

Thomas Otto, Jörg Martin und Thomas Geßner

Nanotechnologie für polymerbasierte Sensor- und Aktorarrays

Innovative Nanokomposite und Nanostrukturen eröffnen für die Mikrosystemtechnik vollkommen neue Möglichkeiten für die Realisierung von Sensor- und Aktorsystemen. Mit ihnen können nahezu beliebige Sensorgeometrien erstellt werden; flexible, gekrümmte und unebene Flächen stellen kein Hindernis mehr dar. Es können großflächige Arrays geschaffen werden, um zum Beispiel Verteilungen von Druck, Temperatur, Feuchtigkeit und anderen Größen schnell und zuverlässig zu bestimmen.

Es wird zunächst ein Überblick über die für die Mikrosystemtechnik bedeutsamen Nanomaterialien gegeben. Dazu zählen piezoelektrische und magnetische Nanostrukturen sowie metallische und Halbleiter-Nanopartikel. Die für die Sensorik oder Aktorik genutzten Effekte und Mechanismen werden kurz erläutert. Ebenso werden Technologien für die Herstellung der aktiven Elemente vorgestellt.

Obwohl polymere Nanokomposite erst seit kurzer Zeit für Sensor- und Aktorsysteme verwendet werden, konnten am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (FhG IZM) in Chemnitz bereits erste Sensoren und Aktoren verwirklicht werden. Einige dieser Elemente, ihre Integration in komplette Mikrosysteme und Anwendungsszenarien werden betrachtet. Abschließend wird ein Ausblick auf weitere mit der Nanotechnologie mittelfristig realisierbare Sensor- und Aktorarrays gegeben.

1 Einleitung

War vor einigen Jahren die Nanotechnologie noch ein reines Forschungsgebiet, so hat sie in letzter Zeit wesentlich an Bedeutung für praktische Anwendungen gewonnen. Nicht nur die ständige Verkleinerung der Strukturabmessungen in der Halbleiterindustrie, die sich schon seit einigen Jahren im Bereich < 100 nm bewegen, sondern auch die Entwicklung von neuen nanoskaligen Strukturen und Materialien sowie die Erforschung und das Verständnis völlig neuer Effekte haben dazu entscheidend beigetragen.

Die Nanotechnologie hat bereits in vielen Bereichen von Wissenschaft, Technik und Medizin Einzug gehalten. Beispielsweise werden Nanopartikel verwendet, um optische Elemente zu optimieren und Fahrzeuglacke kratzfest zu machen, oder sie werden den Druckfarben für Banknoten beigegeben, um diese fälschungssicherer zu gestalten. So verwundert es nicht, dass auch für die Mikrosystemtechnik eine ganze Reihe von Materialien zur Verfügung stehen, um für Sensoren und Aktoren genutzt zu werden. Die Stoffe treten dabei in Form von Nanokompositen, ultradünnen Filmen oder Co-Polymeren auf, die ebenfalls eine gewisse interne Nanostruktur aufweisen.

Polymere Nanokomposite sind Hybridmaterialien, die aus (anorganischen) Nanopartikeln und einer Polymermatrix bestehen. Durch Modifikationen der Nanokristalloberflächen ist es möglich, diese Partikel homogen in den Polymermatrizen zu verteilen und zu stabilisieren. Die Komposite bilden somit die Verbindung zwischen der Nanowelt und makroskopischen Bauelementen. Ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften werden dabei zum Einen durch die Merkmale der eingebrachten Partikel (wie Quanteneffekte, magnetische und elektrische Eigenschaften) direkt beeinflusst, zum Anderen ergeben sich erst aus der Kombination Nanokristall – Polymer neue Perspektiven für Anwendungen.

Derzeit basieren viele Sensoren auf der Siliziumtechnologie. Es zeigt sich jedoch, dass dieser Technologie Grenzen gesetzt sind. So sind die Herstellung des Ausgangsmaterials und auch die Prozesse zur Bearbeitung des Siliziums, die häufig unter Reinraumbedingungen, bei hohen Temperaturen und/oder im Vakuum stattfinden, relativ zeit- und kostenintensiv. Großflächige Sensoren sind – vorwiegend aus Kostengründen – auf der Basis von Silizium nicht herstellbar. Ein weiterer Nachteil für viele Anwendungen sind die mechanischen Eigenschaften des Materials, weshalb Sensoren und Aktoren relativ fragil und auf flexiblen Substraten nicht realisierbar sind.

Im Gegensatz dazu sind Polymere und Nanokomposite leicht bei Raumtemperatur und unter normaler Atmosphäre prozessierbar. Hier liegt auch der wesentliche Vorteil dieser innovativen Kunststoffe gegenüber anorganischen Materialien wie beispielsweise Silizium. Die Basis für eine oder mehrere funktionelle Polymer- oder Nanokompositschichten können hierbei starre und flexible Substrate bilden, die gegebenenfalls leicht großflächig mit Auflösungen im Mikrometerbereich strukturierbar sind. So können großflächige Sensorarrays geschaffen werden, um zum Beispiel Verteilungen von Druck, Temperatur, Feuchtigkeit und anderen Größen schnell und zuverlässig zu bestimmen. Ein weiterer Vorteil ist die geringe Masse, was insbesondere bei mobilen Anwendungen von Interesse ist.

Wie schon eingangs erwähnt, steht eine breite Palette von Nanopartikeln und innovativen Polymeren zur Verfügung, die – in bestimmten Grenzen – beliebig miteinander kombiniert und dem Einsatzzweck entsprechend abgestimmt werden können. Damit können mit einundderselben Technologie Sensoren und Aktoren für stark unterschiedliche Anwendungsfelder, wie zum Beispiel Lab-On-Chip-Systeme für Medizin und Biologie, Kraft- und Positionssensoren für den Maschinenbau, Schalterarrays für die Kommunikationstechnik oder auch Feuchtesensoren für Klimaanwendungen in der Fahrzeug- und Flugzeugtechnik hergestellt werden. Im Folgenden sollen daher einige für die Mikrosystemtechnik relevante Materialien vorgestellt und die genutzten Effekte kurz erläutert werden.

2 Nanopartikel, Nanostrukturen und -komposite

Eine wichtige Gruppe für Sensor- und Aktoranwendungen bilden *piezoelektrische und magnetische Nanostrukturen*. Als ein erstes Beispiel für polymere piezoelektrische Materialien soll das Co-Polymer Polyvinylidendifluorid-Trifluorethylen (PVDF-TrFE) genannt werden, obwohl es nicht zu den klassischen Nanostrukturen zählt. Ebenso wie mit Kalium dotiertes poröses Polypropylen, einem weiteren Vertreter dieser Gruppe, weist es jedoch auch eine gewisse innere Struktur im Nanobereich auf. An dritter Stelle soll noch das Komposit PVDF-PZT erwähnt werden, das aus einer PVDF-Matrix mit eingebetteten Blei-Zirkonium-Titanat-Partikeln besteht.

Wie auch die klassischen Piezokeramiken reagieren alle diese Stoffe auf externe elektrische Felder mit mechanischen Spannungen bzw. Dehnungen. Da insbesondere das PVDF sehr gut als dün-

ne Membran hergestellt werden kann, wird es vorwiegend als Aktor in der Mikrofluidik bzw. für Ultraschallwandler verwendet. Alle drei vorgestellten Materialien können aber auch für die komplementäre Anwendung – als Kraft- bzw. Drucksensor – genutzt werden. Hierbei wird der durch die Verformung des Materials erzeugte Spannungspuls ausgewertet. Vorteile gegenüber den spröden makroskopischen Piezokristallen bestehen hier in einem robusten Sensor-/Aktoraufbau und den großen erreichbaren mechanischen Auslenkungen.

Um magnetische Nanokomposite zu erzeugen, werden in Fluide oder Polymere (PMMA, PDMS u. a.) Nanopartikel aus Eisen, Nickel, Kobalt oder ferromagnetischen Legierungen eingebracht. Verwendung finden diese Komposite vorwiegend als Aktoren in mikromechanischen Systemen, beispielsweise in Schalterarrays. Eine medizinische Nutzung von magnetischen Partikeln als Träger für Medikamente wird derzeit ebenfalls erprobt [1]. Hier werden die medizinisch aktiven Moleküle mit den Partikeln gekoppelt und können dann mit externen magnetischen Feldern an das Ziel im Körper transportiert werden.

Metallische Nanopartikel und dünne Metallfilme haben ebenfalls eine große Bedeutung für die Mikrosystemtechnik, insbesondere für sensorische Anwendungen. Der entscheidende Effekt ist hier die Anregung von Oberflächenplasmonen. Diese Plasmonenresonanzen (Surface Plasmon Resonances, SPR) sind bei Gold und Silber besonders signifikant ausgeprägt, weshalb man diese Elemente am häufigsten einsetzt. Die spektrale Lage der Resonanzen hängt sehr sensitiv von der dielektrischen Umgebung der Metallfilme bzw. Partikel ab. Ändert man diese Umgebung, zum Beispiel durch die Anlagerung eines Moleküls, so ist das mit einer Verschiebung der Resonanz verbunden.

In der Biosensorik kann dieser Mechanismus genutzt werden, um spezifische Moleküle in Flüssigkeiten zu detektieren. Das Schema eines SPR-Sensorarrays ist in Abbildung 1 gezeigt.

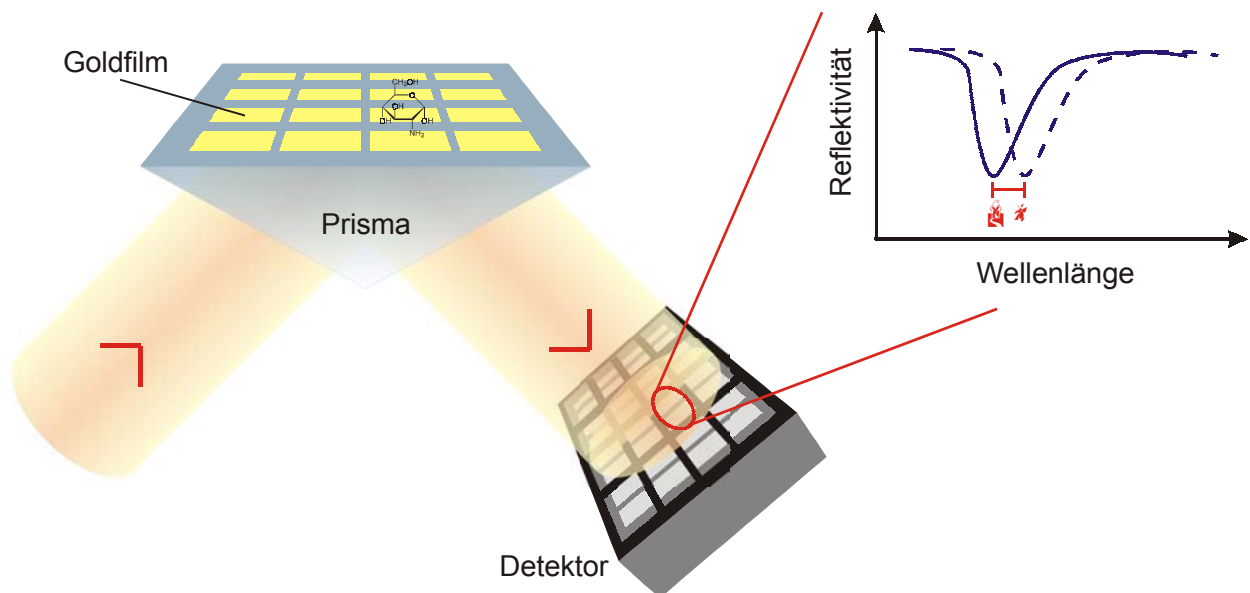


Abb. 1: Schema eines SPR-Sensorarrays

Ein etwa 50 nm dünner Goldfilm, welcher in mehrere Elemente unterteilt ist, befindet sich auf einem Prisma. Dieser Film wird in Totalreflexion mit Weißlicht beleuchtet. Die verschiedenen Elemente können mit unterschiedlichen spezifischen Antigenen belegt werden. Sind in der

Probenlösung die entsprechenden Moleküle vorhanden, so binden sie an die Antigene, was zu einer Verschiebung der Plasmonenresonanz führt. Die dementsprechende Änderung der Reflexion wird je Sensorelement detektiert und ausgewertet. Mit einem derartigen Sensorarray sind also qualitative und quantitative Aussagen zu den in der Probenflüssigkeit enthaltenen Molekülen möglich. Moderne Polymere bieten eine sehr gute Chance zur einfachen Integration dieser Sensorarrays in mikrofluidische Lab-On-Chip-Systeme.

Eine weitere wichtige Klasse innerhalb der Nanomaterialien, speziell für optische Applikationen, bilden die *Halbleiter-Nanokristalle*. Für Anwendungen, z.B. als Fluoreszenzmarker, werden fast ausschließlich II-VI-Halbleiterkristalle wie CdSe oder CdTe verwendet [2]. Im Gegensatz zu Silizium-Nanokristallen ist die Lebensdauer der angeregten Zustände wesentlich kürzer (einige Nanosekunden gegenüber Mikrosekunden bei Si), wodurch diese Partikel pro Zeitintervall häufiger angeregt werden können und somit mehr Fluoreszenzlicht emittieren. Die Fluoreszenzeigenschaften der Halbleiter-Nanopartikel sind direkt von der Größe und den Oberflächeneigenschaften der Kristalle sowie der unmittelbaren dielektrischen Umgebung abhängig. Das sogenannte Quantum-Confinement (das „Einsperren“ der angeregten Exzitonen im Partikelkern) bewirkt, dass die Wellenlänge der Fluoreszenz direkt mit dem Kerndurchmesser der Kristalle korreliert ist. Je kleiner das Partikel ist, desto blauer ist seine Emission. Die nach der empirischen Gleichung (1) [3] ermittelte Abhängigkeit der Emissionsenergie vom Partikeldurchmesser ist für CdSe-Kristalle in Abbildung 2 dargestellt.

$$E(d) = E_{Gap} + \frac{3,73}{d^{1,89}} - \frac{5,144}{\epsilon_r d} \quad (1)$$

Darin bezeichnen d den Kerndurchmesser des Partikels, E_{Gap} die Bandlücke im Bulk-Halbleiter und ϵ_r die dielektrische Konstante des Halbleiters.

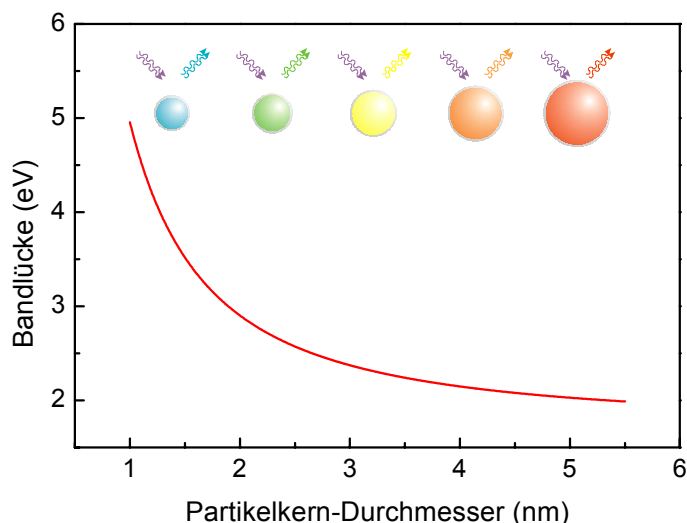


Abb. 2: Emissionsenergie als Funktion des Partikeldurchmessers bei Halbleiter-Nanokristallen

Aufgrund dieser Eigenschaft können verschiedenfarbige Marker mit einem einzigen Basismaterial realisiert werden, was für die Fluoreszenz-Mikroskopie an biologischen Proben von großem Vorteil ist. Außerdem zeichnen sich die Halbleiter-Kristalle durch weitere Vorteile gegenüber Farbstoffmolekülen aus, wie schmale Emissionsbanden und hohe thermische, chemische und Photo-Stabilität. Als Fluoreszenzmarker und spezifische Molekülsensoren sind die Halbleiter-Kristalle sehr gut für eine Integration in Mikrosysteme für die Bioanalytik und Medizin geeignet. Des Weiteren ist für die Mikrosystemtechnik auch der Einsatz als Konversionsschichten für die Photonik oder als Emitter in Displays von Interesse.

Abschließend für diesen Abschnitt soll noch kurz die Gruppe der *dielektrischen Nanopartikel* erwähnt werden. Typischen Vertreter dieser Gruppe sind die Metall- und Halbleiteroxide Al_2O_3 , TiO_2 und SiO_2 . Hier sind insbesondere die mechanischen und dielektrischen Eigenschaften der Nanomaterialien bedeutsam. Derartige Partikel werden derzeit bereits in Schichten zur Oberflächenvergütung und in Kosmetika eingesetzt. Für die Mikrosystemtechnik sind die dielektrischen Partikel vor allem für den Bereich der Feuchtesensorik interessant.

3 Technologie und Integration

Wie schon im ersten Abschnitt erwähnt wurde, ist die Verarbeitung von Polymeren und Nanokompositen im Vergleich zur klassischen Siliziumtechnologie wesentlich einfacher. Zur Darstellung des Prozesses sei das in Abbildung 3 gezeigte Beispiel eines kapazitiven Sensorarrays betrachtet.

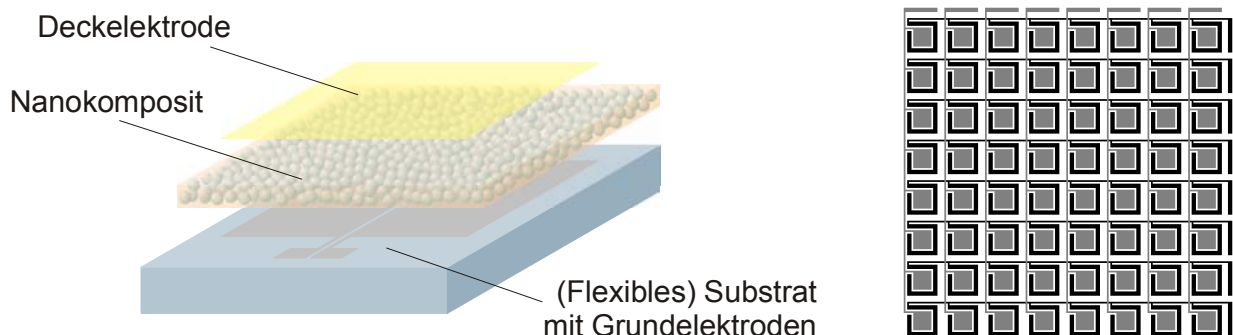


Abb. 3: Kapazitives Sensorarray auf der Basis von Nanokompositen; links: Aufbau einer Sensorzelle, rechts: Sensorarray aus 8x8 Zellen

Zunächst werden auf einem Substrat, welches prinzipiell beliebig geformt und flexibel sein kann, die Grundelektroden abgeschieden. Das kann durch Bedampfen oder Sputtern mit Hilfe von Schattenmasken geschehen. Anschließend werden eine oder mehrere aktive Komposit-Schichten aus einer kolloidalen Lösung – beispielsweise per Spin-Coating – aufgebracht. Anschließend wird noch eine Counter-Elektrode aufgetragen, und das Sensorelement wird kontaktiert.

Wie in der Abbildung 3 rechts angedeutet, ist dieser Aufbau sehr leicht skalierbar, und es können komplexe Sensorarrays mit Abmessungen bis zu mehreren Quadratzentimetern in einem Schritt erzeugt werden.

Die oben beschriebenen Technologieschritte können im Labormaßstab allerdings nur bis zu einer bestimmten Sensorfläche angewandt werden. Für die Massenproduktion wird man sicherlich me-

tallisierte Substratfolien bevorzugen, die dann zum Beispiel mit Lasern zu strukturieren sind. Die Funktionsschichten könnten im Anschluss mit Massendruckverfahren wie dem Offsetdruck aufgebracht werden. Ebenso ist perspektivisch eine Kontaktierung und Vernetzung der Sensoren mit Hilfe der Polymerelektronik vorgesehen.

An der Technischen Universität Chemnitz wurden bereits erste, mit Massendruck gefertigte polymere elektronische Schaltungen realisiert. Zusammen mit dem FhG IZM werden im Rahmen des Wachstumskerns PRINTRONICS [4] umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um die Leistungsfähigkeit polymerer Bauelemente weiter zu steigern und die polymere Elektronik in der Praxis zu etablieren.

4 Applikationen

Als ein erstes Beispiel für polymerbasierte Sensoren soll das am FhG IZM in Chemnitz realisierte *taktile Sensorarray* präsentiert werden. Das Arbeitsprinzip und ein Foto des Demonstrators sind in der Abbildung 4 gezeigt.

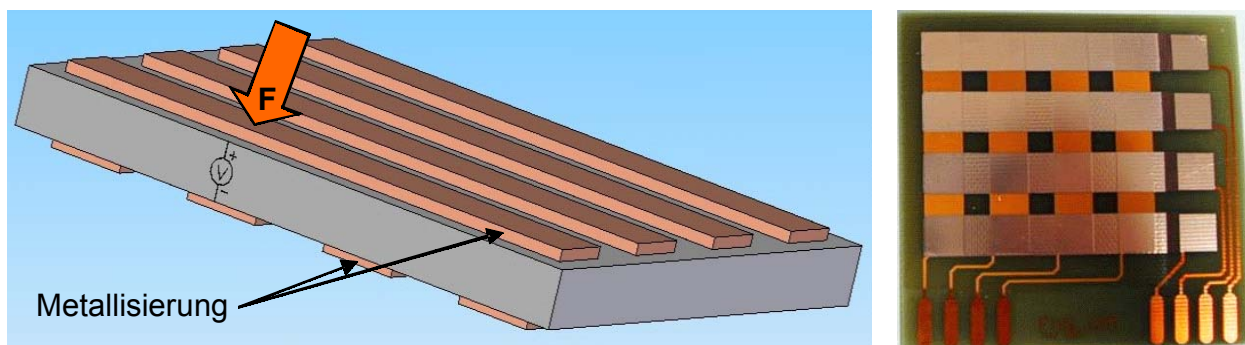


Abb. 4: Polymerbasiertes taktiles Sensorarray; Arbeitsprinzip und Demonstrator

Das aktive Element ist hier eine piezoelektrische PVDF-TrFE-Folie, die beidseitig mit Zeilen- bzw. Spaltenelektroden metallisiert wurde. Es entstand so ein Array mit 4x4 Sensor-Feldern. Wirkt an den Kreuzungspunkten (Feldern) eine Kraft auf das Array, so entsteht in der Folie ein Spannungspuls, der dann ausgewertet wird. Es können also Kräfteinwirkungen und dynamische Druckänderungen orts aufgelöst detektiert werden. Bei einem weiteren Demonstrator, einem Tischtennisschläger, der mit einer PVDF-TrFE-Folie versehen wurde, nutzt man das gleiche Prinzip, um mit einer relativ hohen Ortsauflösung im Millimeterbereich den Auftreffpunkt und übertragenen Impuls des Balles zu bestimmen.

Für aktorische Aufgaben sind neben den piezoelektrischen Polymeren auch magnetische Komposite von Interesse. Am FhG IZM wurden dazu erste Versuche mit Strontium-Ferrit-Partikeln (SrFe_2O_3) in einer PDMS-Matrix unternommen. Es konnten so *magnetische Membranen* unterschiedlicher Dicke erzeugt werden. Eine relativ dicke Probe ist in Abbildung 5 zu sehen.

Für eine breite Anwendung dieser Membranen ist es vorteilhaft, diese entsprechend zu strukturieren. Mit einer speziellen Vorrichtung ist es beim Einbetten der Partikel in das Silikon gelungen, die magnetischen Partikel an bestimmten Stellen anzureichern bzw. Verarmungszonen zu schaffen (siehe Abb. 5, rechts). Die Gesamtfläche der Komposite beträgt mehrere Quadratzentimeter,

die Abstände der Zonen liegen im Bereich einiger Millimeter. Derartige Membranen sind als aktive Elemente in Schalterarrays für die Kommunikationstechnik von großer Bedeutung.

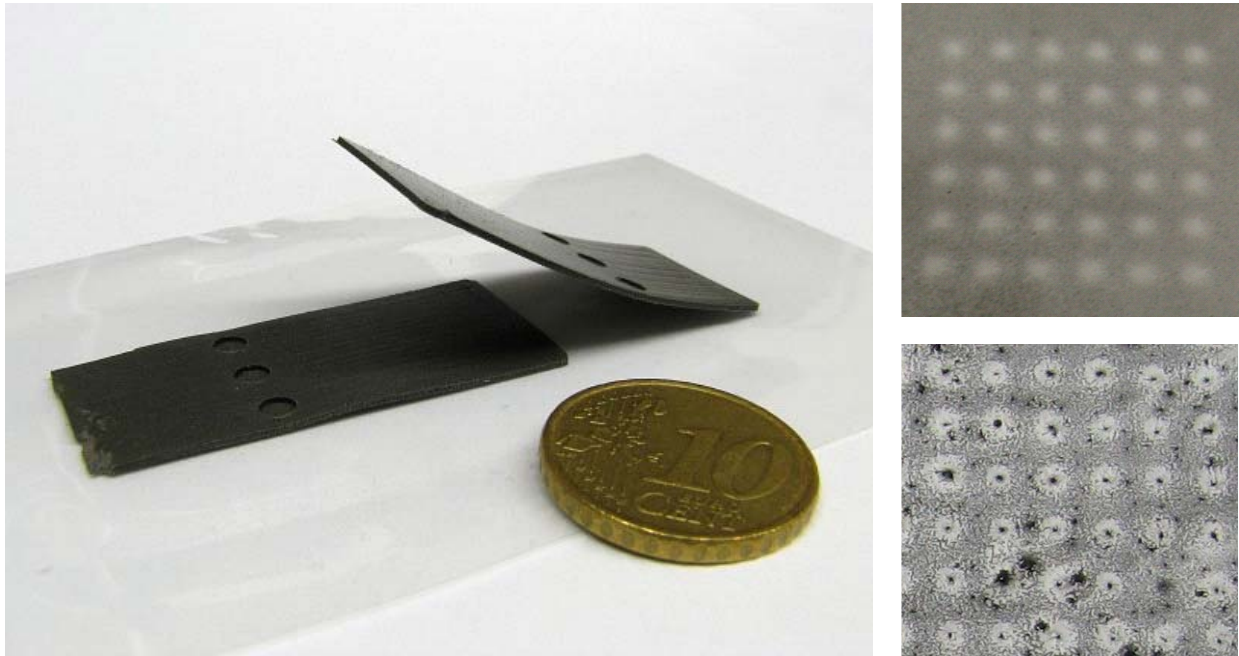


Abb. 5: Magnetische Komposit-Streifen (links) und strukturierte magnetische Membranen; rechts oben: Verarmung, rechts unten: Anreicherung

Abschließend sei noch die Herstellung von *mikrooptischen Elementen* auf der Basis von Plasmapolymersilber-Kompositsschichten vorgestellt. Es wurde schon vor einiger Zeit von Mitarbeitern der Technischen Universität Chemnitz gezeigt, dass sich derartige Schichten leicht mittels Laser strukturieren lassen [5]. Aufgrund der Absorption des Laserlichts durch die Metallpartikel kommt es zur Koaleszenz (Ostwald-Reifung), wodurch die Größenverteilung der Partikel lokal geändert wird. Da die spektrale Lage der Plasmonenresonanz direkt von der Größe eines Metallpartikels abhängig ist, verschiebt sich mit einer Größenänderung auch die Resonanz. Das kann genutzt werden, um einen optischen Kontrast in der Kompositsschicht zu erzeugen.

In [5] wird u. a. die Herstellung einer Fresnel-Linse in einer Plasmapolymersilber-Kompositsschicht beschrieben. Die Linse hat einen Durchmesser von $19.5 \mu\text{m}$ und besteht aus 5 „hellen“ und 5 „dunklen“ Zonen. Es ergeben sich Brennweiten von $22,5 \mu\text{m}$ bei 420 nm bzw. $15 \mu\text{m}$ bei 633 nm Wellenlänge. Interessant ist die Kontrastumkehr im Vergleich zwischen langen und kurzen Wellenlängen, die durch die Verschiebung einer breiten Plasmonenresonanzbande hervorgerufen wird. Dieser Effekt ist bei klassischen Zonen-Linsen nicht zu beobachten.

Auf diese Weise lassen sich neben Linsen auch weitere optische Elemente erzeugen und einfach miteinander kombinieren. In Verbindung mit polymeren Photodetektor-Arrays können die optischen Elemente auf der Basis von polymeren Nanokompositen in mobilen Nachweissystemen für die Bioanalytik zum Einsatz kommen.

5 Fazit

Moderne Polymere, polymere Nanostrukturen und -komposite sind für die Mikrosystemtechnik sehr bedeutungsvoll geworden. Aufgrund der vielfältigen zur Verfügung stehenden Materialien können Sensoren und Aktoren für sehr unterschiedliche Einsatzzwecke konzipiert und hergestellt werden. Das Spektrum reicht hier von Mikrosystemen für die Medizin und Bioanalytik über Kraft- und Positionssensoren für den Maschinenbau bis hin zu Klimasensoren für die Automobil- und Flugzeugindustrie.

Die Vorteile der Polymere liegen dabei in der leichten Prozessierbarkeit, wodurch großflächige Arrays mit geringer Masse kostengünstig realisierbar sind. Weiterhin bestehen die Möglichkeiten zur Kombination mit polymeren Elektronikkomponenten und dem Einsatz von Massendruckverfahren zur Herstellung integrierter Sensor- und Aktorsysteme.

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Beispiele für „mechanische“ Sensor- und Aktorelemente, basierend auf piezoelektrischen und magnetischen Materialien, sowie eine mikrooptische Linse auf der Basis von metallischen Nanokompositen vorgestellt. Neben diesen Materialien sind vor allem die Halbleiter-Nanopartikel von Bedeutung. Perspektivisch sollen diese in Displays oder als Lichtquellen für die Sensorik in polymere Mikrosysteme integriert werden. Abschließend seien noch leitfähige Polymere und Nanokomposite erwähnt, die nicht nur für die Polymerelektronik interessant sind, sondern auch in großflächigen Thermogeneratoren Verwendung finden können [6].

6 Literatur

- [1] www.hno-klinik.klinikum.uni-erlangen.de
- [2] www.invitrogen.com
- [3] C. Delerue, G. Allan u. M. Lannoo, Phys. Rev. B 48, 11024 (1993)
- [4] www.printrionics.de
- [5] J. Martin, A. Kiesow, A. Heilmann u. R. Wannemacher, Appl. Optics-OT 40, 5726 (2001)
- [6] R. Schwerdtner, Patentanmeldung Fhg IZM Chemnitz (2007)

[16.11.07]

Anschrift der Autoren:

Dr. Thomas Otto¹, Dr. Jörg Martin¹, Prof. Dr. Thomas Geßner^{1,2}

¹ Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), Institutsteil Chemnitz

² Technischen Universität Chemnitz, Zentrum für Mikrotechnologien
Reichenhainer Str. 88
D – 09126 Chemnitz