

Elektrochemo- und mikromechanisches Verhalten elektronisch leitfähiger Polymere

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim
Fachbereich Naturwissenschaften
der Universität Kassel

von
Mario Roemer

Kassel
2004

Erstgutachter Prof. Dr. N. Nicoloso
Zweitgutachter Prof. Dr. R. Kassing

Prüfungsgremium Prof. Dr. R. Kassing
Prof. Dr. N. Nicoloso
Prof. Dr. U. Siemeling
Prof. Dr. H. Wöhrmann

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2004

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	iii
1 Elektrochemische Grundlagen	1
1.1 Zyklische Voltammetrie	1
1.2 Ideal polarisierbare Elektroden	4
1.2.1 Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht	4
1.2.2 Die elektrolytische Doppelschicht bei Halbleitern	7
1.2.3 Doppelschichtkapazität	8
1.2.4 Elektrokapillarität	9
1.2.5 Einfluss der Ionen	10
1.3 Donnan-Potenzial und Donnan-Ausschluss	13
2 Elektronisch leitfähige Polymere	17
2.1 Elektrochemie und Morphologie leitfähiger Polymere	18
2.1.1 Elektrodeposition	18
2.1.2 Polyanilin	19
2.1.3 Polypyrrol	22
2.2 Struktursimulation leitfähiger Polymere	24
2.3 Elementare Zusammensetzung von Polyanilin (EDAX)	25
2.4 Wassergehalt und thermische Stabilität (TG-DSC)	26
2.5 Mechanische und viskoelastische Eigenschaften	28
2.6 Herstellung von löslichem Polyanilin	31
3 Mikromechanik	33
3.1 Materialien der Mikromechanik	33
3.1.1 Silizium	33
3.1.2 Siliziumdioxid	36
3.1.3 Siliziumnitrid	37
3.1.4 Organische leitfähige Polymere	39
3.2 Mechanik und Dynamik von Cantilevern	41
3.2.1 Der einseitig eingespannte Biegebalken	41
3.2.2 Biegeverhalten durch Krafteinwirkung	42
3.2.3 Mechanische Spannung nach Stoney	43
3.2.4 Resonanzverhalten eines Cantilevers	45

4	Potenzialkontrollierte Massenänderung	47
4.1	Grundlagen der Quarzmikrowaage	47
4.2	Apparativer EQCM-Messaufbau	50
4.3	EQCM-Messungen an Polyanilin	52
4.4	EQCM-Messungen an Polypyrrol	55
5	Potenzialkontrollierte Volumenänderung	59
5.1	Beschreibung der Volumenexpansion	59
5.2	Versuchsaufbau Rastersondenmikroskop	61
5.3	Das Quellverhalten von Polyanilin	62
5.4	Korrelation von Massen- und Volumenänderung	65
6	Polymerbasierende Cantilever-Mikroaktoren	67
6.1	Cantileverdesign und Messaufbau	68
6.2	Aktorverhalten polarisierbarer Cantilever	71
6.3	In situ Polymerwachstum	73
6.4	Bewegungskennlinie	74
6.5	Ansprechverhalten des Cantileveraktors	76
6.6	pH-Sensitivität	78
6.7	Oxidative Degradation	80
6.8	Diskussion der Aktorik	82
6.9	Piezoresistive Cantilever	85
7	Zusammenfassung und Ausblick	91
	Anhang: Symbole und Abkürzungen	95
	Literaturverzeichnis	110
	Veröffentlichungen und Präsentationen	111
	Danksagung	113
	Erklärung	115

Einleitung

Elektronisch leitfähige Polymere zeichnen sich aus durch eine Reihe spezifischer Eigenschaften. Sie zeigen eine charakteristische Redoxaktivität, elektrochromes Verhalten, Sensoreigenschaften und potenzialabhängige Veränderungen ihres Volumens, was für die Aktorik genutzt werden kann. Ihr Transportvermögen für elektronische und ionische Ladungen kann über einen weiten Bereich kontrolliert verändert werden. Sie sind vergleichsweise leicht herzustellen und unter Normalbedingungen mechanisch und chemisch stabil. Durch Derivatisierung und Kompositbildung mit organischen oder anorganischen Materialien können ihre Eigenschaften modifiziert werden, so dass sie als funktionale Materialien gezielt einzusetzen sind. Seit die gegenüber normalen Polymeren extrem hohe elektrische Leitfähigkeit dieser Materialklasse 1977 von Shirakawa et al. [1, 2], beginnend mit Iod dotiertem Polyacetylen, entdeckt wurde, fanden diese Polymere vielfältiges Interesse für die verschiedensten Anwendungen. Dazu gehören schaltbare Ionenaustauschermembranen, chemische Sensoren, elektrochrome und Licht emittierende Displays, Transistoren, Korrosionsschutz, Ladungsspeicher und Solarzellen [3].

Diese Arbeit befasst sich hauptsächlich mit den elektrochemomechanischen Eigenschaften der leitfähigen Polymere Polyanilin und Polypyrrol, d. h. mit ihrer Funktion als Aktormaterial, das bei Steuerspannungen unterhalb 1 V elektrische in mechanische Arbeit umzuwandeln vermag. Die von leitfähigen Polymeren generierten Kräfte liegen bis zu einer Größenordnung über denen biologischer Muskeln, was auch zu ihrer Bezeichnung als *künstliche Muskeln* (artificial muscles) führte. Aktoren, insbesondere Mikroaktoren, werden stets elektrisch angesteuert, idealerweise leistungsarm mit Strömen und Spannungen, die kompatibel zur Mikroelektronik sind [4]. Insbesondere diese Eigenschaft verleiht ihnen unter Verwendung genormter Schnittstellen Systemfähigkeit.

Die Aufgabenstellung beinhaltet die Herstellung dünner, elektrisch leitfähiger Polymer-schichten, die Integration des Polymers in den mikrostrukturtechnischen Fertigungsprozess und die Kombination dieser Schichten mit mikromechanischen, beweglichen Strukturen, die aus einkristallinem Silizium hergestellt werden. Das kombinierte System wird hinsichtlich seines elektrochemomechanischen Verhaltens charakterisiert. Für ein System dieser Art sind entsprechende Kenntnisse erforderlich, insbesondere über

- die charakteristischen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Substrats und des leitfähigen Polymers
- die Kombination beider Materialien in einer funktionalen Struktur, die für Mikrosysteme geeignete Aktor- oder Sensoreigenschaften besitzt.

Die Aktorik leitfähiger Polymere ist nur in Verbindung mit einem flüssigen Elektrolyten gegeben. Das bedeutet, dass sämtliche Untersuchungen *in situ* in flüssigen Medien unter Potenzialkontrolle durchzuführen sind, was einen erhöhten experimentellen Aufwand erfordert. In der vorliegenden Arbeit wird bevorzugt Polyanilin [5] als funktionales Material eingesetzt. Das ebenfalls leitfähige Polymer Polypyrrol dient als Vergleichssubstanz. Beide Polymere können auch als Komposit eingesetzt werden [6].

Die Arbeiten von Takashima und Kaneko et al. zu Polyanilin [7, 8] sowie von Smela und Otero et al. zu Polypyrrol [9, 10, 11] werden auf die Dimensionen und Verfahren der Mikrosystemtechnik übertragen und dienen als Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit. Dabei wird besonderen Wert auf das Verständnis der zugrundeliegenden physikalischen Effekte gelegt, die das elektrochemomechanische Verhalten polymermodifizierter Mikroelektroden bestimmen. Somit besteht ein Schwerpunkt dieser Arbeit darin, ein besseres physikalisches Verständnis für die Wechselwirkungen zu erzielen, die bei dem komplexen System bzw. der Kombination aus inertem Metall, leitfähiger (semi-)permeabler Polymermatrix und Elektrolytlösung in Erscheinung treten und für die Aktorik von Bedeutung sind.

Aktorik und Sensorik in Elektrolytlösungen beruhen auf dem Verhalten der mit leitfähigem Polymer beschichteten polarisierbaren Elektrode, die beweglich in Form eines mikrostrukturierten Cantilevers angelegt sein kann. Die Verwendung einer mikrostrukturierten Elektrode zur Elektrodeposition und Potenzialkontrolle leitfähiger Polymere ermöglicht die Integration elektrochemischer Methoden [12]. Damit ist auch eine Abgrenzung zu anderen Arbeiten möglich, die reine Polymersysteme anstreben oder deren Systeme außerhalb der Dimensionen und Materialien der Mikromechanik liegen. Dies betrifft ebenfalls die Schichtdicke des Polymers, die wenige hundert Nanometer nicht überschreiten sollte.

Neben einer kurzen Einführung in die elektrochemischen Grundlagen beinhaltet Kapitel 1 eine Übersicht über die elektrostatischen Effekte, die an Oberflächen von Metallelektroden und an organischen Membranen auftreten, die in Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten stehen.

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Materialeigenschaften leitfähiger Polymere. Darunter die Elektrodeposition, das elektrochemische Verhalten und die Morphologie von Polyanilin und Polypyrrol. Um eine Alternative zur Elektrodeposition aufzuzeigen, wird auf die Herstellung von löslichem Polyanilin eingegangen, das in Form einer Dispersion eingesetzt werden kann.

In Kapitel 3 werden die verwendeten Materialien und ihre Strukturierung vorgestellt. Dies beinhaltet einkristallines Silizium, Siliziumdioxid, Siliziumnitrid und Polyanilin (als Vertreter für organische, leitfähige Polymere). Zusätzlich werden die mechanischen und dynamischen Eigenschaften von Cantilevern behandelt, wie sie in der Rastersondenmikroskopie eingesetzt werden.

Die Kapitel 4 und 5 gehen auf die reversiblen Veränderungen der Masse und des Volumens ein, die bei der Reduktion und Oxidation leitfähiger Polymere auftreten. Bei den Untersuchungsmethoden handelt es sich um die elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM) und ein für elektrochemische Messungen modifiziertes Rastersondenmikroskop.

In Kapitel 6 wird das Aktorverhalten von metallisierten Cantilevern beschrieben, die eine dünne Schicht aus Polyanilin tragen. Das System wird systematisch vor, während und nach der Beschichtung mit dem leitfähigen Polymer charakterisiert. Dabei wird untersucht, welche Faktoren einen Beitrag zum elektrochemomechanischen Verhalten des Systems erbringen bzw. die Aktorik bestimmen und ob es sich dabei um die zuvor theoretisch beschriebenen Effekte handelt.

Schließlich wird das verwendete Cantilever-Aktorsystem in leicht modifizierter Form auch für sensorische Anwendungen in Betracht gezogen. Dazu beschreibt Kapitel 6.9 die Herstellung und Funktion von Cantilevern, die mit einer Elektrodenfläche und integrierten piezoresistiven Sensoren ausgestattet sind.

Kapitel 1

Elektrochemische Grundlagen

Zur Einführung in das elektrochemische Verhalten der untersuchten Mikrosysteme wird an dieser Stelle auf die Eigenschaften ideal polarisierbarer Elektroden und die physikalischen Effekte eingegangen, die an den Phasengrenzen Metall zu Elektrolyt bzw. organisches, leitfähiges Polymer zu Elektrolyt auftreten – soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Abbildung 1.1 zeigt schematisch die bei Elektrodenreaktionen ablaufenden Prozesse. Die wesentlichen Vorgänge bestehen in einem Massentransport zwischen Elektrode und Lösung sowie dem Elektronentransfer (Ladungsdurchtritt) und der damit verbundenen chemischen Redoxreaktion.

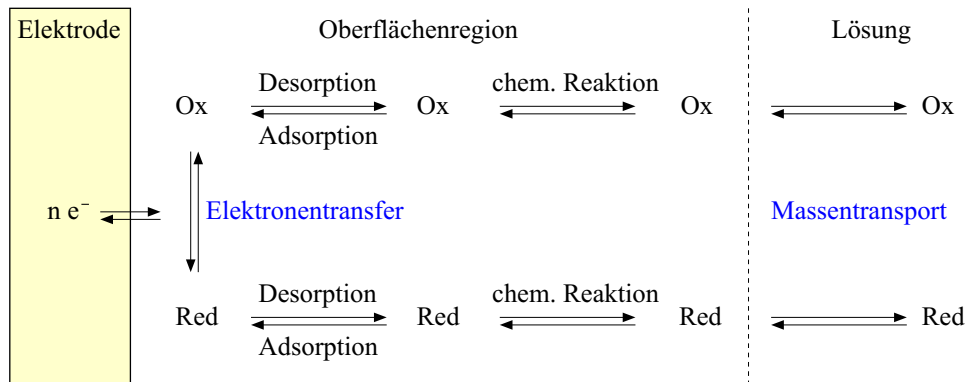


Abbildung 1.1: Allgemeiner Ablauf elektrochemischer Reaktionen an inerten Elektroden [12]. Wesentliche Schritte sind der Massentransport der beteiligten Spezies zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung, Oberflächenprozesse und der Elektronentransfer.

1.1 Zyklische Voltammetrie

Die einfachste elektrochemische Messanordnung besteht aus zwei Elektroden, einer Arbeits- (AE) und einer Gegenelektrode (GE) in einer mit einem Elektrolyten gefüllten Zelle (Abb. 1.2). Um den durch den Elektrolytwiderstand auftretenden Spannungsabfall – engl. IR-Drop – zu eliminieren, wird zusätzlich eine dritte Elektrode eingebracht. Der Strom i verläuft nun zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, wobei das Potenzial φ gegen die Refe-

renzelektrode (RE) gemessen wird. Die Referenzelektrode wird über eine *Luggin*-Kapillare, eine Salzbrücke, mit der Zelle verbunden.

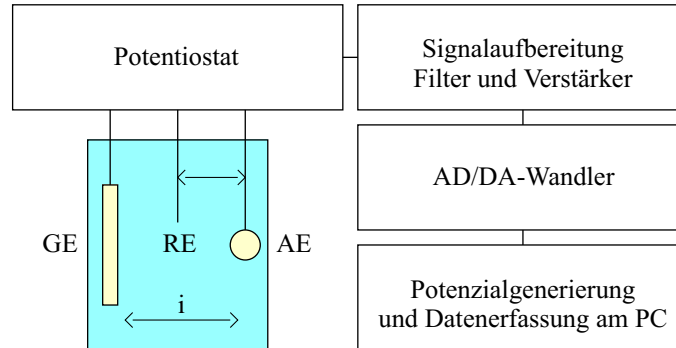
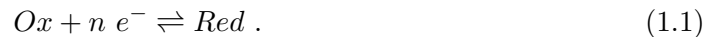


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der elektrochemischen Messzelle mit Drei-Elektroden-Anordnung und messtechnischer Peripherie (Blockdiagramm).

Arbeits- und Gegenelektrode bestehen meist aus einem Edelmetall und tauchen in den flüssigen Elektrolyten, der in der Regel aus einer wässrigen Salzlösung besteht. Diese sollte elektrochemisch inert sein, d. h. die Ionen dürfen nicht an Ladungsaustauschprozessen teilnehmen. Bei definierten Potenzialen, die charakteristisch für die anwesenden aktiven Verbindungen sind, können nun elektrochemische Reaktionen an der Arbeitselektrode ablaufen, gemäß



Ox stellt die im Elektrolyten gelöst vorliegende, oxidierte Spezies dar. Red steht für die elektronenreichere, reduzierte Form.

Die Referenzelektrode, eine unpolarisierbare Elektrode zweiter Art mit einem stabilen Bezugspotenzial, wurde in dieser Arbeit in Form der *gesättigten Kalomel-Elektrode*¹ realisiert. Gl. (1.2) beschreibt die elektrochemische Gleichgewichtsreaktion und den Betrag des Bezugspotenzials dieser Referenzelektrode gegen die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE).



In der zyklischen Voltammetrie wird ein linearer Potenzialvorschub mit einer konstanten Vorschub- oder Scangeschwindigkeit v eingesetzt und der dabei auftretende elektrische Strom aufgezeichnet. Man sagt, die elektrochemische Zelle befindet sich unter Potenzi-alkontrolle. Die Form des periodischen Potenzials entspricht einer Dreieckskurve mit der Frequenz f . Ebenfalls sind Potenziale in Form einer Rechteckfunktion möglich, was zu kinetischen Untersuchungen herangezogen werden kann. Abbildung 1.3 zeigt das schematische Zyklovoltammogramm für die elektrochemische Reaktion aus Gl. (1.1), wobei es sich hier um einen Ein-Elektron-Transfer handelt ($n = 1$).

¹Engl. Saturated Calomel Electrode, SCE.

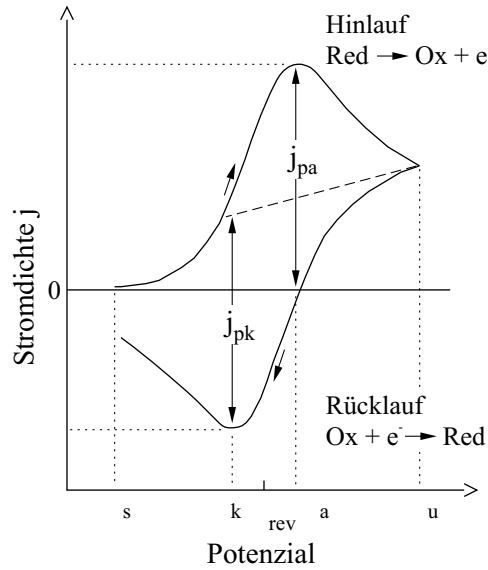


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des Zykl voltammogramms der reversiblen Redoxreaktion $\text{Ox} + e^- \rightleftharpoons \text{Red}$. Beginnend beim Startpotenzial φ_s verläuft das Potenzial in anodischer Richtung (Oxidation) bis zum Umkehrpotenzial φ_u und anschließend zurück zum Startpotenzial (Reduktion). Die Scangeschwindigkeit ist dabei konstant und kann von wenigen mV bis zu einigen 100 mV s^{-1} betragen. Angabe der Peaklagen φ_a und φ_k mit den Peak- oder Spitzenteilstromdichten j_{pa} und j_{pk} . Das Potenzial φ wird gegen eine Referenzelektrode angegeben.

Das Halbstufenpotenzial $\varphi_{1/2}$ entspricht dem reversiblen Nernst-Potenzial φ_{rev} [13]:

$$\varphi_{rev} = \varphi_{1/2} = \frac{\varphi_a - \varphi_k}{2} . \quad (1.3)$$

Der Stofftransport einer im Elektrolyten gelösten, elektrochemisch umzusetzenden Verbindung zur Elektrode erfolgt durch Diffusion. Nach [13] erhält man folgende Gleichungen für den Spitzenstrom j_p . Im Fall des ungehemmten Ladungsdurchtritts gilt

$$j_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{red}^{1/2} c_{red}^0 v^{1/2} \quad (1.4)$$

und für den gehemmten Ladungsdurchtritt

$$j_p = 3,01 \cdot 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} D_{red}^{1/2} c_{red}^0 v^{1/2} . \quad (1.5)$$

In beiden Fällen steigt die Spitzenstromdichte mit $v^{1/2}$ (der Wurzel der Scangeschwindigkeit v). α bezeichnet den Durchtrittsfaktor und n die Elektrodendurchtrittswertigkeit [13]. Für den Fall, dass nicht die reduzierte sondern die oxidierte Form betrachtet wird, müssen nur statt der Diffusionskonstante D_{red} und der Ausgangskonzentration c_{red}^0 der reduzierten Spezies die entsprechenden Werte der oxidierten Spezies eingesetzt werden.

Anstatt der Stromdichte j , der Stromstärke pro Fläche, wird häufig nur die Stromstärke i angegeben. Dies gilt insbesondere bei nicht exakt definierten Elektrodengeometrien und -oberflächen. Die gemessene Stromstärke i setzt sich additiv aus zwei Anteilen zusammen: 1.) dem Faraday'schen Strom i_f , der auf dem elektronischen Ladungsdurchtritt Elektrodenlösung beruht und von einer elektrochemischen Reaktion bestimmt wird und 2.) dem kapazitiven Ladestrom i_c , der auf die Aufladung der Elektrodenoberfläche zurückgeht. Betrachtet man nun den Kapazitätsladestrom näher, so leitet dies direkt über zur ideal polarisierbaren Elektrode und ihren Eigenschaften.

1.2 Ideal polarisierbare Elektroden

Bei einer ideal polarisierbaren Elektrode findet kein Ladungsdurchtritt zwischen Lösung und Elektrode statt. Die wässrige Lösung enthält dabei weder gelöste reaktive Gase noch andere redoxaktiven Verbindungen, sondern ausschließlich Ionen, die in dem betrachteten Potenzialbereich an keinerlei elektrochemischer Reaktion teilnehmen. In diesem Fall zeigen ideal polarisierbare Elektrodenmetalle wie Gold oder Platin folgende Oberflächeneffekte:

- die Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht und
- die Bildung einer dünnen, monoatomaren Deckschicht durch Chemisorption von Wasserstoff und Sauerstoff bei entsprechenden Potenzialen.

Bei Gold ist der Potenzialbereich der Doppelschichtaufladung wesentlich weiter ausgedehnt als bei Platin, aufgrund der weitaus geringeren Wasserstoffbelegung mit lediglich 2–3% einer Monolage [13]. Platin besitzt eine hohe Affinität zu Wasserstoff und weist im Zyklovoltammogramm Stromspitzen auf, die auf die Adsorption von Wasserstoff zurückzuführen sind; es kann im selben Potenzialbereich von einer nahezu vollständigen Oberflächenbelegung mit Wasserstoff ausgegangen werden (eine Metalloberfläche hat typischerweise etwa $1,5 \cdot 10^{15}$ Atome cm^{-2}).

Bei der Doppelschichtaufladung kommt es zu einem geringfügigen Stromfluss j_c in der Größenordnung von $10 \mu\text{A cm}^{-2}$. Der Betrag des Deckschichtstromes kann deutlich höher sein. Deckschichtströme sind proportional zur Anstiegsgeschwindigkeit des Potenzials. Die elektrischen Felder, die im Bereich der geladenen Doppelschicht auftreten, liegen in der Größenordnung von 10^6 bis 10^7 V cm^{-1} , bedingt durch den geringen Abstand der Ladungen, der dem Radius eines solvatisierten Ions entspricht (ca. 0,2 nm).

1.2.1 Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht

Wird eine Elektrode, die sich in einer Lösung mit Ladungsträgern (Ionen) befindet, durch die Ladung Q_{Metall} aufgeladen, so muss diese Ladung aus Elektroneutralitätsgründen durch eine gleich große Ladung Q_{Lsg} mit entgegengesetztem Vorzeichen ausgeglichen werden. Diese *Überschussladung* wird durch elektrostatische Kräfte aus der Lösung in den Bereich der Elektrodenoberfläche gezogen.

In einem einfachen Modell des Doppelschichtaufbaus wird die Elektrodenoberfläche als ideal planar und ideal polarisierbar angenommen. Schichten werden parallel zur Elektrodenoberfläche angeordnet. Innerhalb einer Schicht bestehen keine Unterschiede in Konzentration und Ladung der beteiligten Ionen, so dass sie eine Äquipotenzialfläche darstellt. Die Aufteilung der Doppelschicht kann nun in eine relativ starre (kompakte) und eine diffuse Schicht erfolgen, in der die Ionen durch thermische Bewegung ihre Lage verändern können (Abb. 1.4). Die theoretische Beschreibung folgt dem Gouy-Chapman-Stern-Modell und wurde u. a. von Armstrong et al. weiter entwickelt [14].

Die hydratisierten Anionen nähern sich der positiv aufgeladenen Metalloberfläche bis auf den Abstand a , der dem Radius ihrer Solvathülle oder der äußeren Helmholtzfläche entspricht. Wenn die Solvathülle partiell abzustreifen ist, können sich die Ionen bis auf die innere Helmholtzfläche nähern. Das Modell kann erweitert werden unter Berücksichtigung einer Monolage orientierten Wassers auf der Elektrodenoberfläche [13, 15].

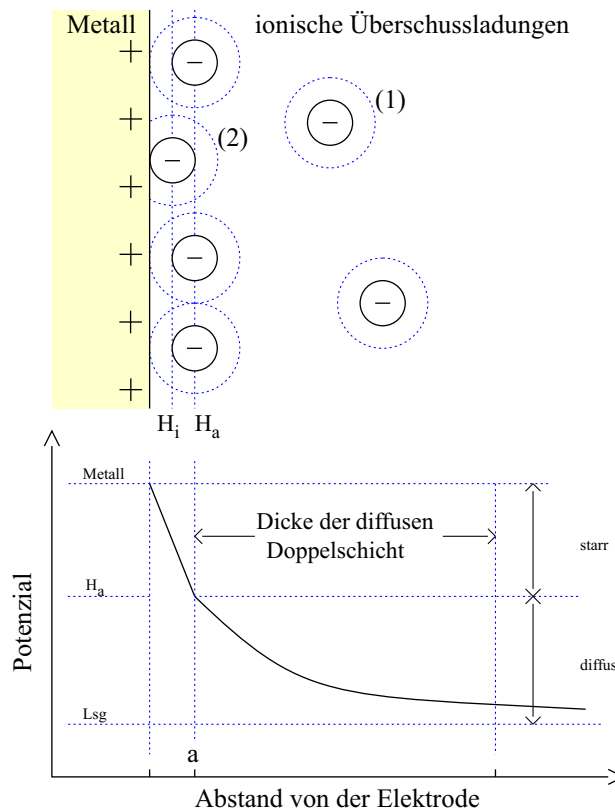


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Doppelschicht eines Kontakts Metall-Elektrolyt mit innerer (H_i) und äußerer (H_a) Helmholtzschicht. Unten: Potenzialverlauf innerhalb der Doppelschicht mit starrem und diffusem Anteil. Vollständig solvatisiertes Anion (1), spezifisch adsorbiertes Anion mit partiell abgestreifter Solvathülle (2).

Die Potentialdifferenz zwischen äußerer Helmholtzfläche und Lösungsinnerem wird auch *Zetapotenzial* ζ genannt – und in der Kolloidchemie *elektrokinetisches Potenzial*, da es für die elektrokinetischen Erscheinungen suspendierter Teilchen im elektrischen Feld verantwortlich ist [16]. Das Zeta-Potenzial tritt allgemein an der Phasengrenze zweier nicht mischbarer Phasen auf.

Die Entfernung von der Elektrode, nach der das Potenzial zwischen äußerer Helmholtzfläche und Lösung auf $1/e$ abgefallen ist, wird als Dicke der diffusen Doppelschicht oder als Debye-Länge χ bezeichnet. In verdünnten Lösungen kann die diffuse Doppelschicht einige 10 nm betragen. Bereits in 0,1 molarer Lösung ist die gesamte Doppelschicht auf den starren Teil reduziert, d. h. bei ausreichend hohen Ionenstärken kann die Doppelschicht, bei einer Schichtdicke < 1 nm, als starr gemäß dem Helmholtzmodell angenommen werden.

Nach Hamann und Vielstich [13] steht χ direkt mit der Ionenstärke I der Lösung in Zusammenhang. Die Ionenstärke ist definiert als Summe aus der Konzentration c_i und dem Quadrat der Ladung z_i aller beteiligten Ionenspezies:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i . \quad (1.6)$$

Die reziproke Debye'sche Länge ergibt sich dann nach

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{8 \pi e_0^2 N_A}{1000 \varepsilon_r k_B T} I} , \quad (1.7)$$

mit der Elementarladung e_0 , der Dielektrizitätskonstante des Mediums ε_r , der Avogadro-Konstante N_A , der Boltzmann-Konstante k_B und der absoluten Temperatur T in Kelvin.

Das Konzentrationsprofil der Gegenionen in direkter Nähe zur Elektrode verändert sich in Abhängigkeit der Elektrodenaufladung, d. h. mit zunehmender Elektrodenladung nimmt auch die Konzentration an ladungsausgleichenden Ionen in der Doppelschicht zu (Abb. 1.5). Bei konstanter Zusammensetzung und Konzentration des Elektrolyten ist die Debye-Länge unabhängig von der Elektrodenaufladung. Nach Gl. (1.7) wirkt sich nur die Ionenstärke auf die Lage der Debye-Länge aus – wird die Ionenstärke erhöht, so verringert sich die Abschirmlänge.

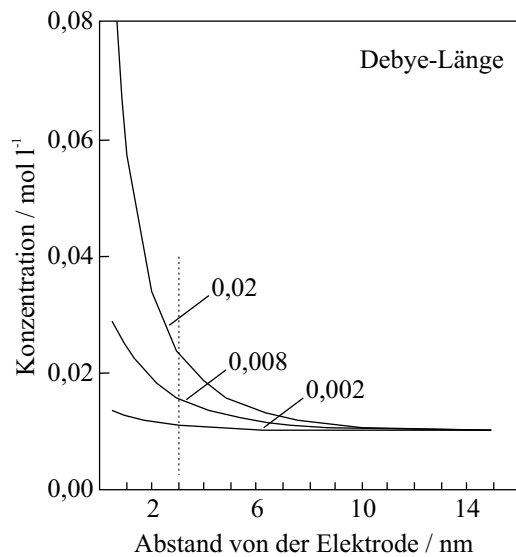


Abbildung 1.5: Darstellung der Verteilung der Gegenionen vor der Elektrode in Abhängigkeit der Oberflächenladung. Angabe der Oberflächenladung im Diagramm in C m^{-2} . Elektrolyt der Zusammensetzung A^+B^- und der Konzentration $0,01 \text{ mol l}^{-1}$. Die Debye-Länge liegt hier bei einem Abstand von 3 nm, gemessen von der Elektrodenoberfläche [17].

1.2.2 Die elektrolytische Doppelschicht bei Halbleitern

Metalle besitzen mit etwa 10^{22} cm^{-3} eine hohe Konzentration an Ladungsträgern. Im Verhältnis dazu besitzen Halbleiter eine deutlich geringere Konzentration an Ladungsträgern, etwa $10^{15} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Im Kontakt mit Elektrolyten bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht aus, deren Aufladung im Gleichgewicht auf beiden Seiten zu kompensieren ist. An der Halbleiteroberfläche stehen aber nicht genügend Ladungen zur Verfügung, so dass diese aus der Tiefe des Halbleiters nachtransportiert werden müssen. Bei Halbleitern kommt es dadurch *auf beiden Seiten* der Phasengrenze, innerhalb des halbleitenden Feststoffs und in der an die Oberfläche angrenzenden Lösung, zu einer diffusen Ladungsverteilung². Zum Potenzialverlauf innerhalb eines positiv aufgeladenen Halbleiters und einem angrenzenden Elektrolyten siehe Abb. 1.6.

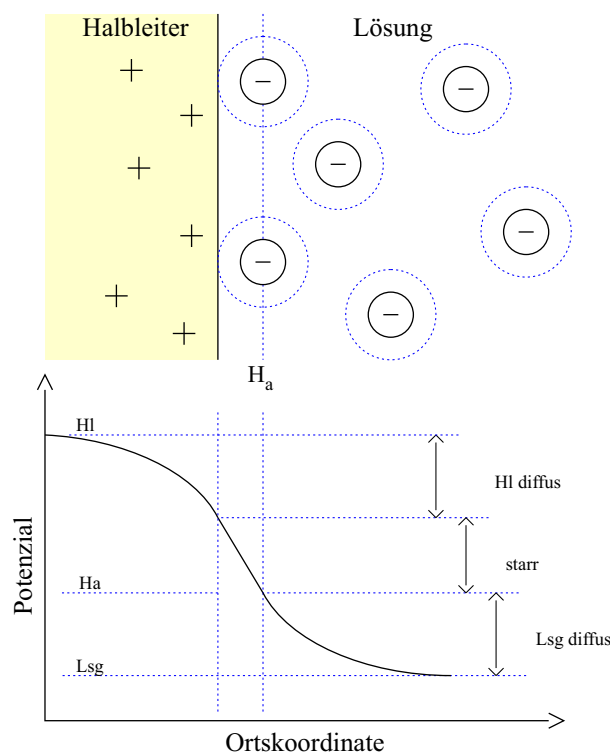


Abbildung 1.6: Schema der beiderseits der Phasengrenze diffusen Ladungsverteilung und elektrischer Potenzialverlauf an der Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt, nach [15]. Äußere Helmholtzfläche H_a , Potenzial im Inneren des Halbleiters φ_{H_I} , Potenzial in der Lösung fern der Phasengrenze $\varphi_{L_{Sg}}$.

Getrennt werden die diffusen Raumladungen durch den Bereich der starren Doppelschicht mit einem linearen Potenzialabfall $\Delta\varphi_{\text{starr}}$ zwischen Halbleiteroberfläche und äußerer Helmholtzschicht H_a . Das gesamte Potenzial $\Delta\varphi$ zwischen Halbleiter- und Lösungsinneem besteht aus der Summe der drei Teilpotenziale.

²Die Ausdehnung der Raumladungsschicht ist in verdünnten Elektrolyten und Halbleitern vergleichbar.

1.2.3 Doppelschichtkapazität

Die Grenzfläche Metall-Elektrolyt entspricht einem Plattenkondensator mit der integralen Kapazität C . Diese ist der Quotient aus in der Grenzschrift vorhandener Überschussladung Q und dem Potenzialunterschied $\Delta\varphi$ zwischen Metall und Lösung. Unter Berücksichtigung eines bereits bestehenden Potenzialunterschieds zwischen Elektrode und Lösung folgt

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{Q}{\Delta\varphi} = \frac{Q}{\varphi - \varphi_{Null}} . \quad (1.8)$$

Betrachtet man den Plattenkondensator mit der Elektrodenfläche A (1 cm^2), so gilt für seine Kapazität

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{a} . \quad (1.9)$$

Dabei ist a der Abstand der Ladungen, d. h. in diesem Fall der Radius der hydratisierten Überschussionen, der mit $a = 0,2 \text{ nm}$ angegeben werden kann. Für Wasser beträgt die relative Dielektrizitätskonstante ε_r etwa 80, so dass die Kapazität dieses Kondensators pro Fläche typischerweise Werte in der Größenordnung $350 \mu\text{F cm}^{-2}$ annimmt. Aufgrund verschiedener Effekte – darunter die Umorientierung von Dipolschichten und die spezifische Ad- und Desorption von Ionen – ist keine exakte Proportionalität zwischen der Ladung und dem Potenzialunterschied zu erwarten.

Die Veränderung der Ladung um dQ ist vielmehr auch eine Funktion des Potenzials φ , d. h. sie ist nicht unabhängig von der aktuellen Position auf der Potenzialkoordinate, was als Randbedingung zu berücksichtigen ist. Die Änderung der Überschussladung dQ hängt demnach vom bereits vorhandenen Potenzial φ ab, es gilt $dQ = dQ(\varphi)$.

Zur Beschreibung des Ladevorgangs ist der Differentialquotient $dQ/d\varphi$ daher besser geeignet. Die *differentielle* Doppelschichtkapazität C_d ist definiert als

$$C_d = \frac{dQ}{d\varphi} . \quad (1.10)$$

Praktisch liegen die differentiellen Doppelschichtkapazitäten bei $5 - 50 \mu\text{F cm}^{-2}$. An rauen Elektrodenoberflächen nimmt die Kapazität um ein Vielfaches zu. An platinieren Elektroden mit ihrer großen Oberfläche erhält man typischerweise um den Faktor 1.000 höhere Werte. Aus der kapazitiven Doppelschichtkapazität, differenziert nach der Zeit, folgt der kapazitive Ladestrom i_c unter Ausschluss Faraday'schen Stromes. Er beträgt

$$i_c = \frac{dQ(\varphi)}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial \varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = C_d \frac{d\varphi}{dt} . \quad (1.11)$$

1.2.4 Elektrokapillarität

Die Beschreibung der Elektrokapillarität beginnt 1875 mit Gabriel Lippmann [18] und seinen Untersuchungen an Quecksilber. Das Phänomen der Elektrokapillarität ist eine direkte Folge der Doppelschichtaufladung an Phasengrenzen. Durch die Ausbildung der Doppelschicht kommt es zu einer Kraft, die der Oberflächenspannung des Metalls entgegen wirkt. Weitere wegweisende Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von David C. Grahame [19, 20, 21].

Da es sich vorwiegend um die Wechselwirkung gleichnamiger Ladungen handelt, die zum Auftreten einer oberflächenentspannenden Kraft führt, sind die Kräfte repulsiver Natur entsprechend dem Coulomb'schen Gesetz

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r^2} . \quad (1.12)$$

Dabei sind F die wirkende Kraft, Q_1 und Q_2 Punktladungen, ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums (Wasser bei 298 K: $\varepsilon_r = 78,54$), ε_0 die elektrische Feldkonstante mit $8,85419 \cdot 10^{-12}$ A s/V m und r der Abstand der Ladungen zueinander. Abbildung 1.7 zeigt den idealisierten Verlauf der Elektrokapillarkurve für Quecksilber, mit einem Maximum am materialspezifischen Nullladungspotenzial.

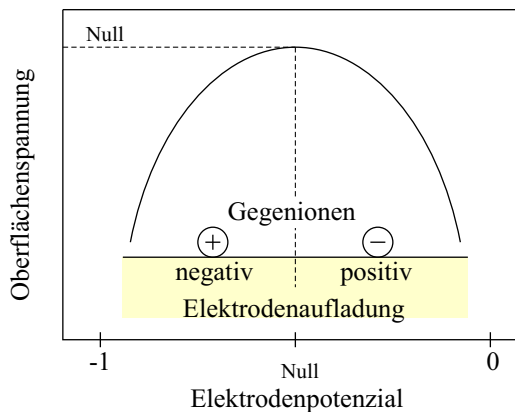


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Elektrokapillarkurve von Quecksilber mit dem Nullladungspotenzial (engl. potential of zero charge, pzc) bei $-0,52$ V, gemessen gegen die Normal-Kalomelektrode NKE, nach [13]. Die NKE hat ein Bezugspotenzial von $0,2807$ V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode.

Die Oberflächenspannung σ korreliert mit der elektrischen Ladung Q . Bei der Änderung der in der Oberflächenladung enthaltenen elektrischen Energie $Q d\varphi$ ändert sich auch die Oberflächenspannung $d\sigma$ gemäß

$$Q d\varphi + d\sigma = 0 . \quad (1.13)$$

Nach Umformen erhält man die Lippmann-Gleichung

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -Q . \quad (1.14)$$

Integration von Gl. (1.14) unter Verwendung von

$$Q = C \cdot (\varphi - \varphi_{Null}) \quad (1.15)$$

liefert die Parabelgleichung der Elektrokapillarkurve

$$\sigma_{Null} - \sigma = -\frac{C}{2} \cdot (\sigma - \sigma_{Null})^2 . \quad (1.16)$$

Wird Gl. (1.14) nach dem Potenzial φ differenziert, so ergibt sich die differentielle Doppelschichtkapazität C_d :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi^2} = -\frac{\partial Q}{\partial \varphi} = -C_d . \quad (1.17)$$

Bis etwa 1970 basierten die Vorstellungen zum Aufbau der Phasengrenze Metall-Elektrolyt fast ausschließlich auf Untersuchungen an Quecksilber [22], da es in seinem natürlichen Zustand bei Raumtemperatur flüssig vorliegt (Schmp. $-38,89^\circ\text{C}$, Sdp. $357,3^\circ\text{C}$, Oberflächenspannung $475 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$). Das Phänomen der Elektrokapillarität wurde danach auch an festen Metallen nachgewiesen, u. a. durch Untersuchungen zur Elektrokapillarität von metallischen Schichten aus Gold und Platin durch Fredlein [23, 24], Lin [25], Raiteri und Butt [26] – und schließlich an den verschiedenen Kristallebenen des Goldes durch Ibach [27].

Je nach Metall liegen, bedingt durch die unterschiedlichen Elektronen-Austrittsarbeiten, auch unterschiedliche Nullladungspotenziale vor. Einige Beispiele für häufig verwendete Elektrodenmaterialien sind in Tab. 1.1 angegeben. Der Elektrolyt bestand hierbei vorwiegend aus verdünnten Schwefelsäure-Natriumsulfat-Lösungen. Die Angaben des Nullladungspotenzials von Metallen sind schwankend. Für Gold findet sich z. B. in 0,1 M KCl-Lösung auch ein Wert in der Nähe des Normal-Wasserstoffpotenzials [23].

Elektrodenmaterial	Nullladungspotenzial / V
Silber	-0,70
Quecksilber	-0,19
Kohlenstoff (aktiv.)	0,07
Platin	0,14
Gold	0,30

Tabelle 1.1: Nullladungspotenziale verschiedener, ideal polarisierbarer Elektrodenmaterialien, bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode NHE. Daten entnommen aus Koryta [15].

1.2.5 Einfluss der Ionen

Um einen Eindruck der Größenverhältnisse zu ermöglichen, sind in Tabelle 1.2 die Gitter-Ionenradien r_{ion} ausgewählter Kationen und Anionen angegeben. Die Größenangaben dienen der Orientierung. Werden die Gitterverbunde aufgebrochen, z. B. durch Auflösen des Ionenkristalls in einem geeigneten Lösungsmittel, so kommt es zur Solvatation der Ionen und der Bildung eines neuen, *effektiven* Ionenradius.

Kation	$r_{\text{ion}} / \text{pm}$	Anion	$r_{\text{ion}} / \text{pm}$
Li ⁺	68	F ⁻	133
Na ⁺	97	Cl ⁻	181
K ⁺	133	Br ⁻	196
Rb ⁺	147	SO ₄ ²⁻	144 ^a

Tabelle 1.2: Angabe der Ionenradien r_{ion} nach Stöcker [28] und Atkins^a [29].

Die Solvatation von Ionen mit Lösungsmittelmolekülen – im Fall von Wasser als Lösungsmittel spricht man von Hydratation – bestimmt den effektiven Ionenradius und damit neben den Transporteigenschaften in Lösung auch die spezifische Adsorption an Metallelektroden. Der effektive, hydrodynamische Ionenradius a eines Ions hängt von der Größe seiner Solvathülle ab und lässt sich näherungsweise berechnen nach

$$a = \frac{e_0 z}{6 \pi \eta u} . \quad (1.18)$$

u ist die elektrophoretische Beweglichkeit, d. h. Wanderungsgeschwindigkeit dividiert durch elektrische Feldstärke, des z -fach geladenen Ions und η steht für die Viskosität des Lösungsmittels. Das geringfügig³ solvatisierte SO₄²⁻-Ion besitzt z. B. einen effektiven Ionenradius von 210 pm und eine elektrophoretische Beweglichkeit von $8,29 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (in Wasser) [29].

Bei der Adsorption kapillaraktiver Ionen kommt es nun zu einer lateralen Verschiebung der Elektrokapillarkurve und zu einer Herabsetzung der maximalen Oberflächenspannung, siehe Abbildung 1.8.

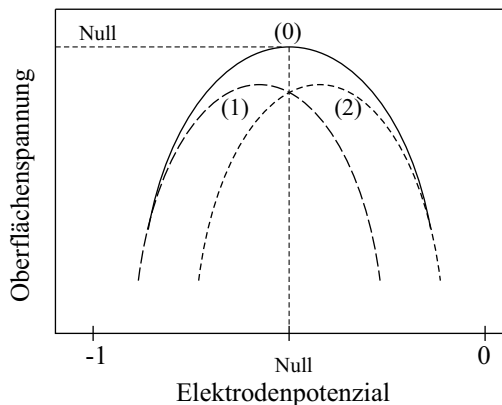
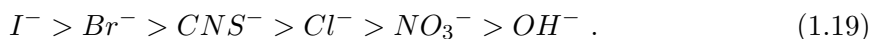


Abbildung 1.8: Schema der Verschiebung der Elektrokapillarkurve von Quecksilber aufgrund anwesender, kapillaraktiver Kationen (1) oder Anionen (2). Ohne spezifisch adsorbierbare Ionen liegt die für das Metall charakteristische Elektrokapillarkurve (0) vor [30].

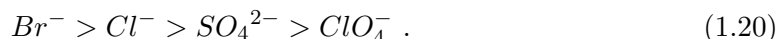
Ob und in welchem Umfang Ionen an der Metallelektrode spezifisch adsorbiert werden können, hängt von ihrer Solvathülle ab. Große *nackte* Ionen werden leichter adsorbiert als stark solvatisierte. Wird die Solvatationsenergie durch ein elektrisches Feld überwunden, so können die Wasserhüllen auch partiell abgestreift werden und es kommt zur Adsorption und zu Coulomb'schen Wechselwirkungen vorher abgeschirmter Ladungen, d. h. zur Repulsion zwischen gleichen Ionen.

³Geringfügige Hydratation: SO₄²⁻ · n H₂O, mit n ≤ 1 [29].

Für die Stärke der spezifischen Adsorption von Anionen an Quecksilber gilt, entsprechend der Reihenfolge nach Grahame [20] und Ritchie [31]



Basierend auf ellipsometrischen Untersuchungen wiesen Paik et al. [32] das Auftreten der spezifischen Adsorption von Anionen ebenfalls an Goldoberflächen nach. Geordnet nach abnehmender Adsorption ergab sich die Abfolge



Nach Kortüm [33] folgt die Adsorption allgemein der Stabilität der primären Solvathülle und damit der Solvatationsenergie. Er fand die Abfolge



Neben der Ionenspezies geht auch die Elektrolytkonzentration bzw. die Ionenstärke in die Form der Elektrokapillarkurve ein. Abbildung 1.9 zeigt die prinzipielle Stauchung der idealen Elektrokapillarkurve aufgrund abnehmender Ionenkonzentration bei gleichen Potenzialen. Ideal für solche Untersuchungen sind Elektrolytlösungen mit Kaliumfluorid, da diese keine spezifische Adsorption zeigen. Einzig die Veränderung der Konzentration wirkt auf die Form der Elektrokapillarkurve ein.

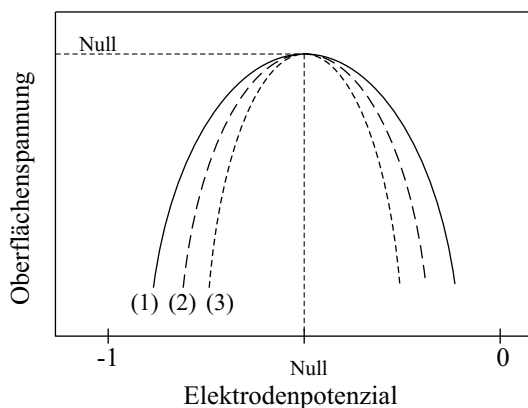


Abbildung 1.9: Schema der zunehmenden Stauchung der Elektrokapillarkurve aufgrund abnehmender Ionenkonzentration. Geringe (1), höhere (2) und hohe Konzentration (3) der Elektrolytlösung [15].

Die tatsächliche Elektrokapillarkurve weicht von der theoretischen aufgrund verschiedener Faktoren ab: Ionen sind keine Punktladungen, sie besitzen ein Volumen. Allgemein ist der Ast der Anionen stärker ausgeprägt, allein schon wegen der relativ zu den Kationen größeren Anionen, während der Kationenteil der Elektrokapillarkurve meist gestaucht vorliegt.

1.3 Donnan-Potenzial und Donnan-Ausschluss

Polyelektrolyte oder Ionomere, d. h. Polymere mit fixierten ionischen Gruppen, bilden bei Kontakt mit Elektrolyten *Donnan-Potenziale* [34]. Zu den Polyelektrolyten gehören auch die Proteine, Nukleinsäuren, Viskose und die Ionenaustauscher. Die geringfügige Diffusion der beweglichen Ionenspezies in und aus der Polymermatrix führt bereits zur Bildung des Donnan-Potenzials, das einer weiteren Diffusion entgegenwirkt (Abb. 1.10). Das Substrat besitzt in diesem Modell keinen Einfluss auf die Potenzialverteilung innerhalb der Membran. Bei einer polarisierbaren Elektrode als Substrat müsste deren Potenzialverlauf und elektrochemisches Verhalten in die Betrachtung integriert werden.

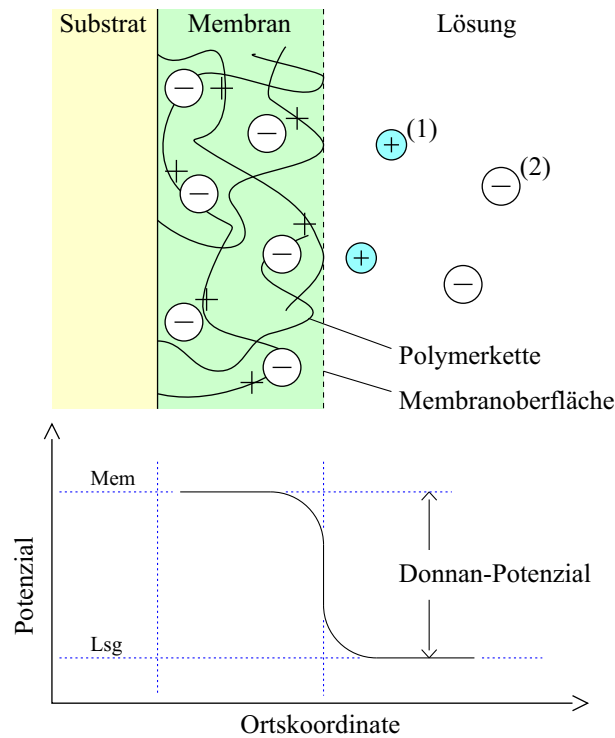


Abbildung 1.10: Schema einer Anionenaustauschermembran mit Donnan-Potenzial. Das Substrat dient hier ausschließlich als inerte Träger der Membran. Abbildung der positiven Festladungen (+), der Co-Ionen (1) und Gegenionen (2).

Das Donnan-Potenzial ist nach [13] gegeben durch

$$\varphi_{Donnan} = \varphi_{Mem} - \varphi_{Lsg} = \frac{R T}{z_i F} \ln \frac{a_i^m}{a_i^l} = \frac{R T}{z_i F} \ln \frac{\gamma_i^m c_i^m}{\gamma_i^l c_i^l} \quad (1.23)$$

unter Einbeziehung der Aktivität in der Membran $a_i^m = \gamma_i^m c_i^m$ und in der Lösung mit $a_i^l = \gamma_i^l c_i^l$. Dabei ist γ_i der Aktivitätskoeffizient der beweglichen Ionensorte i . Von eigentlichem Interesse für diese Arbeit ist aber nicht nur die Ausbildung des Donnan-Potenzials, sondern vielmehr die Erscheinung des *Donnan-Ausschluss*.

Donnan-Ausschluss

Für den Fall, dass eine Ionenspezies in der Polymermembran in größerer Konzentration immobilisiert vorliegt, kommt es zum Donnan-Ausschluss. Dabei werden die beweglichen Co-Ionen, die die gleiche Ladung wie die Festionen tragen, von der Permeation durch die Polymermatrix ausgeschlossen. Nur die Gegenionen können sich relativ frei durch die miteinander verbundenen, mit Flüssigkeit gefüllten Hohlräume und Kanäle des Polymernetzwerks bewegen und mit der Lösung austauschen. In Abb. 1.11 sind beispielhaft zwei Situationen dargestellt, wobei es in beiden Fällen zu einer zunehmenden Verdrängung der positiv geladenen Co-Ionen aus der Polymermatrix kommt (jeweils bei konstanter Konzentration des Elektrolyten).

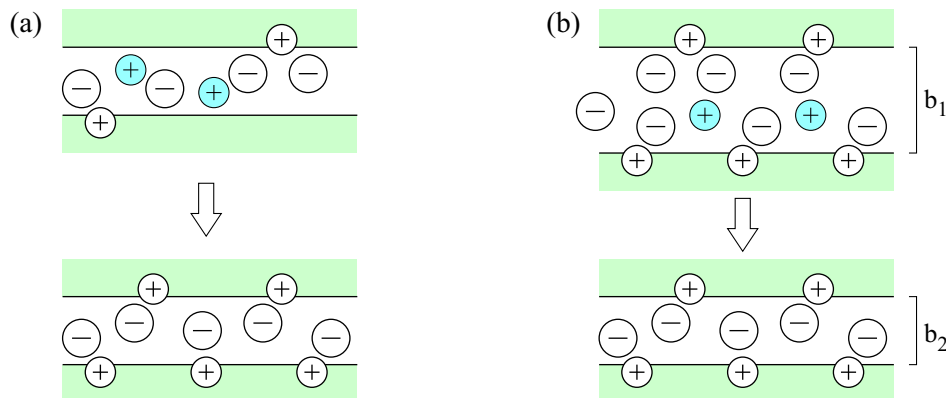


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung eines mit Flüssigkeit gefüllten Kanals innerhalb einer Anionenaustauschermembran. Links: Zunehmende positive Festladungen, z. B. erzeugt durch (elektro)chemische Oxidation. Rechts: Abnahme des Kanaldurchmessers, $b_1 > b_2$, durch Schrumpfen der Matrix.

Es können zwei Extremfälle des Donnan-Ausschlusses unterschieden werden:

- Kationen immobilisiert, Anionen permeabel
- Anionen immobilisiert, Kationen permeabel.

Die Übergänge sind fließend, ein vollständiger Ausschluss ist unwahrscheinlich. Der Permeationsgrad – ganz allgemein der Transport ionischer Ladungen – wird hauptsächlich bestimmt aufgrund der Dimensionen der Kanäle und Hohlräume innerhalb des Polymers, der Konzentration des Elektrolyten und der Konzentration der Festionen. Die Erniedrigung der Elektrolytkonzentration bewirkt z. B. eine Ausdehnung der diffusen Doppelschicht, was ebenfalls zu einer Verdrängung der Co-Ionen aus der Matrix führt.

Die folgende Beschreibung des konzentrationsabhängigen Donnan-Ausschlusses basiert auf der Nomenklatur aus Atkins [29] und geht von einer Kationenaustauschermembran aus, die entsprechend anionische Festionen beinhaltet. Im Gleichgewicht sind die elektrochemischen Potentiale $\bar{\mu}$ in Membran und Lösung gleich:

$$\bar{\mu}_{Lsg} = \bar{\mu}_{Mem} \cdot \quad (1.24)$$

Das elektrochemische Potenzial entspricht dem chemischen Potenzial μ_i für den Fall, dass keinerlei Ladungen ($z_i = 0$) auftreten.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + N_A z_i e_0 \varphi = \mu_i + z_i F \varphi \quad (1.25)$$

mit dem chemischen Potenzial μ_i und der Aktivität a_i .

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i . \quad (1.26)$$

In der Membran muss aus Gründen der Elektroneutralität die Summe der Konzentrationen von Festionen $c_{X^-}^m$ und gleichgeladenen Co-Ionen $c_{A^-}^m$ der Konzentration an Kationen $c_{K^+}^m$ entsprechen, also

$$c_{X^-}^m + c_{A^-}^m = c_{K^+}^m . \quad (1.27)$$

In der Elektrolytphase sind die Konzentrationen von Anionen und Kationen ebenfalls ausgeglichen, $c_{K^+} = c_{A^-}$.

Aus der Gleichsetzung der elektrochemischen Potentiale von Kationen und Anionen innerhalb der Membran und in der Lösung folgt

$$c_{K^+} c_{A^-} = c_{K^+}^m c_{A^-}^m . \quad (1.28)$$

Mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten γ

$$\gamma^2 c_{K^+} c_{A^-} = (\gamma^m)^2 c_{K^+}^m c_{A^-}^m \quad (1.29)$$

und Gl. (1.27)

$$\gamma^2 (c_{A^-})^2 = (\gamma^m)^2 (c_{X^-}^m + c_{A^-}^m) c_{A^-}^m \quad (1.30)$$

und einer hohen Festionenkonzentration $c_{X^-}^m \gg c_{A^-}$ ergibt sich die Konzentration des Co-Ions $c_{A^-}^m$. Diese wird mit zunehmender Konzentration an Festionen $c_{X^-}^m$ zurückgedrängt gemäß

$$c_{A^-}^m = \left(\frac{\gamma}{\gamma^m} \right)^2 \frac{(c_{A^-})^2}{c_{X^-}^m} . \quad (1.31)$$

Als gemischtleitende Verbindungen verhalten sich leitfähige Polymere wie Ionenaustauscher und zeigen Donnan-Potenzial und Donnan-Ausschluss, was in verschiedenen Arbeiten Gegenstand der Untersuchungen war [35]. Für freistehende Membranen waren insbesondere die Permeation bzw. der potenzialkontrollierte Transport ionischer Ladungen von Interesse. Repräsentativ sind die Arbeiten von C. Ehrenbeck [36] (Membranen aus Polypyrrol) und von R. H. J. Schmitz [37] (Membranen aus Polythiophen).

Kapitel 2

Elektronisch leitfähige Polymere

Elektronisch leitfähige Polymere stellen eine Gruppe dar, die ein wesentliches Merkmal gemeinsam haben. Sie sind polymere organische Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, die ein delokalisiertes π -Elektronensystem entlang der Kohlenstoffkette bilden. Die Oxidation bzw. Dotierung und damit einhergehende Erzeugung von elektronischen Fehlstellen – Löchern – innerhalb dieses Elektronensystems führt zu einer elektronischen Leitfähigkeit, die über mehrere Größenordnungen variieren kann (Abb. 2.1). Beschrieben werden kann diese Form des Ladungstransports mit Hilfe von Polaron-Bipolaron-Modellen [38, 39] und elektronischem *variable range hopping* [40, 41] zwischen den einzelnen Polymerketten.

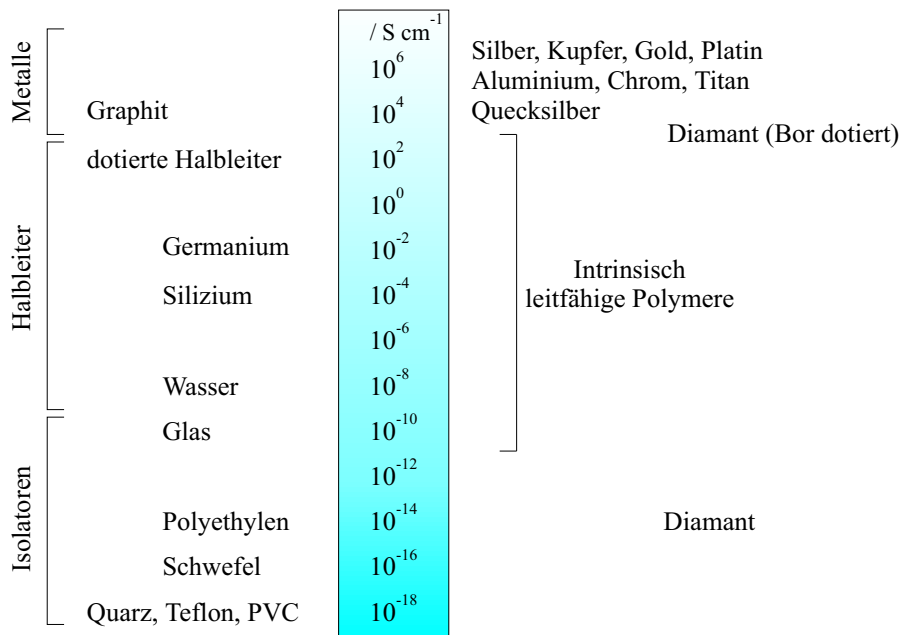


Abbildung 2.1: Übersicht der elektrischen Leitfähigkeit κ verschiedener Substanzen. Die Darstellung ist unterteilt in die Bereiche metallische Leitfähigkeit, halbleitende Materialien und Isolatoren. Die Gruppe der intrinsisch leitfähigen Polymere zählt aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften zu den halbleitenden Materialien.

Zu den leitfähigen Polymeren gehören u. a. Polyacetylen, Polythiophen, Polypyrrol, Polyanilin und Polyphenylen, die auch in Form ihrer Derivate vorliegen können [3]. Diese Gruppe wird im englischsprachigen Raum auch mit *intrinsic conducting polymers (ICP)* bezeichnet. Von all den leitfähigen Polymeren eignen sich vorwiegend das Polyanilin und das Polypyrrol für die in dieser Arbeit beabsichtigten Untersuchungen.

Die Kriterien, die für die Verwendung von Polyanilin sprachen, bestanden in seiner guten elektrischen Leitfähigkeit an Raumluft und unter Potenzialkontrolle ($-0,2\text{ V} < \varphi < 1\text{ V}$ gegen SCE), seiner reproduzierbaren anodischen Synthese aus wässrigem Medium sowie seiner chemischen Stabilität. Sein charakteristisches Redoxverhalten mit den gut untersuchten Redoxsystemen prädestinieren es ebenfalls für einen Einsatz in der polymerbasierten Sensorik und Mikroaktorik.

Polypyrrol wurde als alternatives Untersuchungsmaterial gewählt, weil es wie Polyanilin aus wässrigem Medium hergestellt werden kann – im Gegensatz zu der Mehrzahl der anderen leitfähigen Polymere, die der anodischen Synthese erst bei höheren Oxidationspotenzialen und nur in nicht-wässrigem Medium zugänglich sind.

2.1 Elektrochemie und Morphologie leitfähiger Polymere

2.1.1 Elektrodeposition

Die Methode der Elektrodeposition zur Abscheidung dünner Schichten auf leitfähigen Substraten findet u. a. Verwendung bei der Herstellung von Mikrosystemen [42]. Ausgehend von löslichen Metallsalzen oder -komplexen werden bevorzugt Metalle aus flüssigem Medium auf einer Elektrodenoberfläche aufgewachsen, aber auch nicht-leitfähige Verbindungen wie organische Polymere können für Anwendungen im Korrosionsschutz abgeschieden werden [43].

Die bekannten Vorteile dieser Technologie, z. B. gegenüber der Vakuumevaporation, sind die Abscheidung bei niedrigen Temperaturen, ein geringer apparativer Aufwand, wobei die Elektrode Bestandteil einer elektrochemischen Anordnung ist, hohe Depositionsraten, Abscheidung großflächig oder durch eine Maske auf einem leitfähigen Substrat, hohe Aspektverhältnisse, breite Materialwahl – meist Kupfer und Edelmetalle – und die Möglichkeit der Mehrschichtenbildung.

In dieser Arbeit wird die Elektrodeposition in Form der anodischen Abscheidung von leitfähigen Polymeren aus monomer-haltigen Lösungen eingesetzt. Grundsätzlich kann dabei die potenziostatische von der potenziodynamischen Polymerisation, bei der das Potenzial periodisch zwischen zwei Umkehrpotenzialen in Form einer Dreieckskurve variiert wird, unterschieden werden. Von den verfügbaren Elektrodenmaterialien – u. a. Platin, Gold, HOPG (Graphit), ITO (Indium-Zinn-Oxid), Edelstahl und dotiertes Silizium – werden ausschließlich die Edelmetalle verwendet. Diese können durch Vakuumevaporation auf verschiedenen Substraten aufgebracht werden, sind relativ einfach zu strukturieren und besitzen eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie chemische Resistenz.

2.1.2 Polyanilin

Leitfähiges Polyanilin kann aus einer sauren wässrigen Lösung, die Anilin enthält, durch chemische und anodische Oxidation hergestellt werden. Die anodische Herstellung wurde erstmalig von H. Lethaby 1862 beschrieben [44]. Die in dieser Arbeit verwendete Standard-Abscheidungslösung bestand aus 0,1 M Anilin gelöst in 0,5 M Schwefelsäure. Die Zusammensetzung der Lösung, insbesondere die Art der anwesenden Anionen und der pH-Wert, wirken sich auf die elektrochemischen Abscheidungsbedingungen und die resultierenden Polymereigenschaften aus. Zum Mechanismus der Polyanilinbildung siehe Abb. 2.2. Ausgehend von der Oxidation des Anilinmonomers zum mesomeriestabilisierten Kation greift dieses in einem elektrophilen Angriff ein weiteres Monomer an. Die Oxidation des para-verknüpften Dimeren (p-Aminodiphenylamin) und ein erneuter Angriff auf ein Monomer leiten die Kettenfortpflanzung ein. Nachdem ein geschlossener, dünner Film Polyanilin auf der Elektrode gebildet wurde, kann das Abscheidungspotenzial aufgrund des *autokatalytischen Wachstums* verringert werden¹. Für eine eingehendere Beschreibung des anodischen Wachstums von dünnen, elektrisch leitfähigen Polyanilinschichten, siehe [45].

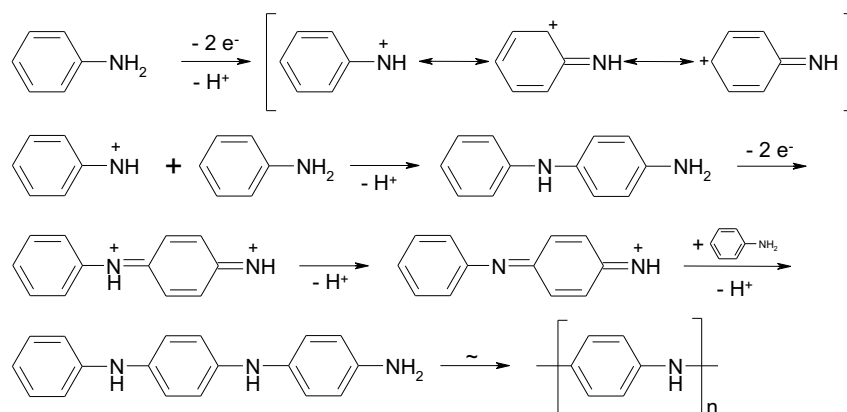


Abbildung 2.2: Mechanismus der oxidativen Polymerisation von Anilin zu Polyanilin, nach [46, 47, 48].

Polyanilin lässt sich hervorragend potenziodynamisch von $-0,15\text{ V}$ bis $0,85\text{ V}$ gegen SCE aus wässriger Lösung abscheiden. Das Wachstum dünner Polyanilinschichten folgt der Darstellung in Literatur [49] mit einer Nukleationsphase, d. h. die Elektrodenoberfläche wird anfangs mit einer Lage globularer Polymerkugeln überzogen. Mit zunehmender Nukleation entstehen aus den Kugeln – an energetisch bevorzugten Stellen – weitere Kugeln, die schließlich fibrillenartige Ketten bilden. Polymerschichten ab etwa $150\text{--}200\text{ nm}$ existieren ausschließlich als Netzwerk aus Fibrillen.

Alle in dieser Arbeit untersuchten anodisch hergestellten Polymerfilme hatten Schichtdicken bis 150 nm und sind daher kompakte Filme. Eine Ausnahme bilden die Polyanilinfilme, die für die mechanischen Untersuchungen verwendet wurden (Kap. 2.5). Diese Verbundstrukturen aus Fibrillen wiesen Schichtdicken um $50\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ auf.

¹Das autokatalytische Wachstum beruht auf dem geringeren Oxidationspotenzial der gebildeten Oligomere und des Polyanilinfilms. Meist wird das Abscheidungspotenzial im Verlauf der anodischen Polymerisation um $50\text{--}100\text{ mV}$ verringert, d. h. von anfangs 850 mV auf 800 mV bzw. 750 mV gegen SCE.

Bei der Darstellung des anodischen Wachstums von Polyanilin sind zweierlei Darstellungen möglich, indem der Strom als Funktion des Potentials oder in Abhängigkeit der Zeit aufgetragen wird, siehe dazu Abb. 2.3. Die Schichtdicke des kompakten Polymerfilms betrug nach der Abscheidung etwa 90–100 nm, wobei das Fibrillenwachstum stellenweise bereits eingesetzt hat. Bei einer Elektrodenfläche von $0,24 \text{ cm}^2$ beträgt die reversibel ausgetauschte Ladung nach 50 Zyklen etwa 2,69 mC, entsprechend einer Flächenladung von $11,2 \text{ mC cm}^{-2}$.

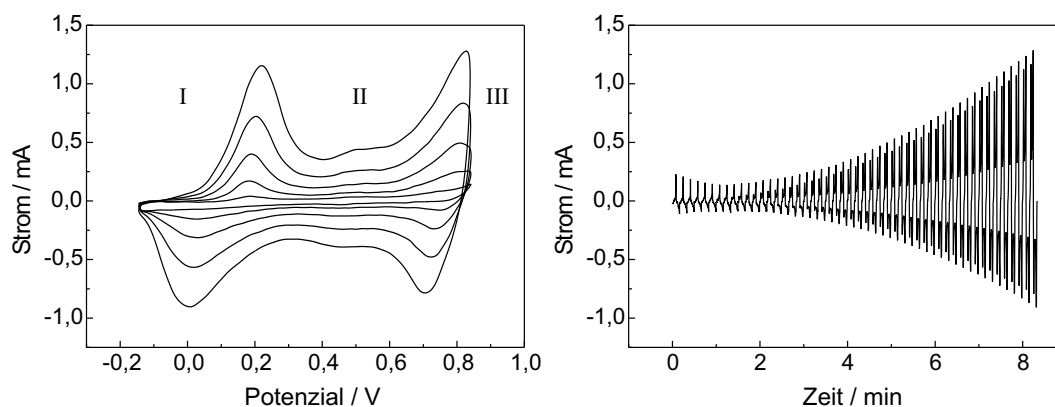


Abbildung 2.3: Potenziodynamische Abscheidung von Polyanilin auf einer Platinelektrode. Links: Wachstums-Zyklovoltammogramm, abgebildet sind die Zyklen 10, 20, 30, 40 und 50 bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mV/s . Rechts: Darstellung aller 50 Potenzialzyklen, Strom als Funktion der Zeit.

Bereits während der anodischen Abscheidung wechselt Polyanilin zwischen drei unterscheidbaren Oxidationszuständen: Farblos bis leicht gelblichem Leukoemeraldin (I), grünem Emeraldin (II) und blau-violetter Pernigranilin (III). Bei diesen Übergängen, die jeweils durch einen Oxidations- bzw. Reduktionspeak im Zyklovoltammogramm gekennzeichnet sind, verändert sich neben der optischen Absorption auch die Leitfähigkeit – von Leukoemeraldin mit $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bis maximal 10^2 S cm^{-1} für Emeraldin. Durch mechanisches Verstrecken von Emeraldin konnten allerdings Leitfähigkeiten bis fast 900 S cm^{-1} parallel zur Streckrichtung erreicht werden [50]. Innerhalb eines Oxidationszustandes ändert sich die Leitfähigkeit kaum, so dass Emeraldin von $0,4 \text{ V}$ bis $0,6 \text{ V}$ gegen SCE eine annähernd konstante Leitfähigkeit aufweist [51]. In diesem Potenzialintervall liegen auch ein oder zwei schwach ausgeprägte Redoxsysteme, die der zunehmenden Hydrolyse und Degradation des Polymers zugeschrieben werden. Diese irreversiblen Prozesse finden bei Potentialen ab etwa $0,6 \text{ V}$ statt, in der Pernigranilinform, in der die Leitfähigkeit mit etwa $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ etwas herabgesetzt ist. Diese voll oxidierte Form des Polyanilins stellt einen instabilen, degradationsempfindlichen Zustand dar.

Abbildung 2.4 zeigt die Entstehung von leitfähigem Emeraldin durch sukzessive Oxidation, ausgehend von protoniertem Leukoemeraldin (Leukoemeraldin-Salz), so wie es in salzsaurer Lösung vorliegt. Der pH des Mediums bestimmt wesentlich die Eigenschaften des Polymers, z. B. die Lage der Redoxsysteme und die Leitfähigkeit, über das Säure-Base-Gleichgewicht. Dieses Verhalten ist für Polyanilin in dieser Ausprägung einzigartig und hebt es aus der Gruppe der leitfähigen Polymere hervor.

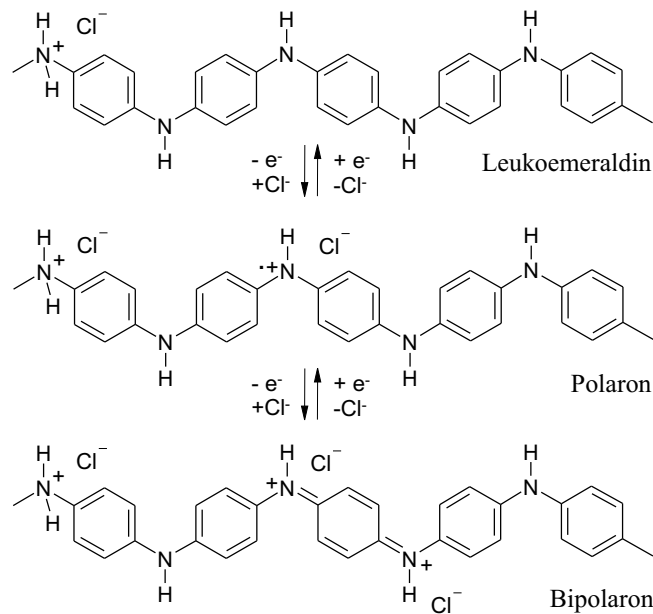


Abbildung 2.4: Kettenausschnitte von Polyanilin in seiner reduzierten Form *Leukoemeraldin*, und bei zunehmender Oxidation als Polaron und Bipolaron (von oben nach unten). Die Bildung der Bipolaronen kann z. B. über das Verschwinden des von Polaronen (Spin $\frac{1}{2}$) hervorgerufenen ESR-Signals verfolgt werden [38].

Abbildung 2.5 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der erhaltenen Polymerschicht. Auf einer dicht gepackten Lage aus globularen Sphären entspringen vereinzelte Fibrillen, die weit verzweigte Strukturen ausbilden können, wenn man Filme mit Schichtdicken größer etwa 150 nm aufwachsen lässt. Der Übergang vom globularen zum Fibrillenwachstum wird von der Temperatur, den Abscheidungsparametern, der Lösungszusammensetzung sowie der Art und Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode beeinflusst.

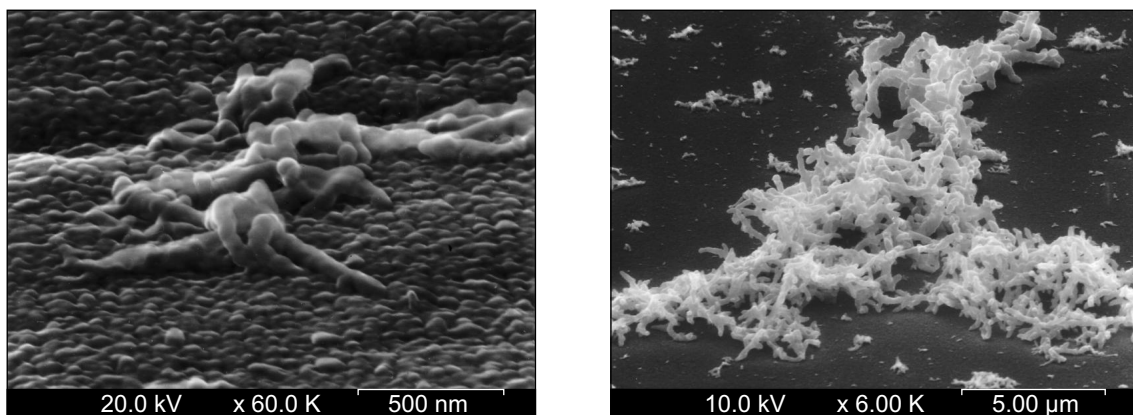


Abbildung 2.5: Polyanilin im beginnenden Fibrillenstadium. Der Übergang von den globularen Strukturen (links), die auf der Elektrodenoberfläche eine dichte und fest anhaftende Schicht bilden, zu der dargestellten Fibrillenstruktur (rechts) erfolgt bei einer Schichtdicke von 100 – 150 nm.

2.1.3 Polypyrrol

Polypyrrol wurde in dieser Arbeit parallel zu Polyanilin als funktionales Material eingesetzt und soll daher kurz vorgestellt werden. Erste Arbeiten, beginnend 1979, stammen von Kanazawa, Diaz, Genies et al. [52, 53, 54]. Im Unterschied zu Polyanilin kann leitfähiges Polypyrrol anodisch aus einer *neutralen* wässrigen Lösung abgeschieden werden, bei Potentialen ab etwa 0,65 V – das Peakpotential liegt zwischen 0,8 V und 1,2 V gegen SCE [55] – aus einer 0,1 molaren Pyrrolösung, die als Leitsalz z. B. 0,1 mol/l Lithiumperchlorat oder Kaliumsulfat enthält. Bevorzugt werden Salze mit größeren Anionen (Natriumbenzolsulfonat, Natriumdodecylsulfat oder Natriumdodecylbenzolsulfonat), die permanent innerhalb der Polymermatrix fixiert zu ihrer mechanischen Stabilität beitragen². Abbildung 2.6 zeigt den bekannten, über eine Radikalstufe verlaufenden Reaktionsmechanismus.

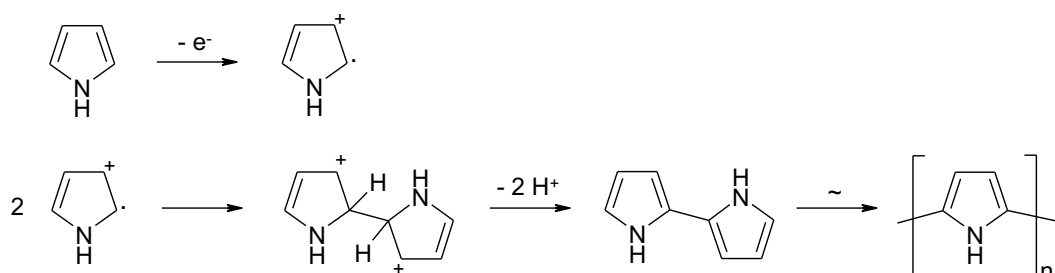


Abbildung 2.6: Mechanismus der oxidativen Polymerisation von Pyrrol zu Polypyrrol über ein Radikalkation [57, 58].

Die anodische Abscheidung ist potenziodynamisch und potenziostatisch möglich. Die Unterschiede bestehen hauptsächlich in morphologischen Variationen der resultierenden Polymerschichten, einer veränderten Adhäsion und darin, dass der Polypyrrolfilm sein potenziodynamisches Wachstum irgendwann einstellt, wahrscheinlich aufgrund einer zunehmenden Degradation während der Abscheidung. Abbildung 2.7 zeigt die Aufzeichnung des anodischen Stromes bei der potenziostatischen Polymerisation als Funktion der Zeit. In Abbildung 2.8 ist ein auf diesem Wege erhaltener Polypyrrolfilm dargestellt.

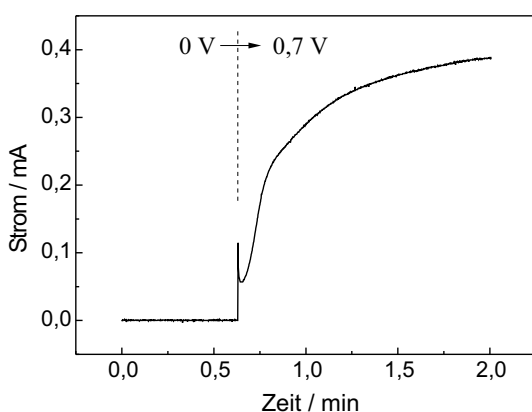


Abbildung 2.7: Anodisches potenziostatisches Wachstum von Polypyrrol auf einer Platinelektrode mit 0,24 cm² Elektrodenfläche. Abscheidungslösung: 0,1 M Pyrrol in 0,2 M Kaliumsulfat. Der plötzliche Anstieg der Stromstärke, bedingt durch die zunehmende Bildung von Polypyrrol, beruht auf einem Potentialsprung von 0 V auf das Abscheidungspotenzial 0,7 V gegen SCE.

²Die ehemals (1991) von der BASF hergestellte, leitfähige und mechanisch stabile Folie aus Polypyrrol mit dem Handelsnamen LUTAMER ES 9567 enthielt z. B. Benzolsulfonat als immobilisiertes Anion [56].

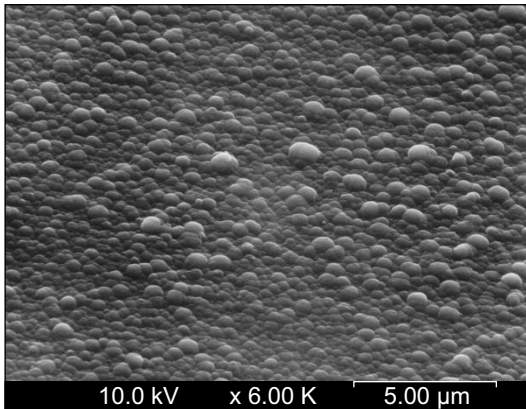


Abbildung 2.8: Elektronenmikroskopische Aufnahme von anodisch hergestelltem Polypyrrol. Die elektrochemischen Abscheidungsbedingungen und die Lösungszusammensetzung bestimmen entscheidend die Morphologie der Polymerschichten, in viel stärkerem Umfang als dies bei Polyanilin der Fall ist.

Alternativ zur Elektrodeposition in Wasser bietet es sich an, die Abscheidung unter leicht veränderten Parametern – das Peakpotenzial ist positiv verschoben und liegt bei 1,0 V bis 1,5 V gegen SCE – in Acetonitril mit einem Wassergehalt bis zu 2 % durchzuführen, was zu einheitlicheren Schichten führt. Im Gegensatz zu Polyanilin fördert ein höheres Abscheidungs potenzial in wässrigem Medium sehr viel schneller Degradationsprozesse und inhomogenes Schichtwachstum. Die Haltbarkeit der Abscheidungslösungen ist ebenfalls unterschiedlich. Während die schwefelsaure Anilinlösung über Monate hinweg stabil bleibt, ist die Stabilität der Pyrrollösungen auf einige Wochen begrenzt; die Lösung wird zunehmend trübe und es bilden sich Ablagerungen. Die Haltbarkeit der Acetonitrillösung kann aber durch Zugabe von etwas Molekularsieb (Abfangen von Wasser) auf einige Monate erhöht werden.

Auf Platin oder Gold deponierte Polypyrrolfilme zeigen in Abhängigkeit ihres Oxidationszustandes Polaron- und Bipolaronzustände (Abbildung 2.9), die ebenso wie bei Polyanilin den elektronischen Transport bewirken.

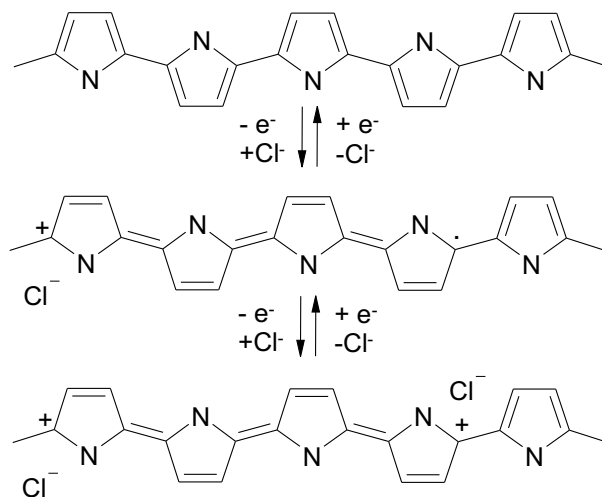


Abbildung 2.9: Polypyrrol reduziert und partiell oxidiert als Polaron und Bipolaron (von oben nach unten gesehen). Nach einer anderen Darstellung sind die positiven Ladungen vorwiegend am Stickstoff lokalisiert [59].

2.2 Struktursimulation leitfähiger Polymere

Zur Veranschaulichung der räumlichen Struktur und der Verteilung der ladungsausgleichenden Anionen wurden Kraftfeldrechnungen der Kettensegmente von Polyanilin und Polypyrrol durchgeführt, mit der Software *Cerius2*, Version 3.8 der Firma MSI. Einführungen in die Simulation solcher polymerer Strukturen finden sich in [60, 61].

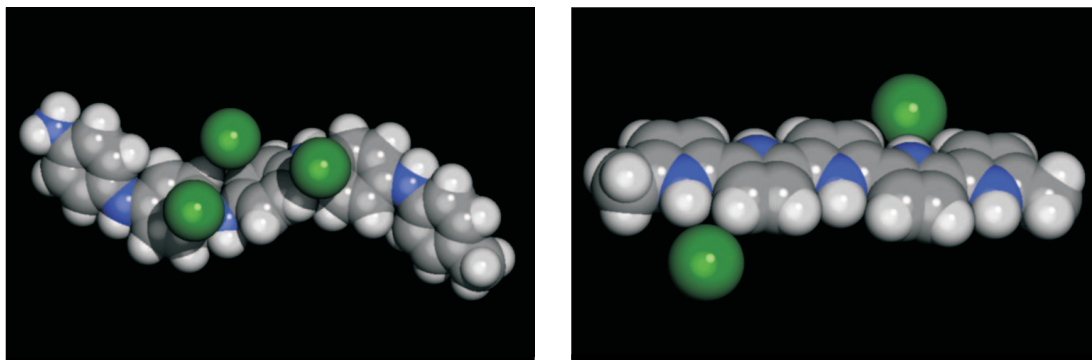


Abbildung 2.10: Simulation der Struktur von Polyanilin als Emeraldin/Cl (links) und Polypyrrol/Cl (rechts) in Kalottendarstellung. Kraftfeldrechnung ohne Berücksichtigung der Solvatation.

Die grauen Kalotten in Abb. 2.10 stellen Kohlenstoff, die weißen Wasserstoff und die blauen Stickstoff dar. Die grünen Kugeln außerhalb der Polymerkette symbolisieren Chlorid-Ionen Cl^- , die in der Kraftfeldrechnung berücksichtigt wurden, um die positiven Ladungen auf der Kette auszugleichen. In beiden Simulationen befinden sich die Anionen in der unmittelbaren Umgebung des positiv geladenen Polymergerüsts. Das Modell ähnelt dem eines Polyelektrolyten mit Anionenaustauscherkapazität, mit der zusätzlichen Eigenschaft, dass die positiven, elektronischen Ladungen (Polaronen, Bipolaronen) entlang der Polymerkette über eine charakteristische Länge frei beweglich sind.

Die Veränderung der Kettenaufladung durch Reduktion oder Oxidation des leitfähigen Polymers führt zu Veränderungen der Bindungswinkel und -längen, also der räumlichen Struktur. 1982 zeigten Kertesz et al. [62] dies erstmals an Polyacetylen, Baughman et al. 1987/88 [63, 64] an Polyanilin. Bei Polyanilin besteht in der Rotation der Phenylringe ein zusätzlicher Freiheitsgrad, was zur sogenannten Elektron-Libron-Kopplung führt: Baranowski 1992 [65, 66]. Dabei unterliegen die Phenylwasserstoffe zweier benachbarter Ringe einer sterischen Abstoßung, was zu der simulierten Struktur aus Abb. 2.10 mit energetisch gehemmter Rotation der Phenylringe und einer Torsion der Kette führt. 1990 berechneten Ginder und Epstein ein Energieminimum für die Phenylringe bei einer Torsion von 56° aus der planaren Ebene [67]. Weitere Konformationsuntersuchungen der verschiedenen Oxidationsstufen von Polyanilin wurden 2000 von Zolacir et al. [68] durchgeführt. Choi et al. verglichen schließlich die Ringorientierungen von Polyanilin und Polypyrrol [69].

2.3 Elementare Zusammensetzung von Polyanilin (EDAX)

Liegen in einem Ionomer oder leitfähigem Polymer höhere Ionenkonzentrationen in der Größenordnung 1–10 % vor, so können diese Spezies mit Hilfe der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (engl. EDAX³) erfasst werden. Die folgenden EDAX-Spektren geben Aufschluss über die elementare Zusammensetzung von reduziertem und oxidiertem Polyanilin in verdünnter Salzsäure (Abb. 2.11).

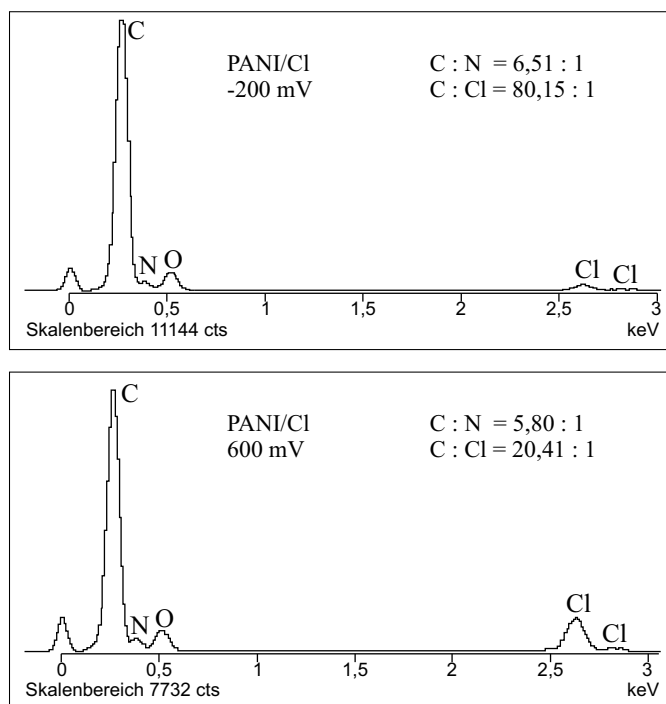


Abbildung 2.11: EDAX von Polyanilin/Cl bei -200 mV und 600 mV gegen SCE.

Die verwendete Elektrode bestand aus einem geschnittenen Stück Siliziumwafer (Seitenlänge $6 \times 6 \text{ mm}^2$), das mit Platin/Titan beschichtet war. Um störende Signale des Elektrodensubstrates auszuschließen, wurde die Polymerschicht mit einer Mindestdicke von $1 \mu\text{m}$ gewählt. Eine gleichmäßig mit Polyanilin beschichtete Elektrode wurde geteilt. Der Einbau von Anionen in den Polymerfilm erfolgte durch Einstellen des Potentials in verdünnter Salzsäure, aus der das später detektierte Chlorid stammt. Anschließend wurde die Probe mit deionisiertem Wasser gespült und an Raumluft getrocknet.

Die EDAX-Messungen erlauben eine Abschätzung der Anzahl polaronischer Ladungsträger. In oxidiertem Polyanilin (Emeraldin) entfällt rein rechnerisch auf 3–4 Kohlenstoffringe der Polymerkette ein Chlorid, d. h. alle 3–4 Monomereinheiten tragen eine positive Ladung. Bei reduziertem Polyanilin kommen nur noch auf etwa alle 13 Ringe ein Chlorid und damit eine positive Ladung. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff, das exakt durch das Polymer vorgegeben ist und bei Polyanilin 6 : 1 beträgt, dient als Referenz. Der Gehalt an Sauerstoff stammt aus Wasser, das zusätzlich zu den Anionen im Polymer enthalten ist (etwa 8–10 Gew.% Sauerstoff, Wasserstoff ist nicht zu erfassen).

³EDAX: Energy Dispersive Analysis of X-rays

2.4 Wassergehalt und thermische Stabilität (TG-DSC)

Polymere nehmen in Abhängigkeit ihrer chemischen Struktur und den Umgebungsbedingungen eine bestimmte Menge an Wasser auf. Die Aufnahme von Wasser durch Diffusion und die leichte Quellung der Polymermatrix kann auch als *hygroskopische Eigendehnung* bezeichnet werden. Der Wassergehalt und die thermische Stabilität der leitfähigen Polymere unter Umgebungsbedingungen lassen sich mit den Methoden der Thermogravimetrie (TG) und der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. DSC) bestimmen. Aus der Kombination beider Verfahren sind u. a. folgende Informationen über eine Probe erhältlich: Verlust von flüchtigen Verbindungen und Lösungsmitteln, Phasenumwandlungen, Schmelzverhalten und thermische Zersetzung. Die Kombination mit einem Massenspektrometer ermöglicht zusätzlich Informationen über entweichende Pyrolyseprodukte. Messtechnische Grundlagen finden sich in [70].

Polyanilin in seiner Emeraldinform, die thermodynamisch stabil und reproduzierbar durch chemische Oxidation herzustellen ist, wurde einem dynamischen Temperaturprogramm unterworfen, beginnend bei Raumtemperatur bis 700 °C mit einem Temperaturgradienten von 5 K min^{-1} . Die Messungen wurden mit einer TG-DSC-Kombination Modell STA 449 von NETZSCH Gerätebau durchgeführt. Das System besitzt bei einem Messbereich bis 5 g eine Massenauflösung von $1 \mu\text{g}$ und eine Temperaturgenauigkeit von $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

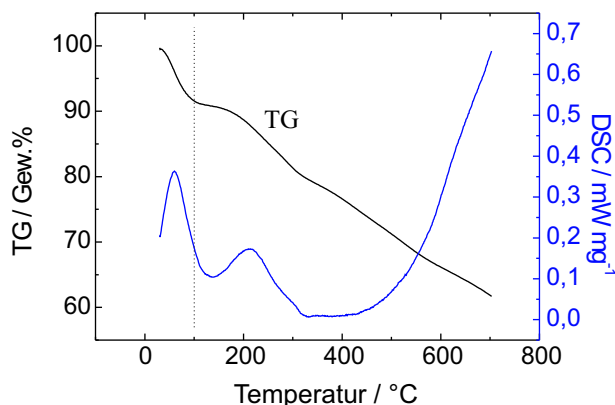


Abbildung 2.12: Pyrolyse von leitfähigem Emeraldin/SO₄ in Stickstoffatmosphäre. Das TG-Signal wird in Gew.% Probensubstanz, das DSC-Signal in mW mg^{-1} angegeben. Einwage: 8,1 mg. Die Probensubstanz befindet sich während der Messung in einem inerten Aluminiumoxid-Tiegel.

Das chemisch hergestellte Polyanilin wurde vor der Vermessung mit 0,5 molarer Schwefelsäure dotiert, in deionisiertem Wasser gespült und an Raumluft getrocknet. Die Pyrolyse fand unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff N₂, 50 ml/min) statt. Wie aus Abb. 2.12 zu entnehmen ist, kommt es bis 100 °C zum Verlust flüchtiger Anteile (etwa 10 Gew.%) mit einem endothermen Peak (Verdampfungsenthalpie). Ab etwa 200 °C tritt, zunächst begleitet von einem weiteren endothermen Peak, ein kontinuierlicher Massenverlust auf. Bei 700 °C sind immer noch mehr als 60 % an Substanz vorhanden.

Der Wassergehalt von Polyanilin lässt sich bestimmen, indem die Probe vor dem Start des Temperaturprogramms 6 Stunden bei 100 °C unter einem trockenen Stickstoffstrom getempert und wieder abgekühlt wird. Der Massenverlust bis 100 °C mit dem zugehörigen endothermen Peak sind dann verschwunden (Abb. 2.13).

Der Prozess ist reversibel. Wird das Polymer an Raumluft gelagert, so nimmt es wieder Wasser auf und zeigt das bekannte Verhalten. Leitfähiges Polyanilin (Emeraldin) hat danach unter Raumbedingungen etwa 10 Gew.% Wassergehalt. Die Verwendung als funktionales Material für Ladungstransporte (Ionen) ist damit eingeschränkt auf den Bereich, in dem Wasser in flüssiger Form im Polymer vorliegt. Ohne einen Mindestgehalt an Wasser sind diese ionischen Transportvorgänge nicht möglich.

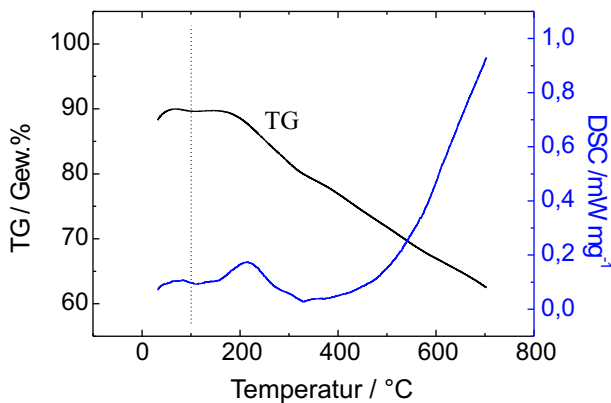


Abbildung 2.13: Bestimmung des Wassergehalts in Emeraldin/SO₄ unter Pyrolysebedingungen. Messung nach sechsständigem Trocknen bei 100 °C und Abkühlen auf Raumtemperatur. Einwaage: 7,9 mg.

Um den Gehalt von Wasser in der Polymermatrix anzugeben, wird meist der dimensionslose *Feuchtegrad* M_f verwendet. Dieser stellt den Quotienten aus Masse der aufgenommenen Feuchtigkeit und Trockenmasse des Polymers dar. Für das hier untersuchte Emeraldin ist $M_f = 0,11$.

Ansari et al. 1996 [71] untersuchten den Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Elektroaktivität von Polyanilin. Danach sind Elektroaktivität und Leitfähigkeit bei protoniertem Polyanilin, wie dem hier vermessenen Emeraldin, bis 150 °C stabil. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt bis 200 °C langsam, danach zunehmend schneller ab, bis das Polymer schließlich in den Zustand eines Isolators übergeht.

Eine höhere thermische Stabilität wurde bei der nicht-protonierten Basenform gefunden [72], wonach diese bis 400 °C stabil sein soll. Chacko et al. [73] untersuchten ebenfalls diese nichtleitende Form des Polyanilin, die Leukoemeraldin-Base, und fanden einen Schmelzübergang bei 385–395 °C.

Während der thermischen Behandlung von leitfähigem Polyanilin kommt es zum Verlust von Wasser, zur Deprotonierung (Verlust der protonierenden Spezies) und zu dreidimensionalen Verknüpfungen (cross-linking) sowie bei Anwesenheit von Sauerstoff zur Oxidation. Diese Prozesse führen zu veränderten Eigenschaften. Allgemein nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab, was auf die Verringerung der für die Protonierung verfügbaren Imin-Stickstoffatome zurückgeführt wird. Es soll hier auf die weiterführende Literatur verwiesen werden: Kulkarni 1989 [74], Yue 1991 [75], Boyle 1992 [76], Wang 1995 [77, 78] und Pinto 1996 [79].

2.5 Mechanische und viskoelastische Eigenschaften

Feste Polymere können als viskoelastische Substanzen beschrieben werden. Wirkt auf einen viskoelastischen Festkörper eine stetige Kraft bzw. Spannung, so treten parallel eine elastische Dehnung und eine plastische Verformung auf. Ohne Spannung geht die elastische Dehnung wieder zurück, während die plastische Verformung bestehen bleibt. Die Abbildung 2.14 zeigt beispielhaft den Abdruck, den eine Prüfspitze, ein Indenter, in einer weichen Schicht aus Polyanilin hinterlassen hat. Die Federkraft, mit der die Spitze in das Polymer gedrückt wurde, betrug 1,3 N (entsprechend etwa 130 g). Das ist vollkommen ausreichend, um das Polymer bis auf das darunterliegende Substrat zu verdrängen.

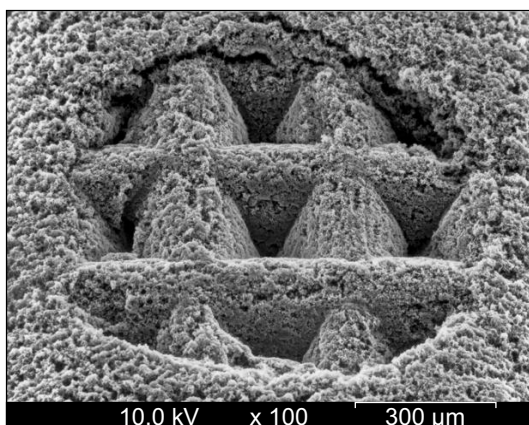


Abbildung 2.14: Spuren der Einwirkung einer mechanischen Kraft in einer Schicht Polyanilin, das sich im Fibrillenstadium befindet. Die mit Pyramiden ausgestattete Prüfspitze (Fa. Feinmetall, Herrenberg) hat den lockeren Verbund der Fibrillenstruktur verdrängt und sich dabei dauerhaft abgeformt.

Die Spuren des Pyramiden-Arrays zeigen die weiche Struktur des Polymers auf. Um eine bessere Darstellung des Eindring-Vorganges zu erhalten, wurde eine Messung mit einem genormten Indenter entsprechend der Härtemessung nach Vickers durchgeführt (Vickers-Pyramide mit quadratischer Grundfläche und einem Flächenwinkel von 136°). Abb. 2.15 zeigt die gemessene Kraft-Eindruck-Kurve von Polyanilin im Fibrillenstadium.

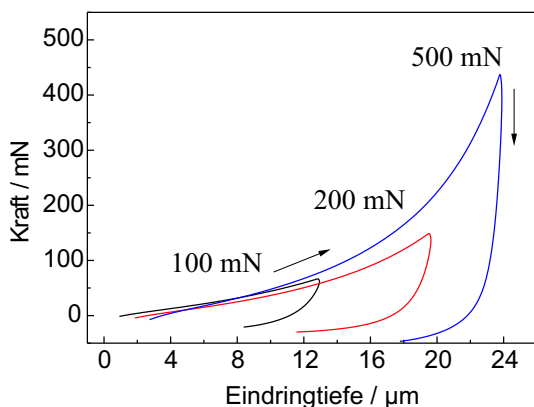


Abbildung 2.15: Kraft-Weg-Diagramm beim Eindrücken einer Prüfspitze in eine Schicht aus Polyanilin im Fibrillenstadium. Messung der Härte nach Vickers mit pyramidenförmigem Indenter. Die im Diagramm angegebene Kraft wird als Endkraft angesteuert. Je höher diese ist, umso tiefer ist der verbleibende Eindruck.

Das relativ weiche, viskoelastische Verhalten der Polymerschicht tritt nicht nur bei Härtemessungen mit ihren relativ groben Spitzen, sondern auch in der Rastersondenmikroskopie auf, wenn die Sondenspitze bei lokalem Druck (Kontaktmodus ohne Scan) in das Material einsinkt. Wird die Spitze mit einer geringeren Kraft aufgesetzt, so verhält sich das Polymer rein elastisch (Kapitel 5).

Leitfähige Polymere bestehen wie andere nicht vernetzte Polymere aus Makromolekülen, die untereinander durch Verschlaufungen verbunden sind und so die mechanische Integrität des Molekülverbandes gewährleisten. Es entsteht ein sogenanntes *Verschlaufungsnetzwerk* (Entanglement-Netzwerk) mit viskoelastischen Eigenschaften (Abb. 2.16).

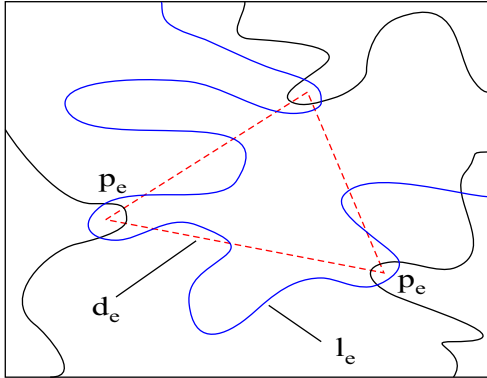


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines physikalischen Verschlaufungsnetzwerks mit typischen Parametern. Polymerketten sind als gewundene, miteinander verschlungene Linien dargestellt. Die tatsächliche Länge der Polymersegmente zwischen zwei Verschlaufungspunkten p_e wird mit l_e bezeichnet. Dabei entspricht d_e dem Abstand der Verschlaufungspunkte [80].

Das Verschlaufungsmolekulargewicht M_e ergibt sich aus der Kettenlänge l_e zwischen zwei Verschlaufungspunkten und kann berechnet werden nach [80]

$$M_e = \rho \cdot R \cdot T / G_N . \quad (2.1)$$

Dabei bedeutet G_N das Plateaumodul des Polymers im viskoelastischen Zustand, ρ die Polymerdichte, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die Konturlänge l_e ist definiert als

$$l_e = l_0 \cdot M_e / M_0 \quad (2.2)$$

und die Verschlaufungsmaschengröße d_e mit

$$d_e = k \cdot M_e^{1/2} , \quad (2.3)$$

k liegt zwischen $0,06$ und $0,09 \text{ nm (Mol)}^{-1/2}$. In Tabelle 2.1 sind die Werte für einige Vertreter der viskoelastischen Polymere angegeben, darunter auch die Verschlaufungsdichte v_e .

Polymer	M_e	$v_e / \text{Ketten m}^{-3}$	d_e / nm
Polyterbutylstyrol	43.400	$1,38 \cdot 10^{25}$	12,5
Polystyrol	19.100	$3,28 \cdot 10^{25}$	9,6
Styrol-Acrylnitril-Copolymer	11.600	$5,58 \cdot 10^{25}$	8,2
Polymethylmethacrylat (PMMA)	9.150	$7,75 \cdot 10^{25}$	7,3
Polyphenyloxid	4.300	$14,81 \cdot 10^{25}$	5,5
Polycarbonat	2.490	$28,95 \cdot 10^{25}$	4,4

Tabelle 2.1: Beispiele für Werte bekannter Polymere [81].

Bei leitfähigen Polymeren treten zusätzlich Coulomb'sche Wechselwirkungen mit den in der Polymermatrix eingebetteten Anionen auf, was zu Veränderungen in der Anordnung der Polymerketten selbst führt. Unter Berücksichtigung dieser strukturellen Erkenntnisse und der Einlagerung teilweise schwerer oder raumgreifender Anionen erklären sich die Dichte von Polyanilin mit etwa $1,2-1,5 \text{ g cm}^{-3}$ [82] und der E-Modul von $1-1,5 \text{ GPa}$. Der Elastizitätsmodul von Polyanilin im Fibrillenstadium wurde anhand von Messungen (Abb. 2.15) bestimmt und liegt bei $0,8-1,3 \text{ GPa}$.

Die gleichen Wertebereiche finden sich für Polypyrrol [56, 83, 84]. Demnach haben neben den Polymerisationsbedingungen – die die mittlere Kettenlänge bestimmen – auch die bei der Polymerisation verwendeten Anionen einen Einfluss auf die Dichte und mechanischen Eigenschaften des leitfähigen Polymerfilms.

Betrachtet man die leitfähigen Polymere näher, so muss das bestehende viskoelastische Modell erweitert werden. Zusätzlich zum viskoelastischen Verhalten besitzen sie ein größeres Aufnahmevermögen für Flüssigkeiten. Die Beschreibung erfolgt am besten als poroelastischer Festkörper, d. h. mittels der *poroelastischen Theorie*, was an Polypyrrol gezeigt wurde [84]. Eine kurze Einleitung in die Grundlagen der poroelastischen Theorie findet sich in Lit. [56].

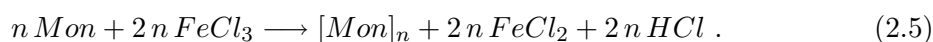
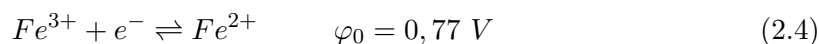
Dabei wird davon ausgegangen, dass sich die feste Polymerkomponente wie ein viskoelastisches Material verhält. Die Zwischenräume bzw. Poren werden mit einer inkompressiblen Flüssigkeit gefüllt, deren Anwesenheit (Flüssigkeitsdruck) zur statischen Stabilität des Netzwerks beiträgt. Unter Einbeziehung dieses Modells erklären sich sowohl der geringe Widerstand, den leitfähige Polymere einer mechanischen Kraft entgegensetzen können, als auch die leichte Dehnbarkeit des Netzwerks bei Quellvorgängen. Auch kann dem mit Lösungsmittel gequollenen Polymer ein gelähnlicher Zustand zugeschrieben werden, der sein mechanisches Verhalten charakterisiert.

Zusammenfassend sind leitfähige Polymere als relativ weiches, sehr nachgiebiges, unter entsprechenden Umständen als nahezu plastisches Material zu kennzeichnen, dessen Eigenschaften sich aus der Struktur des Verschlaufungsnetzwerks ergeben. Für die Verwendung als polyelektrolytisches Sensor- oder Aktormaterial besteht die Möglichkeit, das Netzwerk durch Veränderung der elektronischen Struktur und der Aufnahme von Flüssigkeit leicht zu dehnen.

2.6 Herstellung von löslichem Polyanilin

Zur Integration leitfähiger Polymere in die Fertigungsprozesse der Mikromechanik ist die Elektrodeposition allein nicht ausreichend. Bevorzugt wird die flächige Beschichtung frei dimensionierbarer Substrate. So kann Polyanilin in Form dünner Schichten z. B. über die Abscheidung aus der Gasphase gewonnen werden – durch Aufdampfen [85] oder mittels Plasmapolymersation [86, 87]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer Dispersion bzw. Lösung des Polymers. Diese hat entscheidende Vorteile hinsichtlich der Verarbeitung, ist kompatibel mit den Methoden der Mikrostrukturierung und kann z. B. durch Spin-coating aufgebracht werden.

Die Dispersion wird über eine chemische Synthese gewonnen, diese kann aber auch direkt für die Beschichtung von Substraten genutzt werden [88]. Die Attraktivität dieser Verfahren zeigt sich auch darin, dass einige Vertreter der leitfähigen Polymere als Lack oder Dispersion, unter den Handelsnamen *Ormecon*⁴ und *Baytron*⁵, zu erhalten sind. Für die Synthese geeignete Lösungsmittel sind hauptsächlich Wasser, Alkohole oder bei Wasserausschluss z. B. getrocknetes Acetonitril. Als Oxidationsmittel eignet sich Fe(III) in Form von gelöstem FeCl₃. Für die Polymerisation werden die Reaktanden im Verhältnis Fe: Monomer = 2,5 in wässrigem Medium umgesetzt. Sowohl Polyanilin als auch Polypyrrol lassen sich auf diesem Wege herstellen.



Mon bezeichnet ein Monomer (Anilin oder Pyrrol). Alternativ dient Ammoniumperoxodisulfat (NH₄)₂S₂O₈, mit dem Oxidationspotenzial $\varphi_0 = 2,05 \text{ V}$, als Oxidant und wird im Verhältnis Peroxodisulfat: Monomer = 1 eingesetzt. Das Verhältnis sollte kleiner 1,15 bleiben, da nur unterhalb dieses Verhältnisses Ausbeute, elementare Zusammensetzung und Leitfähigkeit des Produkts optimal sind [90]. Niedrige Temperaturen während der Reaktion begünstigen hohe Polymer-Kettenlängen bis etwa 150.000 Daltons und eine gute elektrische Leitfähigkeit bis zu 200 S cm⁻¹ [91].

Die Verfahrensschritte zur Herstellung einer Polyanilin-Dispersion werden nachfolgend beschrieben, die Synthese folgt im wesentlichen der Darstellung nach [92]. Ausgehend von einer Lösung aus 0,1 mol/l Anilin in 1 mol/l Salzsäure kommt es nach der Zugabe des Oxidationsmittels zur Fällung dunkelgrüner Polyanilinflocken. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung behandelt. Die dabei auftretende Blaufärbung zeigt die Umwandlung des Polymers in seine *Pernigranilin*-Form an. Nach erneutem Spülen mit Wasser und anschließendem Trocknen wird der Niederschlag in konzentrierter Ameisensäure aufgenommen. Dabei ergibt sich die dunkelgrüne, gebrauchsfertige Lösung, die in einem geschlossenen Glasgefäß bei Raumtemperatur monatelang aufbewahrt werden kann, ohne dass sich eine merkliche Veränderung ihrer Eigenschaften zeigt.

⁴ *Ormecon* ist eingetragenes Warenzeichen von Zipperling Kessler & Co., Ahrensburg.

⁵ *Baytron* ist eingetragenes Warenzeichen von Bayer, Leverkusen [89].

Dünne Polyanilinschichten können durch Aufschleudern der Dispersion auf verschiedenen Oberflächen und in unterschiedlichen Schichtdicken aufgebracht werden (Abb. 2.17). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt eine homogene, annähernd transparente, grün schimmernde Schicht aus Polyanilin zurück, dessen elektrische Leitfähigkeit aufgrund mangelnder Dotierung noch gering ist. Durch Protonierung, z. B. mit verdünnter Mineralsäure, lässt sich die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen anheben.

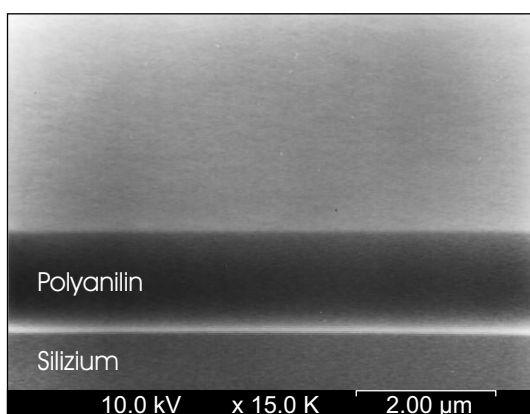


Abbildung 2.17: Blick auf die Bruchkante einer etwa $1,3 \mu\text{m}$ dicken Polyanilinschicht, die aus Dispersion auf metallisiertem Silizium gewonnen wurde. Die Metallschicht erscheint im Elektronenmikroskop als hell hervortretende Lage auf dem Silizium. Das Polyanilin bildet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine dichte, strukturlose Schicht.

In ihren elektrischen und optischen Eigenschaften gleichen sich chemisch und elektrochemisch hergestellte Polyanilinschichten weitestgehend, Unterschiede bestehen vorwiegend im Adhäsionsvermögen. Auf benetzbaren Oberflächen wie Metallen und Glas haftet die getrocknete Dispersion zufriedenstellend. Ab einer Schichtdicke von etwa $1,5 \mu\text{m}$ kommt es allerdings aufgrund von Schichtspannungen zur Rissbildung und zur Ablösung vom Substrat. Die beste Haftung wurde bei der Elektrodeposition von Polyanilin auf Gold- und Platinelektroden erhalten.

Die Polyanilinschichten können einfach und rückstandslos wieder von den Substraten entfernt werden unter Verwendung eines oxidierenden Plasmas oder Lösen in konzentrierter Salpetersäure. Wird Ameisensäure als Lösungsmittel verwendet, so kann die ursprüngliche Polyanilinlösung zurückgewonnen werden. Die Ameisensäure ist sogar in der Lage, das Verschlaufungsnetzwerk anodisch abgeschiedener Filme aufzulösen, was ihre herausragende Stellung als ideales Lösungsmittel für Polyanilin bestätigt. Die verwendeten Lösungen hatten eine Polyanilinkonzentration bis zu 2%. Bei Konzentrationen bis zu 3% nimmt die Viskosität erheblich zu.

Es sei hier erwähnt, dass die Polyanilinlösung nicht nur die Integration des Polymers in den mikrostrukturtechnischen Fertigungsprozess, sondern auch den einfachen Zugang zu verschiedenen Kompositen ermöglicht. Als ein Polymer-Polymer-Komposit mit geeigneten Eigenschaften wurde eine Mischung aus Polyanilin und Polyvinylalkohol gefunden. Dazu wurde die ameisen-saure Polyanilinlösung mit einem Überschuss PVA vermischt und die viskose Lösung auf einem Substrat getrocknet. Dadurch wurden dickere Schichten zugänglich, die wie reine Polyanilinschichten elektronische und ionische Leitfähigkeit zeigten, dafür aber hauptsächlich die mechanischen Eigenschaften der Matrix (PVA) annahmen. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Mirmohseni et al. 2003 [93] veröffentlicht.

Kapitel 3

Mikromechanik

3.1 Materialien der Mikromechanik

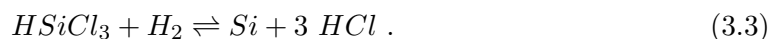
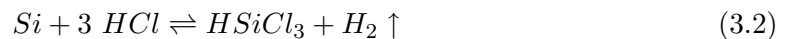
Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien, die der Mikrostrukturierung zugänglich sind, für die Kombination mit leitfähigen Polymeren ausgewählt. Die wichtigsten werden in diesem Kapitel mit ihren charakteristischen Eigenschaften und Möglichkeiten der Strukturierung vorgestellt. Am *Institut für Mikrostrukturtechnologie und Analytik* der Universität Kassel bestehen umfangreiche Erfahrungen auf dem Gebiet der Strukturierung von Silizium. Einkristallines Silizium besitzt materialspezifische Vorzüge und etablierte, vielfältige Verfahren der Bearbeitung und kann einfach mit Isolationsschichten aus Siliziumdioxid und -nitrid beschichtet werden. Metallisierte Cantilever aus diesem Material eignen sich hervorragend als Trägersystem für funktionale Polymere. Zu weiterführender Literatur über Materialien, Siliziumtechnologie und Mikromechanik siehe [94, 95].

3.1.1 Silizium

Das halbleitende Material Silizium ist Basismaterial der Mikrosystemtechnik, der Mikromechanik und der Mikroelektronik – aufgrund einer Reihe von charakteristischen Eigenschaften, die in Tab. 3.1 aufgeführt sind. Die technische Herstellung von Silizium erfolgt ausgehend von Quarz durch Reduktion mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen.



Die Reinigung des Siliziums erfolgt durch Überführung in flüssiges Trichlorsilan HSiCl_3 (Silicochloroform, Schmp. -126°C , Sdp. 33°C), das anschließend reduziert wird:



Das dargestellte polykristalline Silizium wird geschmolzen und an einem Impfkristall als Kristallisationskeim in Form eines zylindrischen, einkristallinen Siliziumstabes langsam aus der Lösung gezogen (Czochalski-Verfahren). Nach einem anderen Verfahren wird der polykristallin vorliegende Stab durch Zonenschmelzen in einkristallines Silizium überführt.

Die Halbleiterindustrie verwendet für ihre Fertigung Siliziumscheiben, sogenannte Wafer, die aus den einkristallinen Siliziumstäben herausgesägt und poliert werden. Kommerziell erhältlich sind Wafer mit unterschiedlichen Dimensionen (Materialstärke, Durchmesser) und Kristallorientierungen sowie verschiedenen Leitfähigkeiten, basierend auf unterschiedlichen p- und n-Dotierungen mit Bor, Phosphor, Arsen oder Antimon.

Im Gitter des einkristallinen Siliziums ist jedes Siliziumatom tetraederförmig von vier weiteren Siliziumatomen umgeben, die Struktur ist isotyp zum kubischen Diamanten [96]. In die Elementarzelle lassen sich die folgenden Gitterebenen legen (Abb. 3.1).

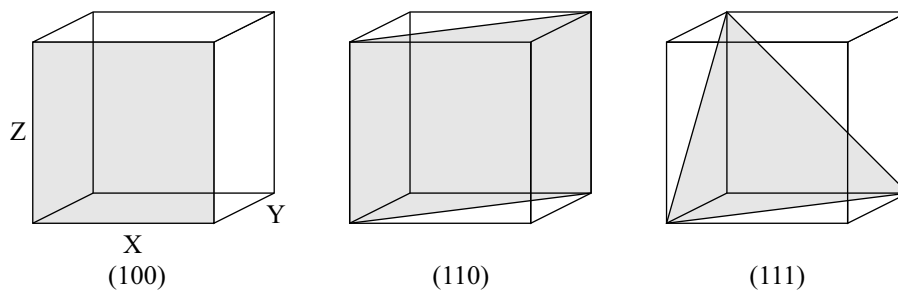


Abbildung 3.1: Niedrig indizierte Gitterebenen in einkristallinem Silizium. Die Ätzrate in alkalischen Lösungen ist anisotrop (richtungsabhängig). Verhältnis der Ätzraten in verschiedenen Richtungen: $\langle 110 \rangle : \langle 100 \rangle : \langle 111 \rangle = 160 - 80 : 100 : 1$.

Die nasschemische Tiefenstrukturierung von einkristallinem Silizium wurde in dieser Arbeit durch anisotropes Ätzen mit 40 %iger Kaliumhydroxid-Lösung durchgeführt. Bei 60°C beträgt die Ätzrate in die Tiefe des Wafers etwa $20\ \mu\text{m}$ pro Stunde [97]. Bedingt durch die unterschiedlichen Ätzraten der Kristallebenen ergeben sich Grabenstrukturen mit definierten Flanken. Abb. 3.2 zeigt das Schema einer anisotrop in (100)-Silizium geätzten Grabenstruktur. Die Maskenschicht besteht üblicherweise aus Siliziumdioxid SiO_2 , das im Verhältnis zum Silizium nur sehr langsam von der alkalischen Ätzlösung angegriffen wird.

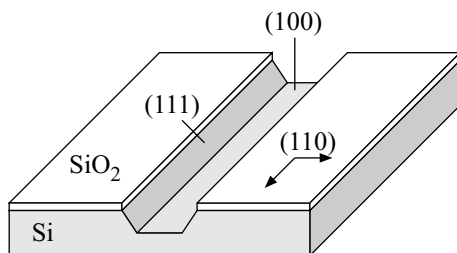
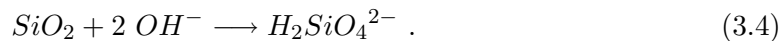


Abbildung 3.2: Nasschemisches Ätzverhalten von einkristallinem (100)-Silizium mit (111)-Flanken ($54,7^\circ$ -Winkel zur Oberfläche). Die (111)-Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von $70,53^\circ$. Maskenmaterial: SiO_2 .

In einem ersten Schritt reagieren die Hydroxid-Ionen OH^- der basischen Ätzlösung mit dem Silizium, wobei Siliziumdioxid SiO_2 und Wasser gebildet werden. Die Hydroxid-Ionen werden durch Reduktion von Wasser wieder zurückgebildet. Dabei entsteht elementarer, gasförmiger Wasserstoff, der in Form von Gasblasen sichtbar aus der Ätzlösung entweicht.

Das oberflächlich gebildete Siliziumdioxid wird sofort durch weitere Hydroxid-Ionen in lösliche Silizium-Komplexe (Silikat-Ionen) überführt nach



Im Gegensatz zum anisotropen nasschemischen Ätzen ermöglicht das Trockenätzen im Plasmareaktor ein isotropes Ätzen. Nach Lit. [98] sind typische Prozessparameter 100 % SF₆ bei einer Flussrate von 80 sccm, einem Druck von 250 mTorr und einer Leistung von 0,5 W/cm². Die Ätzrate beträgt unter diesen Bedingungen 12 nm/s.

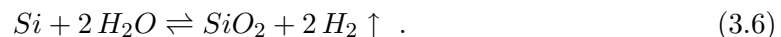
Bei Verwendung einer organischen Maskenschicht (Photoresist) und unter Zugabe von Trifluormethan CHF₃ kann auch gerichtetes Ätzen erreicht werden. Je nach Bedarf können so steilere Seitenwände mit reduzierter Unterätzung, im Idealfall und unter Verwendung spezieller Prozessführung sogar senkrechte Flanken mit hohen Aspektverhältnissen erzeugt werden (vgl. das folgende Kap. 3.1.2).

Mechanische Eigenschaften	
Gitterkonstante (nm)	0,543
Abstand nächster Nachbarn (nm)	0,235
Dichte ρ (g/cm ³)	2,329
E-Modul E _[100] (GPa)	129,2
E-Modul E _[110] (GPa)	168,4
Knoop Härte (kg/mm ²) (25 g Last)	1.150
Poissonzahl ν	0,28
Thermische Eigenschaften	
Wärmekapazität c_p (J/kg K)	690
Wärmeleitfähigkeit k_{th} (W/mK)	156
Schmelzpunkt (K)	1.685
Therm. Ausdehnungskoeffizient (1/K)	$2,56 \cdot 10^{-6}$
Optische Eigenschaften	
Brechungsindex n ($\lambda = 633$ nm)	3,4
statische Dielektrizitätskonstante ε	11,8
Elektrische Eigenschaften	
Bandabstand E_G (eV)	1,12 (indirekt)
Elektronenbeweglichkeit (cm ² /V s)	120–1.500
Lochbeweglichkeit (cm ² /V s)	70–500
spezifischer elektrischer Widerstand (Ω cm)	$< 10^5$

Tabelle 3.1: Eigenschaften von einkristallinem (001)-Silizium bei Raumtemperatur [99].

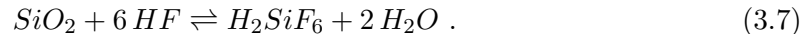
3.1.2 Siliziumdioxid

Auf der Oberfläche von einkristallinem Silizium bildet sich an Raumluft schnell ein passivierendes *natives* Oxid mit einer Schichtdicke von etwa 1 nm. Dickere Schichten entstehen auf Silizium durch thermische Oxidation. Siliziumdioxid dient als Maskierungs- und dielektrische Schutzschicht, deren Qualität durch die Bedingungen während der Oxidation bestimmt werden. Die Reaktion erfolgt im feuchten, wasserhaltigen Sauerstoffstrom oder trocken im reinen Sauerstoffstrom bei Temperaturen um 1.000 °C nach



Bei der Oxidation von Silizium kommt es zu einer Aufweitung der Gitterstruktur, d. h. zu einer Volumenzunahme und daraus resultierenden mechanischen Spannungen [100]. Um dünnere und gleichzeitig besser isolierende Schichten zu erhalten, wurde die trockene Oxidation eingesetzt (3–10 Stunden bei 950 °C im Sauerstoffstrom). Die dabei erhaltenen Schichtdicken lagen bei 30–150 nm.

Siliziumdioxid kann mit Flusssäure-Ammoniumfluorid-Puffer nasschemisch geätzt und somit strukturiert werden. Der Puffer ist aus einem Volumenteil 48 %iger Flusssäure und zehn Teilen 40 %iger Ammoniumfluorid-Lösung zusammengesetzt (2,8 M NH₄F und 1 M HF). Bei 23 °C beträgt die Ätzrate 1,7 nm/s, etwa 100 nm/min. Die Flusssäure reagiert mit Siliziumdioxid unter Bildung löslicher Fluorokomplexe:



Aufgrund des isotropen Ätzprozesses und der daraus resultierenden Unterätzung sind sehr kleine Strukturen nicht exakt herzustellen. Siliziumdioxid kann in diesem Fall durch reaktives Ionenätzen im Plasmareaktor strukturiert werden (engl. RIE, reactive ion etching). Die Prozessparameter sind typischerweise 100 % CHF₃ bei einer Flussrate von 33 sccm und einem Druck von 50 mTorr. Die Ätzrate beträgt unter diesen Bedingungen 18 nm/s [98]. Die im Plasma gebildeten reaktiven Fluorverbindungen ergeben mit Silizium flüchtiges Siliziumtetrafluorid SiF₄.

Als Maske verwendete organische Resistschichten werden ebenfalls angegriffen, indem sich oberflächlich reaktionsträge Teflon ähnliche Fluorverbindungen bilden. Wenn sich diese Verbindungen auf den Seitenwänden einer Struktur niederschlagen und ein Fortschreiten der Unterätzung verhindern, so spricht man von *Seitenwandpassivierung*. Da der nun anisotrope Ätzprozess bevorzugt in die Tiefe geht – die dünne Passivierungsschicht wird dort durch Sputterprozesse entfernt – können mit dieser Methode z. B. in Silizium sehr hohe Aspektverhältnisse erzielt werden.

Siliziumdioxid wurde im Rahmen dieser Arbeit als elektrische Isolationsschicht und Maskenmaterial bei der Strukturierung eingesetzt, später aber durch Schichten aus Siliziumnitrid ersetzt. Die Beständigkeit von Siliziumnitrid gegen heiße Kaliumhydroxid-Lösung ist so gut, dass die Ätzrate im Verhältnis zum Silizium vernachlässigt werden kann.

3.1.3 Siliziumnitrid

Aufgrund seiner hohen Härte und chemischen Resistenz ist Siliziumnitrid ein hervorragend geeignetes Material für die Mikromechanik. Si_3N_4 besitzt eine Dichte von $3,44 \text{ g/cm}^3$ und einen Elastizitätsmodul von 150 GPa . Wie Siliziumdioxid wird auch Siliziumnitrid als Isolator-, Maskierungs- und Schutzschicht auf Mikrostrukturen eingesetzt. Die Abscheidung von Siliziumnitrid auf einem Substrat kann über die thermische Gasphasenabscheidung (CVD) bei einer Temperatur von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgen. Eine niedrigere Prozesstemperatur bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ wird bei der plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung PECVD¹ benötigt. Es können sogar Schichten bei $60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden, so dass auch organische Substrate plasmaunterstützt zu beschichten sind [101, 102].

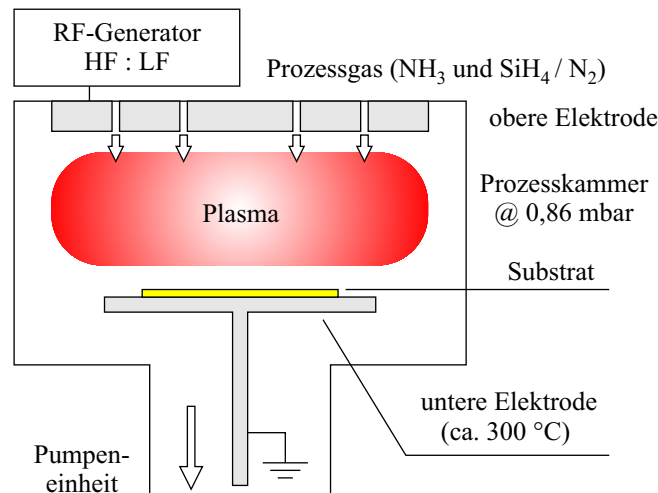
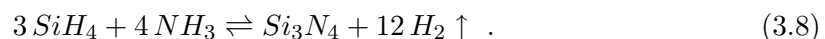


Abbildung 3.3: Schema einer PECVD-Anlage in Form eines Parallel-Platten-Reaktors. Der RF-Generator erzeugt die Frequenzen HF $13,56 \text{ MHz}$ und LF 130 kHz (High und Low Frequency) für die Plasmaanregung.

In einer PECVD-Anlage, die schematisch in Abb. 3.3 dargestellt ist, wird in einer Atmosphäre aus Silan SiH_4 , Stickstoff N_2 und Ammoniak NH_3 plasmaunterstützt Siliziumnitrid abgeschieden. Der geringe Gehalt an Silan im zugeführten Gas ($2 \text{ Vol.}\% \text{ SiH}_4$, $98 \text{ }\% \text{ N}_2$) macht eine hohe Flussrate von 1.000 sccm notwendig, während für das vorgelegte Ammoniak eine Flussrate von 20 sccm ausreichend ist. Siliziumnitrid bildet sich nach



Je nach Herstellung zeigen die nicht-stöchiometrischen Siliziumnitrid-Schichten SiN_xH_y einen variierenden Wasserstoffgehalt. Ein Nachweis des Wasserstoffs kann spektrometrisch erfolgen. So zeigen sich im Infrarotspektrum charakteristische Absorptionsbanden, die auf den Bindungen Si-H und N-H beruhen [103]. Im optischen Bereich ist Siliziumnitrid nahezu transparent. Für die Rastersondenmikroskopie verwendete Cantilever aus diesem Material werden mit Metallen bedampft, um eine Laserreflexion zu ermöglichen.

¹PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, engl. für plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung.

Siliziumnitrid spielt für freitragende, spannungsarme Mikrostrukturen eine besondere Rolle, weil die Spannung innerhalb der Schicht durch die Herstellungsbedingungen eingestellt werden kann. Bei einer Plasma-Anregungsfrequenz von 15,56 MHz gebildete Schichten zeigen tensile und die bei 130 kHz hergestellten Schichten kompressive Spannung. Durch die intervallmäßige Verwendung beider Frequenzen entstehen Schichten mit definiertem Spannungszustand.

Die im Rahmen dieser Arbeit für spannungsarme Cantilever verwendeten Siliziumnitrid-Schichten wurden mit einer Plasmaanlage Plasmalab 80 Plus der Firma Oxford Instruments hergestellt. Die Aufwachsrate betrug etwa 12,5–12,8 nm/min. Die idealen Parameter für Schichten mit einem Minimum an mechanischer Spannung wurden innerhalb einer Messreihe bei einem Verhältnis HF : LF von 16 s : 10 s gefunden. Nach Abb. 3.4 ist die verbleibende Spannung leicht kompressiv. Die im Hochvakuum auf diese Cantilever aufgedampften Metallschichten zeigen aufgrund von Gitterdefekten tensile Spannung, die durch das PECVD-Siliziumnitrid ausgeglichen werden kann. Somit entstehen spannungsfreie, gerade Cantilever.

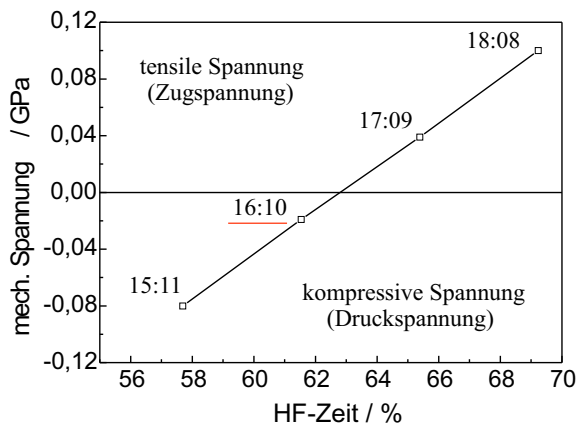


Abbildung 3.4: Mechanische Spannung in Siliziumnitrid, das mittels PECVD auf Silizium abgeschieden wurde. Auftragung der Spannung gegen die HF-Zeit (100 % entsprechen 26 s). Die Frequenzmodulation ermöglicht die relativ einfache Einstellung der Schichtspannung im Bereich von -0,08–0,1 GPa. Angabe des Verhältnisses HF : LF im Diagramm.

Die Strukturierung der Siliziumnitrid-Schichten kann ganz analog zu Siliziumdioxid über nasschemisches Ätzen oder Trockenätzen im Plasma geschehen. Das Nassätzen erfolgt in 26 molarer Fluorwasserstoffsäure-Lösung oder mit einem Puffer bestehend aus Ammoniumfluorid und Fluorwasserstoffsäure, jeweils bei 25 °C und einer Ätzrate von 1–2 nm/s. Die PECVD-Siliziumnitrid-Schichten besitzen aufgrund des variierenden Wasserstoffgehalts unterschiedliche Ätzraten in Fluorwasserstoffsäure. Der Gehalt an Wasserstoff kann 4 % bis 39 % (atomar) betragen und die Ätzrate liegt entsprechend bei 1,1–500 nm/min [104]. Eine hohe Konzentration an Wasserstoff bedingt dabei allgemein eine hohe Ätzrate.

Das Trockenätzen erfolgt typischerweise im Trifluormethanplasma mit Sauerstoffanteil: 68 % CHF₃ + 32 % O₂. Bei einer Flussrate von 6 sccm, einem Druck von 30 mTorr und einer Leistung von 0,22 W/cm² liegt die Ätzrate bei 0,7 nm/s [98]. Wenn eine Resistmaske für die Strukturierung verwendet wird, muss auf den Sauerstoff verzichtet werden.

3.1.4 Organische leitfähige Polymere

Organische Polymere werden in der Mikromechanik u. a. als flexibles Substrat, Cantilever mit geringer Steifigkeit [105], Schutzschicht oder funktionales Material mit verschiedensten Eigenschaften eingesetzt. Für die Strukturierung leitfähiger Polymere im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Verfahren erfolgreich eingesetzt: Die Elektrodeposition auf vorstrukturierten Mikroelektroden (Abb. 3.5) und die Strukturierung im Sauerstoffplasma.

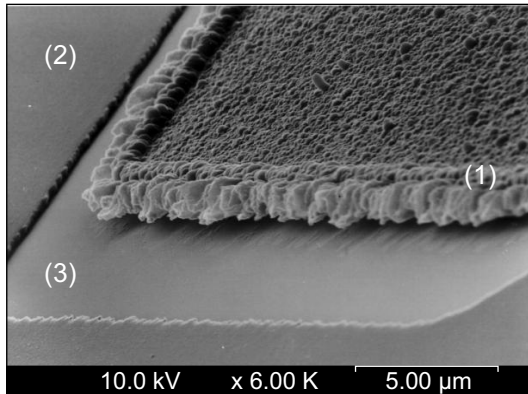


Abbildung 3.5: Anodisch abgeschiedenes Polyanilin auf einer nasschemisch geätzten, vorstrukturierten Elektrode. Auffällig ist das verstärkte Wachstum an den rauen Kanten der Arbeitselektrode (1). Auf der nicht kontaktierten Metallfläche (2), die von der Arbeitselektrode durch einen isolierenden Spalt (3) getrennt war, fand keine Elektrodeposition des Polymers statt.

Während die Elektrodeposition nur auf leitfähigen Substraten möglich ist, ist die Strukturierung im Sauerstoffplasma die wohl vielseitigste Methode und praktisch auf nahezu alle organischen Beschichtungen anwendbar. Als Vorarbeit zur Strukturierung wurde die Bestimmung der Ätzrate leitfähiger Polymere an einer Plasmaanlage Modell Plasmalab μ RIE 80 der Firma Plasma Technology vorgenommen (Abb. 3.6). Zum Vergleich diente als interner Standard der Positivresist AZ 1518 (Fa. Clariant), der auch als Maskenmaterial für die Strukturierung eingesetzt wurde.

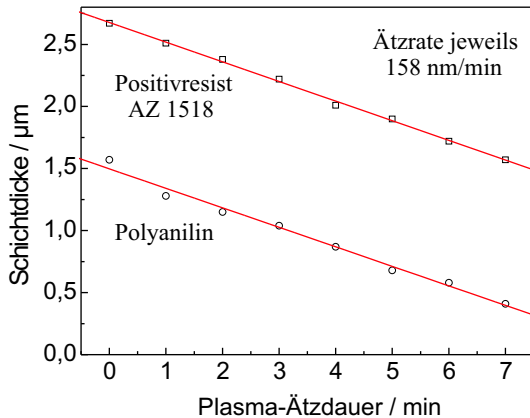


Abbildung 3.6: Bestimmung der Ätzraten von AZ 1518 Positivresist und Polyanilin aus Dispersion im Sauerstoffplasma. Die Abtragsrate der organischen Schichten ist vergleichbar und auf anodisch polymerisiertes Polyanilin und Polypyrrol übertragbar. Prozessparameter: 100 mTorr, 97 W, 15 °C, Sauerstoff 17,4 sccm, DC Bias 200 V.

Das bekannte Verfahren wurde weiterentwickelt und den Erfordernissen der leitfähigen Polymere entsprechend angepasst. Dabei kam dem Schutz des Polymers eine besondere Bedeutung zu, um einen Kontakt z. B. mit der Entwicklerlösung zu vermeiden, was eine lokale Veränderung des pH und eine mögliche Schädigung des Polymers durch Quellvorgänge zur Folge hätte. Eine Lösung dieses Problems ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

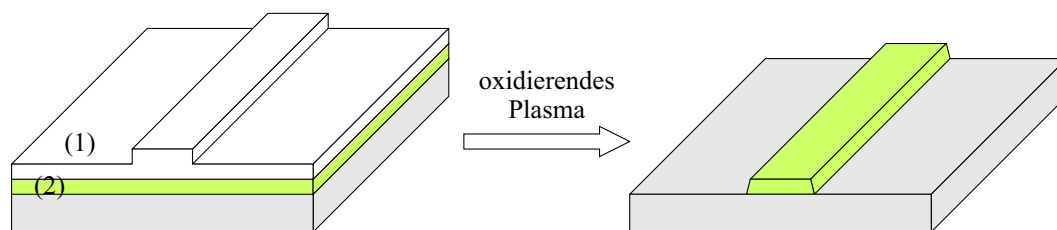


Abbildung 3.7: Polymer-Strukturierung mit Sauerstoffplasma. Der Schutz durch den teilbelichteten oder teilentwickelten Resist (1), der das darunterliegende Polymer (2) während des Entwicklungsprozesses vor einem chemischen Angriff bewahrt, wird erst im Sauerstoffplasma aufgehoben.

Während des relativ anisotropen Ätzprozesses werden die bereits freigelegten Oberflächen des Polymers etwas stärker abgetragen, so dass die fertigen Stege ein Trapezprofil erhalten. Die Flankensteilheit kann über die Prozessparameter verändert werden. Ein weiteres Herstellungsproblem bestand in der instabilen Schichtadhäsion. Durch Trocknen entstandene Spannungen können ein Einreißen und Abheben dieser Schichten vom Substrat bewirken. Deshalb sollte das Polymer vor dem vollständigen Austrocknen mit einer nicht-flüchtigen Mineralsäure, z. B. verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, dotiert werden.

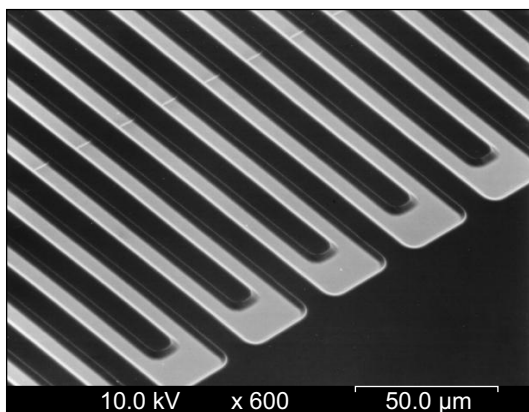


Abbildung 3.8: REM-Aufnahme einer plasmastrukturierten Polyanilinschicht. Das Polymer wurde aus Lösung auf einem metallisierten Siliziumstück aufgebracht. Dann wurde das Polymer mit Positivresist beschichtet, die Meanderstruktur lithographisch übertragen und im Sauerstoffplasma geätzt.

Die vielseitigste Methode der Strukturierung stellt sicherlich das verwendete Plasmaverfahren dar. Der Abtrag der Schichten erfolgt dabei schneller als ihre Degradation, so dass auch empfindlichere organische Verbindungen der Strukturierung zugänglich sind, zumal die o. g. Schutzfunktion des Resists Anwendung finden kann. Im Idealfall liegt nach dem Plasmaschritt die fertige Struktur vor – was vorteilhaft für die mikrostrukturtechnische Parallelfertigung ist. Sollten Resistreste vorhanden sein, können diese mit Aceton leicht entfernt werden.

Für ein funktionales Mikrosystem, das auf leitfähigen Polymeren basiert, wird eine inerte, elektrisch leitfähige Elektrodenschicht benötigt, die in Form einer dünnen Lage Edelmetall auf verschiedenen Substraten herzustellen ist. Das Polymer kann dann im Rahmen der mikrostrukturellen Fertigung aufgebracht und strukturiert werden. Es soll angemerkt werden, dass ein ideales alternatives Elektrodenmaterial existiert – der mit Bor dotierte leitfähige Diamant, der in Form von dünnen Schichten der Mikrostrukturtechnologie zur Verfügung steht [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]. Hier entfällt eine Metallisierung aufgrund der bereits bestehenden Leitfähigkeit.

3.2 Mechanik und Dynamik von Cantilevern

Der mikromechanisch hergestellte Cantilever ist wesentliches Element der Rastersondenmikroskopie, eines oberflächenabbildenden Verfahrens, das schematisch in Abb. 3.9 dargestellt ist. Die Struktur der Probenoberfläche überträgt sich auf die Verbiegung des Cantilevers und damit auf die Reflexion des Licht- bzw. Laserstrahls (Lichtzeiger-Verfahren oder Laser-Triangulation). Die eingesetzten Rastersonden weisen ein grundlegendes Design auf, bestehend aus einem starren Halter und einem beweglichen Element, dem Biegebalken oder Cantilever (Abb. 3.10). Je nach Anwendung kann diese Struktur modifiziert werden, u. a. durch Veränderung der Dimensionen und Geometrie der Cantilever, Verwendung unterschiedlicher Sondenspitzen oder durch Einsatz verschiedener Materialien.

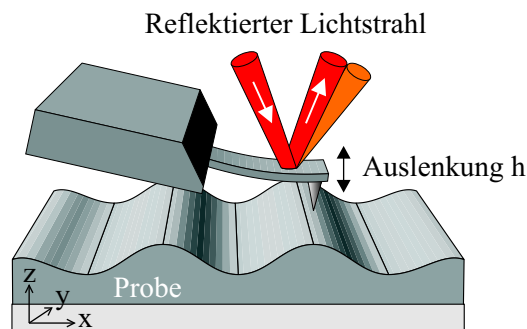


Abbildung 3.9: Abtastung der Probenoberfläche mit einer Cantileversonde. Meist wird die Probe mit einem Piezoscanner in allen drei Dimensionen unter dem ruhenden Cantilever bewegt.

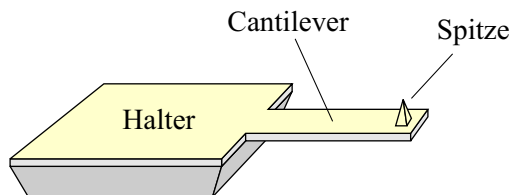


Abbildung 3.10: Schema eines typischen Rastersondencantilevers. Die Größe des Halters ($3,4 \times 1,6 \times 0,3 \text{ mm}^3$) ist auf die Verwendung in handelsüblichen Rastermikroskopen ausgelegt.

3.2.1 Der einseitig eingespannte Biegebalken

Ein Cantilever wird durch seine Geometrie und seine materialspezifischen mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Bei der Geometrie gehen die Dicke des Cantilevers d sowie seine Breite b und Länge l ein. Die wichtigste Materialkonstante ist der Elastizitätsmodul E (Youngscher Modul). Schließlich können das Flächenträgheitsmoment I und die Federkonstante k berechnet werden [113].

Wirkt auf das Ende eines Cantilevers die Kraft F ein, so verbiegt sich dieser gemäß dem Hooke'schen Gesetz um die Strecke h

$$F = k h . \quad (3.9)$$

Die Federkonstante k eines Cantilevers ist proportional zum E-Modul und dem Flächenträgheitsmoment I nach

$$k = 3 E \frac{I}{l^3}, \quad (3.10)$$

wobei die Länge l des Cantilevers kubisch eingeht. Das Flächenträgheitsmoment für Cantilever mit rechteckförmiger Querschnittsfläche ist gegeben durch

$$I = \frac{b \cdot d^3}{12}. \quad (3.11)$$

Einsetzen in Gl. (3.10) ergibt für die Federkonstante somit

$$k = \frac{1}{4} \cdot E \cdot \frac{b d^3}{l^3}. \quad (3.12)$$

3.2.2 Biegeverhalten durch Krafteinwirkung

Um die Beschreibung der Biegung eines einseitig eingespannten Biegebalkens möglichst einfach zu gestalten, werden an dieser Stelle nur Cantilever mit rechteckigem Querschnitt behandelt. Abbildung 3.11 zeigt zwei Formen der Verbiegung durch extern angreifende Kräfte, in diesem Fall die Linien- und Punktbelastung [28].

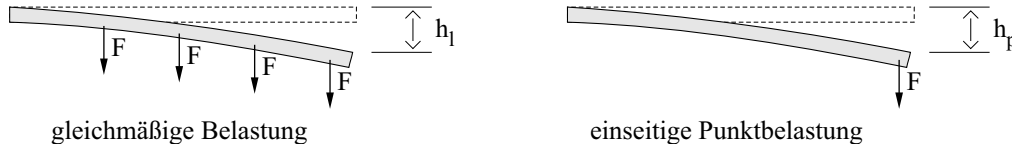


Abbildung 3.11: Darstellung eines einseitig eingespannten Biegebalkens bei verschiedenen Belastungssituationen. Links die gleichmäßige Belastung mit der Auslenkung h_l , rechts die terminale Punktbelastung mit der Auslenkung h_p .

Abhängig von der Art der Belastung gelten für die Auslenkung des Cantilevers für die gleichmäßig verteilte *Linienlast*

$$h_l = \frac{l^3}{8} \cdot \frac{F}{E I} \quad (3.13)$$

und für die am Ende des Cantilevers angreifende *Punktlast*

$$h_p = \frac{l^3}{3} \cdot \frac{F}{E I}. \quad (3.14)$$

Die Punktlast am Ende entspricht der typischen Anwendung als Rastersonde, bei der die Spitze des Cantilevers die Topographie einer Probenoberfläche abtastet. Wird nun die Last bzw. die Kraft F vom freien Ende entfernt und gleichmäßig auf den Biegebalken verteilt, so nimmt die Auslenkung ab. Bei gleicher Balkengeometrie resultiert das Verhältnis $h_l : h_p = 0,375$.

3.2.3 Mechanische Spannung nach Stoney

Ganz analog zu den extern angreifenden Kräften können auch mechanische Spannungen (innere Kräfte) zu einer Verbiegung des Cantilevers führen [114]. Ausgehend von einem Zweischichtsystem – engl. bilayer – führen diese mechanischen Spannungen zu einer Verbiegung des Schichtverbundes. Berechnet werden kann diese Form der Verbiegung nach Stoney [115].

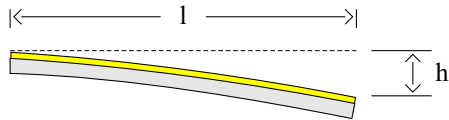


Abbildung 3.12: Schematische Seitenansicht eines beschichteten Cantilevers der Länge l . Die Deckschicht übt kompressive Spannung auf das Substrat aus, was zu der dargestellten konvexen Verbiegung führt.

George Gerald Stoney hatte zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Verbiegung von anodisch mit Nickel beschichteten Stahlzungen untersucht. Dabei bestimmte er über die Verbiegung des Stahls die mechanische Spannung (tension), die die Nickelschicht auf das Substrat ausübt. Dieses Vorgehen ist auf ein Cantileversystem übertragbar. Die obere Spannung ausübende Schicht habe die Dicke d_f und das Substrat die Dicke d_s . Die Stoney-Gleichung beschreibt nun die mechanische Spannung σ_f , wenn gilt $d_f \ll d_s$:

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu) d_f} \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right). \quad (3.15)$$

Der Biegeradius r des Cantilevers berechnet sich nach

$$r = \frac{l^2 + h^2}{2h}. \quad (3.16)$$

Nach Einsetzen in Gl. (3.15), und unter der Annahme, dass der spannungsfreie Cantilever keinerlei Biegung aufweist ($r_0 \rightarrow \infty$), folgt

$$\sigma_f = \frac{E_s d_s^2}{6(1-\nu) d_f} \cdot \left(\frac{2h}{l^2 + h^2} \right). \quad (3.17)$$

Die Stoney-Gleichung wurde im Rahmen dieser Arbeit für Silizium-Cantilever ($\nu \approx 0,3$ und $E_s = 1,3 \cdot 10^{11}$ Pa) verwendet, die mit isolierendem Siliziumdioxid oder -nitrid, Edelmetall und einem leitfähigen Polymer beschichtet waren. Der Einfluss der Zwischenschichten wurde dabei vernachlässigt, so dass das System auf zwei Schichten reduziert werden konnte.

Betrachtet man die o.g. Verbiegung genauer und simuliert das System, so wird neben der Auslenkung aus der Horizontalen auch eine Verbiegung des rechteckigen Cantilever-Querschnitts ersichtlich.

Finite Elemente Simulation des Cantileversystems

Um eine detaillierte Vorstellung der Cantilever-Verbiegung aufgrund kompressiver Spannung zu erhalten, wurde das Cantileversystem simuliert. Die Methode der Finiten Elemente – engl. Finite Element Method, FEM – eignet sich für die hier angestrebte Modellierung. Die Deformation eines komplexen, ausgedehnten Körpers lässt sich durch Unterteilung in viele kleinere Elemente mit einfacher Geometrie (Quader) berechnen. Zur Simulation des Polymer-Cantileversystems wurde das FEM-Programm ANSYS verwendet. Nachzulesen ist die Methode der Finiten Elemente in der Literatur [116, 117, 118].

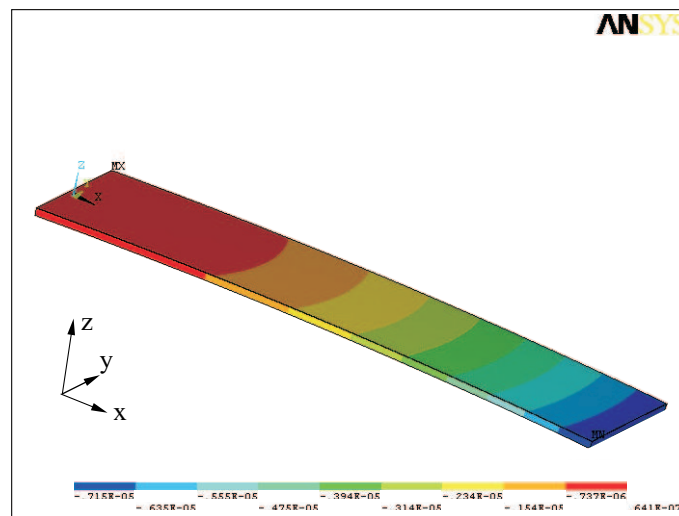


Abbildung 3.13: FEM-Simulation (20.000 Elemente) der Cantileverauslenkung aufgrund kompressiver Spannung einer dünnen Deckschicht. Als Randbedingung ist der Cantilever auf der linken Seite unbeweglich eingespannt. Auf der freien, rechten Seite ist er bis zu $7 \mu\text{m}$ aus der Ruhelage ausgelenkt.

Das Modell basiert auf der Grundlage, dass eine homogene Schicht, die fest mit einem elastischen Substrat verbunden ist, dieses durch mechanische Spannung deformieren oder verbiegen kann. Welcher Natur diese Kraft ist, ob einfache mechanische Spannung nach Stoney oder Coulomb'sche Wechselwirkungen, ist für das Modell von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend ist, dass die Kraftverteilung gleichmäßig auf den gesamten Cantilever wirkt.

Bei einer Länge von $1.000 \mu\text{m}$ ist der simulierte Siliziumcantilever $280 \mu\text{m}$ breit und $12 \mu\text{m}$ dick. Die Stärke der Deckschicht beträgt 200 nm . Theoretisch kann die funktionale Schicht bis hinunter zu einer Monolage Atome oder Moleküle dimensioniert werden, d. h. bis in den Bereich der elektrolytischen Doppelschicht². Zu beachten ist die Verbiegung des Cantilevers in Richtung der x - und der y -Achse, d. h. der Cantilever erhält ein leicht gebogenes Profil. Dies wird erkenntlich an den Farbverlaufszonen in Abbildung 3.13 und erklärt sich, indem der Cantilever als Teil einer ausgedehnten Membran betrachtet wird, die bei kompressiver Spannung eine Wölbung annimmt.

²Es erwies sich allerdings als nicht möglich, die elektrochemischen Prozesse an der Phasengrenze in die Simulation einzubinden.

3.2.4 Resonanzverhalten eines Cantilevers

Ein Cantilever, der zu Schwingungen angeregt wird, zeigt eine frequenzabhängige Amplitude (Resonanzverhalten). Die Resonanzfrequenz f_0 , bei der ein Cantilever mit maximaler Amplitude schwingt, berechnet sich nach [113] zu

$$f_0 = \frac{1,8751^2}{2\pi\sqrt{3}} \cdot \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1,8751^2}{2\pi} \cdot \frac{d}{l^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{12 \cdot \rho}} \quad (3.18)$$

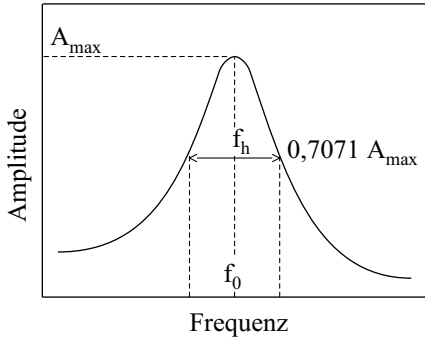


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung einer Resonanzkurve (Schwingungsamplitude gegen Anregungsfrequenz) mit der Resonanzfrequenz f_0 . Die Kurvenform ist auf Cantilever- und Quarzoszillatoren übertragbar.

Eine charakteristische Angabe für die Qualität eines Resonators ist die Güte Q_{res} . Diese ergibt sich allgemein aus dem Quotienten aus gespeicherter Energie E_s und dissipierter Energie E_d oder über die Halbwertsbreite Δf_h der Resonanzkurve nach

$$Q_{res} = \frac{E_s}{E_d} = \frac{f_0}{\Delta f_h} \quad (3.19)$$

Als Abhängigkeit zwischen Resonanzfrequenz und Massenänderung Δm erhält man [119]

$$\Delta m = \frac{k}{0,97\pi^2} \cdot \left(\frac{1}{f_f^2} - \frac{1}{f_i^2} \right) \quad (3.20)$$

mit der Resonanzfrequenz f_i des unbeladenen Cantilevers und f_f , der Resonanzfrequenz während der Messung im beladenen Zustand. *Beladen* kennzeichnet hier einen Zustand des Cantilevers, der eine Massenzunahme aufgrund der Aufnahme von Molekülen aus der Umgebung aufweist. Verändert sich die effektive Masse des Cantilevers, so verschiebt sich entsprechend die Resonanzfrequenz.

Auf diesen Grundlagen basieren Cantilever-Sensorsysteme, die als Massensensoren Verwendung finden. Dazu werden Cantilever, die für eine Resonanzanregung ausgelegt sind, mit anorganischen oder organischen Verbindungen beschichtet. Werden Substanzen an diesen Beschichtungen adsorbiert, so kommt es zu einer messbaren Verschiebung der Resonanzfrequenz, die nach verschiedenen Verfahren gemessen werden kann (z. B. mittels Laser-Triangulation oder piezoresistiver Detektion). In erster Näherung ändert sich die Federkonstante k des Gesamtsystems nicht, da die aufgebracht, meist organischen Schichten im Verhältnis zum Cantileversubstrat relativ weich und sehr dünn sind, d. h. es gilt $d_f \ll d_s^3$.

³Verhältnis $d_f : d_s = 10 - 100 : 1$.

Kapitel 4

Potenzialkontrollierte Massenänderung

Zur Bestimmung der Massenänderungen, die bei der Reduktion und Oxidation leitfähiger Polymere auftreten, wurde auf eine Technik der Mikrowägung zurückgegriffen, die Quarzmikrowaage – engl. quartz crystal microbalance (QCM). Diese Technik ist geeignet, die während der reversiblen Oxidation der leitfähigen Polymere ablaufenden Massenänderungen, die hauptsächlich auf den Einbau hydratisierter ionischer Ladungen zurückgeführt werden, *in situ* zu verfolgen und quantitativ zu erfassen. Dabei können gleichzeitig Rückschlüsse auf die Haftung der organischen Beschichtungen auf den Goldoberflächen der Quarzresonatoren erhalten werden, unter dem Einfluss des Elektrolyten, was für weitere Untersuchungen und technische Anwendungen von Interesse ist. In diesem Kapitel werden daher dünne Schichten aus Polyanilin und Polypyrrol auf ihr Massenaustauscher-Verhalten und ihre Adhäsion auf Goldoberflächen hin untersucht.

4.1 Grundlagen der Quarzmikrowaage

Mit der Entdeckung des piezoelektrischen Effektes 1880 durch die Brüder Pierre und Jacques Curie [120] sowie des inversen piezoelektrischen Effekts (Elektrostriktion) 1881 wurden die Grundlagen für die QCM-Technologie gelegt, die zunächst eine Anwendung in der Vakuum-Evaporationstechnik zur Schichtdickenbestimmung fand. Nach den Arbeiten von G. Sauerbrey [121] etablierte sich mit der Quarzmikrowaage ein leistungsfähiges analytisches Instrument ebenfalls für flüssige Medien [122, 123]. Eine Darstellung der Quantifizierungsmöglichkeiten der Mikrowaagentechnologie findet sich in der Literatur [124].

Kernstück eines jeden Mikrowaagen-Aufbaus ist der Schwingquarz (Abb. 4.1), der beidseitig mit Metall bedampft, kontaktiert und über eine Treiberelektronik zu Resonanzschwingungen angeregt wird. Bei Verwendung eines AT-geschnittenen Quarzes liegen Scherwellen vor, deren Amplitude zum Rand hin schnell abfällt. Übliche Durchmesser des Quarzplättchens sind 8,5 bis 14 mm. Die Elektrodenfläche, die als Arbeitselektrode dient, hat bei einem Durchmesser von 6,5 mm eine Fläche von $0,33 \text{ cm}^2$. Die Rückseite wird meist ganzflächig metallisiert. Die Form des Quarzes beeinflusst sein Schwingverhalten. In dieser Arbeit wurden nur planar-konvex geschnittene Quarzplättchen verwendet.

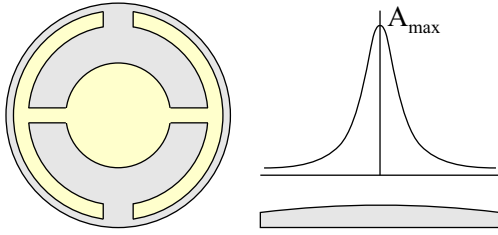


Abbildung 4.1: Schema eines mit Elektroden, einem sogenannten Doppelanker, versehenen Schwingquarzes. Rechts die Darstellung des planar-konvexen Quarzquerschnittes mit Verteilung der Scherschwingungsamplitude A_{\max} , die ein schmales Maximum im Zentrum des Quarzplättchens aufweist.

Die Resonanzfrequenz f_0 des Schwingquarzes wird durch Temperatur, äußere Kräfte (Druck, Beschleunigung) und Massenbelegung der Oberfläche (Gas, Feuchte) beeinflusst. Entsprechend der Sauerbrey-Gleichung (4.1) ist die Massenänderung Δm auf der piezoelektrisch aktiven Fläche A der Frequenzänderung Δf proportional [121]

$$\Delta f = -E_i \frac{\Delta m}{A} \quad (4.1)$$

mit der integralen Schichtwäageempfindlichkeit E_i

$$E_i = \frac{2 f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} . \quad (4.2)$$

Der Schermodul von Quarz wird mit μ_q und die Dichte von Quarz mit ρ_q bezeichnet. Die reziproke Schichtwäageempfindlichkeit $1/E_i$ beträgt für 6 MHz-Kristalle $12 \text{ ng Hz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und für 10 MHz-Kristalle $4,5 \text{ ng Hz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die Linearität zwischen Δm und Δf gilt für Fremdmassenbelegungen $< 2\%$ bezogen auf die Masse des Resonanzkörpers¹. Außerdem ist diese Bedingung für Monolagen und viskoelastische Schichten nicht mehr exakt erfüllt. Polymerschichten bis etwa 300 nm Schichtdicke können aber noch als starr im Sinne einer stabilen Ankopplung an den Quarz angenommen werden [125].

Die Bewegung des Schwingquarzes überträgt sich ebenfalls auf eine Schicht Wasser. Die Abklinglänge in Wasser beträgt etwa 250 nm und repräsentiert die Schichtdicke des mitbewegten Flüssigkeitsfilms mit der auf das Flächenelement A bezogenen Masse Δm_{fl}

$$\Delta m_{fl} = A \sqrt{\frac{2 \rho_{fl} \eta_{fl}}{\omega}} . \quad (4.3)$$

Dabei sind ρ_{fl} die Dichte und η_{fl} die Viskosität der Flüssigkeit. Die Resonanzfrequenz in Flüssigkeiten Δf_{fl} ist gegenüber der im Vakuum reduziert

$$\Delta f_{fl} = -f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\eta_{fl} \rho_{fl}}{\pi \mu_q \rho_q}} . \quad (4.4)$$

Praktisch liegt diese Verschiebung, je nach Halterung, Oberflächenbeschaffenheit und Frequenz des Schwingquarzes, zwischen 1,5 kHz und 3,5 kHz. Der Schermodul μ_q von Quarz hängt mit dem E-Modul E_q und der Poissonzahl ν_q zusammen:

$$\mu_q = \frac{E_q}{2(1 + \nu_q)} . \quad (4.5)$$

¹Die verwendeten 5 MHz-Schwingquarze wiegen jeweils etwa 100 mg.

Es stellt sich nun die Frage, welche Schwingungsmode sich unter welchen Bedingungen in Resonanz anregen lässt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_q einer longitudinalen Welle (Schall) in einem Medium wie Quarz hängt von seiner Dichte ρ_q und dem E-Modul E_q ab:

$$v_q = \sqrt{\frac{E_q}{\rho_q}} . \quad (4.6)$$

Damit ergibt sich als Zusammenhang zwischen Quarzdicke d_q , Ausbreitungsgeschwindigkeit und Wellenlänge λ_q des Grundschwingungszustandes (Grundmode)

$$d_q = \frac{v_q}{2 f_0} = \frac{\lambda_q}{2} . \quad (4.7)$$

Bei Schwingquarzen mit höheren Resonanzfrequenzen erschwert sich zunehmend die praktische Handhabung. Liegt die Dicke eines 5 MHz-Kristalls noch bei 334 μm , so sind es bei einem 10 MHz-Kristall nur noch 167 μm .

Die Güte Q_{res} eines Schwingquarzes kann über die Halbwertsbreite Δf_h der Resonanzkurve erhalten werden, oder nach [123] aus den elektrischen Kenndaten des Ersatzschaltbildes aus Abb. 4.2

$$Q_{res} = \frac{f_0}{\Delta f_h} = \frac{\omega L_e}{R_e} = \frac{1}{\omega C_e R_e} . \quad (4.8)$$

Die Resonanzfrequenz f_0 ist ebenfalls aus dem idealerweise verlustfreien ($R_e = 0$) Ersatzschaltbild zu entnehmen. Entweder als Serienresonanzfrequenz f_0^s oder als Parallelresonanzfrequenz f_0^p , die dicht beieinander liegen [126]:

$$f_0^s = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L_e C_e}} \quad f_0^p = \frac{1}{2\pi \cdot \sqrt{L_e C_e \cdot \frac{C_0}{C_e + C_0}}} . \quad (4.9)$$

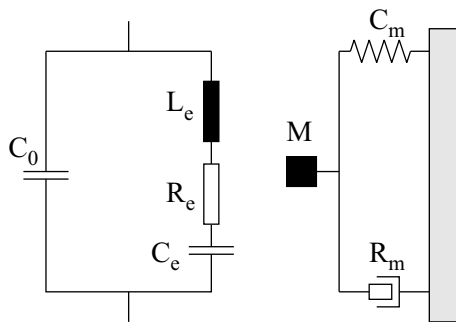


Abbildung 4.2: Elektrisches und mechanisches Ersatzschaltbild eines Quarzoszillators. Typische Ersatzdaten für einen AT-geschnittenen 3 MHz-Schwingquarz sind $C_e = 0,0088 \text{ pF}$, $L_e = 0,32 \text{ H}$, $R_e = 0,1 \text{ k}\Omega$ und $C_0 = 5 - 10 \text{ pF}$. Die Güte eines solchen Resonators liegt bei über 60.000 [126]. Das mechanische Modell besteht aus einer Parallelanordnung von Reibungs- und Federelement.

Entsprechend den verwendeten Beschichtungsmaterialien, ihrer Kopplung an den Resonator und unter Einbeziehung der Ankopplung des Mediums wurden diese Modelle inzwischen wesentlich detailreicher. Es sei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen [127, 128, 129, 130, 131, 132].

4.2 Apparativer EQCM-Messaufbau

Wenn Schwingquarze als Massensensor in flüssigen Medien eingesetzt werden sollen, darf nur eine Seite des Resonators in Kontakt mit der Flüssigkeit stehen. Die Rückseite des Quarzresonators muss mit einem geeigneten Halter abgeschirmt werden. Der eigens dafür konstruierte QCM-Messkopf in Abb. 4.3 besteht aus einem gedrehten Edelstahlgehäuse mit rückseitigem Plexiglasverschluss. Nach dem Zusammensetzen werden die freiliegenden Metallflächen des Halters mit einem isolierenden Lack beschichtet, damit das Metall nicht als Elektrode fungieren kann. Bei dieser Gelegenheit wird der Lack auch über den Spalt zwischen Halter und Schwingquarz gezogen, so dass ein Eindringen von Flüssigkeit in das Gehäuseinnere gänzlich ausgeschlossen ist².



Abbildung 4.3: Aufnahme und schematische Darstellung des Schwingquarzhalters für flüssige Medien. Dabei wird eine Seite von der Flüssigkeit abgeschirmt. Schwingquarz (1), Innen- und Außendichtungsringe (2), Federkontaktstift (3), Plexiglasverschluss mit Schraubgewinde und Kontakt zur externen Elektronik (4). Die dünne Lackschicht (5) verhindert einen Kontakt zwischen Halter und Elektrolytlösung. Das Gehäuse aus Edelstahl dient als elektrische Verbindung zur frontseitigen Elektrode des Schwingquarzes.

Für Messungen in flüssigen Medien wird der Messkopf in die Wandung einer elektrochemischen Zelle integriert, die auf einen kontinuierlichen Durchfluss bzw. einen Wechsel der Elektrolytlösung ausgelegt ist. Der EQCM-Aufbau (electrochemical quartz crystal microbalance) in Abb. 4.4 verwendet einen Frequenzzähler UZ 2500 von Grundig Electronics mit Schnittstelle, einen Frequenzmischer der Fa. MoTech sowie Schwingquarze mit Resonanzfrequenzen von 6 MHz. Diese Resonanzfrequenz ist ausreichend für die hier angestrebten Untersuchungen. Die Leistungsfähigkeit bzw. Massenauflösung der aufgebauten Mikrowaage kann durch Verwendung von Schwingquarzen mit Resonanzfrequenzen von 8 oder 10 MHz sowie durch die Verwendung anderer elektronischer Komponenten gesteigert werden. Programmiert wurden die Steuerung der Apparatur und das Auslesen der Messwerte mit der Software LabVIEW von National Instruments [133].

²Ein elastischer Lack ist geeignet, den Schwingquarz dicht mit dem Gehäuse zu verbinden, ohne seine Resonanzschwingung allzu sehr zu dämpfen. Mit einem Lösungsmittel wie Aceton kann die Verbindung wieder getrennt werden.

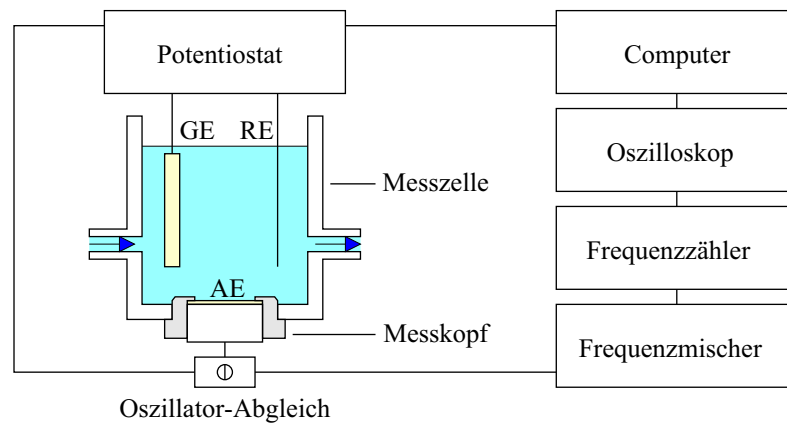


Abbildung 4.4: Mikrowaagen-Messaufbau in EQCM-Konfiguration. Referenz- und Gegenelektrode befinden sich zusammen mit der Arbeitselektrode in einer Durchflussszelle. Die Frequenzstabilität des dargestellten Aufbaus ist mit ± 1 Hz gegeben.

Bei Messungen in Flüssigkeiten muss die Oberflächenbeschaffenheit des Quarzresonators berücksichtigt und optimiert werden, da die Rauigkeit in die Dämpfung eingeht [134, 135, 136]. Daher wurden polierte Schwingquarze eingesetzt, die relativ zu ihrem unpolierten Pendant eine geringere Ankopplung an das flüssige Medium aufweisen³. Die Messungen in Abb. 4.5 zeigen, dass der unpolierte Schwingquarz eine Frequenzänderung von 2,365 kHz erfährt, sobald die Messzelle geflutet wird und er in Kontakt mit der Flüssigkeit kommt. Die Resonanzfrequenz des polierten Resonators verringert sich dabei lediglich um 1,667 kHz.

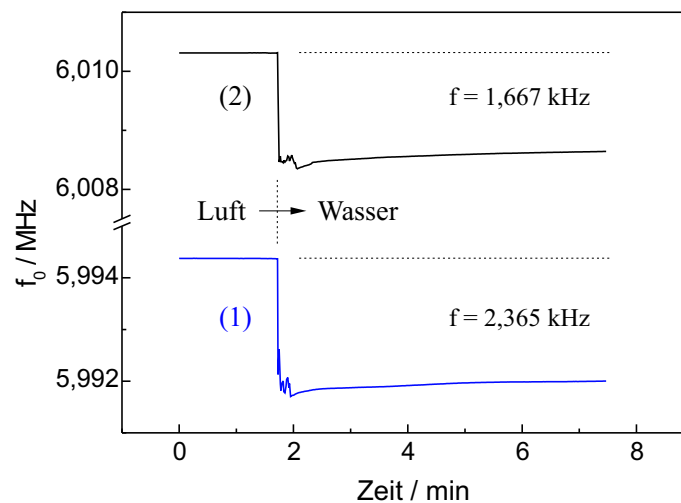


Abbildung 4.5: Verringerung der Resonanzfrequenz nominaler 6 MHz-Schwingquarze aufgrund zunehmender Dämpfung beim Übergang von Luft zu Wasser. Vermessung zweier Quarzoszillatoren, mit rauher (1) und einmal mit polierter Oberfläche (2).

³Der Polierprozess für die plan-konvexen Schwingquarze wurde in Zusammenarbeit mit der Firma KVG für die hier vorliegende Anwendung optimiert.

4.3 EQCM-Messungen an Polyanilin

Polyanilin wurde im Intervall -150 mV bis 850 mV gegen SCE aus schwefelsaurer Standardlösung auf den o. g. Schwingquarzen abgeschieden. Dabei wurden der Strom und die Veränderung der Resonanzfrequenz aufgezeichnet (Abb. 4.6). Die Resonanzfrequenz in Lösung betrug zu Beginn der Abscheidung $6,1044\text{ MHz}$. Nach 7 Minuten bzw. 21 Potenzialzyklen wurde das Abscheidungsintervall um 50 mV zu kleineren Potenzialen verschoben. Das Wachstum erfolgt dann *autokatalytisch* bei etwas verringerter Wachstumsrate und geringerer Überoxidation. Am Ende der Wachstumsphase betrug die Verschiebung der Resonanzfrequenz Δf etwa $1,5\text{ kHz}$. Die abgeschiedene Schicht war kompakt mit geringem Fibrillenwachstum, entsprechend einer Schichtdicke von 150 nm .

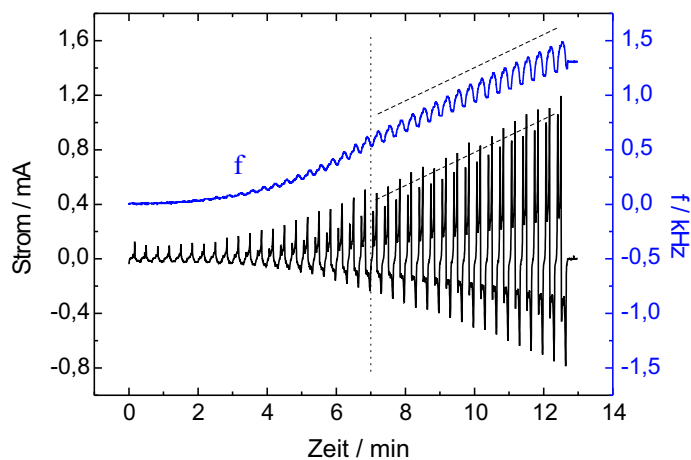


Abbildung 4.6: Synchronaufzeichnung von Strom und Verschiebung der Resonanzfrequenz beim Wachstum von Polyanilin bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s .

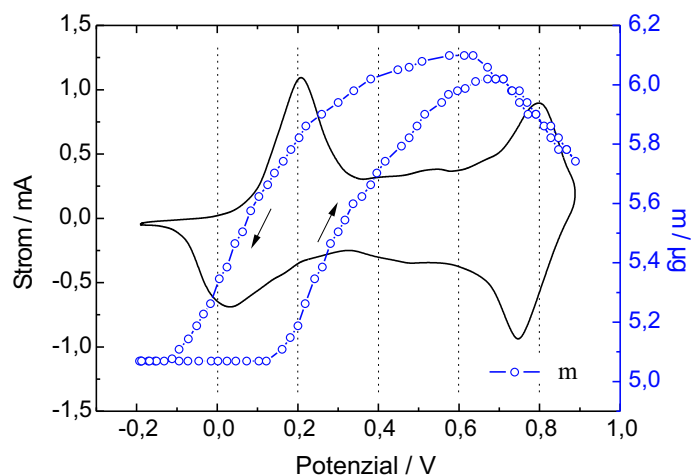


Abbildung 4.7: Auftragung Strom und Massenänderung von Polyanilin als Funktion des Potentials. Elektrolyt: $0,5\text{ M}$ Schwefelsäure. Scangeschwindigkeit: 100 mV/s .

In Abb. 4.6 wird die Elektrode des Schwingquarzes langsam durch Elektrodeposition mit Polyanilin beschichtet. Dabei wächst die Masse an Polymer auf der Oberfläche des Resonators proportional zum anodischen Strom bzw. der zum Strom äquivalent umgesetzten anodischen Ladung. Zusätzlich nimmt die Reibung zwischen Elektrolytlösung und der rauer werdenden Oberfläche zu (zunehmende Ankopplung). Beide Effekte resultieren in einer Abnahme der Resonanzfrequenz bzw. einer Erhöhung von Δf .

Nach Beendigung der Abscheidung wurde der monomer-haltige Elektrolyt gegen reine 0,5 molare Schwefelsäure ausgetauscht und parallel zum zyklischen Voltammogramm die Frequenzverschiebung aufgezeichnet. Wie aus Abb. 4.7 zu entnehmen ist, korreliert die Massenänderung mit den Redoxsystemen, d. h. wenn der Film oxidiert wird und daraufhin hydratisierte Anionen für den Ladungsausgleich aus der Lösung bezieht, nimmt parallel seine Masse zu. Die maximale Verschiebung der Resonanzfrequenz, die auf diesen Transportprozess zurückzuführen ist, beträgt 260 Hz, was einer ausgetauschten Masse von etwa $1,03 \mu\text{g}$ entspricht. Wird der Film wieder reduziert, so gibt er die aufgenommene Masse, die hydratisierten Anionen, wieder an die Lösung ab. Damit zeigt Polyanilin die erwartete potenzialabhängige Massenänderung mit einem Maximum um 600 mV gegen SCE. Auch zeigt sich bei Potenzialen $> 600 \text{ mV}$ gegen SCE die Massenabnahme, die mit einem zusätzlichen Oxidationszustand (Pernigranilin) erklärt wird, der nur bei Polyanilin auftritt [45].

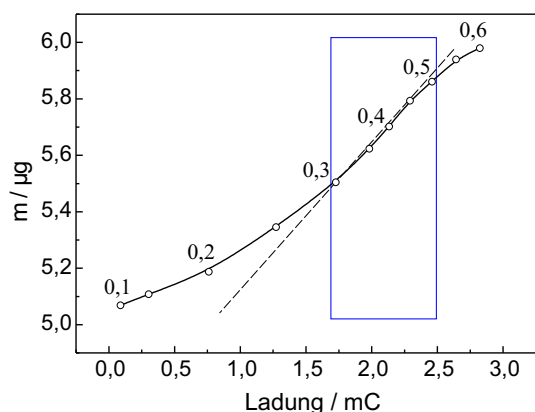


Abbildung 4.8: Auftragung der Massenänderung des Polymers gegen die ausgetauschte anodische Ladung. Angabe des Potentials im Diagramm in Volt. Der Gradient im linearen Intervall 0,3–0,5 V gegen SCE beträgt etwa $0,487 \mu\text{g}/\text{mC}$.

Die Quantifizierung des potenzialkontrollierten Massenaustauschs zwischen Polymer- und Lösungsphase ergibt etwa $1,03 \text{ Mikrogramm}$ pro $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$. Das Verhältnis Massenänderung Δm pro Volumen beträgt danach $0,219 \text{ g cm}^{-3}$. Bei einer Dichte des Polymers von $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ folgt, dass $16,6 \text{ Gew.}\%$ ausgetauscht werden.

Bei einer ausgetauschten anodischen Ladung von $2,822 \text{ mC}$ (erreicht bei $0,6 \text{ V}$ gegen SCE) resultiert daraus, dass in erster Näherung für zwei im Polyanilin erzeugte positive elektronische Ladungen ein nicht-solvatisiertes SO_4^{2-} -Ion eingebaut wird⁴.

⁴Es soll hier angemerkt werden, dass es potenzialabhängig zu geringen Veränderungen der Dichte, des E-Moduls und der Oberflächenstruktur des viskoelastischen Polymers kommt, was sich auf die Kopplungsprozesse und die Resonanzfrequenz auswirkt. Die exakte Quantifizierung wird dadurch erschwert.

Der Umladungsprozess bei den hier untersuchten dünnen Polymerschichten ist in weniger als 100 ms abgeschlossen. Die Abb. 4.9 vermittelt einen Eindruck davon, wie Polyanilin auf schnelle Potenzialänderungen reagiert. Unter der Annahme, dass bei dünnen, unter idealen Bedingungen synthetisierten Polymerfilmen die Kinetik der Redoxreaktion hauptsächlich durch ionische Transportprozesse bestimmt wird, kann eine Diffusionskonstante abgeschätzt werden⁵. Diese liegt in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und stimmt mit Literaturangaben überein (Kap. 6.5).

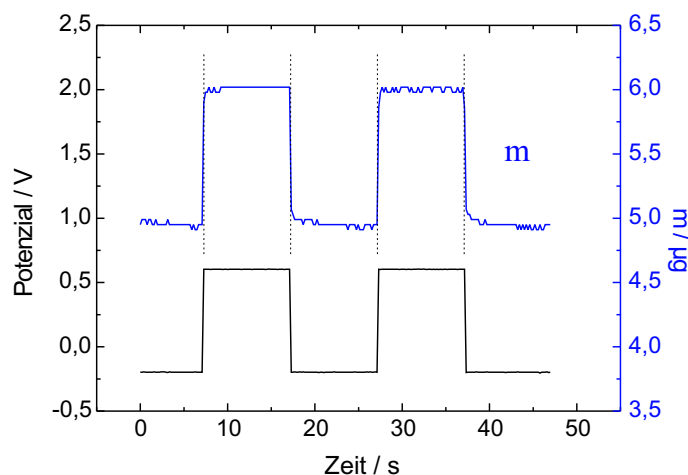


Abbildung 4.9: Darstellung der Massenänderung während der schnellen Umladung von Polyanilin, dem Übergang zwischen reduziertem und oxidiertem Zustand, aufgrund eines periodischen Stufenpotenzials von $-0,2 \text{ V}$ nach $0,6 \text{ V}$ bei einer Frequenz von $0,05 \text{ Hz}$.

Bei den untersuchten Schichten aus Polyanilin ist der Umladungsprozess relativ schnell abgeschlossen. Auf dem Ionenaustauscher-Verhalten basierende Anwendungen mit technisch relevanten Schaltzeiten erscheinen realisierbar. Bei Polyanilin mit Schichtdicken im Mikrometerbereich führt die relativ geringe Diffusionskonstante allerdings dazu, dass der Umladungsprozess bereits einige Sekunden benötigt. Dies gilt insbesondere für Polyanilin im Fibrillenstadium, das aus den langkettigen Fadenstrukturen besteht (vgl. dazu Kap. 2.1.2 und 2.5). Die Reaktionsfront und die elektronischen Ladungen müssen in diesem Fall unter Berücksichtigung des zusätzlich auftretenden Spannungsabfalls entlang der Fibrillen bewegt werden.

⁵Etwas über das Verhältnis, dass die Diffusionskonstante multipliziert mit der Zeit etwa dem Quadrat der Diffusionsstrecke bzw. Schichtdicke entspricht [29].

4.4 EQCM-Messungen an Polypyrrol

Im Vergleich zu Polyanilin zeigt Polypyrrol ein komplexeres Verhalten. Polypyrrol ist bei neutralem pH im Potenzialintervall -1 V bis etwa 0,4 V gegen SCE elektrochemisch aktiv und weist ein Redoxsystem um -0,3 V gegen SCE auf. Für die Untersuchungen wurde Polypyrrol potenziostatisch aus einer wässrigen Lösung, die 0,1 M Pyrrol und 0,2 M K_2SO_4 enthielt, auf einem Schwingquarz abgeschieden. Anschließend wurde das erhaltene Polymer in monomer-freier Kaliumsulfatlösung K_2SO_4 vermessen (Abb. 4.10). Aufgrund einer nicht klar definierten potenzialabhängigen Massenänderung und einer kontinuierlichen Drift der Resonanzfrequenz bis über 5 kHz wurde die Elektrodeposition mit Benzolsulfonat als Anion wiederholt⁶. Die Untersuchung der Polypyrrolmatrix mit dem eingeschlossenen Benzolsulfonat ergab unmittelbar ein reproduzierbares Austauscherverhalten, siehe Abb. 4.11.

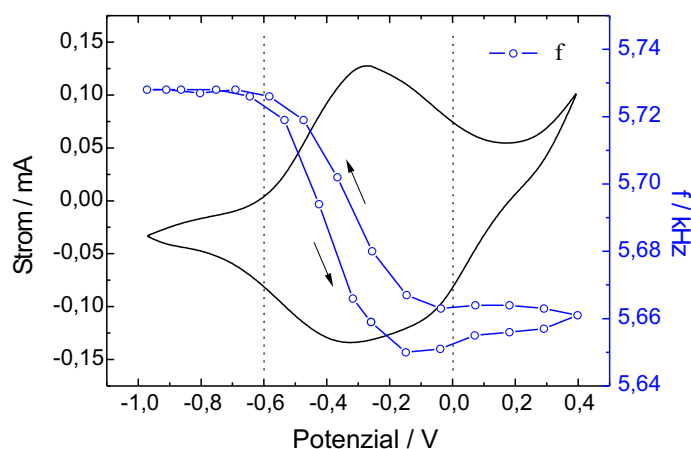


Abbildung 4.10: Auftragung von Strom und Frequenzänderung für *Polypyrrol/Sulfat* gegen Potenzial, Scangeschwindigkeit 100 mV/s. Elektrolyt: 0,2 M K_2SO_4 .

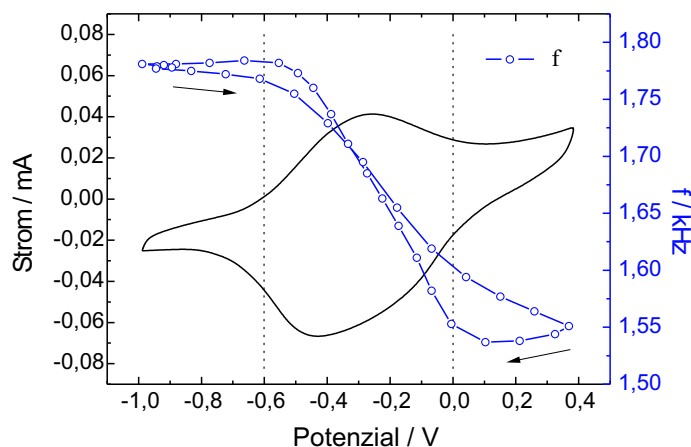


Abbildung 4.11: Auftragung von Strom und Frequenzänderung für *Polypyrrol/BS* gegen Potenzial, Scangeschwindigkeit 100 mV/s. Elektrolyt: 0,2 M K_2SO_4 .

⁶Von Benzolsulfonat (BS) ist bekannt, dass es in Polypyrrol immobilisiert wird, siehe Kap. 2.1.3.

In den betrachteten Fällen nimmt die Verschiebung der Resonanzfrequenz zu, wenn das Polymer reduziert wird. Führt man diese Verschiebung einzig auf die Zunahme der Masse zurück, so müssen bei diesem Prozess mobile Spezies in das Polymer hinein diffundieren, ganz analog zu Polyanilin, das eine Massenzunahme bei seiner Oxidation zeigt.

Polypyrrol scheint allerdings bevorzugt Anionen zu *binden*, was auch kleinere Anionen mit einschließt und auf seine dichte, adaptive (leicht veränderliche) Porenstruktur zurückgeführt werden kann. Dieser Effekt wurde bei der Messung an Polypyrrol mit Benzolsulfonat *und* Sulfat als Anion gefunden, vgl. die Abbildungen 4.10 und 4.11. Aufgrund dieses komplexen Verhaltens wurde auf eine weitere Quantifizierung verzichtet.

Tatsächlich konnte eine Stabilisierung der Ionenaustauscheigenschaften von Polypyrrol nur mit in der Polymermatrix immobilisiertem Benzolsulfonat als Anion erreicht werden. Abb. 4.12 zeigt den *stabilen* Ionenaustausch von Polyanilin mit mobilem Sulfat und Polypyrrol mit immobilisiertem Benzolsulfonat. In letzterem Fall ist die Polymermatrix vorwiegend nur für die Kationen K^+ permeabel – vgl. den Donnan-Ausschluss aus Kap. 1.3.

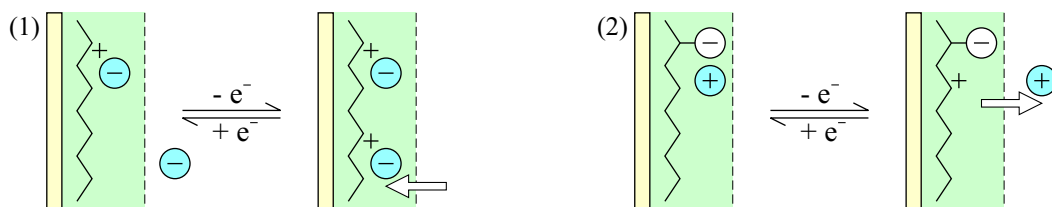


Abbildung 4.12: Potenzialkontrolliertes Ionenaustauscher-Verhalten leitfähiger Polymere. Für Polyanilin/ SO_4 , das durch einen praktisch selbstjustierenden Prozess auch im reduzierten Zustand noch positive und negative Ladungen aufweist, trifft Schema (1), für Polypyrrol/BS Schema (2) zu. Unberücksichtigt ist der Transport von Solvathüllen- und Osmosewasser, das die Ionen begleitet.

Polypyrrol ist demnach nur schwer in einem Zustand mit definierten, reproduzierbaren Austauschereigenschaften zu stabilisieren. Während des potenziostatischen Wachstums immobilisiert es größere Anionen innerhalb der Polymermatrix, und selbst der fertige Film immobilisiert – während er periodisch reduziert und oxidiert wird – kleinere Anionen wie das untersuchte Sulfat und fungiert daher ausschließlich als Kationenaustauscher. Der Effekt fixierter negativer Ladungen in Polypyrrol wurde u. a. von Zhong et al. untersucht [137].

Die effektive Ionengröße ist ein kritischer Faktor in der Austauschcharakteristik leitfähiger Polymere. Okamoto et al. [138] beschrieben 2001 den potenzialkontrollierten Kationenaustausch von Polypyrrol, mit dem Resultat, dass es bei Tetraethylammonium $N(Et)_4^+$ zu einer Hemmung des Ionenaustauschs kommt. Yan et al. beobachteten bereits 1993 einen Verlust der Elektroaktivität von Polypyrrol, das in Anwesenheit von $LiClO_4$ hergestellt, später aber in einem Elektrolyten aus $N(Et)_4ClO_4$ Potenzialzyklen unterworfen wurde [139]. Die Redoxaktivität kommt aufgrund der nicht möglichen Ladungskompensation durch Ionen zum Erliegen.

Zusätzlich zeigt Polypyrrol potenzialabhängig starke Veränderungen seiner Oberflächenrauigkeit und Adhäsion, was die Quantifizierung der Transportprozesse erheblich erschwert. Polypyrrol ist in seinem reduzierten Zustand hydrophob und weist eine sehr dichte Struktur auf, die alles Wasser aus der Matrix verdrängt. Dieser auch mit *Pumpen* zu bezeichnende Vorgang kann nach einiger Zeit zu Blasenbildung und Ablösen (Delamination) des Films von der Elektrode führen, siehe Abbildung 4.13.

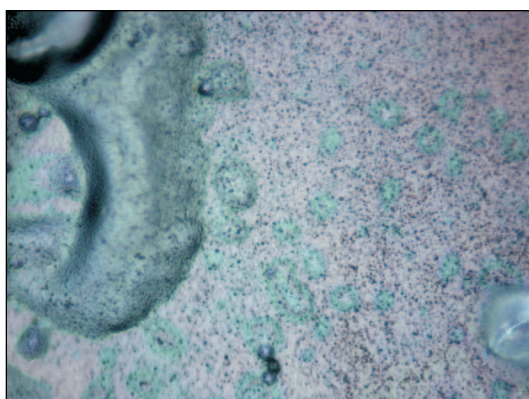


Abbildung 4.13: Optische Aufnahme der Blasenbildung von Polypyrrol, das auf der Elektrode eines Schwingquarz abgeschieden und kontinuierlichen Potenzialzyklen unterworfen wurde. Der Polymerfilm weist zum linken Bildrand hin zunehmend Blasen auf. Es ist demnach nicht zu garantieren, dass der Polypyrrolfilm eine dauerhafte Adhäsion zeigt.

Erfahrungen im Umgang mit Polypyrrol zeigen, dass die Polymermatrix durch den Einbau von größeren Anionen daran gehindert werden kann, sich vollständig zu verdichten. Für eine technische Anwendung kommen demzufolge vorwiegend solche Filme mit immobilisierten Anionen in Frage.

Polypyrrol ist für die weiteren Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht geeignet. Es zeigt während der periodischen Umladung ein verändertes, nachlassendes Adhäsionsvermögen. Eine feste Anbindung an das Elektrodensubstrat ist allerdings Voraussetzung für eine Aktoranwendung. Die mögliche chemische Anbindung des Polypyrrols an das Gold der Elektrode, z. B. über Thioverbindungen, würde sich ebenfalls auf die Oberfläche der Elektrode auswirken und die kapazitiven Effekte im Bereich der Doppelschicht verändern. Außerdem sollte keinerlei Beeinträchtigung des Ionentransports innerhalb des Polymers bestehen, d. h. der Transport von Ionen zum Elektrodensubstrat darf nicht behindert werden. Die Polypyrrolmatrix mit fixierten Anionen schließt aber bewegliche Anionen praktisch aus und fungiert vorwiegend als Kationenaustauscher. All dies sind entscheidende Gründe dafür, warum die folgenden Untersuchungen ausschließlich an Polyanilin vorgenommen wurden.

In wissenschaftlicher Hinsicht führte die Weiterentwicklung der Quarzmikrowaage in Kombination mit der Impedanzspektroskopie zur AC-Elektrogravimetrie. Mit dieser Methode gelang es, die verschiedenen miteinander gekoppelten Anteile des Transportmechanismus am Beispiel Polypyrrol aufzuklären [140]. Danach konnten der Transport von Kationen, Anionen und Wasser (Solvathüllenwasser und überschüssiges Wasser) innerhalb des Polymers separiert werden. Der Gehalt an Wasser in der Hydrathülle der Ionen selbst erscheint als Funktion des Potentials und es besteht eine Wechselwirkung zwischen dem Volumen der Ionen und dem Wassergehalt: Aufgrund des begrenzten freien Raumes innerhalb des Polymernetzwerks kann Wasser auch verdrängt werden, obwohl die höhere Konzentration einen entgegengesetzt wirkenden osmotischen Druck erzeugt.

Kapitel 5

Potenzialkontrollierte Volumenänderung

Im Rahmen der Beschreibung leitfähiger Polymere trat immer wieder die Frage nach ihrer reversiblen Volumenexpansion bzw. ihrem Quellvermögen auf. Zur Untersuchung dieser Eigenschaft wurde daher eine Modifikation des Rastersondenmikroskops Modell Multimode Scanning Probe Microscope der Fa. Digital Instruments vorgenommen und die Volumenausdehnung von Polyanilin *in situ* als Funktion des Potentials charakterisiert. Rastersondenmikroskopie in Flüssigkeit ist nur mit einer speziell angepassten Messzelle möglich und erfordert einen erhöhten experimentellen Aufwand [141]. Um strukturelle Einflüsse, z. B. Störungen durch die beschriebene Fibrillenstruktur auf die Messungen auszuschließen, wurden hauptsächlich Polymerschichten mit Schichtdicken von 1–1,5 μm untersucht, die aus einer Polyanilinlösung hergestellt wurden. Diese Schichten sind gemäß Kapitel 2.6 hinreichend homogen. Die untersuchten Schichten aus Polyanilin zeigen in schwefelsauren Elektrolyten ein Quellvermögen von 30–40 %. In Abhängigkeit des Oxidationszustandes beträgt die Volumenänderung bis zu 10 %.

5.1 Beschreibung der Volumenexpansion

Die potenzialabhängige Morphologie- und Volumenänderung leitfähiger Polymere wurde in der Literatur mit unterschiedlichen, teils widersprüchlichen Ergebnissen vorwiegend an Polypyrrol untersucht [142, 143, 144]. Das liegt hauptsächlich an der Präparation und Vorbehandlung der Polymerfilme, dem Herstellungsprozess und den dabei anwesenden Ionen sowie dem Grad der Degradation. Wie aus Voruntersuchungen an Polypyrrol bekannt, können diese Abweichungen mit einer unterschiedlichen Immobilisierung von Anionen erklärt werden, was die Handhabung der *reinen* Polypyrrolmatrix erschwert (Kapitel 4.4). Dagegen kann Polyanilin problemlos und reproduzierbar als anionenaustauschende Polymermatrix eingesetzt werden (Kap. 4). Dementsprechend erscheint Polyanilin als besser geeignet, zumal es in dieser Arbeit als funktionales Material verwendet wird. Außerdem kann jegliche elektrochemische Degradation unter Verwendung der Dispersionstechnik ausgeschlossen werden, was für die Reproduzierbarkeit der Messungen spricht.

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Quellvorgang, der bei der Oxidation und Reduktion von Polyanilin auftritt und von den Restriktionskräften beschränkt wird¹.

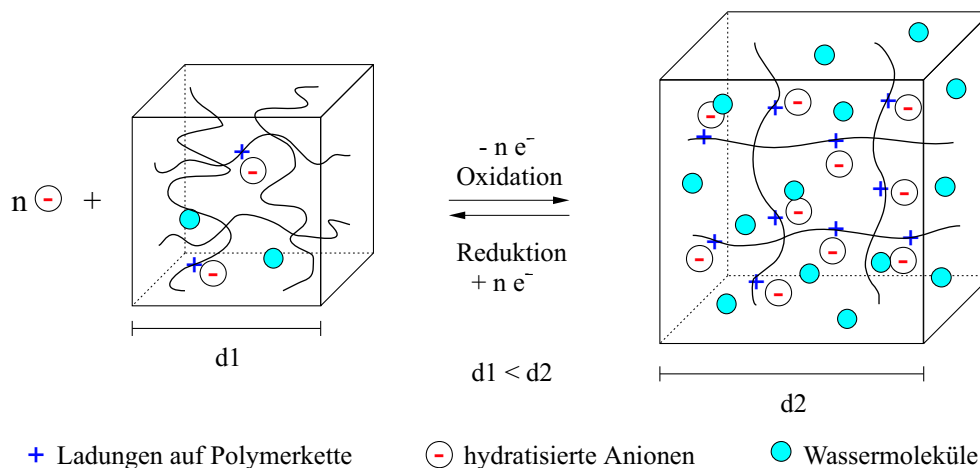


Abbildung 5.1: Schema der Volumenexpansion eines redoxaktiven, quellfähigen Polymers aufgrund der Einlagerung von Anionen und Wasser. Durch die Oxidation wird das Netzwerk aufgeweitet.

Bei dem potenzialkontrollierten Quellverhalten kompakter Schichten leitfähiger Polymere tritt neben dem Einbau hydratisierter ionischer Ladungen ein *osmotischer Effekt* auf. Keld West und Lasse Bay et al. untersuchten diesen Effekt 2001 an Polypyrrol [145]. Damit wird das in Lösung vorliegende Polymervolumen auch zu einer Funktion der Elektrolytkonzentration. Die untersuchte Polymermatrix wurde potenziostatisch aus einer wässrigen Lösung hergestellt, die aus 0,05 M Pyrrol und dem Leitsalz Natrium-Dodecylbenzolsulfonat zusammengesetzt war. Damit enthielt das gebildete Polymer auch das Anion Dodecylbenzolsulfonat (DBS), das aufgrund seiner Größe innerhalb der Matrix unbeweglich ist. Polypyrrol/DBS expandierte bei einer Verringerung der Elektrolytkonzentration. Daraus wurde geschlossen, dass die osmotische Expansion einen signifikanten Beitrag zur Aktorik von Polypyrrol leistet – und sicherlich auch bei anderen Vertretern dieser Substanzklasse auftritt.

In dieser Arbeit wurden erstmalig aus Dispersion hergestellte Schichten von Polyanilin untersucht. Da es sich bei der untersuchten Struktur um kompakte Schichten handelte, können strukturelle Inhomogenitäten weitgehend vernachlässigt werden. Bei einem verzweigten Netzwerk aus Polymerfibrillen, wie sie in dickeren, anodisch polymerisierten Polyanilinschichten auftreten, wird die Beschreibung wesentlich komplizierter. Die beobachtbare Dehnung bzw. Volumenexpansion dieses Netzwerks kann dann ein Vielfaches des Trockenvolumens betragen.

¹Um das Verschlaufungsnetzwerk wesentlich weiter zu dehnen, muss diese Kraft überwunden werden. Ursache dieser *rückstellend* wirkenden Kraft ist die innere Verkettungsstruktur der Matrix.

5.2 Versuchsaufbau Rastersondenmikroskop

Die eigens für die Untersuchung der Volumenänderung im Rastersondenmikroskop hergestellten Elektrodenstrukturen aus Abb. 5.2 sind auf den in Abb. 5.3 gezeigten Aufbau abgestimmt, so dass elektrochemische Messungen ohne aufwendige Veränderungen der bestehenden Apparatur durchgeführt werden können. Das hier als *Elektrodenträger* bezeichnete Substrat mit den Dimensionen $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 0,375\text{ mm}$ besteht aus trocken oxidiertem Silizium. Es trägt zwei Elektroden aus aufgedampftem Titan/Platin, die durch einen $100\text{ }\mu\text{m}$ breiten Spalt voneinander isoliert sind.

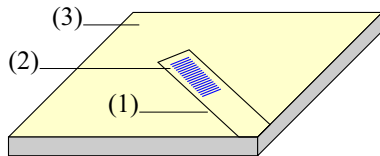


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Elektrodenträgers mit Isolationsspalt (1), der zentralen Arbeitselektrode mit mikrostrukturiertem Polymer (2) und der umgebenden Fläche (3), die als Gegenelektrode verwendet wird.

Der Elektrodenträger wurde unter Verwendung der Dispersionstechnik ganzflächig mit Polyanilin beschichtet. Diese Schicht wurde mittels Sauerstoffplasma (Kap. 3.1.4) so strukturiert, dass auf der zentralen Arbeitselektrode ein Gitter aus parallelen Stegen verblieb. Der Elektrodenträger wurde dann auf eine Kontaktplatte geklebt, die über Bonddrähte die elektrische Verbindung zur Messelektronik ermöglicht und an den Piezoscanner in Abb. 5.3 gekoppelt ist. Ein geeigneter Dichtring verbindet den Glaskörper der Messzelle mit dem Elektrodenträger.

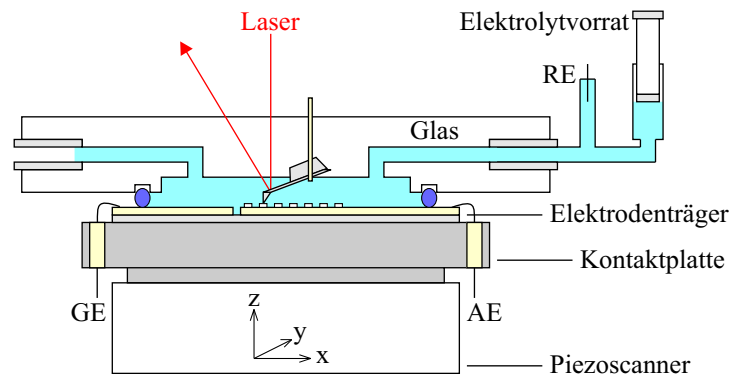


Abbildung 5.3: Aufbau DI Multimode-AFM mit Flüssigkeitszelle in Seitenansicht. Der Piezoscanner, Modell DI 3512J mit einem Scanbereich von $125 \times 125 \times 5\text{ }\mu\text{m}^3$, kontrolliert x-, y- und z-Bewegung der Probe unter der ruhend fixierten Messzelle.

Der eingezeichnete Strahlengang des Lasers durch das Glas der Messzelle ermöglicht die exakte Positionsmessung der Cantileverspitze. Der Laser wird vertikal von oben in die Messzelle eingekoppelt, so dass an dieser Stelle keinerlei Brechung auftritt. Erst beim Austritt des Strahls durch den Übergang von Wasser zu Glas und von Glas zu Luft kommt es zur Refraktion mit einer leichten Verschiebung des Strahlengangs². Die Bewegung des Laserstrahls wird mit einer Vier-Quadranten-Photodiode aufgenommen.

²Es soll hier auf diesen Sachverhalt hingewiesen werden, da er aus den Abbildungen nicht zu entnehmen ist. Brechungsindex $n(\text{Luft}) = 1,0003$, $n(\text{Wasser}) = 1,333$ und $n(\text{Glas}) = 1,4 - 1,9$ [28].

Die Struktur in Abb. 5.4 ermöglicht die gleichzeitige Messung von Schichtdicke und Oberflächenbeschaffenheit mikrostrukturierter leitfähiger Polymere mit der ebenen Elektrodenoberfläche als Referenz – an Raumluft sowie unter Potenzialkontrolle im wässrigen Medium. Nach ihrer Herstellung weisen die Stege ein geometrisch nahezu ideales Trapezprofil mit steilen Flanken auf. Somit kann die Oberfläche eines Polymersteges mit der Rastersondenmikroskopie im Kontaktmodus vollständig abgebildet werden.

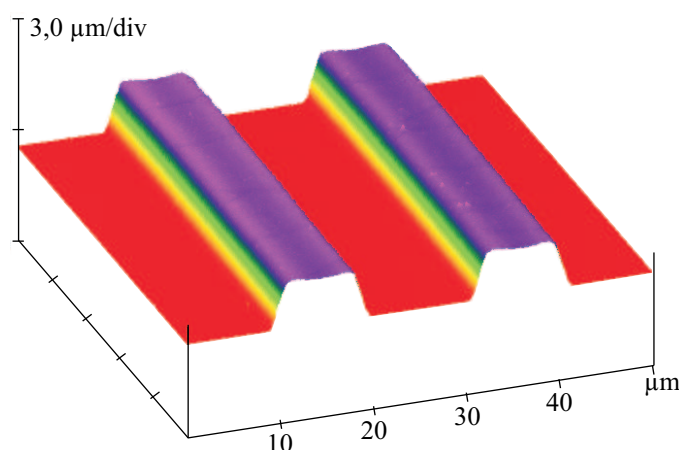


Abbildung 5.4: AFM-Aufnahme der fertigen Polymerstruktur. Die Stege besitzen an Raumluft eine Höhe von etwa $1,2\ \mu\text{m}$ und eine Breite von $11,5\text{--}11,7\ \mu\text{m}$. Insgesamt befinden sich auf der Arbeitselektrode 230 Streben mit einer Länge von $1,35\ \text{mm}$.

Durch Quellen und Trocknen des Polymers wurde ein geringfügiges Einfallen des Stegzenentrums, ein Verrunden der Kanten sowie die Bildung von Mikrofrakturen quer zur Stegachse beobachtet. Das Verschlaufungsnetzwerk der Matrix ist demnach veränderlich, was zu Abweichungen des Polymerprofils von der geometrisch exakten Trapezform führt. Für die Abbildung der Struktur wurden Cantilever vom Typ DNP verwendet (Fa. Veeco), die einen Spitzenradius von $20\text{--}60\ \text{nm}$ besitzen. Cantilever mit kleinerem Spitzenradius können unter Umständen in das weiche, gequollene Polymer einsinken und die Stege beschädigen – trotz einer im Kontaktmodus geringen vertikalen Auflagekraft von $10^{-6}\text{--}10^{-8}\ \text{N}$ [146].

5.3 Das Quellverhalten von Polyanilin

Leitfähige Polymere besitzen unter Raumbedingungen einen natürlichen Wassergehalt. Die Polymermatrix ist durch die hygroskopische Eigendehnung leicht aufgeweitet (Kap. 2.4). Bei Kontakt mit einem wässrigen Elektrolyten nehmen leitfähige Polymere weiteres Wasser auf, die Polymermatrix zeigt den Effekt der Quellung.

Die Veränderung des Polymervolumens ist im Rastersondenmikroskop nicht direkt zu messen, wohl aber die Veränderung der z-Position einer Sondenspitze, die auf das Polymer aufgesetzt wurde. Somit wird die Veränderung der z-Position, die Höhenänderung Δz , in den Diagrammen angegeben und auf das Volumen geschlossen. Dabei wird ein isotropes Quellverhalten vorausgesetzt. Das Ausgangsvolumen der gesamten Polymermasse beträgt etwa $3 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}^3$ (an Raumluft).

In Abb. 5.5 ist die Volumenänderung anhand des Querschnitts eines ausgewählten Polymersteiges dargestellt. Dabei entspricht der auf reiner Quellung (ohne angelegtes Potenzial) basierende Zustand etwa dem Profil bei 0,6 V gegen SCE. Diese Quellung liegt in der Größenordnung von 30–40 % relativ zum trockenen Zustand – die Messung in Abb. 5.5 ergab eine Zunahme der Strukturhöhe von 1,12 μm auf 1,5 μm (34 %). Die Volumenexpansion ist über die gesamte Struktur isotrop. Nur am Fußpunkt der Stege kommt es aufgrund der Anbindung an das Elektrodensubstrat zu einer verringerten Dehnung.

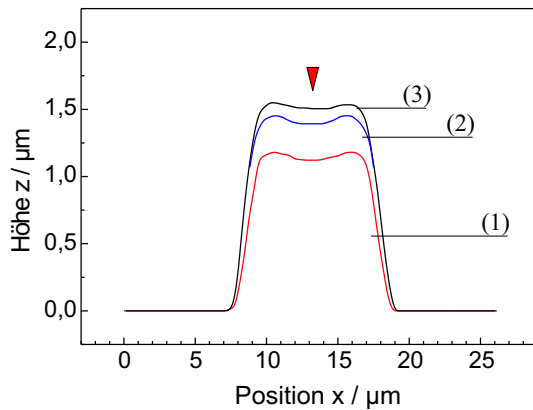


Abbildung 5.5: Profildarstellung eines Polymersteiges entlang der x-Achse. An Raumluft getrocknetes Emeraldin/SO₄ (1) dehnt sich bei Zugabe von 0,5 M Schwefelsäure um etwa 34 % aus. Die Strukturprofile stammen von Polyanilin bei einem Potenzial von -0,2 V (2) und 0,6 V (3) gegen SCE. Die z-Höhenposition wird an der markierten Stelle gemessen.

Um die potenzialabhängigen Veränderungen des Polymervolumens bzw. der Strukturhöhe erfassen zu können, wurde die Sondenspitze vorsichtig auf der Stegmitte aufgesetzt. Eine auftretende Signaldrift der Höhenposition zeigt das Einsinken der Spitze in das Polymer an. In Abbildung 5.6 ist die gemessene potenzialkontrollierte Höhenänderung dargestellt. Ausgehend vom reduzierten Zustand (Abb. 5.5 (2)) mit seinem geringeren Volumen betragen die erreichbaren Volumenänderungen 8–10 %. Daraus folgt für die relative Höhenänderung oder Dehnung ϵ in z-Richtung $\epsilon = \Delta z / z_0 = 0,08$ mit $\Delta z = 0,113 \mu\text{m}$ ($1,505 \mu\text{m} - 1,392 \mu\text{m} = 0,113 \mu\text{m}$) und $z_0 = 1,392 \mu\text{m}$. Bei der hier maximal anzunehmenden Dehnung von 10 % ist $\epsilon = 0,1$.

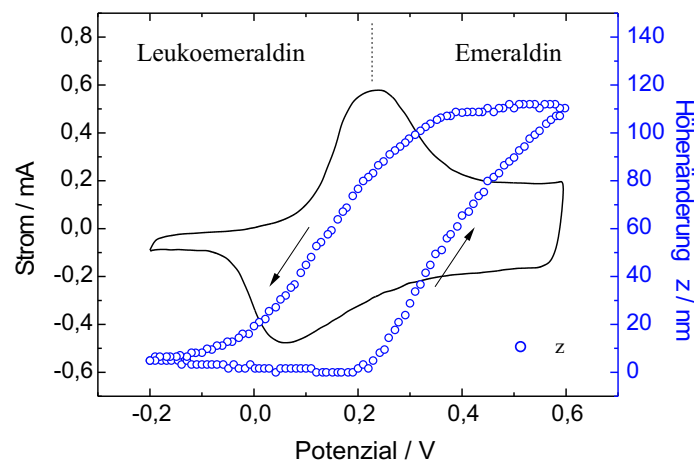


Abbildung 5.6: Messung der reversiblen Volumenexpansion als Funktion des angelegten Potentials, -200 bis 600 mV gegen SCE, bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s. Die maximal erreichbare Höhenänderung Δz beträgt 113 nm.

Betrachtet man die Höhenänderung als Funktion der anodischen Ladung, die für die Expansion gebraucht wird, so ergibt sich Abb. 5.7. Nach einem anfänglich flachen Kurvenverlauf mit zunehmender Steigung ergibt sich im Potenzialbereich zwischen 0,3 V und 0,6 V gegen SCE ein linearer Anstieg.

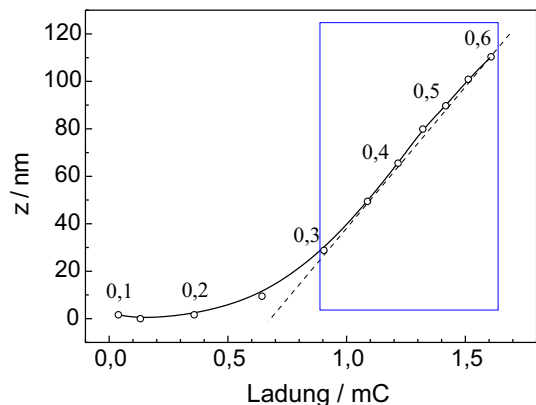


Abbildung 5.7: Änderung der Polymerhöhe als Funktion der ausgetauschten anodischen Ladung. Angabe des Potentials im Diagramm in Volt. Der Gradient $\Delta z/\Delta Q$ im linearen Intervall 0,3–0,6 V gegen SCE beträgt $0,12 \text{ nm}/\mu\text{C}$.

Zur Bestimmung des Ansprechverhaltens des aus Dispersion hergestellten Polyanilins auf schnelle Potenzialänderungen wurde mit der Struktur ein Potentialsprungexperiment durchgeführt. In Abb. 5.8 ist die Veränderung der Polymerhöhe als Funktion der Zeit dargestellt. Die Reduktion des Polyanilins erfolgt etwas langsamer als die Oxidation, ersichtlich an dem flacheren Kurvenverlauf beim Potenzialwechsel von 0,6 V nach -0,2 V gegen SCE. Die Redoxreaktion ist innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen, selbst bei Schichtdicken um $1,5 \mu\text{m}$. Die potenzialkontrollierte Volumenänderung von Polyanilin eignet sich somit für Mikroaktoren bzw. Aktoranwendungen mit moderaten Zeitkonstanten.

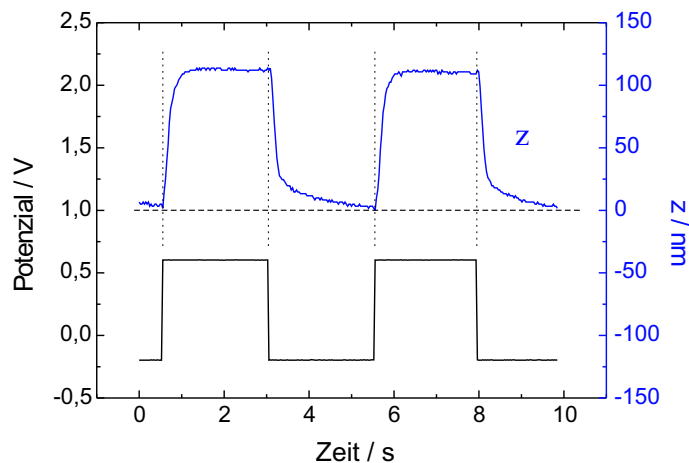


Abbildung 5.8: Aufzeichnung der reversiblen Volumenexpansion als Funktion des angelegten Sprungpotentials mit einer Frequenz von 0,2 Hz.

5.4 Korrelation von Massen- und Volumenänderung

Es ist möglich die ausgetauschte Ladung bzw. die äquivalente ausgetauschte Masse der Ionen mit der Volumenänderung zu korrelieren. Das Volumen des gequollenen Polymerfilms beträgt bei $-0,2\text{ V}$ etwa $3,645 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3$ und bei $0,6\text{ V}$ gegen SCE etwa $4,05 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3$. Eine erste Näherung ergibt, dass die Erzeugung von $1 \cdot 10^{16}$ positiven Ladungsträgern innerhalb der Polymermatrix zu einer Volumenexpansion von $8-10\%$ führt. Daraus folgt ein Verhältnis $\Delta V/\Delta Q$ von $0,0405\text{ nm}^3$ oder $40,5\text{ \AA}^3$ Volumenzunahme pro Elementarladung. Der Einbau eines einzigen SO_4^{2-} -Ions bewirkt demzufolge eine Volumenzunahme von $0,081\text{ nm}^3$ oder 81 \AA^3 , entsprechend dem Volumen, das für zwei Elementarladungen zur Verfügung steht. Basierend auf den Angaben in Kap. 1.2.5 kann das Kugelvolumen des nicht-solvatisierten Ions zu $0,0125\text{ nm}^3$ ($12,5\text{ \AA}^3$) und das Kugelvolumen des einfach solvatisierten Ions zu $0,03877\text{ nm}^3$ ($38,77\text{ \AA}^3$) berechnet werden. Das Volumen von 81 \AA^3 ist damit doppelt so groß wie das Volumen des solvatisierten Ions, d. h. das Differenzvolumen muss von weiterem Wasser (Molekylvolumen etwa 30 \AA^3) eingenommen werden, das zwischen Polymer und Lösung ausgetauscht wird³. Wenn im Gegensatz zur Massenänderung (Kap. 4) eine Solvatation mit einem Überschuss an Wasser angenommen wird, das mit den Ionen transportiert wird, dann müssen Messungen von leitfähigen Polymeren mit der Mikrowaagentechnologie relativiert werden. In Abb. 5.9 sind Massen- und Volumenänderung von Polyanilin als Funktion des Potentials dargestellt.

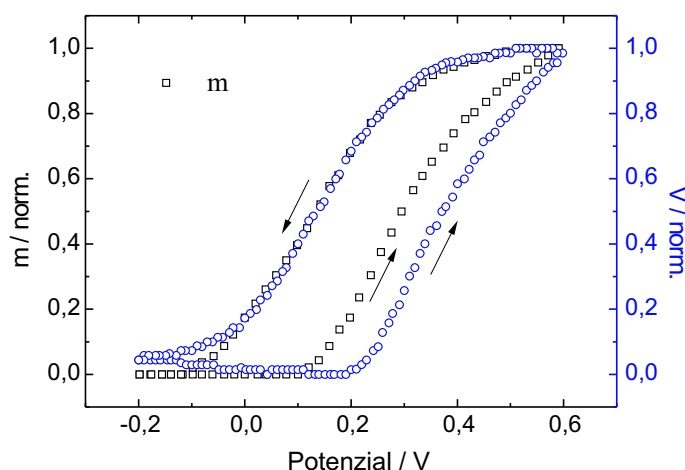


Abbildung 5.9: Normierte Auftragung von Massen- und Volumenänderung von Polyanilin als Funktion des Potentials, $-0,2-0,6\text{ V}$ gegen SCE.

Um einen direkten Vergleich der potenzialabhängigen Massen- und Volumenänderung zu ermöglichen, wurde der Maximalwert jeder Messkurve auf den Wert 1 normiert. Die Schichtdicke bei der Massenwägung betrug 150 nm und die Schichtdicke bei der Volumenbestimmung $1,5\text{ }\mu\text{m}$. Auch wenn die Peaklagen der Redoxsysteme vergleichbar waren, können sich Abweichungen im exakten Kurvenverlauf ergeben. Die Volumen- und Massenänderungen von Polyanilin verlaufen dennoch nahezu gleichzeitig und sind damit gekoppelt.

³Nach diesem Modell werden für zwei im Polymer generierte elektronische Ladungen $1\text{ SO}_4^{2-} \cdot 2,3\text{ H}_2\text{O}$ in die Polymermatrix überführt. Das zusätzliche Wasser kann auf Osmose beruhen.

Kapitel 6

Polymerbasierende Cantilever-Mikroaktoren

Elektronisch leitfähige Polymere eignen sich aufgrund der zuvor beschriebenen Eigenschaften als elektrochemomechanisch aktive Materialien. Gegenstand dieses Kapitels ist, unter welchen Bedingungen die reversible Volumenexpansion auf eine Cantilever-Mikrostruktur übertragen werden kann und zu einer elektronisch gesteuerten mechanischen Auslenkung führt. Dazu werden Cantileverelektroden vor, während und nach der Beschichtung mit dem leitfähigen Polymer Polyanilin untersucht. Das verwendete Testsystem besteht aus einem festen Verbund – einem oxidierten, elektrisch isolierenden Siliziumcantilever, der auf seiner Frontseite eine haftvermittelnde Titanschicht und eine Schicht Edelmetall trägt, das als Elektrode fungiert. Auf diese Elektrode wird eine ebenfalls fest haftende, dünne Schicht Polyanilin als funktionales Material aufgebracht.

Die erreichbare Auslenkung dieses Cantilevers aus seiner Ruhelage wird von mehreren Faktoren bestimmt. Darunter sind der Elastizitätsmodul des Materials, die exakten Dimensionen des Cantilevers sowie die Schichtdicke und charakteristischen Eigenschaften des Deckschichtpolymers Polyanilin.

Es können in dieser Betrachtung zwei Grenzfälle unterschieden werden:

1. Die Auslenkung des metallisierten Cantilevers *ohne* Polymer aufgrund kapazitiver Grenzflächenaufladung, basierend auf dem Modell der elektrolytischen Doppelschicht sowie der Bildung von oxidischen Deckschichten (Kap. 1.2).
2. Die Auslenkung dieses Cantilevers mit einer Polymerschicht, deren Elektrochemomechanik die Verbiegung hervorruft, wobei die unter 1. aufgeführten kapazitiven Grenzflächeneffekte um mehr als eine Größenordnung übertroffen werden.

Die folgenden Untersuchungen betreffen den Übergang zwischen diesen beiden Extremen, d. h. die Elektrodeposition von Deckschichten aus Polyanilin auf der Cantileverelektrode, beginnend bei dünnsten Filmen bis hin zu einer Schichtstärke von maximal 200 nm, und die Charakterisierung des potenzialkontrollierten Bewegungsverhaltens des Gesamtsystems.

6.1 Cantileverdesign und Messaufbau

Die berührungslose Erfassung der relativen Position oder Bewegung eines Cantilevers verlangte entsprechende Messmethoden. Der eigens dafür entwickelte Aufbau basiert auf dem in der Rastersondenmikroskopie verwendeten Lichtzeigerverfahren [147]. Die Komponenten bestehen aus einem kompakten Diodenlaser mit Kollimator und Blende und einem positionssensitiven Detektor (PSD) als Empfänger. Der Cantilever, dessen Metallschicht nach außen als Arbeitselektrode elektrisch kontaktiert ist, befindet sich in einer mit dem Elektrolyten gefüllten Glaskammer (Abb. 6.1 a). Der Laserstrahl passiert die Glaswandung und wird auf dem vorderen, elektrisch isolierten Teil des Cantilevers reflektiert. Die Ansteuerung und die Aufzeichnung der Cantilverbiegung, die parallele Verfolgung von Potenzial, Strom und PSD-Spannung, geschah wieder über die programmierbare Software LabVIEW. Die Kontaktierung der Cantilever innerhalb der Messzelle erfolgte über Andruckkontaktierung mit vergoldeten Federkontaktstiften oder durch Bonden mit Golddrähten, die vor mechanischen und chemischen Einflüssen mit Lack geschützt wurden.

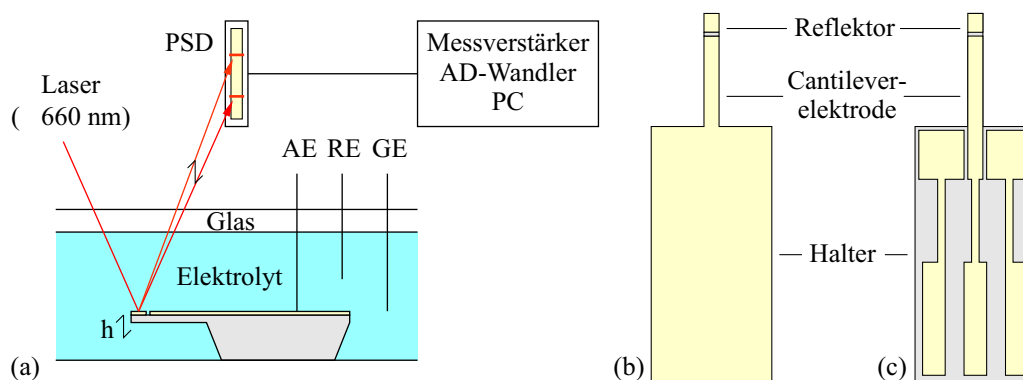


Abbildung 6.1: Messaufbau und Schema der verwendeten Cantilever. Die metallisierten Flächen sind etwas vom Rand des Cantilevers zurückgenommen. Bei einer Länge von 1,5 mm ist der Cantilever 200 μm breit, mit etwa 40 μm Isolationsspalt zwischen Reflektor und Elektrodenfläche und 10 μm Abstand zum Rand der Struktur.

In Abbildung 6.1 sind zwei der hergestellten und verwendeten Cantilevertypen dargestellt. Sie unterscheiden sich nur im Design des Halterelements, indem einmal zwei zusätzliche Elektroden beidseitig der Arbeitselektrode verfügbar sind – mit der Möglichkeit, sie in einem Miniatursystem als Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode zu verwenden. Dieses Konzept wurde in *Analytical and Bioanalytical Chemistry* veröffentlicht [148].

In dieser Arbeit wird die Auslenkung h des Cantilevers in Abhängigkeit der Zeit oder des Potenzials aufgetragen, wobei positive Werte einer Verbiegung des Cantilevers aufgrund kompressiver Spannung der Deckschicht entsprechen. Bei Verwendung des oben abgebildeten PSD-Aufbaus wird die Bewegung des Cantilevers als der Auslenkung proportionales Spannungssignal in Volt angegeben. Wird die Auslenkung normiert, so erhält die maximale Auslenkung den Wert 1 (100%). Um die potenzialabhängige Auslenkung des Cantilevers quantitativ exakt zu bestimmen, wurden zusätzlich Messungen im Rastersondenmikroskop durchgeführt. Bei diesen Messungen wird die Auslenkung des Cantilevers aus seiner Ruhelage in Nanometern angegeben.

Bei dem eingesetzten PSD handelt es sich um einen lichtsensitiven Halbleiterdetektor vom Typ S3932 der Fa. Hamamatsu Photonics. In Abb. 6.2 ist der Schichtaufbau dieses ein-dimensional detektierenden PSD dargestellt. Die Position des einfallenden Laserstrahls zwischen den endständig aufgebrachtten Kontakten kann mit hoher Genauigkeit über die generierten Photoströme i_1 und i_2 ermittelt werden¹. Bei einer Breite von 1 mm beträgt die Länge der aktiven, lichtsensitiven Fläche 12 mm. Die Positionsaufösung bei einer Bewegung des Laserfokus entlang der Länge L liegt bei $0,3 \mu\text{m}$.

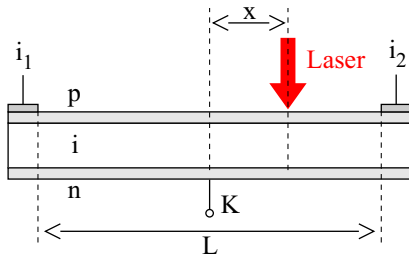


Abbildung 6.2: Schematische Seitenansicht des ein-dimensionalen PSD. Der Aufbau aus p-dotierter, n-dotierter und undotierter, isolierender Siliziumschicht i entspricht einer PIN-Diode. Der Kontakt K stellt die gemeinsame Kathode dar.

Die Position x des Laserfokus relativ zur Länge L der aktiven Fläche ist gegeben durch

$$\frac{2x}{L} = \frac{i_2 - i_1}{i_1 + i_2} = \frac{\Delta i}{\Sigma i} \quad (6.1)$$

Mit einer geeigneten elektronischen Schaltung, wie sie in Abb. 6.3 dargestellt ist, kann das Verhältnis $\Delta i / \Sigma i$ direkt als Positionssignal ausgegeben werden. Der Maximalhub der Ausgangsspannung beträgt je nach Position des Laserfokus -10V bis $+10\text{V}$. Trifft der Laser auf die Mitte der aktiven Fläche, so ist die Ausgangsspannung Null.

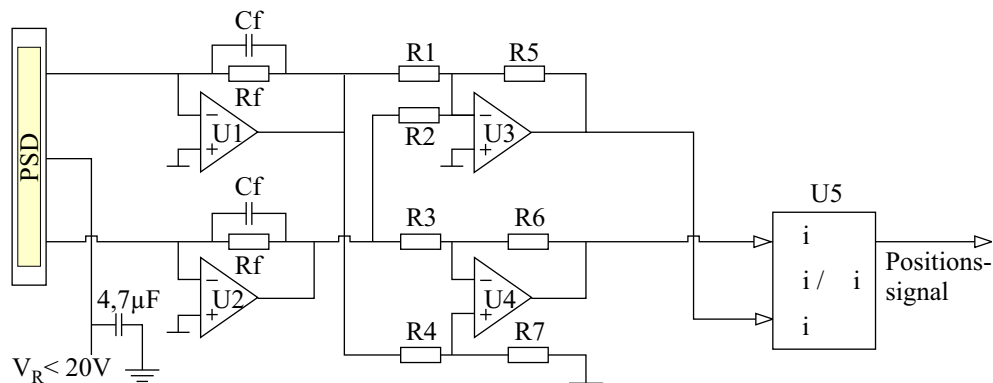


Abbildung 6.3: Schaltbild für die Kontaktierung des ein-dimensionalen PSD. Versorgungsspannung = 12V DC . $R1 - R7 = 10\text{k}\Omega$. Bei $U5$ handelt es sich um einen Analogdividierer. Alle hier dargestellten Sachverhalte wurden Produktinformationen der Fa. Hamamatsu entnommen.

¹Die in der Rastersondenmikroskopie verwendete Vier-Quadranten-Diode besitzt aufgrund einer integrierten Differenzmessung eine höhere Ortsauflösung. Ihr linearer Messbereich ist aber wesentlich geringer als der des hier verwendeten PSD. Tatsächlich dient die Photodiode in der Rastersondenmikroskopie nicht der Messung der Cantilever-Auslenkung, sondern ist Teil eines Regelmechanismus, der die Verbiegung des Cantilevers praktisch konstant hält.

Herstellung der Cantilever

Ausgangsmaterial für die Herstellung der Cantilever waren doppelseitig polierte (100)-Siliziumwafer, Durchmesser 7,62 cm, Bor dotiert, Widerstand 5,8–6,2 Ω cm, 375 μ m dick bei einer totalen Schichtdickenvariation (total thickness variation, TTV) kleiner 3 μ m, bezogen von der Fa. CrysTec Kristalltechnologie. Die Wafer wurden trocken oxidiert (etwa 150 nm Siliziumdioxid) oder beidseitig mit 150 nm PECVD-Siliziumnitrid versehen, die als Maskierungs- und elektrische Isolationsschichten dienten. Zur Fertigstellung der Strukturen wurden weiterhin drei Lithographieschritte benötigt.

1) Auf der Elektrodenseite des Wafers wurde die Elektrodengeometrie in einen Photoresist (AZ 1518) übertragen. Dann wurde der Wafer mit einer Schichtkombination aus 10 nm Titan als Haftvermittler und 150 nm Gold als Elektrodenmaterial ganzflächig bedampft. Die verbliebene Resistschicht wurde mitsamt der darauf befindlichen Metallschicht abgelöst (Lift-Off Technik, vgl. Abb. 6.4).

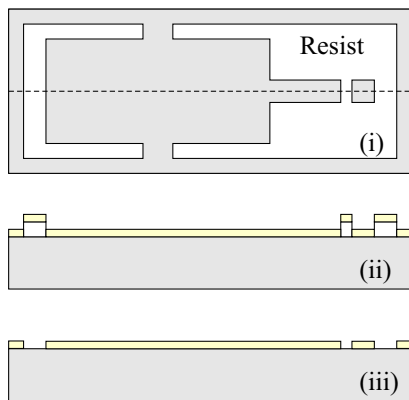


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung des verwendeten *Lift-Off* Prozesses. (i) Definition der zu metallisierenden Bereiche durch einen Photoresist, die grau unterlegten Bereiche sind für die Metallisierung vorgesehen. (ii) Profildarstellung entlang der gestrichelten Linie. Aufdampfen einer Schichtkombination aus Titan und Gold im Hochvakuum. (iii) Ablösen des Resists und der darauf befindlichen Metallschicht.

2) Für die Rückseitenstrukturierung wurde eine Photoresistschicht strukturiert, um die Struktur des Halterelements vorzugeben. Das Siliziumdioxid oder -nitrid wurde auf den freien Flächen mit Ammoniumfluorid-Puffer, das darunter liegende Silizium mit 40 %iger KOH-Lösung bei 60 °C geätzt, bis eine Membranstärke von 5–8 μ m verblieb. Ein geeigneter Plexiglashalter schützte die Elektrodenseite vor dem Kontakt mit der Ätzlösung. Zur nasschemischen Rückseitenstrukturierung siehe auch Kap. 3.1 und 6.9.

3) Im abschließenden Prozessschritt wurden die Elektrodenstrukturen mit Photoresist schützend abgedeckt und damit die Cantileverumrisse bestimmt. Das Freiätzen der Cantilever geschah im Fluorplasma – erst mit CHF_3 , um Siliziumdioxid bzw. -nitrid, dann mit SF_6 , um Silizium zu ätzen [98]. Nach dem Entfernen des Photoresists im Sauerstoffplasma wurden die einzelnen Cantileverelektroden aus dem Waferverbund herausgebrochen.

Das verwendete Cantileverdesign, im Parallelprozess (engl. batch process) gefertigt, besitzt gegenüber herkömmlichen Cantilevern den Vorteil, dass sich das reflektierende Element auf der Vorderseite und nicht, wie in der Rastersondenmikroskopie üblich, auf der Rückseite des Cantilevers befindet. Somit ist eine optimale Laserreflexion auf der polierten, metallisierten Oberfläche möglich.

6.2 Aktorverhalten polarisierbarer Cantilever

Die Wahl des Elektrodenmetalls bestimmt über das materialspezifische Nullladungspotenzial den Zustand geringster Spannung und somit die Ruhelage des Cantilevers. Bei Anlegen einer Spannung bewegt sich der Cantilever aufgrund der veränderten Doppelschichtaufladung und der daraus resultierenden Kräfte, vgl. dazu Kapitel 1.2.4. Die elektrokapillarbedingte Auslenkung eines metallisierten Cantilevers (Gold/Titan auf trocken oxidiertem Silizium), der sich unter Potenzialkontrolle in einer 0,2 molaren Kaliumsulfatlösung als Elektrolyt befindet, zeigt Abb. 6.5. Aufgezeichnet werden drei Spannungssignale, darunter das Steuerpotenzial und das PSD-Signal in Volt. Das dritte Signal stammt vom Potentiostaten, der entsprechend seiner internen Verstärkerschaltung eine stromproportionale Spannung ausgibt (3 V entsprechen einer Stromstärke von 0,01 mA).

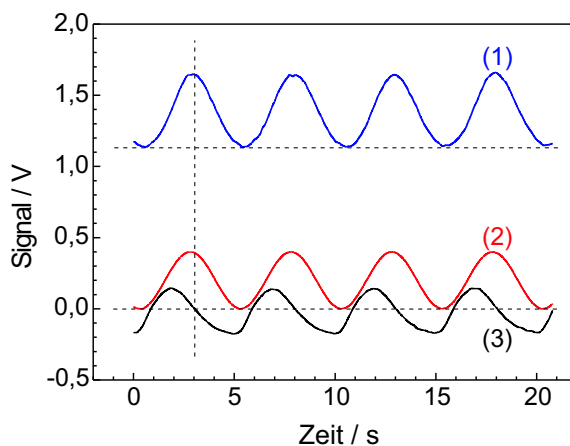


Abbildung 6.5: Auslenkung bzw. PSD-Signal (1) des einseitig metallisierten Cantilevers bei Anlegen einer sinusförmigen Steuerspannung (2). Offset 0,2 V, Amplitude 0,2 V und Frequenz 0,2 Hz. Die Messkurve (3) stellt eine stromproportionale Spannung dar.

Die Auslenkung des Cantilevers folgt dem Potenzial direkt, während der Strom erwartungsgemäß um etwa 90° phasenverschoben ist. Geringfügige Abweichungen des Systems vom Verhalten eines idealen Kondensators bestehen hauptsächlich um den Potenzial-Nullpunkt und bei höheren anodischen Potenzialen.

Im Rastersondenmikroskop kann die Bewegung bzw. Auslenkung eines Cantilevers bestimmt werden. Dazu wurden Cantilever, die einseitig mit einem Edelmetall beschichtet waren, in der für Flüssigkeiten ausgelegten Messanordnung aus Kap. 5 eingesetzt. Zur Eichung des AFM wurde der Cantilever mit einem Piezo eine definierte Distanz bewegt und das zugehörige, der Auslenkung proportionale Spannungssignal der Vier-Quadranten-Diode gemessen. Bei einer Länge von $250\ \mu\text{m}$ und einer Breite von $35\ \mu\text{m}$ waren die verwendeten Cantilever $1,3\ \mu\text{m}$ dick². Sie bestanden ebenso wie die größeren Cantilever aus Silizium, das zur Isolation trocken oxidiert (ca. 30 nm Oxid) und frontseitig durch Vakuumdeposition metallisiert wurde – mit einer Schichtkombination aus 5 nm Titan und 30 nm Gold. Um den Einfluss des Elektrodenmetalls abzuschätzen, wurde ein weiterer Cantilever mit 5 nm Titan und 15 nm Platin bedampft. Da Polyanilin für seine elektrochemomechanische Funktionalität einen sauren Elektrolyten benötigt, wurde das Verhalten der metallisierten Cantilever unter gleichen Bedingungen in verdünnter 0,5 molarer Schwefelsäure untersucht (Abb. 6.6 und 6.7).

²Typ CSC12/tipless der Fa. Mikromasch. An einem Chip stehen sechs Cantilever zwischen $90\ \mu\text{m}$ und $350\ \mu\text{m}$ Länge zur Auswahl.

Platin zeigt im Gegensatz zu Gold bei Potentialen unterhalb von 0 V gegen SCE eine Wechselwirkung mit den Protonen des sauren Elektrolyten. Aufgrund von Adsorptionsprozessen verändert sich die Oberflächenaufladung bzw. die Oberflächenspannung und der Cantilever wird aus seiner Ruhelage ausgelenkt. Die Auslenkung im positiven Potentialbereich ist überwiegend auf die Elektrokapillarität der Edelmetalle zurückzuführen und wird insbesondere bei höheren anodischen Potentialen zusätzlich durch die Bildung von Oxidschichten überlagert, vgl. dazu Kap. 1.2. Diese beiden Effekte, die Doppelschichtaufladung und die Chemisorption von Wasserstoff und Sauerstoff, sind in erster Näherung vollkommen ausreichend, um die beobachteten Bewegungskurven und ihre Hysterese zu erklären. Aufgrund der weitaus geringeren Bildung und Adsorption von Wasserstoff bietet sich für die weiteren Untersuchungen Gold als Elektrodenmaterial an.

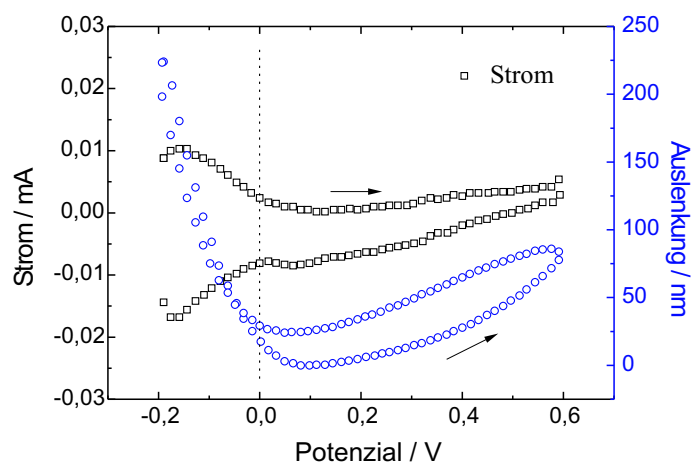


Abbildung 6.6: Messungen von Strom und Auslenkung eines mit *Platin* beschichteten Cantilevers als Funktion des Potentials, von -0,2 V bis 0,6 V gegen SCE. Scange-schwindigkeit 200 mV/s. Elektrolyt: 0,5 M Schwefelsäure.

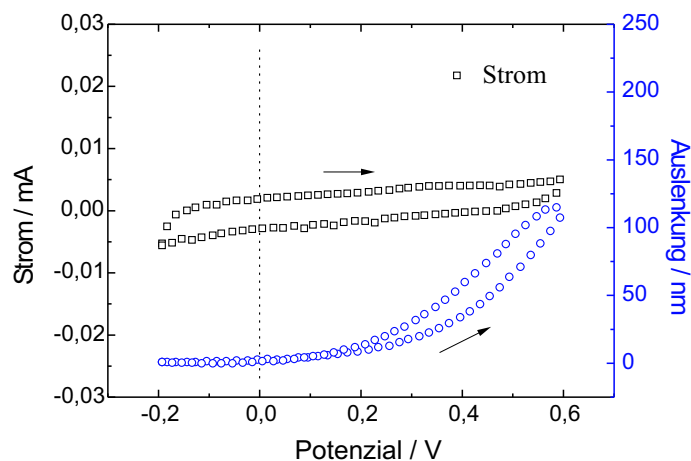


Abbildung 6.7: Messungen von Strom und Auslenkung eines mit *Gold* beschichteten Cantilevers als Funktion des Potentials, von -0,2 V bis 0,6 V gegen SCE. Scange-schwindigkeit 200 mV/s. Elektrolyt: 0,5 M Schwefelsäure.

6.3 In situ Polymerwachstum

Polyanilin wurde durch Elektrodeposition auf der Elektrode des Cantilevers abgeschieden und dabei der Strom und die Cantileverbewegung aufgezeichnet. Das Verhalten des Systems während der Elektrodeposition ist in Abb. 6.8 dargestellt. Dabei kommt es nach einer anfänglich gleichförmigen Bewegungskurve des Cantilevers zu einer stetigen Zunahme der Cantileverauslenkung. Die anodische, potenziodynamische Abscheidung des Polymers erfolgte im Potenzialintervall von $-0,15\text{ V}$ bis $0,85\text{ V}$, das nach 14 Minuten um 50 mV zu positiven Potenzialen verschoben wurde, um die Degradation gering zu halten. Nach 21 Minuten, nachdem die Cantileverauslenkung das 4-fache der ursprünglichen Auslenkung erreicht hatte, wurde die Abscheidung des Polymers auf dem Cantilever beendet.

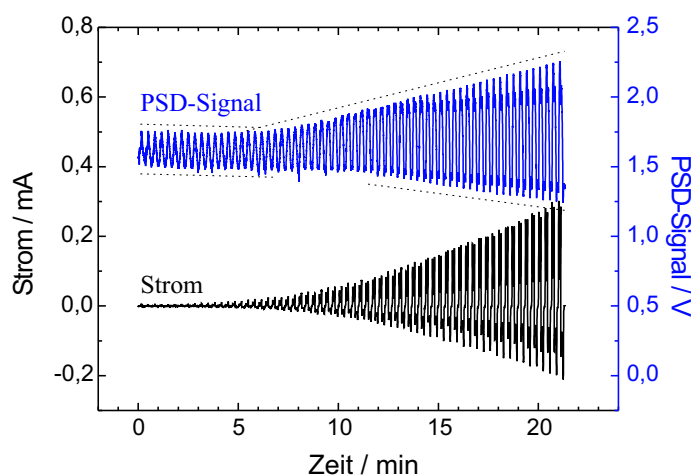


Abbildung 6.8: In situ Aufzeichnung des Wachstums von Polyanilin auf einer Cantileverelektrode. Angabe des Stroms und des PSD-Signals als Funktion der Zeit. Potenzial $-0,15\text{ V}$ bis $0,85\text{ V}$ gegen SCE bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s .

Polyanilin wächst aus der Standard-Abscheidungslösung ($0,1\text{ M}$ Anilin in $0,5\text{ M}$ Schwefelsäure) bei $\text{pH } 0$ reproduzierbar und mit ausgezeichneter Adhäsion auf der Cantileverelektrode auf. Bei sehr geringen Schichtdicken des Polymers bestimmen Elektrokapillarität und Adsorptionsverhalten des Cantilevers das Aktorverhalten des Systems. Erst ab einer Schichtdicke des Polyanilins von etwa 10 nm zeigen sich (nach etwa 6 Minuten) Veränderungen in der Bewegungskurve mit einer Zunahme der Cantileverauslenkung. Die charakteristische Bewegungskurve des hergestellten Polymer-Cantileversystems und seine Funktionsparameter werden auf den folgenden Seiten beschrieben.

Um den Einfluss der Elektrochemomechanik dicker Polymerschichten abzuschätzen, wurde das anodische Wachstum einmal nicht vorzeitig gestoppt. Bei Schichtdicken des Polymers um zwei Mikrometer wurden Auslenkungen bis zum 30-fachen der Ausgangsauslenkung eines unbeschichteten Cantilevers erreicht. Schichten dieser Dicke bestehen hauptsächlich aus inhomogenen Fibrillenstrukturen, bauen aber erhebliche Kräfte auf und sind sogar in der Lage, beim Trocknen die Metallisierung vom Cantilever zu ziehen (durch Schrumpfen des Polymervolumens). Aufgrund ihrer inhomogenen Struktur sind diese Schichten für aussagekräftige Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht geeignet.

6.4 Bewegungskennlinie

Nach der Elektrodeposition wurde die Bewegung des Cantileversystems in 0,5 molarer Schwefelsäure aufgezeichnet, siehe Abb. 6.9. Im technisch interessanten Potenzialintervall 0,1–0,5 V (0–0,6 V) gegen SCE kann der Polyanilin-Cantileveraktor reproduzierbar eingestellt werden. Die Hysterese zwischen Hin- und Rücklauf beträgt bis zu 11 % bezogen auf die Maximalauslenkung. Im Bereich -0,2–0,9 V gegen SCE, in dem sämtliche Oxidationsstufen des Polyanilins vorliegen, kommt es zu einer Zunahme der Hysterese auf etwa 30 % der maximal erreichbaren Auslenkung (Abb. 6.10). Die erreichbare Auslenkung nimmt allerdings nach jedem Potenzialzyklus ab³. Das Minimum in der Bewegungskurve bei 0,1 V gegen SCE, das sich bereits in Abb. 6.9 angedeutet hat, stellt sich deutlicher dar.

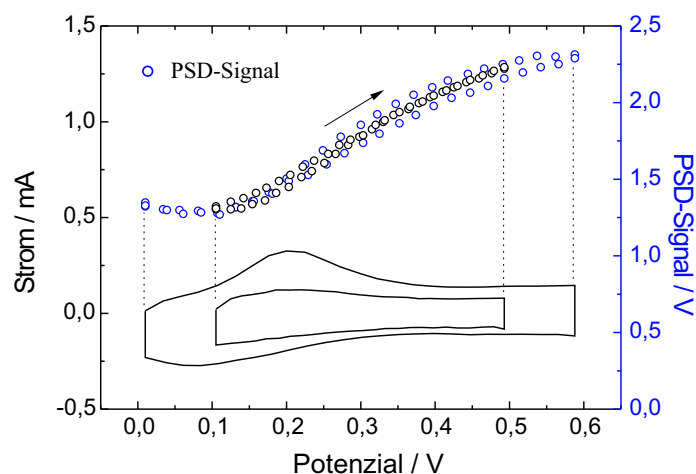


Abbildung 6.9: Bewegung des Polyanilin-Cantileveraktors, Strom und PSD-Signal in den Potenzialgrenzen 0,1–0,5 V und 0–0,6 V gegen SCE. Frequenz: 0,2 Hz.

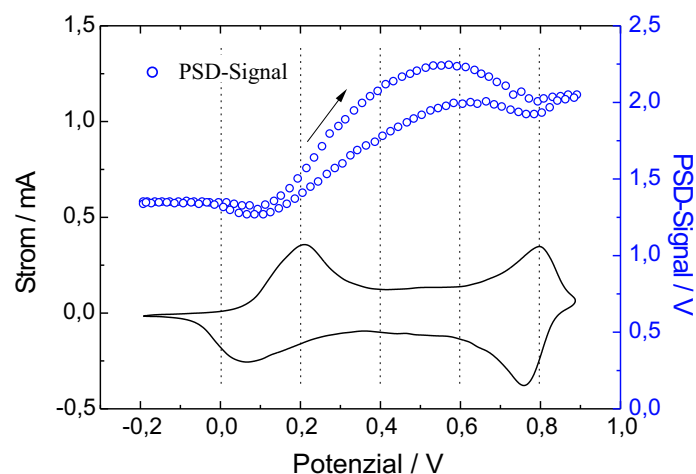


Abbildung 6.10: Bewegung des Polyanilin-Cantileveraktors, Strom und PSD-Signal in den Potenzialgrenzen -0,2–0,9 V gegen SCE. Scangeschwindigkeit 200 mV/s.

³Bei höheren anodischen Potenzialen erfolgt die Degradation des Polymers (Kap. 6.7).

Für eine genaue Bestimmung der Auslenkung wurde auf die kleineren Cantilever zurückgegriffen, die schon bei der Messung der Elektrokapillarität Verwendung fanden (Kap. 6.2). Der einseitig vergoldete Cantilever, dessen Elektrokapillarkurve aus Abb. 6.7 bekannt ist, wurde anodisch mit 70–100 nm Polyanilin beschichtet und in 0,5 molarer Schwefelsäure vermessen. Die Strom- und Bewegungskurven des Cantileveraktors sind in Abb. 6.11 dargestellt, die maximale Auslenkung des Cantilevers aus der Ruhelage beträgt etwa 570 nm. Die Bewegungskurve des metallisierten, polymerfreien Cantilevers wird durch das anwesende Polymer verstärkt und von seiner Elektrochemomechanik bestimmt. Bei 0,2 V kommt es zur Phasenumwandlung vom isolierenden Leukoemeraldin zum leitfähigen Emeraldin, was in einer rapiden Zunahme der Auslenkung resultiert.

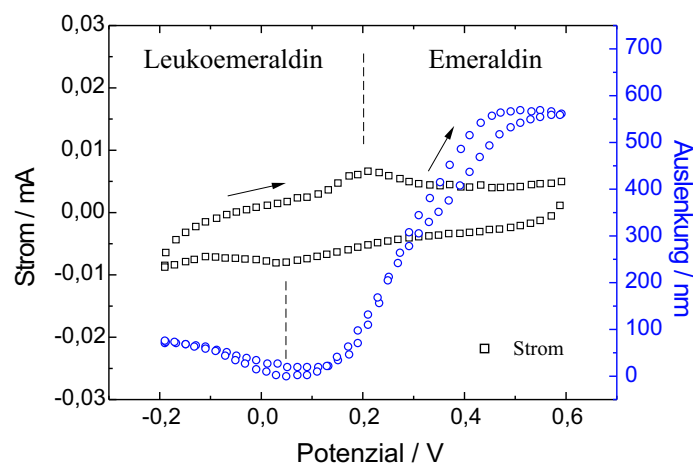


Abbildung 6.11: Strom und Auslenkung des frontseitig vergoldeten Cantilevers im Rastersondenmikroskop mit einer Deckschicht aus Polyanilin (ca. 70–100 nm). Potenzial -0,2–0,6 V gegen SCE bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mV/s.

Bei etwa 0,5 V weist die Bewegungskurve das erwartete Auslenkungsmaximum auf, da Emeraldin um 0,5–0,6 V gegen SCE seine größte Leitfähigkeit, Masse und Volumenausdehnung besitzt (Kap. 4 und 5). Durch die Beschichtung mit Polyanilin hat sich die erreichbare Auslenkung des Cantilevers vergrößert, von 115 nm auf 570 nm. Der Stellweg bzw. die maximal erreichbare Cantilever-Auslenkung beträgt damit das 5-fache der Ausgangsauslenkung, die allein auf der kapazitiven Elektrodenaufladung basiert.

Anhand der Auslenkung des Cantilevers lässt sich über die Stoney-Gleichung die Veränderung der Schichtspannung ermitteln (Kap. 3.2.3). Die sich bei 0,6 V gegen SCE überlagernden Effekte, darunter die kapazitive Elektrodenaufladung und die Elektrochemomechanik des Polymers, entsprechen einer kompressiven Spannung σ von etwa 10 MPa. Diese Angabe erfolgt relativ zu dem Zustand des Aktorsystems, bei dem der Cantilever die geringste Auslenkung aufweist. Zum Vergleich: Biologische Skelettmuskeln können unter vergleichbaren Bedingungen 0,1–0,5 MPa und die glatte Muskulatur 0,1 MPa generieren [149].

6.5 Ansprechverhalten des Cantileveraktors

Der Polymerfilm braucht Zeit, um zwischen oxidiertem und reduziertem Zustand zu wechseln. Ein dünner, unter idealen Bedingungen anodisch abgeschiedener Polyanilinfilm zeigt eine sehr schnelle Reaktion auf Potenzialänderungen⁴, mit Ansprechzeiten im Millisekundenbereich (Abb. 6.12). Dieses Verhalten entspricht dem Modell des parallelen Ladungstransports, bei dem ionischer und elektronischer Transport intrinsisch gekoppelt sind, d. h. in leitfähigen Polymeren übertrifft der elektronische Transport den ionischer Ladungen um mehrere Größenordnungen, ist aber nicht unabhängig von diesem [150].

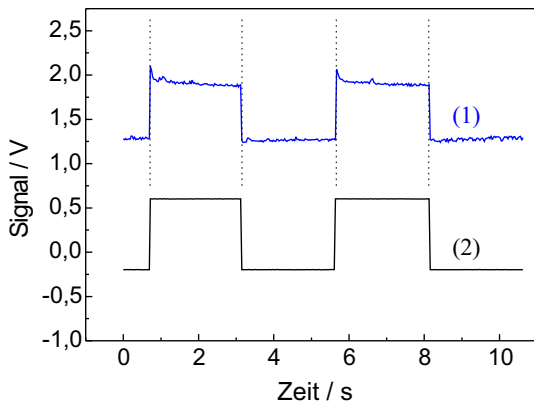


Abbildung 6.12: Reaktion des Cantileversystems mit einer Schicht von 150 nm Polyanilin auf ein Stufenpotenzial, eine Rechteckkurve von $-0,2\text{ V}$ bis $0,6\text{ V}$ gegen SCE, mit der Frequenz $0,2\text{ Hz}$. Angabe des PSD-Signals (1) und Steuerpotenzials (2) in Volt.

Abbildung 6.13 zeigt den Frequenzgang des Cantileveraktors bis 200 Hz unter einem sinusförmigen Steuerpotenzial. Bereits ab Frequenzen von etwa 10 Hz ist der Umladungsprozess des Polymers nicht mehr vollständig und die Auslenkung des Cantileveraktors verringert sich. Bei 90 Hz hat die Auslenkung des Cantileveraktors auf die Hälfte abgenommen.

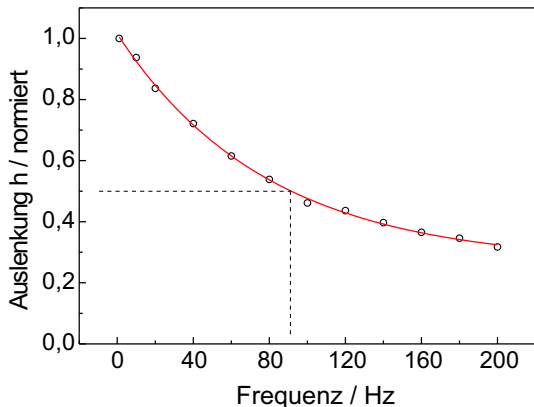


Abbildung 6.13: Frequenzgang des Cantileversystems, maximale Auslenkung h gegen Frequenz. Steuerpotenzial Sinus $0-0,6\text{ V}$ gegen SCE, Startfrequenz 1 Hz . Die Dicke d_f des Polymerfilms, hier 150 nm , bestimmt wesentlich den Frequenzgang. Dünne Filme reagieren bei verringerter Auslenkung rascher.

Der Transport von ionischen Ladungen und Wasser zwischen Polymer und Lösung erlaubt keine allzu hohen Frequenzen. Die Ansprechzeit des ideal polarisierbaren Cantilevers, bei dem definitiv der Transport der Anionen in den Bereich der Doppelschicht geschwindigkeitsbestimmend ist, ist als Limit anzusetzen. Somit können Frequenzen im kHz-Bereich, in dem die ionischen Ladungen praktisch nur noch um ihre Ruhelage oszillieren, nicht erreicht werden.

⁴Siehe auch die Mikrowaagen-Messung aus Kap. 4, Abb. 4.9.

Das Ansprechverhalten des Aktors wird von der Redoxkinetik des Polyanilins bestimmt. Der langsamste Teilprozess ist dabei geschwindigkeitsbestimmend und für die Reaktionszeit entscheidend. In der allgemein akzeptierten Beschreibung als Diffusionsprozess wird der Transport der negativen ionischen Ladungen, die Diffusionsgeschwindigkeit (Diffusionskonstante) der Gegenionen durch den freien mit Flüssigkeit gefüllten Raum innerhalb der Polymermatrix geschwindigkeitsbestimmend.

Nach Atkins [29] lässt sich für den Transport von solvatisierten Ionen die Ionenbeweglichkeit u angeben:

$$u = \frac{e_0 z}{6 \pi \eta a} = \frac{e_0 z D}{k_B T} . \quad (6.2)$$

Durch Umformen erhält man die Stokes-Einstein-Beziehung

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta a} . \quad (6.3)$$

Der Diffusionskoeffizient D hängt damit nicht mehr von der Ladung $e_0 \cdot z$ des diffundierenden Teilchens ab, wohl aber von seinem effektiven, hydrodynamischen Ionenradius a , der Viskosität⁵ des Mediums η und der Temperatur T .

Angaben für den Diffusionskoeffizienten von Anionen in leitfähigen Polymeren, ermittelt vorwiegend mit Potentialsprungexperimenten (dem schnellen Umschalten zwischen reduziertem und oxidiertem Zustand) schwanken zwischen $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [151, 152, 153, 154]. Allerdings schloss A. Uhlig einen Anioneneinfluss auf die Umschaltkinetik von Polyanilin aus und diskutierte einen Protonentransport als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, nachgewiesen durch Isotopenuntersuchungen (Deuterium) [45]. Er fand ebenfalls eine Beschleunigung der Umschaltkinetik bei größer werdendem Potentialsprung, wobei die Oxidation im Vergleich zur Reduktion grundsätzlich etwas schneller verläuft. Erklärt wurde dieser Sachverhalt u. a. mit einer unterschiedlich schnell propagierenden Reaktionsfront innerhalb des Polymers aufgrund des veränderten elektronischen Widerstandes [45].

Eigene Untersuchungen ergaben für den Redoxprozess eine Diffusionskonstante in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Diffusionskonstante für Sulfat in Wasser beträgt allerdings $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [29]. Diese Diskrepanz kann nicht allein auf Veränderungen der Viskosität des Mediums oder des hydrodynamischen Radius der Anionen beruhen, d. h. die Hemmung des Redoxprozesses kann nicht mit einer einfachen Diffusion der Anionen erklärt werden. Es handelt sich vielmehr um einen komplexen Prozess, bei dem die innere Struktur der Polymermatrix, die potenzialabhängigen Veränderungen des freien Volumens, der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit (ambipolarer Transport) eine bedeutende Rolle spielen. Zur eingehenderen Beschreibung von Diffusionsprozessen in Polymerlösungen, Gelen und Feststoffen siehe [155]. Danach ist anzunehmen, dass die bei der Reduktion und Oxidation unterschiedlichen strukturellen Veränderungen innerhalb der Matrix einen Einfluss auf die ionischen Transportprozesse haben.

⁵Die Viskosität von Wasser beträgt $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [29].

6.6 pH-Sensitivität

Die elektronischen und ionischen Transporteigenschaften von Polyanilin sind nicht unabhängig vom pH-Wert der umgebenden Lösung⁶. Es ist daher anzunehmen, dass das Cantileversystem ebenfalls charakteristisch auf eine Veränderung des pH-Werts reagiert. Zum Nachweis dieses Verhaltens wurde ein mit Polyanilin beschichteter Cantilever kontinuierlich Potenzialzyklen zwischen -0,2 V und 0,6 V gegen SCE unterworfen (Scangeschwindigkeit 100 mV/s), d. h. das Polymer wurde zwischen seinem reduzierten Zustand *Leukoemeraldin* und seinem oxidierten Zustand *Emeraldin* umgewandelt. Die maximal erreichbare Auslenkung des Cantilevers wurde unter den oben angegebenen Randpotenzialen bei verschiedenen pH-Werten aufgezeichnet. Der pH-Wert der schwefelsauren Lösung wurde dazu langsam bis annähernd in den neutralen Bereich angehoben und anschließend wieder auf pH 0 abgesenkt. Die Veränderung des pH geschah durch Zugabe geringer Volumina konzentrierter Kalilauge bzw. Schwefelsäure unter Rühren der Lösung und wurde mit der pH-Sonde InLab423 der Fa. Mettler Toledo gemessen.

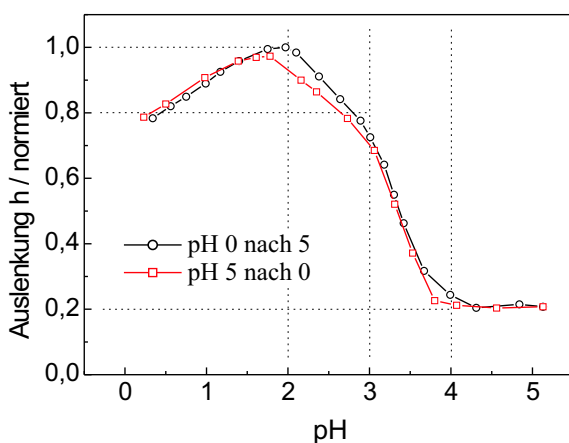


Abbildung 6.14: Gemessene maximale Cantileverauslenkung als Funktion des pH-Werts der Lösung. Nach einem Auslenkungsmaximum um pH 2 kommt es zwischen pH 2 und pH 4 zum Zusammenbruch der Aktorfunktion bis auf eine Grundbewegung. Diese beträgt 20 % der bei pH 2 maximal erreichbaren Auslenkung.

Die Elektrochemomechanik von Polyanilin ist nur in saurem Medium bis etwa pH 3 mit einer ausreichenden Konzentration an Protonen gegeben. Wie aus Abb. 6.14 zu entnehmen ist, kommt es beim Verlassen dieses pH-Bereichs zum Versagen der Aktorfunktion. Dabei ist der tatsächlich vorliegende pH *innerhalb* der Polymerphase für die Aktortätigkeit entscheidend, d. h. es wurde vor jeder Messung unter kontinuierlichen Potenzialzyklen bis zu einer Minute gewartet, damit das Polymer den Elektrolyten austauschen kann, bis die Cantileveramplitude konstant und das System damit im Gleichgewicht war. Das System kehrte am Ende der Messreihe zu seinem ursprünglichen Verhalten zurück und kann somit regeneriert werden.

Im neutralen pH-Bereich verbleibt eine Auslenkung, die nicht auf der Elektrochemomechanik des Polymers beruhen kann. Diese Bewegung ist auf die kapazitive Grenzflächenaufladung des metallisierten Cantilevers zurückzuführen, da sie in der selben Größenordnung liegt. Der erreichbare Stellweg entspricht dem des Cantilevers *vor* der Elektrodeposition des Polymers (Abb. 6.8). Somit besteht hier eine einfache Möglichkeit, die Elektrochemomechanik von Polyanilin zu kontrollieren, d. h. durch Veränderung des pH-Werts zu aktivieren oder zu deaktivieren.

⁶Siehe dazu [156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164].

Bei Werten größer pH 2 verliert Polyanilin zunehmend seine elektronische Kapazität und Leitfähigkeit. Die Abnahme der erreichbaren Auslenkung des Cantileveraktors entspricht exakt diesem Verhalten [156]. Der beobachtete Effekt unterhalb pH 2, der proportional zum pH-Wert zunehmenden Aktoramplitude, kann nach Daikhin et al. erklärt werden [165]. Polyanilin unterliegt aufgrund seiner Stickstoffbrücken mit ihren freien Elektronenpaaren einem Säure-Base-Gleichgewicht. Während der oxidierte Emeraldinzustand (ca. 0,4–0,6 V gegen SCE) zwischen pH 0 und pH 3 kaum beeinträchtigt wird und in seinem protonierten Zustand verharret, bewirkt eine zunehmende Protonierung des Leukoemeraldin einen proportionalen Einbau anionischer Ladungen (Abb. 6.15). Bei der Protonierung kommt es zur Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite des Salzes.

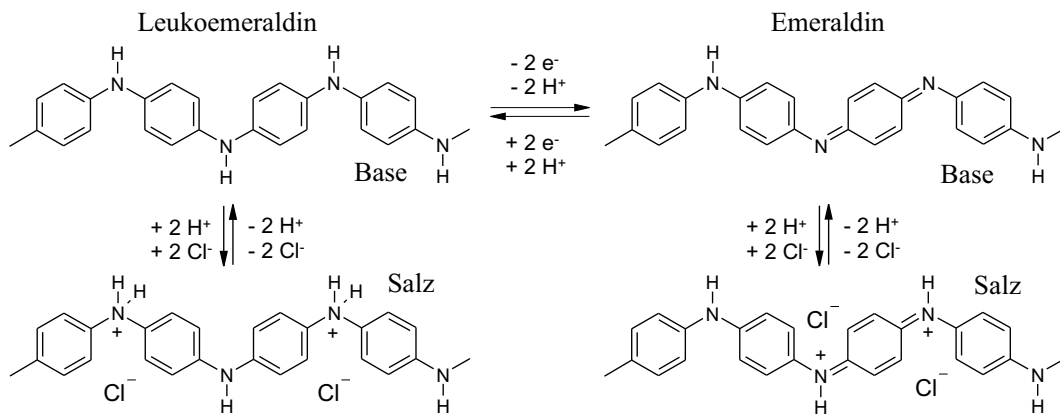


Abbildung 6.15: Säure-Base-Gleichgewicht von Leukoemeraldin und Emeraldin. Die unterschiedlichen Protonierungsgrade werden auch als Leukoemeraldin-Base und Leukoemeraldin-Salz bzw. Emeraldin-Base und Emeraldin-Salz bezeichnet. In dem hier dargestellten Fall handelt es sich um Chlorid als Anion, demzufolge stellen die Salze Hydrochloride dar.

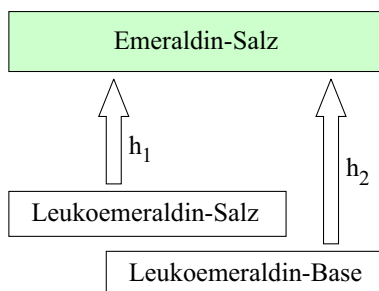


Abbildung 6.16: Vereinfachtes Modell. Im Intervall pH 0 bis pH 2 wird der untere Oxidationszustand Leukoemeraldin stark vom pH beeinflusst, während sich der obere Zustand, das Emeraldin-Salz, kaum verändert. Das Leukoemeraldin-Salz beinhaltet mehr Anionen und damit auch ein größeres Volumen als die konjugierende Base. Die Auslenkung h ist entsprechend dem Ausgangszustand unterschiedlich ($h_1 < h_2$).

Wird der pH-abhängige Grundzustand berücksichtigt, so lässt sich die gemessene Veränderung der Aktortätigkeit im Bereich pH 0–2 erklären (Abb 6.16). Eine etwas veränderte pH-Sensitivität kann durch Derivatisierung erreicht werden, indem funktionelle Gruppen wie die Sulfonsäure- oder Carboxylgruppe in die Matrix eingebracht werden. Zu selbstdotierenden Polyanilinderivaten, siehe [166, 167, 168].

6.7 Oxidative Degradation

Für die Verwendung als Mikroaktor existiert eine wesentliche Einschränkung, aufgrund derer das Aktorsystem seine Funktionsfähigkeit verlieren kann. Die Degradation oder Überoxidation des Polymers tritt bei höheren anodischen Potenzialen auf und schränkt den Funktionsbereich nach positiven Potenzialen ein, während die kathodische Wasserstoffbildung diesen Bereich zu negativen Potenzialen abgrenzt.

Mit einsetzender Degradation kommt es zunehmend zum Verlust der Eigenschaften, die ein leitfähiges Polymer auszeichnen: Leitfähigkeit, elektronische und ionische Kapazität, Elektrochromie. Für die Darstellung der zeitlichen Abhängigkeit der Degradation vom oberen Umkehrpotenzial (Abb. 6.17) wurden vergleichbare Polyanilinfilme auf einer Cantileverelektrode Potenzialzyklen unterworfen und in regelmäßigen Zeitabständen die maximale Auslenkung gemessen, die bei 0,6 V gegen SCE vorliegt.

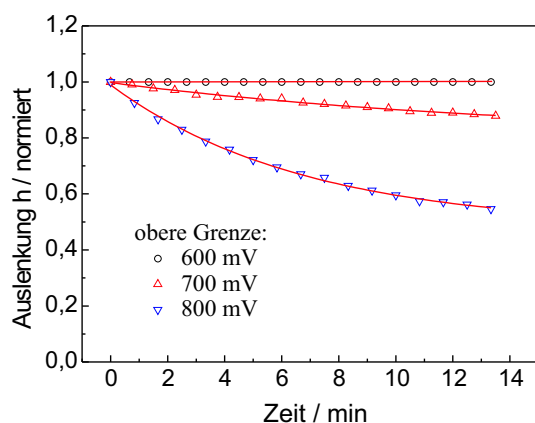


Abbildung 6.17: Abnahme der maximal erreichbaren Cantileverauslenkung h als Funktion der Zeit. Die Auslenkung wurde jeweils auf die Auslenkung zu Beginn der jeweiligen Messreihe auf den Wert 1 normiert. Konstantes Anfangspotenzial $-0,2$ V, variables Endpotenzial: $0,6$ V, $0,7$ V und $0,8$ V gegen SCE. Messung bei einer konstanten Scangeschwindigkeit von 200 mV/s.

Während das Cantileversystem bis etwa $0,6$ V gegen SCE ohne erkennbare Degradation arbeitet, nimmt die erreichbare Auslenkung bei $0,7$ V und $0,8$ V innerhalb weniger Minuten ab. Höhere Endpotenziale bewirken eine Zunahme der Degradationsrate, doch sinkt die Auslenkung im untersuchten Zeitfenster (bis 14 Minuten) nicht unter 50 % des Startwertes. Die Degradation von Polyanilin kann mit einer exponentiell abfallenden Funktion beschrieben werden – die entsprechenden Kurven sind im Diagramm in Form von Linien dargestellt.

Die Degradation des Polymers kann ebenfalls mittels der Quarzmikrowaage verfolgt werden, siehe dazu Abbildung 6.18. Es kommt zu einer sichtbaren, driftartigen Abnahme von Δf bezogen auf die Resonanzfrequenz des unbeschichteten Schwingquarzes (6 MHz) und einer Abnahme des Frequenzhubes Δf_m , der auf den potenzialkontrollierten Massentransfer zurückzuführen ist. Relativ zum ersten Zyklus mit einer Frequenzänderung Δf_m von $264,5$ Hz weist der 17. Zyklus noch eine Frequenzänderung von $195,5$ Hz auf, etwa 74 % des Startwertes.

Die Ursachen für die beobachteten Effekte sind vielfältiger Natur. Bei der Degradation von Polyanilin verändert sich seine Stromkurve und die Kapazität nimmt ab. Mit der Verringerung positiver Ladung verringert sich auch die Anzahl an negativen, ionischen Ladungen, die für die Ladungskompensation benötigt werden. Aufgrund des abnehmenden Massenaustauschs nimmt folglich auch der Frequenzhub Δf_m ab.

Die kontinuierliche Verschiebung der Resonanzfrequenz kann auch auf eine Verdichtung des Polymers hinweisen, hervorgerufen durch dreidimensionale Vernetzungen zu Phenazin analogen Strukturen [169]. Die Resonanzfrequenz würde durch eine verringerte Ankopplung an den Elektrolyten bzw. eine bessere Ankopplung an den Schwingquarz, bedingt durch eine starre Vernetzung des Polymers, angehoben werden.

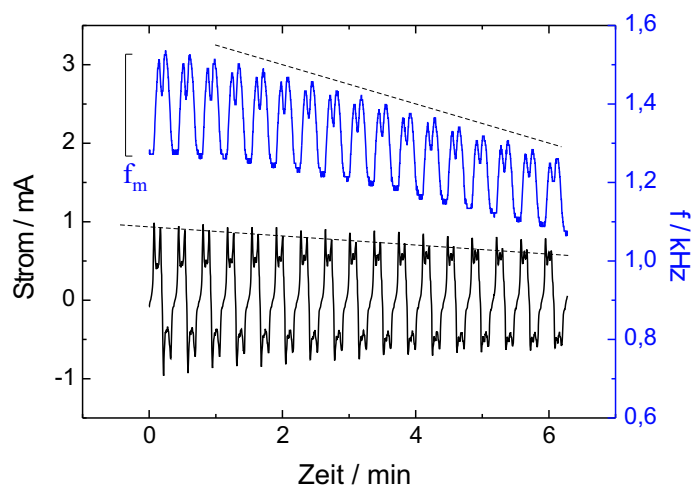


Abbildung 6.18: Auswirkung der oxidativen Degradation von Polyanilin auf den Stromverlauf und die Mikrowaagen-Resonanzfrequenz (vgl. Kapitel 4). Linearer Potenzialverlauf von $-0,2\text{ V}$ bis $0,9\text{ V}$ gegen SCE bei einer Scangeschwindigkeit von 100 mV/s , entsprechend einer Frequenz von $0,04545\text{ Hz}$.

Eine Verringerung der Polymermasse führt ebenfalls zu einer höheren Resonanzfrequenz. Das Polymer kann allerdings nur durch den Austritt einer löslichen Spezies an Masse verlieren. Diese Form der Degradation, die Hydrolyse des Polymers unter Bildung kleiner, löslicher Moleküle – u. a. *p*-Benzochinon, Chinonimin und Aminophenol – die innerhalb der Polymermatrix und im Elektrolyten nachweisbar sind, wurde diskutiert [170, 171, 172].

Unter den hier untersuchten Bedingungen – anodisch abgeschiedenes Polyanilin auf Gold in $0,5\text{ M}$ Schwefelsäure – arbeitet das entwickelte Cantileversystem vollständig reversibel. Dauerversuche zeigten eine Funktion von mehr als 10^5 Zyklen ohne mechanischen Ausfall oder Degradationserscheinungen, solange die obere Potenzialgrenze von $0,6\text{ V}$ gegen SCE nicht überschritten wird.

6.8 Diskussion der Aktorik

Bei der Untersuchung von Polymer-Cantileversystemen konnten verschiedene mechanische und kapazitive Aspekte betrachtet werden. Darunter die Massen- und damit einhergehende Volumenänderung des leitfähigen Polymers sowie die Aufladungseffekte an der Phasengrenze Metall-Polymer-Elektrolyt. Die Massen- und Volumenänderung von Polyanilin sind einander proportional und erfolgen nahezu gleichzeitig (Kap. 4 und 5). Wenn diese *Bulkeffekte*⁷ ebenfalls die Aktorik des Polymer-Cantileversystems bestimmen, muss die Bewegungskurve den gleichen Verlauf zeigen. Dies ist nicht der Fall. Die Bewegungskurve des mit Polyanilin beschichteten Cantilevers zeigt einen ähnlichen Verlauf, kann aber nicht mit der Massen- bzw. Volumenänderung des Polymers zur Deckung gebracht werden. Damit ist die Aktorik des betrachteten Mikrosystems nicht mit einfachen Veränderungen innerhalb der Polymerphase des leitfähigen Polymers zu erklären. Das Diagramm in Abb. 6.19 verdeutlicht diesen Sachverhalt anhand einer Gegenüberstellung der potenzialkontrollierten Massenänderung von Polyanilin und der Bewegungskurve des Cantileveraktors, aufgenommen in 0,5 M Schwefelsäure. Um bei vergleichbaren Schichtdicken des Polymers auch einen Vergleich der jeweiligen Veränderung zu ermöglichen, wurden die Messkurven auf den Wert 1 normiert.

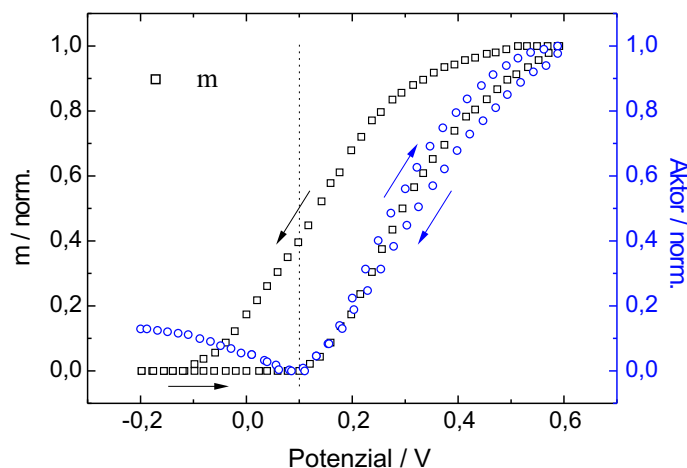


Abbildung 6.19: Zusammenführung von Massenänderung Δm des Polymers und der Bewegungskurve des Cantileveraktors bei vergleichbaren Schichtdicken (ca. 150 nm).

Die Bewegungskurve des Polyanilin-Cantileveraktors zeigt neben einer geringeren Hysterese auch eine Umkehrung derselben, d. h. die Rückkurve nach Erreichen des oberen Umkehrpunktes liegt *rechts* der Hinkurve. Dieses Verhalten wurde reproduzierbar bei Cantileverelektroden beobachtet, die mit Polyanilin beschichtet waren – unbeschichtete zeigen diesen Effekt so nicht, die Rückkurve liegt in diesem Fall immer links der Hinkurve. Wenn sich die Bulkveränderungen nicht direkt auf den Cantilever übertragen lassen, dann muss die Aktorik zu einem bedeutenden Anteil von den Grenzflächeneffekten bestimmt werden.

⁷Bulkeffekte: Volumen- und Masseneffekte, die auf Veränderungen innerhalb der ganzen Schicht basieren, ohne Berücksichtigung von Phasengrenzen.

Die wesentlichen Aussagen über das untersuchte Polyanilin-Cantileversystem sind:

- Die Massen- und Volumenänderung von Polyanilin korrelieren bei vergleichbarer Hysterese gut miteinander. Der Oxidationszustand des Polymers bestimmt weitestgehend die genannten Veränderungen.
- Die Aktorik des Polyanilin-Cantileversystems basiert auf einer Überlagerung von Elektrochemomechanik und kapazitiver Elektrodenaufladung. Die Bewegungskurve folgt bei einer weitaus geringeren Hysterese dem angelegten Potenzial.

Es kann angenommen werden, dass das Aufbringen eines leitfähigen Polymers wie Polyanilin auf polarisierbare Cantilever die Verhältnisse der Raumladungsdichte im Bereich der Doppelschicht signifikant zu verändern vermag. Dies würde ebenfalls das in Abb. 6.19 aufgetretene *elektrokapillare Minimum* der Bewegungskurve bei 0,1 V gegen SCE erklären (vgl. dazu Kap. 1.2.4). Wenn die Elektrochemomechanik und Leitfähigkeit von Polyanilin in neutralem Medium aufgehoben werden, beträgt die verbleibende, auf der kapazitiven Grenzflächenaufladung basierende Auslenkung des Cantilevers noch bis zu 20 % der Gesamtauslenkung.

Um das elektrochemomechanische Verhalten leitfähiger Polymere zu charakterisieren, kann auf verschiedene Modelle zurückgegriffen werden. Nach Mazzoldi, Della Santa und De Rossi kann die reine Polymeraktorik mit einem Kontinuum-Modell und einem auf viskoelastischen Standardfestkörpern basierenden Modell beschrieben werden [149].

Im Kontinuum-Modell wird das Aktormaterial (hier Polypyrrol) als Zweiphasensystem mit einer festen Phase und einer flüssigen Phase beschrieben. Die feste, poröse Phase besteht aus dem leitfähigen Polymer, das als poroelastischer Festkörper nach Biot [173] Kanäle und Hohlräume aufweist. Die flüssige Phase, der Elektrolyt aus einem oder mehreren Lösungsmitteln und einem oder mehreren gelösten Salzen, durchdringt die Poren der festen Phase. Die relativ fixierten Ladungen auf dem Polymergerüst werden von mobilen und unbeweglichen Gegenladungen in der Elektrolytphase kompensiert. Weiterhin werden das angelegte Potenzial, die Ionenkonzentration außerhalb des Polymers und der Transport ionischer Ladungen innerhalb des Polymers betrachtet. Die Modellbildung berücksichtigt jede Veränderung innerhalb der Polymermatrix in Form von mechanischen und elektrochemischen Gleichungen. Es wird darauf hingewiesen, dass sämtliche Phänomene miteinander gekoppelt sind. Ein Elektrodensubstrat geht in das Modell nur als geladene Grenzfläche ein (Helmholtz-Doppelschicht) – *ein aktorischer Effekt und eine Wechselwirkung mit dem leitfähigen Polymer werden nicht angenommen.*

Das zweite Modell basiert auf der Kombination von viskoelastischen Standardfestkörpern und Maxwell-Elementen. In seiner einfachsten Form besteht das Modell aus einer Parallelanordnung von einem elastischen Körper (Federelement) und zwei Maxwell-Elementen (Reihenanzordnung eines elastischen und eines viskosen Elements). Das System kann mit einer Differentialgleichung zweiter Ordnung beschrieben werden. In diesem Fall wird nur das Polymer betrachtet, *ein leitfähiges Substrat geht nicht in das Modell ein.*

Della Santa et al. konnten diese Modelle durch experimentelle Daten bestätigen [84, 174]. Bei dem untersuchten Material handelte es sich um Membranen aus Polypyrrol mit dem eingeschlossenen Anion Benzolsulfonat. Die etwa $32\ \mu\text{m}$ dicke LUTAMER-Folie der BASF wurde für die Dehnungsuntersuchungen in Streifen geschnitten. Der Elektrolyt bestand aus 10^{-2} M Natriumbenzolsulfonat, 95 % Acetonitril und 5 % Wasser.

Die hier kurz vorgestellten Modelle können nur auf leitfähige Polymere angewendet werden, die als freistehende Membran vorliegen oder auf einem flexiblen, elektrisch isolierenden Substrat aufgebracht sind. Wenn sich das leitfähige Polymer auf einem leitfähigen, polarisierbaren Substrat befindet, dann müssen diese Modelle entsprechend erweitert werden. Dabei sind die kapazitiven Eigenschaften des Elektrodenmaterials und die Wechselwirkungen mit der Polymermatrix zu berücksichtigen. Jede Angabe in der Literatur zur Aktortätigkeit von Polyanilin – wenn das Polymer in Form einer dünnen Schicht⁸ auf einer polarisierbaren Elektrode als Substrat untersucht worden ist – muss unter diesem Gesichtspunkt korrigiert werden. Diese Aussage sollte auch auf andere Vertreter der leitfähigen Polymere übertragbar sein, solange es sich um dieses spezielle Schichtsystem handelt.

Zusammenfassend beruht die resultierende Bewegungskurve des Cantileveraktors auf der Superposition aller beteiligten, komplex miteinander gekoppelten Effekte: Die Elektrodenaufladung (Elektrokapillarität), die Bildung von Oxidschichten auf der Elektrodenoberfläche und die Elektrochemomechanik (Volumenänderung) des leitfähigen Polymers. In welcher Weise diese Effekte wechselwirken, muss Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Dabei sollten unter Einbeziehung der Methoden der Impedanzspektrometrie das Volumen, die Masse und die Aktorik an einer Teststruktur bzw. an einem Polymerfilm *in situ* und mit hoher Zeitauflösung gemessen werden können. Das folgende Kapitel geht auf diese Problematik ein, indem möglichst viele der genannten Aspekte in einer einzigen Mikrostruktur vereint und einer Messung zugänglich werden.

⁸Bei Schichtdicken des Polymers von wenigen hundert Nanometern. Bei dickeren Schichten im Mikrometerbereich werden die Bulkeffekte im Verhältnis zu den Grenzflächeneffekten zunehmend stärker. Dies gilt für die oben beschriebene $32\ \mu\text{m}$ -Membran aus Polypyrrol und insbesondere auch für Polyanilin im Fibrillenstadium, das erhebliche elektrochemomechanische Kräfte aufbringen kann.

6.9 Piezoresistive Cantilever

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein alternatives Mikrosystem entwickelt, das auf den aktorischen und sensorischen Eigenschaften leitfähiger Polymere basiert. Das Messsystem, bestehend aus einer Kombination aus leitfähigem Polymer und mikrostrukturiertem Siliziumcantilever, sollte verschiedene Bedingungen erfüllen.

- Die Verbiegung des Cantilevers sollte durch integrierte Sensoren elektronisch zu ermitteln sein.
- Das System sollte an Luft und nach geringfügigen Modifikationen auch in flüssigen Medien zu verwenden sein.
- Es sollte für verschiedene organische und anorganische Substanzen ausgelegt sein, die einfach auf den Cantilever aufzubringen und damit einer Messung ihrer Sensor- und Aktoreigenschaften zugänglich sind.

Eine geeignete Methode ist die Verwendung von Cantilevern mit integrierten piezoresistiven Spannungssensoren zur Detektion der Verbiegung. Für erste Untersuchungen wurde das bekannte Design durch eine Elektrodenfläche auf dem Cantilever erweitert, um die Elektrodeposition und Ansteuerung leitfähiger Polymere zu ermöglichen (Abb. 6.20).

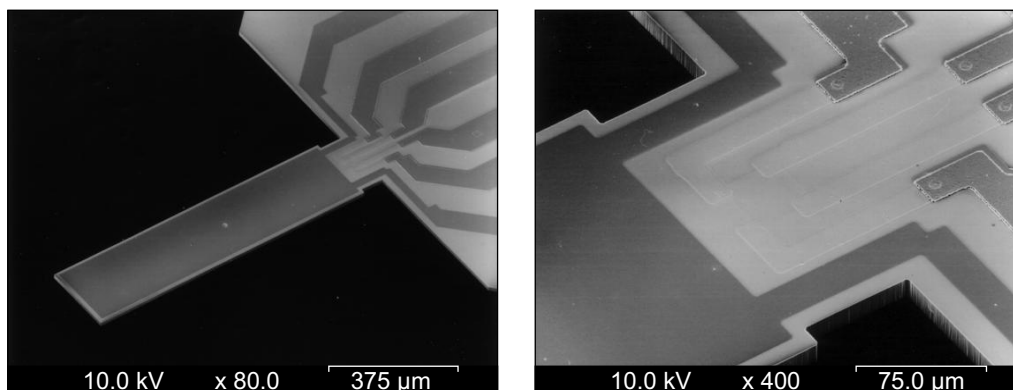


Abbildung 6.20: Cantilever mit piezoresistiver Detektion der Biegung. Der vergrößerte Ausschnitt rechts zeigt die Kontaktierung der vergrabenen piezoresistiven Widerstände und die Zuleitungen zur Elektrodenfläche.

Das vorliegende Design lässt allerdings nur dynamische Messungen zu. Eine statische Verbiegung des Cantilevers aufgrund kompressiver Spannung von Deckschichten ist so nicht zu erfassen, weil am Ort der Spannungssensoren keine Verbiegung stattfindet. Um diese statische Verbiegung detektieren zu können, müsste zumindest ein piezoresistiver Widerstand über die gesamte Länge des Cantilevers gelegt werden – z. B. unter die Elektrodenfläche und elektrisch von ihr isoliert. Aufgrund dieses Sachverhalts wird an dieser Stelle ausschließlich auf das gravimetrische Sensor-konzept eingegangen, für das die Struktur geeignet ist. Eine Beschreibung verschiedener gravimetrischer Messverfahren, inklusive einem Vergleich der Quarzmikrowaage mit dieser sehr empfindlichen Cantilevermethode, kann in [175] nachgelesen werden. In diesem Kapitel werden die Technologie und die grundlegende Funktion dieses neu konzipierten Mikrosystems vorgestellt.

Für eine Verwendung als Sensor wurden bei einer festen Breite von $230 \mu\text{m}$ verschiedene Cantileverlängen und damit verschiedene Resonanzfrequenzen eingeplant. Im Fall der Resonanzanregung wird das Spannungssignal, das der Auslenkung proportional ist, maximal. Cantilever der Länge $510 \mu\text{m}$, die eine Resonanzfrequenz von etwa 100 kHz aufwiesen, wurden schließlich anodisch mit etwa 100 nm Polyanilin beschichtet und ihr Verhalten bei Veränderungen der relativen Luftfeuchtigkeit charakterisiert.

Grundlagen des piezoresistiven Spannungssensors

Das piezoresistive Cantilever-Messsystem ist in der Lage, in der AFM atomare Auflösung zu erreichen [176]. Dieses empfindliche Messverfahren beruht auf der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von einkristallinem, dotiertem Silizium von der mechanischen Spannung. In Abb. 6.21 ist die Anordnung von vier piezoresistiven Widerständen am Fußpunkt eines Cantilevers dargestellt.

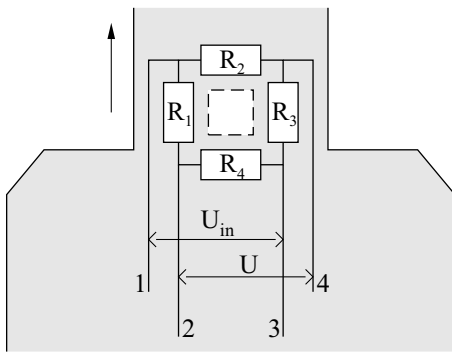


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung der Basis eines Cantilevers mit integrierten piezoresistiven Widerständen R_1 bis R_4 . Die Versorgungsspannung U_{in} , die typischerweise 1 V beträgt, liegt an den Kontakten 1 und 3 an, die Ausgangsspannung ΔU an den Kontakten 2 und 4. Der gekennzeichnete Bereich zwischen den Widerständen kann entfernt werden, um die Sensitivität des Systems zu steigern [177].

Solange der Cantilever nicht gebogen ist, ist die Brücke bei anliegender Versorgungsspannung U_{in} im Gleichgewicht und $\Delta U = 0 \text{ V}$. Wird der Cantilever gebogen, d. h. die mechanische Spannung σ erhöht sich, so erhöhen sich die Widerstände R_1 und R_3 aufgrund des longitudinalen piezoresistiven Effekts, während sich R_2 und R_4 durch den transversalen piezoresistiven Effekt verringern. Daraus resultiert eine messbare Veränderung des Spannungsabfalls ΔU .

Die an der Brücke abzugreifende Ausgabespannung ΔU ist proportional zur Versorgungsspannung U_{in} [178, 177]:

$$\Delta U = \frac{\Delta R}{R} U_{in} . \quad (6.4)$$

Die mechanische Spannung σ am Fußpunkt des Cantilevers ist proportional zum Quotienten aus Widerstandsänderung ΔR und Brückenwiderstand R , der bei den hergestellten Cantilevern bei etwa $2 \text{ k}\Omega$ lag,

$$\frac{\Delta R}{R} = \pi_{res} \sigma . \quad (6.5)$$

π_{res} ist hier der piezoresistive Koeffizient. Die mechanische Spannung σ hängt wiederum von den Cantilever-Dimensionen und seiner Auslenkung h ab:

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{E d}{l^2} h . \quad (6.6)$$

Zusammenfassend ist damit die Auslenkung h direkt proportional zur gemessenen Spannungsveränderung ΔU , wenn Gl. (6.5) und (6.6) in Gl. (6.4) eingesetzt werden:

$$\Delta U = \pi_{res} \frac{3}{2} \frac{E d}{l^2} h . \quad (6.7)$$

Dies gilt für die statische Auslenkung aufgrund einer auf den Cantilever wirkenden Kraft und die dynamische Auslenkung (Resonanzanregung). In seiner Empfindlichkeit wird das System limitiert durch thermisches Rauschen des Cantilevers mit der Amplitude A_t

$$A_t = \sqrt{\frac{2 k_B T}{k}} . \quad (6.8)$$

Zusätzlich besteht das sogenannte Johnson-Rauschen der elektrischen Widerstände, das die kleinste detektierbare Auslenkung h_{min} bestimmt gemäß

$$h_{min} = \frac{4}{3 \pi} \frac{l^2}{E d} (4 k_B T R)^{1/2} \frac{(\Delta f)^{1/2}}{U_{in}} . \quad (6.9)$$

Technologie

Die Herstellung der Sensoren erfolgte mittels der etablierten Verfahren der Mikrostrukturtechnologie, d. h. unter Verwendung von Lithographie, Nass- und Trockenätzschritten sowie Metallisierung durch Vakuumdeposition. Die wichtigsten Prozessschritte sind in Abb. 6.22 zusammengefasst.

(1) Die Rückseitenstrukturierung erfolgte durch nasschemisches Ätzen in KOH-Lösung. Nach der Lithographie wurde die als Maskierung fungierende SiO_2 -Schicht mit Flußsäure geöffnet, so dass das Silizium auf den gekennzeichneten Flächen frei lag.

(2) Die nach dem Ätzen mit Kalilauge (40% KOH, 60 °C) erhaltene Wannenstruktur ist in Aufsicht und Profil dargestellt. Die (111)-Ebenen des Siliziums sind gekennzeichnet und wirken als Ätzstopp, d. h. die abgebildete Struktur entsteht praktisch in einem selbstjustierenden Prozess.

(3) Für die Brückenkontaktierung wurde Aluminium aufgedampft und anschließend mit Photoresist beschichtet, in den die Leiterbahnstrukturen lithographisch übertragen wurden. An den freiliegenden Stellen wurde das überschüssige Aluminium durch Ätzen mit Phosphor-Salpetersäure entfernt, um die Metallelektroden zu erhalten. Zuvor musste die isolierende, native Siliziumdioxidschicht an vier Stellen mit Flußsäure geöffnet werden, um die vergrabenen Brückenwiderstände zugänglich zu machen. Die Leiterbahnen aus Aluminium hatten eine Schichtdicke von etwa 1 μm und wurden getempert, um einen besseren elektrischen Kontakt zu erzielen (Brückenwiderstand kleiner 2 k Ω).

(4) Der Wafer wurde mit Photoresist beschichtet und der Lack dort entfernt, wo die Cantileverelektrode und ihre Zuführungen liegen. Die Metallisierung des Cantilevers mit etwa 5 nm Titan und 15–20 nm Platin geschah durch Aufdampfen im Hochvakuum. Dabei wird der Photoresist nur an den Stellen entfernt, an denen das Metall nach dem Vakuumaufdampfen verbleiben soll (Lift-Off Prozess). Um die Metallisierung des Cantilevers zu überprüfen, kann der Widerstand entlang der Platinbahnen gemessen werden.

(5) Reaktives Ionenätzen der Siliziummembran mit Schwefelhexafluorid SF_6 im Plasma. Alle Flächen, die nicht geätzt werden sollen, werden mit einem Photoresist (AZ 4562) schützend abgedeckt. Schließlich wird auch die Resistschicht im Sauerstoffplasma entfernt. Die verbliebenen Haltestege fixieren die Struktur im Rahmen. Um eine Steigerung der Sensitivität zu erreichen, wurde optional eine Öffnung inmitten der Brückenwiderstände vorgesehen, in den hier vorgestellten Prototypen aber nicht realisiert.

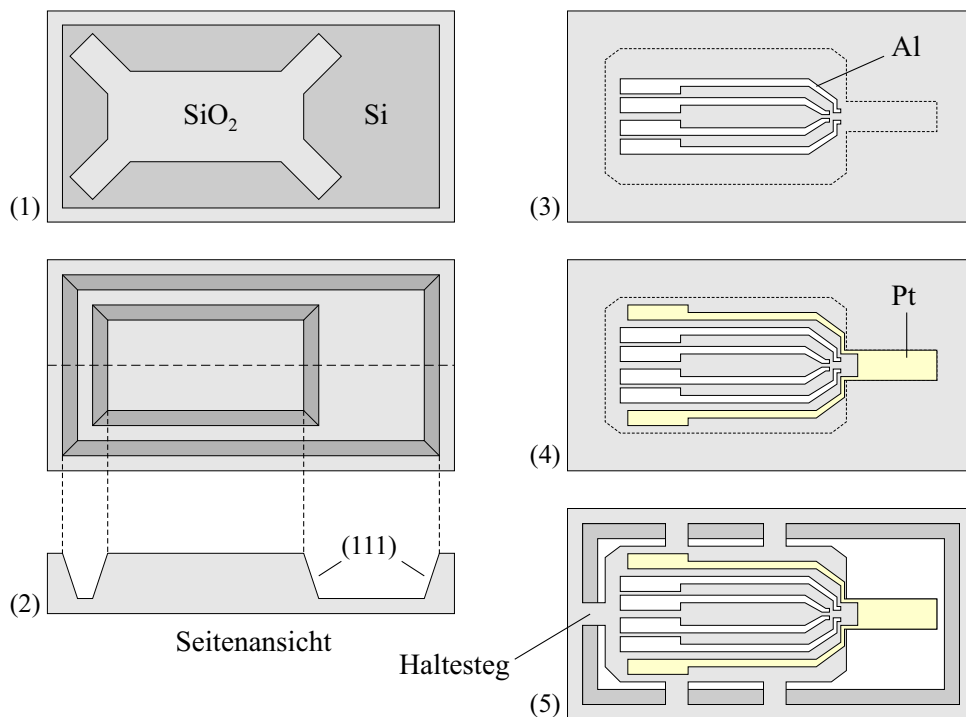


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Cantileverherstellung, ausgehend von n-dotierten (100)-Siliziumwafern, in die bereits piezoresistive Widerstände für die Detektion der Biegung integriert waren. Links: Darstellung der Rückseitenstrukturierung mit Abbildung des Strukturprofils entlang der gestrichelten Linie. Rechte Seite: Strukturierung der Elektrodenseite, Metallisierung mit Aluminium (Al) und Platin (Pt).

Die Mikrostrukturen wurden aus dem Waferverbund herausgebrochen, auf geeignete Elektrodenträger geklebt und gebondet. Damit vereinfachen sich die Handhabung des Sensors und die Kontaktierung zur Messelektronik, indem Steckkontakte verwendet werden können.

Quellverhalten von Polyanilin an Raumluft

Zum Nachweis der prinzipiellen Funktion des Systems als Sensor, bestehend aus piezoresistivem Cantilever und darauf aufgebrachtem Polyanilin, wurde das Ansprechverhalten auf Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit untersucht. Aus den Voruntersuchungen (Kap. 2.4) ist bekannt, dass leitfähiges Emeraldin durch Eindiffusion Wasser aus der umgebenden Luft aufnehmen kann – bei Raumbedingungen etwa 10 %.

Die Cantileverelektrode wurde bis zur Hälfte ihrer Länge in die Abscheidungslösung getaucht und anodisch mit Polyanilin beschichtet. Das Potenzial wurde bei 600 mV gegen SCE abgeschaltet und der Cantilever mit dem Polymerfilm einige Zeit in monomer-freier Schwefelsäure aufbewahrt, mit etwas deionisiertem Wasser gespült und an Raumluft getrocknet. Danach wurde der Sensor in eine Klimakammer gebracht, siehe Abb. 6.23, mit einem Piezokristall zu Schwingungen angeregt und die Veränderung der Cantilever-Resonanzfrequenz in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchtigkeit aufgezeichnet.

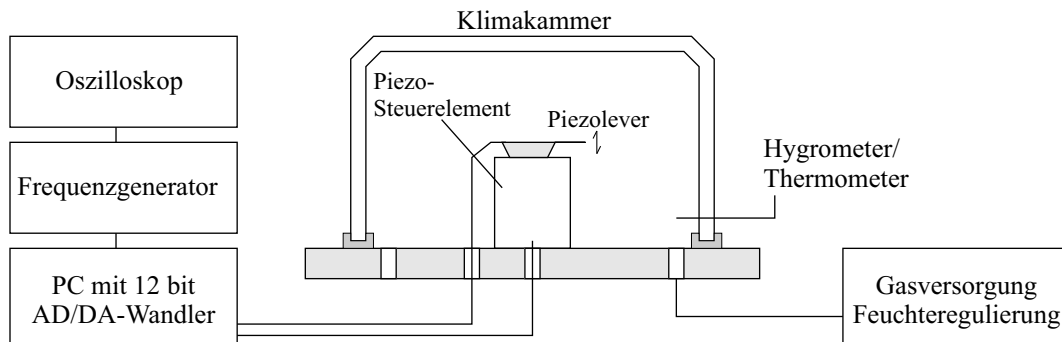


Abbildung 6.23: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die Resonanzmessungen mit einem piezoresistiven Cantilever. Die verwendete Apparatur ermöglicht das Mischen verschiedener Gasquellen, darunter trockene und feuchte Luft.

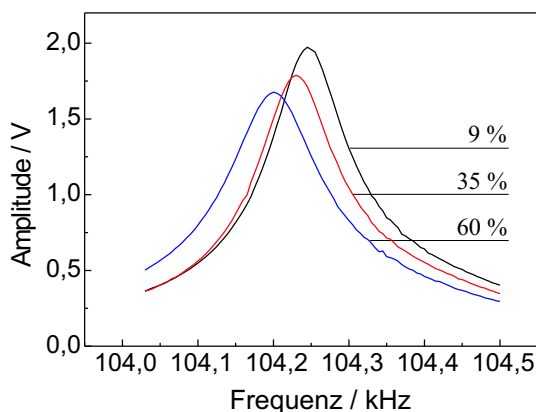


Abbildung 6.24: Resonanzkurven des mit Emeraldin beschichteten piezoresistiven Cantilevers. Darstellung des Brückensignals der Schwingungsamplitude gegen die Anregungsfrequenz bei 9 %, 35 % und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit, Temperatur konstant 22 °C. Die Schichtdicke des Polymers beträgt etwa 100 nm.

Die Beladung mit adsorbiertem Wasser führt selbstverständlich nicht nur zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz, sondern auch zu einer Verringerung der Güte (Q-Faktor). Die Resonanzkurve wird breiter und ihre Amplitude verringert sich (Abb. 6.24), wie es für eine zunehmende Massenbelegung zu erwarten ist.

Um die Resonanzeigenschaften des unbeschichteten Cantileversystems zu bestimmen, wurde eine Nullmessung durchgeführt. Für den Cantilever ohne Polymer beträgt die Verschiebung der Resonanzfrequenz im Intervall 10–80 % relativer Feuchte maximal 15 Hz. Die gesamte Oberfläche des Systems wird dabei mit einem dünnen Wasserfilm überzogen, was zu der geringen Frequenzverschiebung führt. Die Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit wirkt sich darüber hinaus weder auf die Aluminiumkontakte und Zuleitungen, noch auf andere Komponenten des Cantileversystems aus.

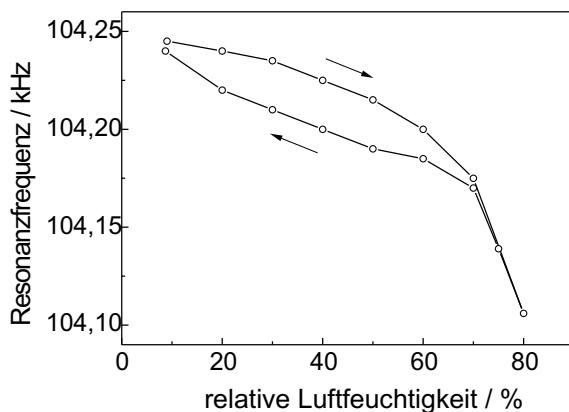


Abbildung 6.25: Auftragung der Resonanzfrequenz gegen die rel. Luftfeuchtigkeit bei 22 °C. Es zeigt sich das von Polymeren bekannte Quellverhalten [179], eine Massenzunahme durch Aufnahme von Wasser, wobei die Hysterese auf die *wasserbindenden* Eigenschaften des Emeraldins zurückzuführen ist.

Nach der Beschichtung mit etwa 100 nm Polyanilin hat Δf um den Faktor 10 zugenommen (Abb. 6.25). Das Verhalten der untersuchten, mit Polyanilin beschichteten Cantilever entspricht am ehesten Cantilevern mit Beschichtungen aus Polyvinylpyridin oder Polyvinylalkohol [179]. Diese Polymere sind ebenfalls in der Lage, größere Mengen an Wasser aufzunehmen und zeigen eine entsprechende Veränderung der Resonanzfrequenz als Funktion der relativen Feuchte. Auffällig ist die zwischen Hin- und Rückweg gefundene Hysterese, die bei 40 % relativer Feuchte etwa 18 % beträgt. Dieser Vorgang beruht vermutlich auf strukturellen Veränderungen innerhalb des Polymers und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Wenn sich dabei die mechanischen Eigenschaften des Polymers, insbesondere der Elastizitätsmodul verändern, kann auch ein Einfluss auf die Steifigkeit des Cantilevers angenommen werden. Bei der geringen Schichtdicke des Polymers im Verhältnis zum wesentlich dickeren Cantilever sollte dieser Effekt aber zu vernachlässigen sein.

Das hier vorgestellte Polymer-Cantileversystem ist auf eine sensorische Anwendung im dynamischen Modus (Resonanzanregung) ausgelegt. Um neben der dynamischen auch die statische Verbiegung des Cantilevers erfassen zu können, bedarf es einiger Veränderungen. Wie bereits erwähnt muss zumindest ein piezoresistiver Widerstand über die gesamte Länge des Cantilevers gelegt werden. Dieses Design sollte zukünftigen Arbeiten zur Verfügung stehen.

Hinsichtlich der Verwendung in einem flüssigen Medium sollten ebenfalls die elektrischen Zuleitungen der Wheatstone-Brücke und der Cantileverelektrode mit einer inerten Schutzschicht versiegelt werden, um Korrosion zu vermeiden. In diesem Fall kann das entwickelte und hier vorgestellte System auch für die chemische Sensorik verwendet werden, indem das quellfähige Polymer entsprechend modifiziert wird. Außerdem kann jede durch Elektrodeposition abzuschcheidende Substanz einfach auf dem Cantilever aufgebracht werden und ist damit einer Charakterisierung hinsichtlich ihrer Sensoreigenschaften zugänglich.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit berichtet über Untersuchungen zum elektrochemomechanischen Verhalten elektronisch p-leitfähiger Polymere, speziell des Polyanilins, sowie ihrer Applikation für mikromechanische Aktoren. Im Vergleich zu Piezoaktoren arbeiten diese Aktoren bei weitaus geringeren Steuerspannungen (deutlich unterhalb 1 V) und sind damit für den Einsatz in Mikro- und Nanoanwendungen geeignet. Die Aktoren bestanden aus einem mikrostrukturierten Siliziumcantilever, der eine elektrische Isolationsschicht aus SiN_xH_y oder SiO_2 und eine Elektrodenschicht aus Gold trug. Auf dieser wurde das elektronisch leitfähige, funktionale Polymer mit einer Schichtdicke von 70–150 nm durch Elektrodeposition aufgebracht. Mit einer eigens aufgebauten optischen Messanordnung nach dem aus der Rastersondenmikroskopie bekannten Lichtzeiger-Verfahren wurde das System hinsichtlich seiner Aktorik untersucht.

Zur Beschreibung und zum Verständnis dieses Systems wurden eine Reihe von Untersuchungen an den Ausgangsmaterialien, den unbeschichteten und den mit Polymer beschichteten Mikrostrukturen durchgeführt. Die verwendeten Methoden umfassen die elektrochemische Quarzmikrowaage (EQCM) und eine für elektrochemische Untersuchungen modifizierte Rastersondenmikroskopie.

Um die Ionenaustauschereigenschaften von Polyanilin und seine Adhäsion auf einem inerten Elektrodensubstrat wie Gold zu bestimmen, wurde eine Quarzmikrowaage aufgebaut und für elektrochemische Messungen in flüssigen Elektrolyten modifiziert. Die Adhäsion von Polyanilin auf Gold erwies sich als ausreichend für einen Einsatz in der Aktorik. Im Potenzialintervall $-0,2$ – $0,9$ V gegen die Referenzelektrode SCE zeigte das Polymer einen potenzialabhängigen Massenaustausch mit einer maximalen Masseänderung von 16,6 Gew.% bei etwa 0,6 V. Unter der Annahme, dass die Ladungskompensation der erzeugten p-Ladungsträger durch ionische Ladungen (hier SO_4^{2-}) erfolgt, weisen die Untersuchungen auf den Austausch eines unsolvatisierten Sulfat-Ions für zwei im Polymer erzeugte elektronische Ladungen an der Grenzfläche Polymer-Elektrolyt hin.

Analog zu den Masseänderungen zeigte Polyanilin im Rastersondenmikroskop eine potenzialabhängige Volumenänderung mit einer maximalen Ausdehnung bei etwa 0,6 V gegen SCE. Im interessierenden Potenzialbereich 0,1–0,6 V korrelieren Polymervolumen- und Massenänderung miteinander, die Volumenänderung beträgt 8–10 % (zum Vergleich: Die potenzialunabhängige Volumenexpansion durch reine Quellung in 0,5 molarer Schwe-

felsäure beträgt ca. 34 %). Im einfachen Kinetikmodell (Anionenaustausch an der Grenzfläche Polymer-Elektrolyt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt) werden für zwei injizierte elektronische Ladungen ein Sulfat-Ion und etwa zwei Wassermoleküle an der Grenzfläche Polymer-Elektrolyt ausgetauscht. Da Sulfat-Ionen näherungsweise mit einem Wassermolekül solvatisiert vorliegen, lässt dieses Ergebnis vermuten, dass der Restanteil Wasser durch den überlagerten osmotischen Effekt bedingt ist. Hinsichtlich des Solvatisierungszustandes des Sulfat-Ions und der Anteile Wasser im elektrochemomechanischen Prozess weichen die Ergebnisse aus den Mikrowaage- und Rastersondenmikroskop-Messungen voneinander ab. Die gemessene potenzialabhängige Massenänderung weist nicht auf einen Transport von Wasser hin, während die Volumenänderung einen Überschuss an Wasser ergibt. Quantitative EQCM-Messungen an viskoelastischen, gequollenen Polymerfilmen können aufgrund nicht-starrer Ankopplung an den Resonator stark fehlerbehaftet sein und damit ein zu geringes Verhältnis Wasser : Sulfat suggerieren.

Die Aktoreigenschaften des Polyanilin-Cantileversystems konnten *in situ* während der anodischen Elektrodeposition von Polyanilin in verdünnter Schwefelsäure mit Hilfe eines aus der Rastersondenmikroskopie bekannten optischen Verfahrens verfolgt werden. Dabei konnte eine der Polymerschichtdicke proportionale Steigerung der Aktortätigkeit beobachtet werden. Reversibles und langzeitstabiles Aktorverhalten existiert im Bereich von Spannungen 0,1 – 0,6 V gegen SCE. Begrenzt wird dieses technisch nutzbare Potenzialintervall zu kathodischen Potenzialen durch die Bildung der nichtleitenden *Leukoemeraldin*-Phase sowie der Bildung von Wasserstoff, zu anodischen Potenzialen durch die oxidative Degradation des Polymers. Neben den Polymereigenschaften definieren speziell die geometrischen Dimensionen des Cantilevers den maximal erreichbaren Stellweg.

Ein weiterer polymerspezifischer Parameter ist der pH-Wert des Mediums. Eine ausreichend hohe Aktortätigkeit des Polymer-Cantileversystems besteht bei pH-Werten kleiner 3, wobei die maximale Auslenkung bei pH 2 vorliegt. Nach Verlust der Elektrochemomechanik des Polymers verbleibt eine Aktortätigkeit des Cantilevers aufgrund der kapazitiven Aufladung des Elektrodensubstrats.

Ein Ziel dieser Arbeit bestand in dem besseren physikalischen Verständnis der Effekte, die bei diesem System, bestehend aus Cantileverelektrode, leitfähigem Polymer und Elektrolytlösung, zusammenwirken und die Aktorik definieren. In den bisher veröffentlichten Arbeiten zum Thema Aktorik von leitfähigen Polymeren wurde das Polymer mit seinen elektrochemomechanischen Eigenschaften als Schichtmaterial beschrieben – *unabhängig vom Elektrodensubstrat*. Diese vereinfachte Betrachtungsweise vernachlässigt Wechselwirkungen, die in Dimensionen der Mikromechanik zunehmend eine Rolle spielen. Tatsächlich zeigte sich, vor allem in der Mikroaktorik polarisierbarer Cantilever, dass der Einfluss des Elektrodensubstrats nicht zu vernachlässigen ist.

Die beobachtete Bewegungskurve kann auf die Superposition von mehreren sich überlagernden Effekten zurückgeführt werden – die Elektrokapillarität der Elektrodenschicht, die Bildung von Adsorptions- bzw. kapazitiven Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche und die Elektrochemomechanik (potenzialabhängige Volumenänderung) des leitfähigen Polymers, die selbst auf verschiedenen Effekten basiert. Bei dünnen Polymerfilmen bis etwa 10 nm Schichtdicke überwiegen die kapazitiven Effekte des Elektrodensubstrates, bei dickeren Polymerschichten bis 150 nm bestimmen zunehmend der Ladungstransfer an der

Grenzfläche leitfähiges Polymer-Elektrolyt und die nachfolgenden Strukturänderungen im Polymer das Aktorverhalten. Da hauptsächlich dünne Polymerschichten bis 150 nm untersucht wurden, liegen die betrachteten Effekte sämtlich in vergleichbarer Größenordnung.

In Zusammenarbeit mit der Fa. Nascatec wurde eine erste Mikrostruktur, ein Cantilever mit integrierten piezoresistiven Elementen zur Detektion von Massenänderungen realisiert. Diese Struktur kann mit geringfügigen Modifikationen zu einem kombinierten Sensor-Aktor-System weiterentwickelt werden. Aufgrund des nicht-optischen, weniger aufwändigen Detektionsprinzips werden neue Anwendungsgebiete zugänglich.

In wissenschaftlicher Hinsicht ist die Modellierung des komplexen Systems *polarisierbare Elektrode-leitfähiges (semi-)permeables Polymer-Elektrolyt* vordringlich. Dabei stehen insbesondere die Ladungstransfer- und Raumladungsprozesse an den verschiedenen Phasengrenzen im Vordergrund des Interesses. Darüber hinaus sind eingehendere Untersuchungen wünschenswert, die ein besseres Verständnis der unterschiedlich stark ausgeprägten Hysterese-Effekte ermöglichen.

Symbole und Abkürzungen

α	Durchtrittsfaktor
ΔV	Volumenänderung
Δf	Frequenzunterschied [Hz] relativ zu einer Resonanzfrequenz f_0
Δf_m	Frequenzänderung [Hz] aufgrund eines Massenaustauschs Δm
Δm	Massenänderung [g]
ϵ	Dehnung, relative Längenänderung $\Delta l/l$
ϵ_0	elektrische Feldkonstante, $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante
ζ	Zeta-Potenzial [V]
η	Viskosität [$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
η_{fl}	Viskosität der Flüssigkeit [Pa s oder $\text{N m}^{-2} \text{ s}$]
κ	Elektrische Leitfähigkeit [S cm^{-1} oder $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$]
λ	Wellenlänge [nm]
λ_q	Wellenlänge der stehenden Welle in Quarz
μ	Schub- oder Schermodul [Pa]
$\bar{\mu}$	elektrochemisches Potenzial [V]
μ_i	chemisches Potenzial [V]
μ_q	Schermodul von Quarz [$2,95 \cdot 10^{10} \text{ N m}^{-2}$ oder $2,95 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$]
ν	Poissonzahl, Querdehnungszahl
π_{res}	mittlerer Piezoeffizient, $\pi_{res} = 67,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
ρ	Dichte [g cm^{-3}]
ρ_q	Dichte von Quarz [$2,648 \text{ g cm}^{-3}$]
ρ_{fl}	Dichte der Flüssigkeit [g cm^{-3}]
σ	mechanische Spannung [N m^{-2}] oder Oberflächenspannung [N m^{-1}]
σ_f	mechanische Spannung einer dünnen Schicht [N m^{-2}]
v_q	Schallgeschwindigkeit in Quarz [3.340 m s^{-1}]
φ	Potenzial [V]
φ_0	Standard-Elektrodenpotenzial [V]
φ_{Lsg}	Lösungspotenzial (im Inneren der Lösung) [V]
φ_{Mem}	Membranpotenzial [V]
φ_{Null}	Nullladungspotenzial [V]
χ	Debye'sche Länge, Abschirmmlänge [nm]
ω	Kreisfrequenz, $\omega = 2\pi f$

a	effektiver, hydrodynamischer Ionenradius (inklusive Solvathülle)
a_i	Aktivität
A	geometrische Oberfläche, Elektrodenfläche [cm^2 oder m^2]
AC	Alternating Current, Wechselstrom
A_{max}	Amplitude, maximale Auslenkung einer periodischen Schwingung
AE	Arbeitselektrode
AFM	Atomic Force Microscopy
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid Referenzelektrode
b	Breite eines Cantilever [m]
BS	Benzolsulfonat
c_i	Konzentration [mol l^{-1}]
C	Kapazität eines Kondensators, allgemein einer elektrischen Doppelschicht [F]
C_d	Differentielle Doppelschichtkapazität [F]
d	allgemein Schichtdicke oder Dicke eines Cantilever [m]
d_f	Dicke der Deckschicht auf einem Cantilever [m]
d_s	Dicke des Cantileversubstrates [m]
D	Diffusionskonstante [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ oder $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
DC	Direct Current, Gleichstrom
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E	Elastizitätsmodul [Pa oder N m^{-2}]
e^-	Bezeichnung für ein Elektron
e_0	Elementarladung, $e_0 = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
E_i	integrale Schichtwägemempfindlichkeit
EQCM	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, elektrochem. Quarzmikrowaage
ESR	Elektron-Spin-Resonanz
eV	Elektronenvolt
f	Frequenz [Hz]
f_0	Resonanzfrequenz der Grundschiwingung [Hz]
F	Kraft [N] oder Faraday Konstante $F = e N_A = 9,64846 \cdot 10^4 \text{ J K}^{-1}$
GE	Gegenelektrode
h	Auslenkung eines Cantilevers aus der Ruhelage [m]
HF	High Frequency
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphit
I	Flächenträgheitsmoment [m^4] oder Ionenstärke [mol l^{-1}]
ITO	Indium-Zinn-Oxid
i	Stromstärke, Strom [mA]
i_c	Kapazitätsladestrom [mA]
i_f	Faraday'scher Strom [mA]
j	Stromdichte [mA cm^{-2}]
j_p	Spitzenstrom, Peakstromdichte [mA cm^{-2}]
k	Federkonstante [N m^{-1}]
k_B	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
l	Länge eines Cantilever [m]
LF	Low Frequency

M	molar [mol l^{-1}]
M_f	Feuchtegrad
n	Ladungsanzahl, Elektronendurchtrittswertigkeit oder Brechungsindex
N_A	Avogadro-Konstante, Loschmidt-Zahl, $N_A = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
NHE	Normal Hydrogen Electrode, Normal-Wasserstoff-Elektrode
NKE	Normal Kalomel-Elektrode
Pa	Pascal [N m^{-2}]
PANI	Polyanilin
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, Plasma unterstützte Gasphasenabscheidung
PPY	Polypyrrol
PSD	Position Sensitive Device, positionsempfindlicher Detektor
PVA	Polyvinylalkohol
Q_{res}	Güte eines Resonators, Q-Faktor
Q	elektrische Ladung [C]
QCM	Quartz Crystal Microbalance, Quarzmikrowaage
r	Radius eines gebogenen Cantilever [m]
R	elektrischer Widerstand [Ω] oder allg. Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
RE	Referenzelektrode
RF	Radio Frequency (RF-Generator, Frequenz-Generator)
r_{ion}	Ionenradius [m]
S	Siemens, [$1 \text{ S} = \Omega^{-1}$]
sccm	Standard-Kubikzentimeter pro Minute [$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$]
SCE	Saturated Calomel Electrode, gesättigte Kalomel-Elektrode
STM	Scanning Tunneling Microscopy, Raster-Tunnel-Mikroskopie
T	absolute Temperatur [K]
TG	Thermogravimetrie
TTV	Total Thickness Variation, Dickenschwankung eines Wafers [μm]
u	Ionenbeweglichkeit [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$]
v	Scangeschwindigkeit [mV s^{-1}]
V	Volumen
z	Ionenwertigkeit

Literaturverzeichnis

- [1] H. Shirakawa, A. J. Heeger, und A. G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39(17):1098–1101, 1977.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, und A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 16:578–580, 1977.
- [3] Hari Singh Nalwa. *Handbook of organic conductive molecules and polymers Volume 1–4*. John Wiley & Sons Ltd., 1997.
- [4] Hartmut Janocha. *Aktoren: Grundlagen und Anwendungen*. Springer-Verlag, 1992.
- [5] Wu-Song Huang et al. Polyaniline, a novel conducting polymer. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 82:2385–2400, 1986.
- [6] Amit Bhattacharya und Amitabha De. Conducting composites of polypyrrole and polyaniline, a review. *Prog. Solid St. Chem.*, 24:141–181, 1996.
- [7] Wataru Takashima, Masanori Fukui, Masamitsu Kaneko, und Keiichi Kaneto. Electrochemomechanical deformation of polyaniline films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34:3786–3789, 1995.
- [8] M. Kaneko und K. Kaneto. Electrochemomechanical deformation of polyaniline films doped with self-existent and giant anions. *Reactive and Functional Polymers*, 37:155–161, 1998.
- [9] Elisabeth Smela, Olle Inganäs, und Ingemar Lundström. Conducting polymers: polymers as artificial muscles: challenges and possibilities. *J. Micromech. Microeng.*, 3:203–205, 1993.
- [10] E. Smela, O. Inganäs, P. Qibing, und I. Lundström. Electrochemical muscles: micromachining fingers and corkscrews. *Adv. Mater.*, 5:630–632, 1993.
- [11] T. F. Otero und J. M. Sansinena. Bilayer dimensions and movement in artificial muscles. *Bioelectrochemistry and bioenergetics*, 42:117–122, 1997.
- [12] Allen J. Bard und Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley, 2001.
- [13] Carl H. Hamann und Wolf Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 1998.

- [14] R. D. Armstrong und B. R. Horrocks. The double layer structure at the metal-solid electrolyte interface. *Solid State Ionics*, 94:181–187, 1997.
- [15] Jiri Koryta. *Elektrochemie*. Springer-Verlag, Wien, 1975.
- [16] Jürgen Falbe und Manfred Regitz (Hrsg.). *Römpp Chemielexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [17] Fabio Garbassi, Marco Morra, und Ernesto Occhiollo. *Polymer Surfaces: From Physics to Technology*. John Wiley & Sons, 1996.
- [18] Gabriel Lippmann. Relations entre les phénomènes électriques et capillaires. *Annales de chimie et de physique*, 5(5):494–549, 1875.
- [19] David C. Grahame. Properties of the electrical double layer at a mercury surface. I. Methods of measurement and interpretation of results. *Journal of the American Chemical Society*, 63(1):1207–1215, 1941.
- [20] David C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical Reviews*, 41:441–501, 1947.
- [21] David C. Grahame und Barbara Soderberg. Ionic components of charge in the electrical double layer. *Journal of Chemical Physics*, 22(3):449–460, 1954.
- [22] Roger Parsons. The metal-liquid electrolyte interface. *Solid State Ionics*, 94:91–98, 1997.
- [23] A. Fredlein, A. Damjanovic, und J. O'M. Bockris. Differential surface tension measurements at thin solid metal electrodes. *Surface Science*, 25:261–264, 1971.
- [24] R. A. Fredlein und J. O'M. Bockris. An electrocapillary study of the gold-perchloric acid solution interface. *Surface Science*, 46:641–652, 1974.
- [25] K. F. Lin und T. R. Beck. Surface stress curves for gold. *Journal of the Electrochemical Society*, 123(8):1145–1151, 1976.
- [26] Roberto Raiteri und Hans-Jürgen Butt. Measuring electrochemically induced surface stress with an atomic force microscope. *J. Phys. Chem.*, 99:15728–15732, 1995.
- [27] Harald Ibach, Claudia E. Bach, Margret Giesen, und Alexander Grossmann. Potential-induced stress in the solid-liquid interface: Au(111) and Au(100) in an HClO₄ electrolyte. *Surface Science*, 375:107–119, 1997.
- [28] Horst Stöcker. *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, 2000.
- [29] Peter W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, 1990.
- [30] Gerald Brezesinski und Hans-Jörg Mögel. *Grenzflächen und Kolloide*. Spektrum Akademischer Verlag, 1993.
- [31] I. M. Ritchie, S. Bailey, und R. Woods. The metal-solution interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 80:183–231, 1999.

- [32] Woon-Kie Paik, Marvin. A. Genshaw, und John O'M. Bockris. The adsorption of anions at the solid-solution interface. An ellipsometric study. *J. Phys. Chem.*, 74(24):4266–4275, 1970.
- [33] Gustav Kortüm. *Lehrbuch der Elektrochemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- [34] F. G. Donnan. Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Elektrolyten. Ein Beitrag zur physikalisch-chemischen Physiologie. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 17:572–581, 1911.
- [35] Pierre Chartier, Benjamin Mattes, und Howard Reiss. Donnan phenomena in the proton doping of emeraldine. *J. Phys. Chem.*, 96:3556–3560, 1992.
- [36] Claus Ehrenbeck. *Entwicklung einer elektrochemisch schaltbaren Anionen/Kationen-Austauschermembran aus Polypyrrol*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1995.
- [37] Richard H. J. Schmitz. *Electronic and ionic conductivity of poly(3-methylthiophene) films*. Shaker, 1999.
- [38] J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi, und G. B. Street. Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: evidence for bipolarons. *Physical Review B*, 28(4):2140–2145, 1983.
- [39] J. L. Bredas und G. B. Street. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18:309–315, 1985.
- [40] Gerhard Wegner und Jürgen Rühle. The structural background of charge-carrier motion in conducting polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88:333–349, 1989.
- [41] M. Gosh, A. Barman, A. K. Meikap, S. K. De, und S. Chatterjee. Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline. *Physics Letters A*, 260:138–148, 1999.
- [42] W. Ruythooren, K. Attenborough, S. Beerten, P. Merken, J. Fransaer, E. Beyne, C. van Hoof, J. De Boeck, und J. P. Celis. Electrodeposition for the synthesis of microsystems. *J. Micromech. Microeng.*, 10:101–107, 2000.
- [43] G. Mengoli und M. M. Musiani. Phenol electropolymerisation: a straight route from monomers to polymer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 24:237–251, 1994.
- [44] H. Letheby. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, 15:161–163, 1862.
- [45] A. Uhlig. *Zum Mechanismus des Wachstums und der reversiblen Redoxreaktion dünner elektrisch leitender Polyanilin-Schichten*. Dissertation, Humboldt Universität Berlin, 1995.
- [46] David M. Mohilner, Ralph N. Adams, und William J. Argersinger Jr. Investigations of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 84(19):3618–3622, 1962.

- [47] M. Breitenbach und K.-H. Heckner. Untersuchungen zur Kinetik der anodischen Oxidation von Anilin in Azetonitril an der rotierenden Platinelektrode. *J. Electroanal. Chem.*, 29:309, 1971.
- [48] Yen Wei, Xun Tang, und Yan Sun. A study of the mechanism of aniline polymerization. *J. of Polymer Science A*, 27:2385–2396, 1989.
- [49] B. J. Hwang, R. Santhanam, C. R. Wu, und Y. W. Tsai. Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline on highly oriented pyrolytic graphite at higher potentials. *J. Solid State Electrochem.*, 5:280–286, 2001.
- [50] L. Abell, P. N. Adams, und A. P. Monkman. Electrical conductivity enhancement of predoped polyaniline by stretch orientation. *Polymer*, 37(26):5927–5931, 1996.
- [51] Lin Zhuang, Qin Zhou, und Juntao Lu. Simultaneous electrochemical-ESR-conductivity measurements of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, 493:135–140, 2000.
- [52] K. Keiji Kanazawa, A. F. Diaz, Roy H. Geiss, William D. Gill, James F. Kwak, J. Anthony Logan, John F. Rabolt, und G. Bryan Street. Polypyrrole, a stable synthetic metallic polymer. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 19:854–855, 1979.
- [53] A. F. Diaz, K. Keiji Kanazawa, und Gian Pierro Gardini. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications*, 14:635–636, 1979.
- [54] A. F. Diaz, Juan I. Castillo, J. A. Logan, und Wen-Yaung Lee. Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.*, 129:115–132, 1981.
- [55] S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, und D. Pletcher. The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 177:229–244, 1984.
- [56] Daniel J. Jendritza. *Technischer Einsatz Neuer Aktoren: Grundlagen, Werkstoffe, Designregeln und Anwendungsbeispiele*. Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1998.
- [57] E. M. Genies, G. Bidan, und A. F. Diaz. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.*, 149:101–113, 1983.
- [58] M. D. Lechner, K. Gehrke, und E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel, 1996.
- [59] Sven Bischoff. *Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen zur Bildung, zum Redox-Prozeß und zu den Leitfähigkeitseigenschaften von Polypyrrol*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1997.
- [60] Bruce R. Gelin. *Molecular modeling of polymer structures and properties*. Carl Hanser Verlag, München, 1994.
- [61] Roland W. Kunz. *Molecular Modelling für Anwender*. Teubner, Stuttgart, 1991.

- [62] Miklos Kertesz, Ferenc Vonderviszt, und Sandor Pekker. Change of geometry of polyacetylene upon charge transfer. *Chemical Physics Letters*, 90(6):430–433, 1982.
- [63] R. H. Baughman, J. F. Wolf, H. Eckhard, und L. W. Shacklette. The structure of a novel polymeric metal: Acceptor-doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 25:121–137, 1988.
- [64] N. S. Murthy, L. W. Shacklette, und R. H. Baughman. Effect of charge transfer on chain dimension in trans-polyacetylene. *J. Chem. Phys.*, 87(4):2346–2348, 1987.
- [65] Dirk Baranowski und Helmut Büttner. Influence of librionic degrees of freedom on electronic properties of polyaniline. *Physical Review B*, 45(19):10990–11003, 1992.
- [66] Dirk Baranowski. *Elektron-Libron-Kopplung in Polyanilin*. Dissertation, Universität Bayreuth, 1994.
- [67] J. M. Ginder und A. J. Epstein. Role of ring torsion in polyaniline: Electronic structure and defect states. *Physical Review B*, 41:10674–10685, 1990.
- [68] Zolacir T. de Oliveira Jr. und M. C. dos Santos. Semi-empirical study of chain conformation and absorption spectra of polyanilines: size, solvent and disorder effects. *Chemical Physics*, 260:95–103, 2000.
- [69] Jaewu Choi, Mircea Chipara, B. Xu, C. S. Yang, B. Doudin, und P. A. Dowben. Comparison of the π -conjugated ring orientations in polyaniline and polypyrrole. *Chemical Physics Letters*, 343:193–200, 2001.
- [70] Georg Widmann. *Thermogravimetrie: Anwendungen, Begriffe, Methoden*. Hüthig, Heidelberg, 1990.
- [71] R. Ansari, W. E. Price, und G. G. Wallace. Effect of thermal treatment on the electroactivity of polyaniline. *Polymer*, 37(6):917–923, 1996.
- [72] Nayana Chandrakanthi und M. A. Careem. Thermal stability of polyaniline. *Polymer Bulletin*, 44:101–108, 2000.
- [73] A. P. Chacko, S. S. Hardaker, R. V. Gregory, und T. W. Hanks. Melting transition in the leucoemeraldine form of polyaniline. *Polymer*, 39(14):3289–3293, 1998.
- [74] Vaman G. Kulkarni, Larry D. Campbell, und William R. Mathew. Thermal stability of polyaniline. *Synthetic Metals*, 30:321–325, 1989.
- [75] J. Yue, A. J. Epstein, Z. Zhong, und P. K. Gallagher. Thermal stabilities of polyanilines. *Synthetic Metals*, 41–43:765–768, 1991.
- [76] A. Boyle, J. F. Penneau, E. Genies, und C. Riekkel. The effect of heating on polyaniline powders studied by real-time synchrotron radiation diffraction, mass spectrometry and thermal analysis. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Physics*, 30:265–274, 1992.
- [77] X.-H. Wang, Y.-H. Geng, L.-X. Wang, X.-B. Jing, und F.-S. Wang. Thermal behaviors of intrinsic polyaniline and its derivatives. *Synthetic Metals*, 69:263–264, 1995.

- [78] X.-H. Wang, Y.-H. Geng, L.-X. Wang, X.-B. Jing, und F.-S. Wang. Thermal behaviors of doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 69:265–266, 1995.
- [79] N. J. Pinto, C. M. Torres, P. K. Kahol, und B. J. McCormick. Conducting properties of polyaniline blends. *J. Appl. Phys.*, 79(11):8512–8515, 1996.
- [80] Georg H. Michler. *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. Carl Hanser Verlag, München, 1992.
- [81] Edward J. Kramer. Craze fibril formation and breakdown. *Polymer Engineering and Science*, 24(10):761–769, 1984.
- [82] Jaroslav Stejskal, Maria Omastova, Svetlana Fedorova, Jan Prokes, und Miroslava Trchova. Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study. *Polymer*, 44:1353–1358, 2003.
- [83] Hidenori Okuzaki, Takamitsu Kondo, und Toshio Kunugi. Characteristics of water in polypyrrole films. *Polymer*, 40:995–1000, 1999.
- [84] A. Della Santa, A. Mazzoldi, C. Tonci, und D. De Rossi. Passive mechanical properties of polypyrrole films: a continuum, poroelastic model. *Materials Science and Engineering, C* 5:101–109, 1997.
- [85] R. V. Plank, Y. Wei, N. J. DiNardo, und J. M. Vohs. Characterization of highly conducting, ultra-thin polyaniline films produced by evaporative deposition. *Chemical Physics Letters*, 263:33–38, 1996.
- [86] C. Joseph Mathai, S. Saravanan, M. R. Anantharaman, S. Venkitachalam, und S. Jayalekshmi. Characterization of low dielectric constant polyaniline thin film synthesized by ac plasma polymerization technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35:240–245, 2002.
- [87] C. Joseph Mathai, S. Saravanan, M. R. Anantharaman, S. Venkitachalam, und S. Jayalekshmi. Effect of iodine doping on the bandgap of plasma polymerized aniline thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35:2206–2210, 2002.
- [88] A. Malinauskas. Chemical deposition of conducting polymers. *Polymer*, 42:3957–3972, 2001.
- [89] L. Bert Groenendaal, Friedrich Jonas, Dieter Freitag, Harald Pielartzik, und John R. Reynolds. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future. *Adv. Mater.*, 12(7):481–494, 2000.
- [90] S. P. Armes und J. F. Miller. Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. *Synthetic Metals*, 22:385–393, 1988.
- [91] P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, und A. M. Kenwright. Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline. *Polymer*, 37(15):3411–3417, 1996.

- [92] Douglas Chinn und Jiri Janata. Spin-cast thin films of polyaniline. *Thin Solid Films*, 252:145–151, 1994.
- [93] A. Mirmohseni und G. G. Wallace. Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline-polyvinyl alcohol composite. *Polymer*, 44:3523–3528, 2003.
- [94] Anton Heuberger. *Mikromechanik*. Springer-Verlag, 1991.
- [95] S. M. Spearing. Materials issues in microelectromechanical systems. *Acta Materialia*, 48:179–196, 2000.
- [96] Ulrich Müller. *Anorganische Strukturchemie*. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [97] C. Mihalcea. *Mikromechanische Herstellung optischer Nahfeldsensoren für die Rastersondenmikroskopie*. Dissertation, Universität Kassel, 1998.
- [98] Michael Köhler. *Ätzverfahren für die Mikrotechnik*. VCH-Wiley, Weinheim, 1998.
- [99] Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik. Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Halbleiter. Band III/17 a:43–87, 1982.
- [100] A. Vollkopf. *Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von Silizium - Einfluß auf die Aperturgeometrie von SiO₂-Hohlspitzen*. Dissertation, Universität Kassel, 2001.
- [101] H. Gleskova, S. Wagner, V. Gasparik, und P. Kovac. Low-temperature silicon nitride for thin-film electronics on polyimide foil substrates. *Appl. Surf. Sci.*, 175–176:12–16, 2001.
- [102] M. Müller-Wiegand. *Spontane Strukturbildung in Mehrschichtsystemen unter Verwendung Molekularer Gläser*. Dissertation, Universität Kassel, 2003.
- [103] I. Jonak-Auer, R. Meisels, und F. Kuchar. Determination of the hydrogen concentration of silicon nitride layers by fourier transform infrared spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*, 38:223–226, 1997.
- [104] R. Chow, W. A. Lanford, W. Ke-Ming, und R. S. Rosler. Hydrogen content of a variety of plasma-deposited silicon nitrides. *J. Appl. Phys.*, 53:5630–5633, 1982.
- [105] R. Pechmann und J. M. Köhler. The novolever: a new cantilever for scanning force microscopy microfabricated from polymeric materials. *Rev. Sci. Instrum.*, 65(12):3702–3706, 1994.
- [106] J. E. Field (Ed.). *The properties of natural and synthetic diamond*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [107] Y. H. Chiou, C. T. Hwang, M. Y. Han, J. H. Jou, Y. S. Chang, und H. C. Shih. Internal stress of chemical vapour deposition diamond film on silicon. *Thin Solid Films*, 253:119–124, 1994.

- [108] E. Oesterschulze, W. Scholz, C. Mihalcea, D. Albert, B. Sobisch, und W. Kulisch. Fabrication of small diamond tips for scanning probe microscopy application. *Appl. Phys. Lett.*, 70(4):435–437, 1997.
- [109] W. Kulisch, A. Malavé, G. Lippold, W. Scholz, C. Mihalcea, und E. Oesterschulze. Fabrication of integrated diamond cantilevers with tips for SPM applications. *Diamond and Related Materials*, 6:906–911, 1997.
- [110] R. Kuschnerreit, P. Hess, D. Albert, und W. Kulisch. Density and elastic constants of hot-filament-deposited polycrystalline diamond films: methane concentration dependence. *Thin Solid Films*, 312:66–72, 1998.
- [111] A. Malavé, D. Albert, W. Kulisch, C. Mihalcea, und E. Oesterschulze. Herstellung von elektrisch leitfähigen AFM-Cantilevern auf Diamant-Basis. In *Frühjahrstagung Verhandlungen der DPG, 62. Physikertagung*, volume 33, page 991, Regensburg, 1998.
- [112] A. Malavé, E. Oesterschulze, W. Kulisch, T. Trenkler, T. Hantschel, und W. Vandervorst. Diamond tips and cantilevers for the characterization of semiconductor devices. *Diamond and Related Materials*, 8:283–287, 1999.
- [113] Dror Sarid. *Scanning Force Microscopy*. Oxford University Press, 1991.
- [114] S. Tamulevicius. Stress and strain in the vacuum deposited thin films. *Vacuum*, 51(2):127–139, 1998.
- [115] George Gerald Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 82:172–175, 1909.
- [116] H. R. Schwarz. *Finite Element Methods*. Academic Press, London, 1988.
- [117] Günter Müller und Clemens Groth. *FEM für Praktiker*. Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1997.
- [118] Klaus-Jürgen Bathe. *Finite-Elemente-Methoden*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002.
- [119] H. P. Lang, R. Berger, F. Battiston, J.-P. Ramseyer, E. Meyer, C. Andreoli, J. Brugger, P. Vettiger, M. Despont, T. Mezzacasa, L. Scandella, H.-J. Güntherodt, und J. K. Gimzewski. A chemical sensor based on a micromechanical cantilever array for the identification of gases and vapors. *Applied Physics A*, 66:S61–S64, 1998.
- [120] J. Curie und P. Curie. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, Académie des Sciences, Paris*, 91:294–297, 1880.
- [121] G. Sauerbrey. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, 155:206–222, 1959.
- [122] Rolf Schumacher. Die Quarzmikrowaage: Eine neue Meßtechnik zur in-situ-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest/flüssig. *Angewandte Chemie*, 102:347–361, 1990.

- [123] R. Schumacher. Die Schwingquarzmethode. *Chemie in unserer Zeit*, 33(5):268–278, 1999.
- [124] Alejandro L. Briseno, Alfred Baca, Qizhi Zhou, Rebecca Lai, und Feimeng Zhou. Quantification of dopant ions in polypyrrole films with electrochemical ICP-atomic emission spectrometry and comparison to electrochemical quartz crystal microbalance studies. *Analytica Chimica Acta*, 441:123–134, 2001.
- [125] D. Johannsmann, K. Mathauer, G. Wegner, und W. Knoll. Viscoelastic properties of thin films probed with a quartz-crystal resonator. *Journal of the American Physical Society*, 46(12):7808–7815, 1992.
- [126] Erwin Böhmer. *Elemente der angewandten Elektronik*. Vieweg, Braunschweig, 1994.
- [127] K. K. Kanazawa und J. G. Gordon. The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid. *Anal. Chim. Acta*, 175:99–105, 1985.
- [128] K. K. Kanazawa und J. G. Gordon. Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid. *Anal. Chem.*, 57:1170–1171, 1985.
- [129] S. J. Martin, V. E. Granstaff, und G. C. Frye. Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading. *Anal. Chem.*, 68:2272–2281, 1991.
- [130] Z. A. Shana und F. Josse. Quartz crystal resonators as sensors in liquids using the acoustoelectric effect. *Anal. Chem.*, 66:1955–1964, 1994.
- [131] H. Bandey, S. Martin, R. Cernosek, und A. Hillman. Modeling the responses of thickness-shear mode resonators under various loading conditions. *Anal. Chem.*, 71:2205–2214, 1999.
- [132] S. Martin, H. Bandey, und R. Cernosek. Equivalent-circuit model for the thickness-shear mode resonator with a viscoelastic film near film resonance. *Anal. Chem.*, 72:141–149, 2000.
- [133] National Instruments. *LabVIEW Version 6*. National Instruments Corporate Headquarters: 6504 Bridge Point Parkway, Austin, Texas 78730-5039.
- [134] M. Urbakh und L. Daikhin. Influence of the surface morphology on the quartz crystal microbalance response in a fluid. *Langmuir*, 10:2836–2841, 1994.
- [135] L. Daikhin und M. Urbakh. Effect of surface film structure on the quartz crystal microbalance response in liquids. *Langmuir*, 12:6354–6360, 1996.
- [136] L. Daikhin und M. Urbakh. Influence of surface roughness on the quartz crystal microbalance response in a solution – new configuration for QCM studies. *Faraday Discuss.*, 107:27–38, 1997.
- [137] Chuanjian Zhong, Karl Doblhofer, und Giseal Weinberg. The effect of incorporated negative fixed charges on the membrane properties of polypyrrole films. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88:307–316, 1989.

- [138] Tetsuya Okamoto, Yoshiyuki Kato, Kazuya Tada, und Mitsuyoshi Onoda. Actuator based on doping/undoping-induced volume change in anisotropic polypyrrole film. *Thin Solid Films*, 393:383–387, 2001.
- [139] Baozhen Yan, Jing Yang, Yongfang Li, und Renyuan Qian. Cyclic voltammetry of polypyrrole in anhydrous acetonitrile. *Synthetic Metals*, 58:17–27, 1993.
- [140] C. Gabrielli, J. J. Garcia-Jareno, M. Keddad, H. Perrot, und F. Vicente. AC-Electrogravimetry study of electroactive thin films. II. Application to polypyrrole. *J. Phys. Chem. B*, 106:3192–3201, 2002.
- [141] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht, und C. F. Quate. Forces in atomic force microscopy in air and water. *Appl. Phys. Lett.*, 54(26):2651–2653, 1989.
- [142] Ch. Froeck, A. Bartl, und L. Dunsch. STM- and AFM-investigations of one- and two-dimensional polypyrrole structures on electrodes. *Electrochimica Acta*, 40(10):1421–1425, 1995.
- [143] Marco F. Suárez und Richard G. Compton. In situ atomic force microscopy study of polypyrrole synthesis and the volume changes induced by oxidation and reduction of the polymer. *J. Electroanal. Chem.*, 462:211–221, 1999.
- [144] Elisabeth Smela und Nikolaj Gadegaard. Volume change in polypyrrole studied by atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. B*, 105:9395–9405, 2001.
- [145] Lasse Bay, Torben Jacobsen, Steen Skaarup, und Keld West. Mechanism of actuation in conducting polymers: osmotic expansion. *J. Phys. Chem. B*, 150:8492–8497, 2001.
- [146] R. Kassing (Ed.). *Scanning microscopy: symposium proceedings*. Springer-Verlag, 1992.
- [147] N. John DiNardo. *Nanoscale characterization of surfaces and interfaces*. VCH, Weinheim, 1994.
- [148] M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze, und N. Nicoloso. Microactuators based on conducting polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(8):754–757, 2002.
- [149] Yoshihito Osada und Danilo E. De Rossi (Eds.). *Polymer Sensors and Actuators*. Springer-Verlag, 2000.
- [150] M. E. G. Lyons, H. G. Fay, und T. McCabe. Charge transport processes in electroactive polymer films. *Key Engineering Materials*, 72–74:381–416, 1992.
- [151] B. Herberg und J. P. Pohl. Electrochemical investigations on the diffusion of perchlorate ions in thin polypyrrole layers. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92:1275–1279, 1988.
- [152] N. C. Billingham, P. D. Calvert, Y. Kurimura, I. M. Papisov, und A. A. Litmanovich. *Advances in Polymer Science: Conducting Polymers/Molecular Recognition*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.

- [153] M. E. G. Lyons, H. G. Fay, J. G. Vos, und A. J. Kelly. Temperature dependence of charge transport processes in surface deposited redox polymer layers. *J. Electroanal. Chem.*, 250:207–211, 1988.
- [154] Michael E. G. Lyons, Hugh G. Fay, Thomas McCabe, John Corish, Johannes G. Vos, und Andrew J. Kelly. Charge percolation in electroactive polymer films. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(16):2905–2910, 1990.
- [155] L. Masaro und X. X. Zhu. Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Prog. Polym. Sci.*, 24:731–775, 1999.
- [156] T. Kurzenknabe. *Mikrostrukturierte Sensoren für die pH-Wertbestimmung auf Basis von dünnen intrinsisch leitfähigen Polyanilinschichten*. Dissertation, Universität Kassel, 2003.
- [157] A. G. MacDiarmid, J.-C. Chiang, W. Huang, B. D. Humphrey, und N. L. D. Somasiri. Polyaniline: Protonic acid doping to the metallic regime. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 125:309–318, 1985.
- [158] J.-C. Chiang und A. G. MacDiarmid. Polyaniline: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 13:193–205, 1986.
- [159] R. Cushman, P. M. McManus, und S. C. Yang. Spectroelectrochemical study of polyanilin: The construction of a pH-potential phase diagramm. *J. Electroanal. Chem.*, 291:335–346, 1986.
- [160] P. M. McManus, R. J. Cushman, und S. C. Yang. Influence of oxidation and protonation on the electrical conductivity of polyaniline. *J. Phys. Chem.*, 91:744–747, 1987.
- [161] T. Hirai, S. Kuwabata, und H. Yoneyama. Electrochemical behaviour of polyaniline on weak acid solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 85:969–976, 1989.
- [162] L. Duic und Z. Mandic. Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline. *J. Electroanal. Chem.*, 335:207–221, 1992.
- [163] A. Talaie. Conducting polymer based pH detector: a new outlook to pH sensing technology. *Polymer*, 38:1145–1150, 1997.
- [164] M. Trochova, J. Stejskal, und J. Prokes. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. *Synthetic Metals*, 101:840–841, 1999.
- [165] L. I. Daikhin und M. D. Levi. Theory of simultaneous electrochemical oxidation and protonation of polyaniline: polaronic model. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88(7):1023–1026, 1992.
- [166] J. Yue und A. J. Epstein. Synthesis of self-doped conducting polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:2800–2801, 1990.
- [167] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, und A. G. MacDiarmid. Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:2665–2671, 1991.

- [168] X.-L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, und A. J. Epstein. Synthesis and physical properties of highly sulfonated polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:2545–2555, 1996.
- [169] E. M. Genies, M. Lapkowski, und J. F. Penneau. Cyclic voltammetry of polyaniline: Interpretation of the middle peak. *J. Electroanal. Chem.*, 249:97–107, 1988.
- [170] David E. Stilwell und Su-Moon Park. Electrochemistry of conductive polymers III: Some physical and electrochemical properties observed from electrochemically grown polyaniline. *J. Electrochem. Soc.*, 135(10):2491–2496, 1988.
- [171] David E. Stilwell und Su-Moon Park. Electrochemistry of conductive polymers IV: Electrochemical studies on polyaniline degradation – product identification and coulometric studies. *J. Electrochem. Soc.*, 135(10):2497–2502, 1988.
- [172] Lj. D. Arsov, W. Plieth, und G. Koßmehl. Electrochemical and raman spectroscopic study of polyaniline: influence of the potential on the degradation of polyaniline. *J. Solid State Electrochem.*, 2:355–361, 1998.
- [173] M. A. Biot. Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid. *Journal of Applied Physics*, 26(2):182–185, 1955.
- [174] A. Della Santa, D. De Rossi, und A. Mazzoldi. Characterization and modelling of a conducting polymer muscle-like linear actuator. *Smart Mater. Struct.*, 6:23–34, 1997.
- [175] P. I. Oden. Gravimetric sensing of metallic deposits using an end-loaded microfabricated beam structure. *Sensors and Actuators B*, 53:191–196, 1998.
- [176] M. Tortonese, H. Yamada, R. C. Barrett, und C. F. Quate. Atomic resolution with AFM using piezoresistive detection. *Appl. Phys. Lett.*, 62(8):834–836, 1993.
- [177] R. Linnemann. *Integrierte Sensoren für die Raster-Kraft-Mikroskopie*. Dissertation, Universität Kassel, 1995.
- [178] R. Linnemann, T. Gotszalk, L. Hadjiiski, und I. W. Rangelow. Characterization of a cantilever with an integrated deflection sensor. *Thin Solid Films*, 264:159–164, 1995.
- [179] F. M. Battiston, J.-P. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, und H.-J. Güntherodt. A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout. *Sensors and Actuators B*, 77:122–131, 2001.

Veröffentlichungen und Präsentationen

M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze und N. Nicoloso. Conductive polymers for microactuator applications. 100. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e. V. 24.–26. Mai 2001 in Stuttgart.

M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze und N. Nicoloso. Microactuators based on conductive polymers. 5. Vortragsveranstaltung des Arbeitskreises Elektrochemische Analysenmethoden, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. 30. September – 04. Oktober 2001 in Freiburg.

M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze und N. Nicoloso. Cantilever-type microactuators based on conductive polymers. 101. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie e. V. 09.–11. Mai 2002 in Berlin-Potsdam.

M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze und N. Nicoloso. Microactuators based on conducting polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(8):754–757, 2002.

M. Roemer, T. Kurzenknabe, E. Oesterschulze und N. Nicoloso. Conducting polymers in microstructure technology. 81. Bunsenkolloquium, Charge Transfer at Conducting Polymers: Fundamental and Applications. 21.–23. September 2002 in Dresden.

Abschlussbericht zum DFG-Projekt *Multifunktionale Silizium-Polymer-Mikrostrukturen für die chemische Sensorik, Analytik und Aktuatorik*, November 2002.

M. Roemer, E. Oesterschulze und N. Nicoloso. Polymer electrodeposition and electrochemomechanical behaviour of Si/conducting polymer-microstructures. 87. Bunsenkolloquium, Organische Festkörperelektrochemie: Grundlagen und Anwendungen. 31. März 2004 in Potsdam-Golm.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Kassing für sein Vertrauen, die Bereitstellung finanzieller Mittel und die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Technische Physik der Universität Kassel anzufertigen.

Gleichzeitig möchte ich Herrn Prof. Dr. N. Nicoloso für seine wissenschaftliche und organisatorische Unterstützung danken, die wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich mich für ihre Unterstützung bedanken bei den Mitarbeitern der Technischen Physik und allen Kollegen der Arbeitsgruppe, darunter A. Malavé, T. Kurzenknaube, Dr. E. Oesterschulze, M. Müller-Wiegand, M. Kratzenberg und K. Ludolph, A. Malkomes und M. Plätzer, D. Albert und H. Schröter-Hohmann, Dr. K. Maßeli, H. Heerlein, Dr. W. Scholz, T. Ivanov, Dr. N. Abedinov, Dr. C. Popov und H. Rühling, M. Kaempgen, J. Nistal, L. Weißenborn und Dr. R. Bausch, C. Müller und Dr. R. Merkle vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, J. Gibmeier vom Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel, Dr. T. Debski und W. Barth der Fa. Nascatech, Kassel, den Mitarbeitern der Fa. KVG Quartz Crystal Technology, Neckarbischofsheim, und den Mitarbeitern der glastechnischen, elektronischen und mechanischen Werkstätten sowie der phototechnischen Abteilung der Universität Kassel.

Abschließend möchte ich mich bedanken bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Projekts *Multifunktionale Silizium-Polymer-Mikrostrukturen für die chemische Sensorik, Analytik und Aktuatorik*.

Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe.

Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwandt worden.