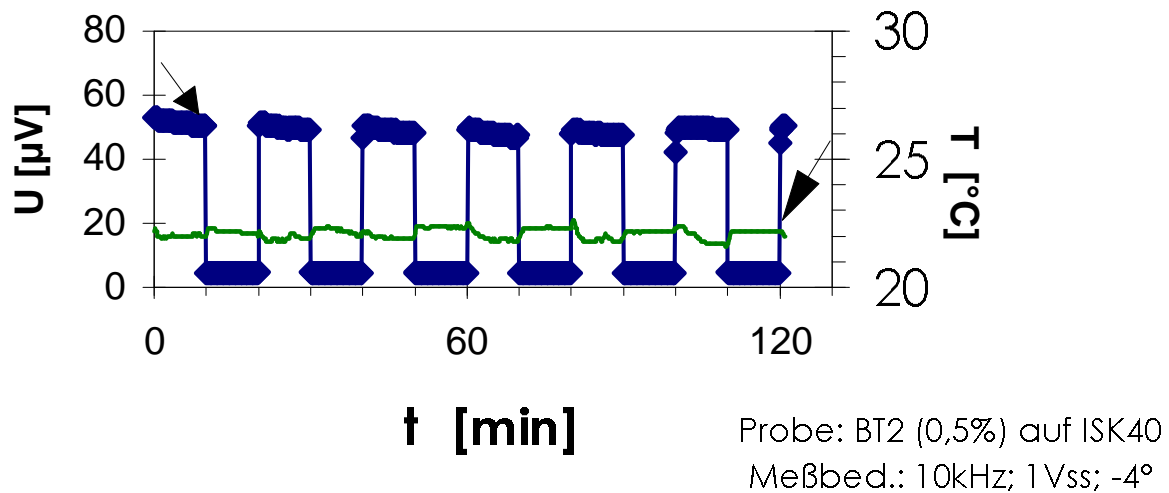


Abbildung 48: Wiederholte, zyklische Feuchtwechsel von BT2

Durch Dauertests mit jeweils einstündiger Belastung mit abwechselnd hohen und niedrigen Feuchten wurde die Konstanz des Feuchtesignals getestet, das Ergebnis dieser Messung zeigt Abbildung 49.

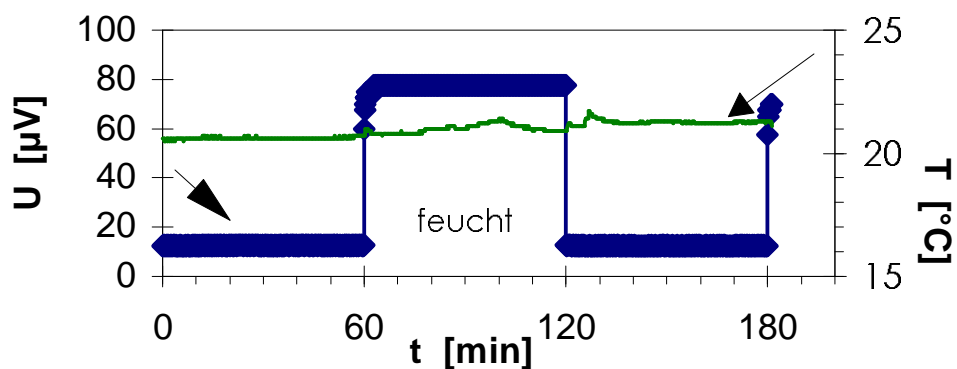


Abbildung 49: Einstündige Feuchtebelastung von BT2

Die Abbildungen zeigen sowohl eine **gute Konstanz** als auch eine **hohe Reproduzierbarkeit** der Signale. Zur Aufnahme der Feuchtekenlinien wurde die Feuchtigkeit wieder schrittweise verändert, dabei wurden die Messgrößen kontinuierlich aufgezeichnet. Abbildung 50 zeigt die Feuchtekenlinie einer typischen BT2-Schicht bei Zimmertemperatur.

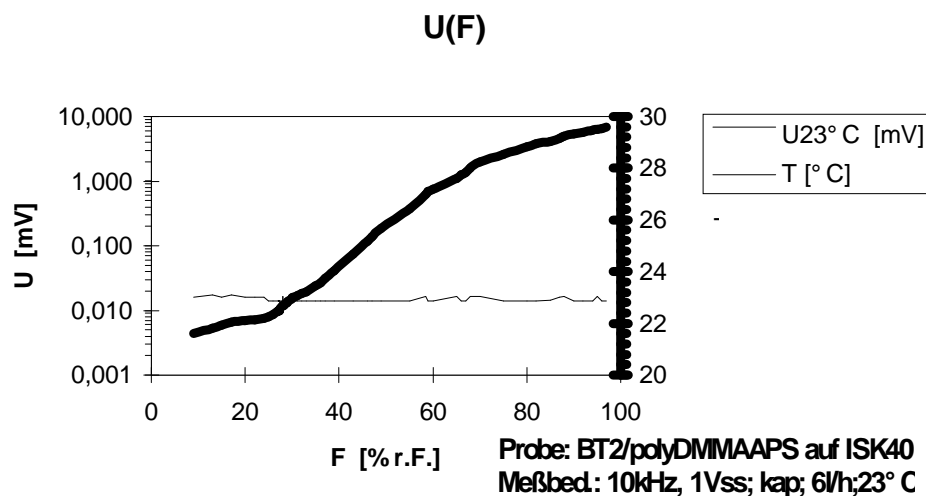


Abbildung 50: Kennlinie von BT2 bei Zimmertemperatur

Die Empfindlichkeit ist im mittleren Feuchtebereich zwischen etwa 20 % und 80 % r.F. besonders hoch und fällt im Nieder- und Hochfeuchtebereich etwas ab. Messungen an Proben, die einen Monat in Zimmeratmosphäre, in getrockneter Luft im Exsikkator bzw. unter Feuchtigkeit gelagert worden waren, zeigen keine erkennbare Langzeitdrift. Auch eine Lagerung im Hochvakuum hat keinen Einfluss auf die Schicht und die Stabilität der Messwerte.

Mit der vorher nachgewiesenen Biozidität und diesen Ergebnissen kann das synthetisierte Polysulfobetain Poly-[DMMAAPS] für den Einsatz als sensitive Schicht in einem bioziden Feuchtesensor als prinzipiell geeignet bewertet werden.

Da die Temperatur neben den biotischen Einflüssen einen der wichtigsten Stressfaktoren für die Schichten im praktischen Einsatz darstellt und Messungen bei erhöhten Temperaturen in vielen Einsatzfällen interessant sein könnten, wurden solche in einem Klimaschrank durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Feuchteempfindlichkeit der Schichten oberhalb von 40 °C stark abnimmt.

Im Rahmen des Versuchs, die Ursache dafür zu ermitteln, wurde zuerst der mögliche Einfluss des zugesetzten Salzes NaCl, das für das Lösen des Polymers bei der Beschichtung erforderlich ist, durch den Einsatz von Essigsäure eliminiert. Während der Untersuchung dieser Schichtstrukturen bei hohen Feuchten und erhöhter Temperatur zeigte sich, dass das Polysulfobetain stark aufquillt und eine teilweise Entnetzung der Schicht auftritt. Die Schicht löst sich dann teilweise ab und das Material zieht sich auf dem Trägersubstrat zu Tröpfchen zusammen. Eine Anwendung dieser Schichten bei Temperaturen über 40 °C ist daher nicht möglich und bereits eine kurzzeitige Lagerung dieser Schichten bei erhöhten Temperaturen würde zu irreversiblen Veränderungen und damit zur Unbrauchbarkeit des Sensors führen.

Um diesen Nachteil zu beseitigen und den Anwendungstemperaturbereich zu vergrößern, gilt es demnach zu erreichen, dass die aufgetragene Polysulfobetainschicht nicht mehr wasserlöslich ist. Dazu bot sich eine nachträgliche Vernetzung des Polymers an. Der Poly-

DMMAAPS-Lösung wurde ein Vernetzer zugefügt, nach dem Dippen wurde die Schicht dann durch eine 30-minütige UV-Bestrahlung vernetzt.

Gute Ergebnisse wurden mit N,N'-Methylenbisacrylamid erzielt. **Durch den Vernetzer wurde die Feuchteempfindlichkeit bei Raumtemperatur nicht negativ beeinflusst, gleichzeitig konnte so aber eine deutlich bessere Temperaturstabilität der Schicht erreicht werden.** Abbildung 51 zeigt die Kennlinien der Schicht aus Abbildung 50 bei erhöhten Temperaturen. Dabei ist erkennbar, dass durch die Vernetzung des Polymers erreicht werden konnte, dass die Schicht bis zu Temperaturen von 50 °C keinen temperaturbedingten Abfall der Feuchteempfindlichkeit erleidet.

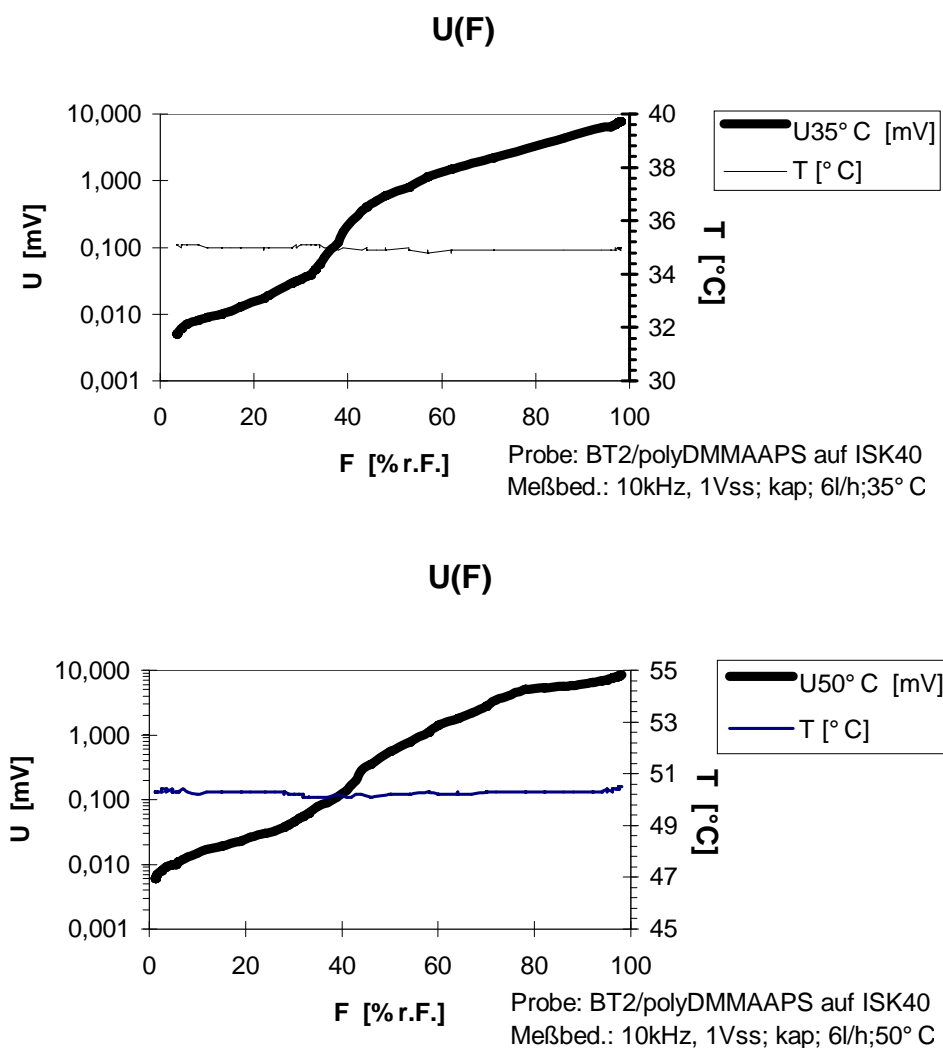


Abbildung 51: Kennlinien von BT2 bei erhöhter Temperatur

8.6 Erprobung von BT5 (Poly-[MSA-Styren-Sulfobetain])

Poly-MSA-Styren-Sulfobetain (BT5) bildet mit Wasser nur Gele. Das Polymer konnte aber bei Temperaturen über 80 °C in 50%iger Essigsäure gelöst werden. Interdigitalstruk-

turen wurden aus dieser Lösung bei 90 °C durch Dipping beschichtet. Um eine geschlossene Substratbedeckung zu erzielen, musste das Substrat mehrfach gedippt werden, wobei es nach jedem Dippvorgang im Trockenschrank getrocknet wurde. Auf diese Weise lassen sich geschlossene Schichten mit Dicken zwischen 0,1 μm und 0,2 μm erzeugen.

An diesen Schichten wurden analog zum für die BT2-Schichten in Kapitel 8.5 beschriebenen Vorgehen Messungen zur Feuchtesensitivität durchgeführt. Die Feuchteregimes zur Überprüfung von **Konstanz und Reproduzierbarkeit** ergaben dabei zu den in den Abbildungen 48 und 49 dargestellten ähnliche Kurven und damit **gute Ergebnisse**. Abbildung 52 und 53 zeigen die nach kapazitivem und resistivem Anteil aufgespaltenen Feuchtekenlinien einer typischen BT5-Schicht bei Raumtemperatur.

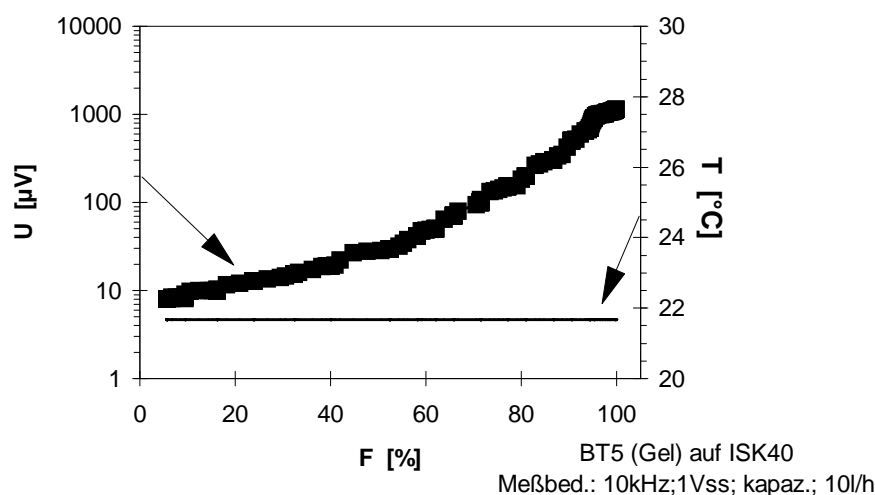


Abbildung 52: Feuchtekenlinie der Kapazität einer BT5-Schicht bei Raumtemperatur

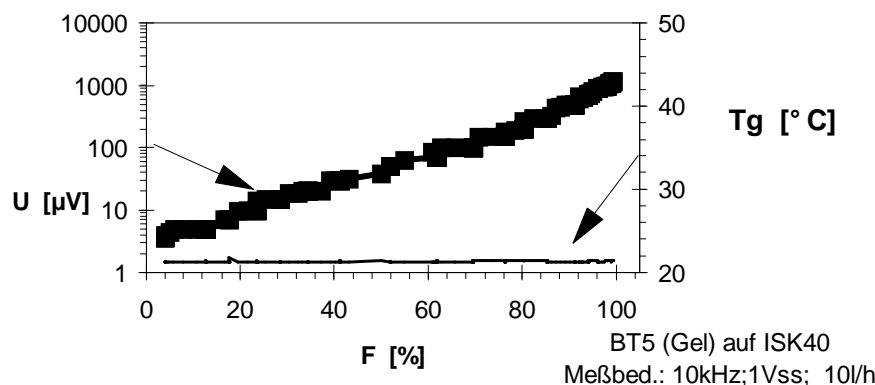


Abbildung 53: Feuchtekenlinie des Widerstands einer BT5-Schicht bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur zeigen sowohl die Kapazität als auch der Widerstand im gesamten Feuchtebereich verglichen mit den anderen Polysulfobetainen hohe Feuchteempfindlichkeiten. Für die angepassten Empfindlichkeiten \hat{E}_R bzw. \hat{E}_C ergeben sich Werte um etwa 100. Trägt man den resistiven Anteil des komplexen Widerstandes logarithmisch auf, ergibt sich für Feuchten über 20 % r.F. ein nahezu konstanter Anstieg.

Auch für diese Proben wurde die Feuchteempfindlichkeit bei erhöhten Temperaturen untersucht, um Informationen über die Einsatzfähigkeit der Schichten unter extremeren Bedingungen zu erhalten. Um den Temperaturbereich lückenlos abzudecken und die Grenzen des Einsatzbereichs möglichst genau auszuloten, befanden sich die Proben für diese Messung in einem entweder trockenen oder maximal befeuchteten Gasstrom, dessen Temperatur stufenweise variiert wurde. Nach einer Einstellzeit wurde für jeden Temperaturwert ein Messwert aufgezeichnet. Die nächsten beiden Abbildungen zeigen die Temperaturverläufe der beiden Messgrößen Kapazität und Widerstand im trockenen (Abbildung 54) und feuchten Zustand (Abbildung 55).

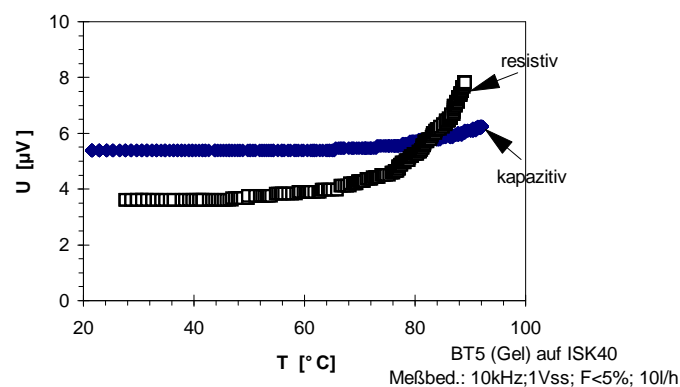


Abbildung 54: Temperaturverhalten der Trockensignale einer BT5-Schicht

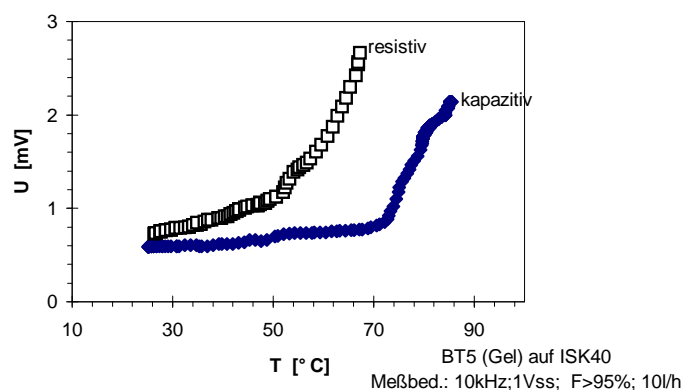


Abbildung 55: Temperaturverhalten der Feuchtsignale einer BT5-Schicht

In beiden Abbildungen kann man erkennen, dass der Widerstand der Schicht sich oberhalb von 50 °C deutlich zu vergrößern beginnt. Im feuchten Zustand ist dieser Effekt größer als im trockenen, die Widerstandsmesswerte zeigen bei Befeuchtung außerdem auch Drifterscheinungen und haben Einstellzeiten von mehreren 10 Minuten.

Der Einsatz der BT5-Schichten als kapazitiver Feuchtesensor ist dagegen bis etwa 70 °C möglich, erst oberhalb dieser Temperatur zeigen sich in beiden Abbildungen Messwerterhöhungen, die auch hier für das Feuchtsignal größer ausfallen.

Auch an diesen Schichten ließen sich nach einmonatiger Lagerung bei verschiedenen Feuchtigkeiten keine Langzeitveränderungen beobachten. Vernetzte BT5-Schichten sind auch

nach Lagerung im Hochvakuum und nach mehrfacher Betauung **stabil und zeigen konstante und reproduzierbare Messwerte**.

Exemplarisch wurden an einzelnen BT5-Schichten auch Messungen zur Ansprechzeit auf schnelle Feuchtewechsel durchgeführt. Ein Beispiel einer solchen Messung zeigt Abbildung 56. Die Feuchtesprünge fanden dabei aus messtechnischen Gründen zwischen 15 % und 90 % r.F. statt.

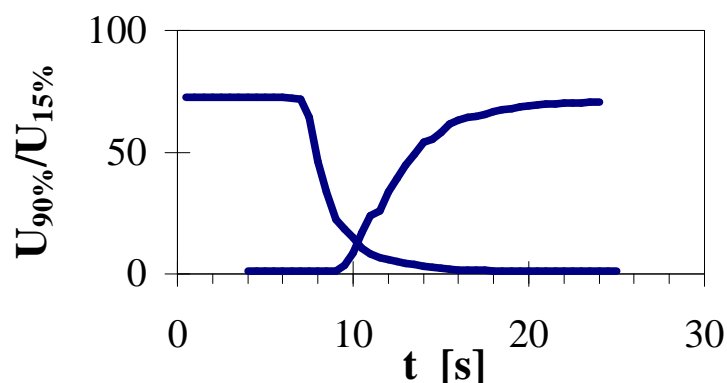


Abbildung 56: Ansprechverhalten einer BT5-Schicht auf schnelle Feuchtewechsel

Aus diesen Messungen lassen sich die Ansprechzeiten auf $t_{10} = t_{90} < 10$ s bestimmen. Damit erreichen diese Schichten ungefähr dieselbe Größenordnung wie die dickeren Poly-DADMAC-Schichten des schnellen Feuchtesensors (vgl. Kapitel 7.7.3). Angesichts des vergleichbaren Aufbaus und Messprinzips beider Sensoren und ähnlicher sensitiver Schichten, die sich nur im Polymer unterscheiden, entspricht dieses Ergebnis damit durchaus den Erwartungen.

8.7 Erprobung eines Gemischs aus BT2 und BT5

Die vorangegangenen Untersuchungen mit Poly-[DMMAAPS] (BT2) und Poly-MSA-Styren-Sulfobetain (BT5) haben ergeben, dass beide Polysulfobetaine als sensitive Schichten für biozide Feuchtesensoren geeignet sind. Bezüglich der maximalen Einsatztemperatur, die für einige Einsatzzwecke ein wichtiges Kriterium sein könnte, lieferte dabei BT5 günstigere Ergebnisse. Die Beschichtung der Substrate mit BT5 ist jedoch wegen der geringen Löslichkeit nur unter erschwerten Bedingungen möglich und wie im letzten Abschnitt dargestellt, können dabei nur Schichten mit Dicken bis maximal $0,2 \mu\text{m}$ erzeugt werden.

Da für eine Vermarktung des bioziden Feuchtesensors von potenziellen Partnern immer wieder eine Mindestschichtdicke von $1 \mu\text{m}$ als Anforderung genannt wurde und andererseits BT2 deutlich bessere Schichtbildungseigenschaften zeigte, wurde versucht, dickere Schichten aus einem Gemisch von BT2 und BT5 zu realisieren. Die beiden Polymere wurden dazu im Gewichtsverhältnis 1:1 in Essigsäure gelöst. Die Gesamtpolymerkonzentration der Lösung betrug 1,5 %. Schichten wurden unter denselben Bedingungen aufgetragen, die auch für die reinen BT5-Schichten verwendet wurden. Die resultierenden Schichten waren etwas dicker als die reinen BT5-Schichten, es wurden Dicken zwischen $0,2$ und $0,3 \mu\text{m}$ erzielt. Nach einer Vernetzung dieser Schicht mittels UV-Strahlung wurde eine weitere Schicht aufgetragen, die wiederum vernetzt wurde, usw. Die resultierenden

Schichten wiesen Schichtdicken von etwa $1\ \mu\text{m}$ auf.

Die Feuchtecharakteristiken einer solchen Schicht bei Raumtemperatur zeigen die Abbildungen 57 und 58, aufgespalten nach kapazitivem und resistivem Anteil.

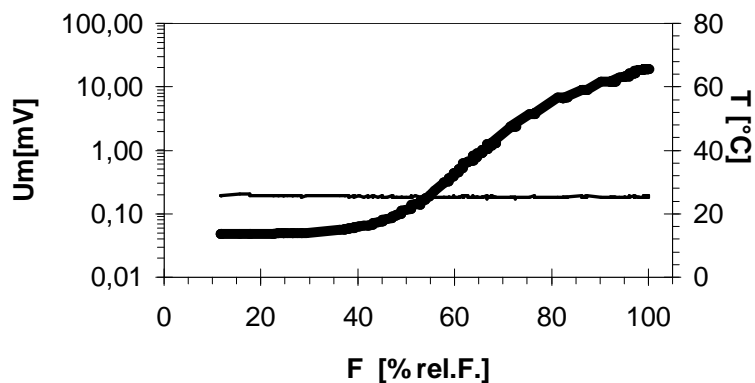


Abbildung 57: Feuchtekenlinie der Kapazität einer BT2/BT5-Mischschicht bei Raumtemperatur

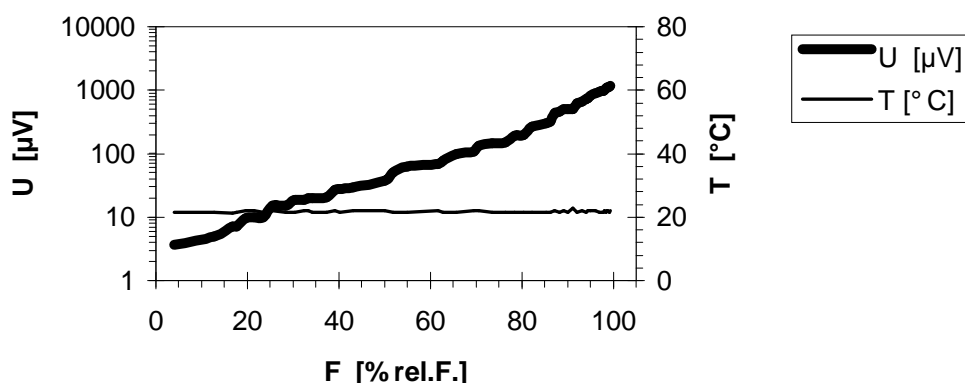


Abbildung 58: Feuchtekenlinie des Widerstands einer BT2/BT5-Mischschicht bei Raumtemperatur

Wie auch bei den reinen BT5-Schichten zeigt sich beim logarithmischen Auftragen der resistiven Kennlinie ein nahezu linearer Anstieg im gesamten Feuchtebereich. Demgegenüber ist der kapazitive Anteil der Kennlinie in der logarithmischen Auftragung stark nichtlinear. Die Empfindlichkeit ist hier im unteren Feuchtebereich sehr niedrig und steigt dann ab etwa 40 % r.F. deutlich an.

Sehr deutlich lässt sich weiterhin der Effekt der höheren Schichtdicke erkennen. Die Absolutwerte des kapazitiven Anteils betragen etwa das Zehnfache der dünneren BT5-Schichten.

Abbildung 59 zeigt die Temperaturabhängigkeit des kapazitiven Anteils der Schicht bei verschiedenen relativen Feuchten.

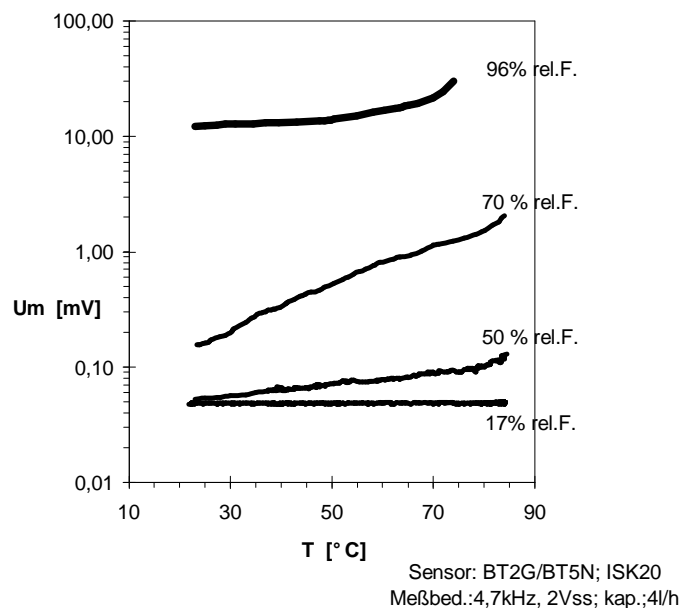


Abbildung 59: Temperaturverhalten einer BT2/BT5-Mischschicht bei verschiedenen Feuchten

Als Erstes fällt dabei auf, dass die einzelnen Kurven sich sehr stark voneinander unterscheiden. Bei niedriger Feuchte ist das Feuchtesignal praktisch temperaturunabhängig. Erhöht man die Feuchtigkeit der den Sensor umgebenden Atmosphäre, zeigt sich bereits ab Raumtemperatur eine verhältnismäßig lineare Temperaturempfindlichkeit, die mit steigender Feuchtigkeit weiter zunimmt. Bei maximaler Feuchtigkeit ist die absolute Temperaturempfindlichkeit dann weniger stark, dafür aber deutlich nichtlinear.

Damit zeigt die BT2/BT5-Mischschicht kein besseres Temperaturverhalten als die reine BT5-Probe. Andererseits zeigt die Grafik, dass die Projektionen der Messkurven auf die Spannungsachse in jeweils separaten, sich nicht überschneidenden Spannungsintervallen liegen. Das bedeutet, dass selbst eine sehr starke Temperaturänderung von 20 °C auf 85 °C einen kleineren Einfluss auf das Messsignal hat als der Feuchteunterschied zwischen den einzelnen Messkurven, der bei jeweils ungefähr 20 % r.F. liegt.

Um die Temperaturabhängigkeit der Messwerte zu kompensieren, müsste die Temperatur durch einen zusätzlichen Temperatursensor ermittelt und durch die Auswerteelektronik berücksichtigt werden. Nahezu alle kommerziell erhältlichen Feuchtesensoren enthalten einen integrierten Temperatursensor. Durch die für die Proben gewählte Substratgröße könnten diese zusammen mit z.B. einem Pt100-Widerstand, der zur Temperaturmessung benutzt würde, in einem kommerziellen Sensorgehäuse betrieben werden. Nach Aufnahme einer Kalibrierkurvenschar analog der aus Abbildung 59 könnte eine nachgeschaltete Auswerteelektronik aus der Kombination der beiden Messwerte Temperatur und Feuchtesignal die tatsächliche relative Feuchte errechnen. Dies ließe sich analog zur weiteren Verbesserung der Genauigkeit für auf BT2 oder BT5 basierende Schichten anwenden.

Für die erprobten bioziden Materialien und die Verfahren zur Herstellung der feuchte-sensitiven Schichten wurde ein Patent angemeldet (Akz. DE 197 19 927 A 1).

9 Zusammenfassung

Gemäß der Aufgabenstellung beschreibt die vorliegende Arbeit die phänomenologische Untersuchung der Feuchteempfindlichkeit der elektrischen Eigenschaften dünner Polymerschichten. Diese Untersuchungen stellen gleichzeitig Vorarbeiten zur Entwicklung von Prototypen von zwei polymeren Dünnschicht-Feuchtesensoren dar, die sich jeweils durch eine besondere Eigenschaft gegenüber kommerziell erhältlichen Massenprodukten auszeichnen.

Um diese Untersuchungen durchführen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Feuchtegeneratoren und Messzellen aufgebaut und getestet, die für die verschiedenen Messungen bei definierten Feuchten benötigt wurden.

Mit gesättigten Salzlösungen gefüllte Glasflaschen, in die durch eine Keramik spritzwassergeschützt die Sensoren eingebracht werden können, dienten als kostengünstige Möglichkeit, für statische Messungen immer wieder die gleichen, sehr genau bekannten Feuchtigkeiten einzustellen, ohne diese bei jeder Wiederholung kontrollieren oder gar justieren zu müssen.

Alle anderen Feuchtemessungen wurden in definiert befeuchteten Gasströmen durchgeführt. Diese konnten durch mehrere, prinzipiell baugleiche Feuchtegeneratoren erzeugt werden. Die Funktionsweise dieser Feuchtegeneratoren beruht darauf, dass ein Stickstoffstrom oder ein Strom getrockneter Luft durch Nadelventile in definiertem Verhältnis in zwei Teilströme aufgespalten wird. Einer dieser Teilströme wird dann nacheinander durch drei mit Wasser gefüllte Gaswaschflaschen geleitet und maximal befeuchtet. Anschließend werden beide Teilströme wieder zu einem Gesamtstrom mit definierter Feuchtigkeit vereint. Diese Feuchtigkeit kann durch einen Referenzsensor permanent kontrolliert werden. Einer dieser Feuchtegeneratoren kann samt nachgeschalteter Messzelle in einem Klimaschrank betrieben werden, um Messungen bei erhöhten Temperaturen durchführen zu können.

Zur Aufnahme der Proben wurden mehrere Messzellen aufgebaut, die an diese Feuchtegeneratoren angeschlossen werden können. Besonders oft eingesetzt wurde dabei eine volumenoptimierte Messzelle für dynamische Messungen, die sich mit den Salzlösungen nicht realisieren lassen. In dieser kann der Sensor abwechselnd mit zwei verschiedenen Gasströmen beaufschlagt werden. Durch das geringe Volumen der Messzelle konnten sehr kleine Gaswechselzeiten realisiert werden. Als Alternative dazu stand eine Messzelle von der BAM Berlin zur Verfügung, bei der die Probe selbst zwischen den beiden definiert befeuchteten Gasströmen bewegt werden konnte. Durch kleinstmögliche Toträume konnten Gaswechselzeiten erreicht werden, die weit unterhalb der Ansprechzeiten der Referenzsensoren lagen und mit den schnellsten Proben später Ansprechzeiten unter zwei Sekunden erreichen sollten. Die hohe Schaltgeschwindigkeit war besonders wichtig, da die dynamischen Messungen einen Schwerpunkt der Untersuchungen zum schnellen Feuchtesensor darstellten.

Mit Hilfe dieser Messtechnik wurde der Einfluss von Feuchtigkeit auf die elektrischen Eigenschaften von Polymerschichten auf Interdigitalstrukturen untersucht. Diese Proben stellen Prototypen von zwei verschiedenartigen Feuchtesensoren dar, die sich auf Grund eines einfachen und robusten Aufbaus und der gezielten Auswahl der einzelnen Polymere jeweils durch besondere sensorische Eigenschaften auszeichnen.

Ziel der Entwicklungsarbeiten für den ersten Feuchtesensor war es, einen sehr schnellen Feuchtesensor zu konstruieren, der plötzliche und sprunghafte Feuchteänderungen in der umgebenden Atmosphäre möglichst rasch detektieren kann.

Als sensitives Material wurde Polydiallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) gewählt, dessen elektrische Eigenschaften sich bereits in früheren Untersuchungen als stark feuchteabhängig erwiesen hatten. Das Polymer wurde in Wasser und Methanol gelöst, aus diesen Lösungen wurden mittels Dipping und Spin-Coating Schichten auf Interdigitalstrukturen aufgezogen. Zusätzlich wurden mittels der Langmuir-Blodgett-Technik auch geordnete Schichten auf die Substrate aufgebracht, die sich durch eine nochmals verringerte Schichtdicke auszeichnen. In dünnen Schichten sollte sich gemäß dem Diffusionsgesetz nach einer Änderung schneller ein Feuchtegleichgewicht einstellen, welches Voraussetzung für einen stabilen Anzeigewert ist.

Bei der Verwendung dieser Präparationstechniken wurden jeweils die veränderbaren Prozessparameter variiert, um auf ein möglichst breites Spektrum verschiedener Schichten für die anschließenden Untersuchungen zurückgreifen zu können. Die präparierten Schichten erwiesen sich als untersuchbar und lieferten stabile und reproduzierbare Messergebnisse. Als sensorische Messgrößen wurden Wechselstromwiderstand und -kapazität der Schichten benutzt, da die Gleichstromeigenschaften auf Grund starker Polarisierungseffekte hierfür ungeeignet sind. Für diese Wechselstromeigenschaften wurden die optimalen Messparameter erarbeitet, mit diesen fanden die Messungen dann bei $U = 1\text{ V}$ und $f = 1\text{ kHz}$ in definiert befeuchteten Atmosphären statt. Der Widerstand erwies sich dabei als universell geeignete Messgröße für einen Sensor, da er über den gesamten Feuchtemessbereich monoton mit zunehmender Feuchtigkeit abnimmt. Demgegenüber ist die Kapazität der Schichten im Niederfeuchtebereich weitgehend konstant und nimmt erst ab etwa 40 % r.F. zu. Diese Änderung ist dann sehr stark, weshalb die Kapazität als Messgröße in einem speziellen Sensor für ausschließlich hohe Feuchten gut geeignet wäre. Unter anderem aus diesem Grund liefert der Widerstand der Schichten die höheren angepassten Empfindlichkeiten, die abhängig von den einzelnen bei der Präparation gewählten Parametern bei $\hat{E}_R = 200 - 500.000$ liegen. Erwartungsgemäß zeigen die dickeren Schichten hier die höheren Empfindlichkeiten.

Die Empfindlichkeit der aus Methanollösung präparierten Schichten ist relativ konstant über den gesamten Feuchtebereich, diese Schichten sind daher für den normalen Sensoreinsatz zu bevorzugen. Aus wässriger Lösung präparierte Schichten haben demgegenüber einen unregelmäßigen Empfindlichkeitsverlauf. Sie zeigen bei kleinen und großen Feuchten niedrige Empfindlichkeiten, im mittleren Feuchtebereich jedoch eine absolut höhere Empfindlichkeit als Schichten aus Methanollösung. Diese Schichten ließen sich in einem besonders empfindlichen Sensor für ausschließlich mittlere relative Feuchten einsetzen. Verglichen damit hat die Präparationsmethode bei den ungeordneten Schichten keinen sichtbaren Einfluss auf die sensorischen Eigenschaften.

Bedingt durch die Zielsetzung bildete die Bestimmung der Ansprechzeiten t_{10} und t_{90} auf Feuchtwechsel einen Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Strukturen. Die Ansprechzeiten werden ebenfalls deutlich von den bei der Präparation gewählten Parametern beeinflusst, die erzielten Werte liegen zwischen 1 und 40 Sekunden. In diesem Punkt ha-

ben die dünneren Schichten einen Vorteil, die hier durchweg Ansprechzeiten von wenigen Sekunden zeigen. Da mit sinkender Schichtdicke einerseits kürzere Ansprechzeiten erreicht werden, andererseits aber gleichzeitig die angepasste Empfindlichkeit der Schichten sinkt, muss für eine praktische Anwendung ein Kompromiss zwischen beiden Kenngrößen gefunden werden. Da die Empfindlichkeitsmaxima von Widerstand und Kapazität in unterschiedlichen Feuchtebereichen liegen, sollten sich Empfindlichkeit und Genauigkeit des Sensors außerdem durch eine kombinierte Verwendung beider Messgrößen positiv beeinflussen lassen.

Weitere wichtige Kenngrößen der Sensorprototypen finden sich in Tabelle 13.

Damit liegt ein funktionsfähiger Prototyp eines Feuchtesensors vor, für den die meisten Kennwerte denen von vergleichbaren kommerziell erhältlichen Feuchtesensoren entsprechen. Gleichzeitig zeichnet er sich aber durch eine sehr niedrige Ansprechzeit aus. Diese liegt je nach verwendeter Schicht zwischen 1 und 40 Sekunden.

Gegenstand von auf dieser Arbeit aufbauenden Untersuchungen könnte vor allem eine Verbesserung der Langzeitstabilität der Schichten sein, die sich zum Beispiel durch den Zusatz eines Vernetzers und der Beschichtung folgende UV-Bestrahlung erzielen lassen könnte.

Der zweite Sensor ist ein biozider Feuchtesensor. Zielsetzung der Entwicklungsarbeiten war es, durch die gezielte Auswahl des sensitiven Polymers einen Sensor zu erzeugen, der in biotischen Umgebungen eingesetzt werden kann und von den dortigen, normalerweise sensorfeindlichen Einflüssen - Bakterien und Pilzsporen, aber auch erhöhte Temperatur und hohe Feuchte - nicht beeinflusst oder gar zerstört wird. Er sollte auch unter den in vielen dieser Einsatzgebieten vorliegenden Umgebungsbedingungen bei erhöhter Feuchtigkeit und Temperatur einsetzbar sein.

Als sensitive Materialien wurden dafür 5 Polysulfobetaine (Kurzbezeichnung: BT1 - BT5) synthetisiert und charakterisiert. Ihre Biozidität und Biostatik und damit ein Eignungskriterium als Substanz für einen Einsatz als sensitive Schicht in einem bioziden Feuchtesensor wurden untersucht. Als Ergebnis konnten für zwei der Polymere, Poly[DMMAAPS](BT2) und Poly[MSA-Styren-Sulfobetain] (BT5), ausreichend gute biozide und biostatistische Eigenschaften nachgewiesen werden.

Für diese Polymere wurden geeignete Lösungsmittel gesucht und optimale Bedingungen zur Schichtbildung erarbeitet, anschließend wurden Schichten dieser Polysulfobetaine mittels Dipping und Cast-On auf verschiedene Interdigitalstrukturen aufgezogen. Um im Einsatz bei erhöhten Temperaturen und hohen Feuchtigkeiten eine bessere Stabilität der Schichten zu erzielen, wurden die Schichten durch die Zugabe eines Vernetzers und anschließende UV-Bestrahlung vernetzt.

Die elektrischen Eigenschaften dieser Schichten wurden in definiert befeuchteten Atmosphären untersucht, dabei wurden die typischen Sensorkennwerte ermittelt. Dadurch konnte auch die Feuchteempfindlichkeit der beiden Polysulfobetaine und damit die zweite Anforderung an die sensitive Schicht in einem bioziden Feuchtesensor nachgewiesen werden. Diese liegt mit Werten von $\hat{E}_C = 20 - 100$ deutlich unter der des Poly-DADMAC-basierten

Sensors, ist aber ausreichend für die Verwendung als sensitive Schicht in einem Feuchtesensor. Die bevorzugte Messgröße für diese Schichten ist die Kapazität der Interdigitalstruktur, gemessen wurde sie bei einer Wechselspannung von 1-2 V mit einer Frequenz von 3-7 kHz, was vorher als optimale Untersuchungsbedingungen ermittelt worden war. Von den verschiedenen getesteten Substraten ergab die 10 μm -Interdigitalstruktur die besten Ergebnisse.

Vernetzte BT2-Schichten zeigen im Temperaturbereich von 15 °C bis 60 °C eine gute Feuchtesensitivität sowie stabiles und reversibles Signalverhalten. Sie eignen sich damit als sensitive Schichten in einem bioziden Feuchtesensor für einen Temperaturbereich bis etwa 60 °C.

Schichten aus BT5 zeigen ebenfalls gute Sensorkennwerte und eine besonders hohe Feuchteempfindlichkeit im Hochfeuchtebereich oberhalb 50 % r.F. Sie sind bis zu Temperaturen von 70 °C einsetzbar.

Schichten, die aus einer Mischung der Polysulfobetaine BT2 und BT5 hergestellt wurden, zeigen in der logarithmischen Auftragung nahezu lineare Feuchteabhängigkeiten. Für Feuchtemessungen oberhalb der Raumtemperatur muss die Temperaturabhängigkeit des Feuchtesignals solcher Schichten durch die gleichzeitige Messung und Berücksichtigung der Temperatur korrigiert werden. Dies käme auch der Genauigkeit der weniger stark temperaturempfindlichen Schichten der reinen Polysulfobetaine zugute. Durch die für die Substrate gewählte Größe können diese leicht gemeinsam mit einem Temperatursensor in einem kommerziellen Sensorgehäuse TO8 montiert werden.

Mit diesen Ergebnissen wurde ein funktionsfähiger Prototyp eines Feuchtesensors geschaffen, der unter biotischen Bedingungen einsetzbar ist, dabei über eine ausreichende Lebensdauer verfügt und kostengünstig herstellbar ist.

Ziel möglicher weiterführender Entwicklungsarbeiten könnte die Synthese und Charakterisierung modifizierter Polysulfobetaine sein, die sich durch bessere Schichtbildungseigenschaften auszeichnen, bei höheren Temperaturen einsetzbar sind oder eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit zeigen. Ein weiteres Optimierungsziel wäre die Erhöhung der Fungizidität.

Weitere mögliche Untersuchungen, die auf ein breiteres Einsatzspektrum der Sensoren abzielen, wären der Nachweis herbizider Eigenschaften (Unempfindlichkeit gegenüber Algenbewuchs), die Untersuchung der Stabilität der Sensoren in chemisch belasteten und aggressiven Atmosphären (Äthylen, Ammoniak, Chlor, u.a.) sowie unter dem Einfluss von Temperaturen unterhalb der Zimmertemperatur, aber auch unter dem Langzeiteinfluss von erhöhter Temperatur.

Die Entwicklungsarbeiten an beiden Sensoren konzentrierten sich auf die zum Teil neuartigen sensitiven Materialien sowie die eigentliche Schichtherstellung und sensorische Charakterisierung. Der übrige Teil der Sensoraufbauten nutzt bekannte Konstruktions- und Messprinzipien, so dass aus den beschichteten Substraten durch den Einsatz industriell üblicher Fertigungsverfahren komplette Sensoren hergestellt werden können, ohne dass spezielle Ausrüstungen nötig sind. Dadurch und durch die speziellen Eigenschaften der beiden Sensorprototypen, die für bestimmte Einsatzzwecke hochinteressant sind, wurde die Möglichkeit geschaffen, mit diesen Sensoren einen Markt zu erschließen.

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die wichtigsten sensorischen Kenndaten der beiden Feuchtesensor-Prototypen.

	Schneller Feuchtesensor	Biozider Feuchtesensor
Substanz	Poly-DADMAC	Polysulfobetaine
Filmtyp	Dipping Spin-Coating Langmuir-Blodgett	Dipping Cast-On
Messgröße	Widerstand (Kapazität)	Kapazität (Widerstand)
Feuchtebereich	1 .. 100 % r.F.	1 .. 100 % r.F.
Temperaturbereich	.. 75 °C	.. 70 °C
Angepasste Empfindlichkeit	3 .. 6 Größenordnungen	< 2 Größenordnungen
Genauigkeit	± 1 % r.F.	± 1 % r.F.
Hysterese	< 2,5 % r.F.	< 1 % r.F.
Ansprechzeit	1 .. 10 s	< 10 s
Langzeitstabilität	ausreichend, aber wahrsch. verbesserbar	stabil
Besonderes		biozid betauungsfest

Tabelle 13: Übersicht über die wichtigsten Kenngrößen der Feuchtesensoren

Anlage 1: Verwendete physikalische Größen

B	Suszeptanz
C	Kapazität
E	Empfindlichkeit
\hat{E}_C	angepasste Empfindlichkeit der Kapazität
\hat{E}_R	angepasste Empfindlichkeit des Widerstands
f	Frequenz, absolute Luftfeuchte
φ	relative Luftfeuchte
G	elektrischer Leitwert
I	Stromstärke
\varkappa	Molenbruch
m	Masse
n	Stoffmenge
p	Druck
R	ohmscher Widerstand, allgemeine Gaskonstante
R'	spezielle Gaskonstante
R_P	Parallelwiderstand
S_S	Signals eines Messwertaufnehmers
S_{ph}	physikalische Messgröße
T	Temperatur
T_d	Taupunkttemperatur
t	Zeit
Θ	Phasenwinkel
U	Spannung
V	Volumen
X	Blindwiderstand
Y	Admittanz
Z	Impedanz

Anlage 2: Übersicht einiger kommerzieller Luftfeuchtesensoren

Hersteller/Name	Messbereich	Ansprechzeit (t_{90})	Funktionsprinzip
Galltec Polyga	0 - 100 % r.F.	1,2 min	Dehnung
Konrad TO18-Sensor	0 - 100 % r.F.	1 min	resistiv
Orion/RS	0 - 98 % r.F.	3 min	kapazitiv
Panametrics	0,0 - 20 % r.F.	> 2 min	Absolutfühler, Al_2O_3
Protimeter	0 - 98 % r.F.	2 min	Taupunkt
Testo Standard	0 - 100 % r.F.	2 min	kapazitiv
Ultrakust	0,0 - 70 % r.F.	2 min	Absolutfühler, ZrO_2
Valvo-Sensor	0 - 98 % r.F.	3 min	kapazitiv

Tabelle 14: Daten kommerzieller Luftfeuchtesensoren

Abbildungsverzeichnis

1	Strukturformel von Poly-DADMAC	9
2	Strukturformel eines Betains	11
3	Strukturformel eines Sulfobetains	11
4	Syntheschema für Sulfobetaine aus MSA-Alkylidencopolymeren	12
5	Syntheschema für DMMAAPS (BT2)	13
6	Strukturformeln der bioziden Polymere	14
7	Aufbau der verwendeten Interdigitalstrukturen	15
8	Präparation von LB-Filmen vom Y-Typ auf einem hydrophoben Substrat	18
9	Systematischer Aufbau des Toxiditätstests nach ISO 846	22
10	Aufbau für Messungen über gesättigten Salzlösungen	28
11	Schematische Darstellung des Feuchtegenerators	30
12	Schematische Darstellung der volumenoptimierten Messzelle	31
13	Funktionsprinzip der dynamischen Messzelle	32
14	Schematischer Aufbau der Prüfeinrichtung der BAM Berlin	34
15	I-t-Kennlinie einer Dipping-Schicht bei An- und Abschalten einer Spannung	40
16	U-I-Kennlinie einer Poly-DADMAC-Dipping-Schicht	42
17	Beispiel einer Wechselstrommessung mit verschiedenen errechneten Größen	44
18	Schichtaufbau und Ersatzschaltbild einer Probe	45
19	Feuchteempfindlichkeit einer unbeschichteten Interdigitalstruktur	46
20	Aufbau und Ersatzschaltbild einer unbeschichteten Interdigitalstruktur	46
21	Vereinfachtes Ersatzschaltbild	47
22	Aufbau der Interdigitalstrukturen und Darstellung ihres \vec{E} -Feldes	49
23	Feldstärkeabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer Dippingschicht	50
24	Feldstärkeabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer LB-Schicht	51
25	Frequenzabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer Dipping-Schicht	52
26	Frequenzabhängigkeit des Wechselstromverhaltens einer LB-Doppelschicht	53
27	Feuchteabhängigkeit des Wechselstromverhaltens	54
28	Feuchteabhängigkeit von Arachinsäure- und Arachinsäure+Poly-DADMAC-LB-Filmen	55
29	Vergleich der Feuchteempfindlichkeiten glasierter und unglasierter IDK	58
30	Feuchteregime zur Aufnahme der Sensorkennlinien	60
31	Kennlinie einer aus Methanol aufgezogenen Spin-coating-Schicht	60
32	Kennlinie eines aus Poly-DADMAC-Arachinsäure-LB-Films	61
33	Hysterese einer LB-Doppelschicht	64
34	Kennlinie einer Spin-coating-Schicht in Abhängigkeit vom Schichtalter	65
35	Kennlinie von 6 LB-Doppelschichten in Abhängigkeit vom Schichtalter	67
36	Berechnung des t_{90} -Wertes aus der Zeitabhängigkeit des Sensorsignals	69
37	Ansprechverhalten einer Dippingschicht bei raschem Feuchtewechsel	70
38	Ansprechzeiten einer aus Methanol hergestellten Dippingschicht	71
39	Ansprechzeiten einer LB-Doppelschicht	71
40	Widerstandskennlinien sehr dünner LB-Schichten	73
41	Kennlinien verschieden dicker Poly-DADMAC-Arachinsäure-LB-Schichten	74
42	Kennlinie von 4 ungeordneten Schichten	75

43	Abhängigkeit der angepassten Empfindlichkeit von der Schichtdicke	77
44	Abhängigkeit der Ansprechzeit von der Schichtdicke	78
45	Temperaturverlauf während einer typischen Kennlinienuntersuchung	79
46	Schnelltest der Biozidität nach Rönnpagel an BT2	81
47	Feuchtezyklus von BT2	84
48	Wiederholte, zyklische Feuchtwechsel von BT2	85
49	Einstündige Feuchtebelastung von BT2	85
50	Kennlinie von BT2 bei Zimmertemperatur	86
51	Kennlinien von BT2 bei erhöhter Temperatur	87
52	Feuchtekenlinie der Kapazität einer BT5-Schicht bei Raumtemperatur	88
53	Feuchtekenlinie des Widerstands einer BT5-Schicht bei Raumtemperatur	88
54	Temperaturverhalten der Trockensignale einer BT5-Schicht	89
55	Temperaturverhalten der Feuchtsignale einer BT5-Schicht	89
56	Ansprechverhalten einer BT5-Schicht auf schnelle Feuchtwechsel	90
57	Feuchtekenlinie der Kapazität einer BT2/BT5-Mischschicht bei Raumtemperatur	91
58	Feuchtekenlinie des Widerstands einer BT2/BT5-Mischschicht bei Raumtemperatur	91
59	Temperaturverhalten einer BT2/BT5-Mischschicht bei verschiedenen Feuchten	92

Tabellenverzeichnis

1	Maße der verwendeten Substrate	16
2	Daten des Elektrometers Keithley 617	19
3	Daten des Präzisions-LCR-Meters Hewlett-Packard HP4284A	20
4	Relative Feuchten über gesättigten Lösungen binärer Salze	28
5	Daten des Referenzfeuchtesensors Rotronic Hygromer HP101A-L5-K25W2F	30
6	Kennwerte der Prüfeinrichtung an der BAM	35
7	Parameter für die Herstellung der LB-Schichten	38
8	Empfindlichkeiten E_R und E_C	62
9	Angepasste Empfindlichkeiten \hat{E}_R und \hat{E}_C	63
10	Ansprechzeiten t_{10} und t_{90}	72
11	Übersicht über Präparationsbedingungen und Qualität der Sulfobetain-schichten	82
12	Übersicht über die Eignung der Sulfobetaine für den bioziden Feuchtesensor	83
13	Übersicht über die wichtigsten Kenngrößen der Feuchtesensoren	97
14	Daten kommerzieller Luftfeuchtesensoren	99

Literatur

- [Arn86] Arndt, A.; Kleines Formellexikon. Berlin: Verlag Technik 1986
- [Blo35] Blodgett, K. B.; J. Am. Chem. Soc. 57 (1935) 1007
- [Blo37] Blodgett, K. B., Langmuir, I.; Phys. Rev. 51 (11937) 964
- [Bol85] Boltshauser, T., Chandran, L., Baltes, H., Bose, F., Steiner, D.; IEEE Vol.ED32 (1985), 1220-1223
- [Bol91] Boltshauser, T., Baltes, H.; Sensors and Actuators A, 25-27 (1991) 509-512
- [Bre95] Brehmer, L., Hahn, M., Seifert, M., Wernecke, R., Jaeger, W., Wonneberger, R., Zehner, C.; „Feuchtesensor“ , Aktenzeichen P 44 03 409.1, Veröffentlichung: 10.8.1995
- [Bre95/2] Brehmer, L., Hahn, M., Seifert, M., Wernecke, R., Jaeger, W., Wonneberger, R., Zehner, C.; „Verfahren zur Herstellung eines Feuchtesensors“ , Aktenzeichen P 44 03 410.5, Veröffentlichung: 10.8.1995
- [Bre97] Brehmer, L., Herkner, G., Jaeger, W., Buchweitz, K.; Schlussbericht zum Forschungsvorhaben S 361, Biozide Feuchtesensoren
- [Bro99] Brokmann, G., Übensee, H.; Präzisierung des Modells des Streufeldkondensators - Stand und Ausblick. Beitrag zum 4. Internen MIMOSYS-Statusseminar, Ilmenau, Juni 1999
- [Bro00] Brokmann, G., Übensee, H.; Parametrisiertes SPICE-Modell eines Streufeldkondensators zur Impedanzmessung in Flüssigkeiten und Gasen, Beitrag zur VDI/VDE-GMA-Tagung Sensoren und Messsysteme 2000, VDI-Berichte 1530, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000
- [Buc00] Buchweitz, K; Synthese und Charakterisierung neuartiger Polysulfobetaine. Dissertation. TU Berlin. 2000
- [Cho90] Chowdhury, B.; New Characterization Techniques for Thin Polymer Films, Wiley, New York, 1990, p. 265
- [Dau94] Dautzenberg, H., Jaeger, W., Kötz, J., Philipp, B., Seidel, C., Stscherbina, D.; „Polyelectrolytes - Formation, Characterization and Application“ Hauser-Publications, München, 1994
- [Dem89] Demisch, U.; Messen, Prüfen, Automatisieren "9/1989, S. 422-426
- [Fal99] Falbe, J., Regitz, M.; in „Römpp Lexikon Chemie A - Z CD V1.5“ 10. Auflage, (Thieme Interactive: Stuttgart 1999) Stichwort „Betain, Sulfobetain und Betaine“

- [Fil77] Fillard, J.P., van Turnhout, J.; Solids: New Prospects, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977
- [Gre77] Greenspan, L.; Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, Vol. 81A, No. 1, January-February, 1977
- [Gev96] Gevorgian, S., Martinsson, T., Linnér, P.L.J.; Kollberg, E.L.; IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 44/6 (1996) 896
- [Hah84] Hahn, M., Jaeger, W., Wandrey, C., Dietrich, K.; Acta Polym., 35 (1984) 350
- [HAM99] Gemeinsamer Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. BMBF-Verbundprojekt „Entwicklung eines piezoresistiven Feuchtesensors - HAMSTER“, 1999
- [Har58] Hart, R., Timmermann, D.; J. Polym. Sci. 28 (1958) 638-640
- [Har58/2] Hart, R., Willems, J. F.; Pat. Nr. B 561,082 (1958) (Gevaert Photo-Producten); CAS 54, 25988e/f
- [Höp96] Höpfner, U., Frübing, P., Neumann, W., Kaminorz, Y., Brehmer, L.; Thin Solid Films 288 (1996) 287
- [Hpl91] HP 4284A Precision LCR meter, Operation Manual, Third Edition, Yokogawa-Hewlett-Packard, LTD, 1991
- [Jäg88] Jaeger, W., Hahn, M., Wandrey, C.; Mitt.-bl. Chem. Ges. 35, 7 (1988), 151-157
- [Jäg89] Jaeger, W., Gohlke, U., Hahn, M., Wandrey, C., Dietrich, K.; Acta Polym. 40 (1989) 161
- [Kam89] Kampfrath, G., Gärtner, U.; Wiss. Z. d. TU Karl-Marx-Stadt 31 (1989), 356-360
- [Kli95] Klinger, J.; Testanlage für Gassensoren. Diplomarbeit. TU Dresden. 1995
- [Kra99] Krasemann, L., Tieke, B.; Materials Science and Engineering BC 8-9 (1999) 513
- [Kur93] Kuroiwa, T., Hayashi, T., Ito, A.; Sensors and Actuators B13-14 (1993), 82-85
- [Lan17] Langmuir, I.; Journal of the American Chemical Society, 39 (1917) 1848
- [Lan38] Langmuir, I.; Science 87 (1938) 493
- [Lee95] Lee, W.-F., Tsai, C.-C.; Polymer 36, 2 (1995), 357-364
- [Mas98] Mason, A., et. al; „A generic multielement microsystem for portable wireless applications“, Proc. IEEE, vol. 86, pp. 1733 - 1746, 1998
- [Mor01] Morawetz, K.; Dissertation, Potsdam 2001

- [OECD93] OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Vol. 2. 301 F, Manometric Respirometry. OECD Paris 1993
- [Ohm91] Ohme, R., Ballschuh, D., Seibt, H.; *Tenside Surf. Det.* 28, 4 (1991), 235-240
- [Pen95] Peñacorada, F.; Dissertation, 1995, Universität Valladolid
- [Pen97] Peñacorada, F., Reiche, J., Zetzsche, T., Dietel, R., Brehmer, L., de Saja, J. A.; *Thin Solid Films* 295 (1997) 246
- [Ptc01] <http://www.physik.tu-cottbus.de/physik/ap2/>, 3.1.2007, 15:53 Uhr
- [Rei93] Reiche, R.; *Thermodynamik*. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 1993
- [Röm89] Römpp, H., Falbe, J., Regitz, M.; *Römpps Chemie Lexikon 1*, G. Thieme Verlag: Stuttgart 1989, 215-216
- [Röm89/2] Römpp, H., Falbe, J., Regitz, M.; *Römpps Chemie Lexikon 1*, G. Thieme Verlag: Stuttgart 1989, 403
- [Röm92] Römpp, H., Falbe, J., Regitz, M.; *Römpps Chemie Lexikon 6*, G. Thieme Verlag: Stuttgart 1992, 5185
- [Rön94] Rönnpagel, K., Liß, W., Ahlf, W.; *Ecotox. Environm. Safety* 31 (1994), 99-103
- [Sag97] Sager, K.; persönliche Mitteilung zum BMBF-Verbundprojekt „Entwicklung eines piezoresistiven Feuchtesensors - HAMSTER“
- [Sch86] Schultz, D. N., Kitano, K.; Pat. Nr. US 4 607 076 (Exxon Research and Engineering Co.); CAS 105, 227561u
- [Sch92] Scholz, G.; *Technisches Messen* 59 (1992), 3, 88-109
- [Sch96] Schneider, B.; *MSR Magazin* 7-8/1996, 12-14
- [Sei91] Seibt, H., Ohme, R., Ballschuh, D.; *Tenside Surf. Det.* 28, 5 (1991), 337-347
- [Spi89] Spichinger, R.; *eee* 12/1989, 50-51
- [Stu65] Stine, S.L.; *Humidity and moisture* 1 (1965) 436
- [Sug68] Suga, K., Miyashige, T., Takada, K., Watanabe, S., Moriyama, M.; *Aust. J. Chem.* 21 (1968), 2333-2339
- [Tie92] Tieman, R.S., Rauen, K.L., Heineman, W.L., Huber, E.W.; *Chem. Sensor Technol.* 4 (1992) 125
- [Wal91] Walter, A.; Pollak, H.; *Technisches Messen* 58 (1991), 2, 71-74
- [Wex65] Wexler, A.; *Humidity and Moisture*, Vol. 1-3, Reinhold Publ. Corp., New York (1965)

- [Whi96] Whitney, P. J.; Intern. Biodet. & Biodegrad. (1996), 205-213
- [Wiki01] <http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskop>, 28.9.2006 14:44 Uhr
- [Yag93] Yagi, H., Ichikawa, K; Sensors and Actuators B, 13-14 (1992), 92-95
- [Yam86] Yamazoe, N.; „Humidity sensors: Principles and applications“, Sens. Actuators, vol. 10, pp. 379-398, 1986
- [Yus95] Yusupov, R.G.; persönliche Mitteilung
- [Zim58] Zimmerman, G.; Chow, L.Y.; Paik, U.J.; Journal of the American Ceramic Society, **80** (1958) 3528

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen und mich in der einen oder anderen Form unterstützt haben.

Zuerst möchte ich Prof. L. Brehmer für die Themenvergabe und die fachliche Betreuung während meiner gesamten Promotion danken. Ihm verdanke ich neben einer vielseitigen Förderung wertvolle Anregungen und Hinweise für meine Arbeit.

G. Herkner danke ich für die gute Zusammenarbeit, viele Anregungen und den regen Erfahrungsaustausch auf dem Gebiet der Feuchtesensorik sowie seine Arbeiten zu den bioziden Feuchtesensoren.

Ich bedanke mich weiterhin bei Dr. W. Jaeger vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm (ehemals Teltow-Seehof) für die Synthese des Poly-DADMAC, Dr. K. Buchweitz und Dr. W. Jaeger vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Golm (ehemals Teltow-Seehof) für die Synthese der Polysulfobetaine, Dr. K. Morawetz und A. Horka für die Präparation zahlreicher Poly-DADMAC-Filme, Dr. U. Banach von der BAM Berlin für das Überlassen der dynamischen Messzelle und Unterstützung bei den Messungen mit der Messtechnik der BAM.

Mein Dank gilt ferner allen Kollegen der ehemaligen Arbeitsgruppe Physik kondensierter Materie für anregende Diskussionen sowie für die sehr gute Zusammenarbeit und Kooperation.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ausschließlich mit den angegebenen Mitteln angefertigt habe.

Ich versichere, diese Arbeit an keiner anderen Universität oder Hochschule eingereicht zu haben.

Niels Stephan

Potsdam, den 15. Januar 2007