

Herstellung und Charakterisierung eines flexiblen kapazitiven Sensors für die Überwachung von kohlenfaserverstärkten Polymeren

vom Fachbereich 1 für Physik und Elektrotechnik
der Universität Bremen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Ing. Dmitriy Boll
aus Weyhe

Referent: Prof. Dr.-Ing. W. Lang
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. St. Paul

Eingereicht am: 18.05.2017
Tag des Promotionskolloquiums: 13.12.2017

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Modellerstellung, Entwicklung und Technologie eines miniaturisierten Kammsensors auf flexiblem Träger für die Echtzeitüberwachung der Polymerisationsprozesse von kohlenfaserverstärkten Polymeren. Die Besonderheit liegt im sehr dünnen flexiblen Substrat. Trotz der geringeren Dicke weist die Folie aus Polyimid eine sehr gute mechanische, thermische und chemische Stabilität auf. Damit wird ein sogenannter Fremdkörpereffekt reduziert, wodurch die Sensoren langfristig in der Struktur verbleiben können.

Mithilfe der FEM-Simulationen werden die eigene Kapazität (Sensorkapazität in der Luft) und die Empfindlichkeit der Sensoren von unterschiedlichen Typen berechnet.

Bei der technologischen Umsetzung werden alle mikrosystemtechnischen Prozesse auf Si-Wafer durchgeführt. Zum Ende des Fertigungsprozesses lässt sich der flexible Sensor zweiter Generation vom Silizium-Substrat abpellen.

Nach der Sensorcharakterisierung mit verschiedenen Medien werden die Sensoren mit isolierten Elektroden in CFK einlaminiert. Während des Aushärtungsvorgangs liefern die implementierten Kammsensoren die benötigten Daten für Online Process Monitoring.

Die vollständige Aushärtung der entstehenden CFK-Platte wird mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie bestätigt.

Zur Demonstration der sekundären Nutzung des flexiblen Kammsensors im Rahmen eines Structural Health Monitoring wird die Wasseraufnahme von der CFK-Platte mit integriertem Sensor nachgewiesen.

Abstract

The following thesis deals with the modeling, development and technology of a miniaturized interdigital sensor on flexible substrates to measure the degree of curing during manufacturing of the carbon fiber reinforced plastics. The special feature of the sensor is a very thin flexible substrate. Despite the small thickness, the film of the polyimide has a very good mechanical, thermal and chemical stability. This reduces the foreign body effect and makes it possible to leave the sensor in the compound material for long term use.

The FEM simulations are used to calculate the sensor capacitance in the air and the sensitivity of the sensors to different types.

In the technological implementation, all microsystem technology processes are realized on SI wafers. At the end of the manufacturing process, the flexible sensor of the second generation can be peeled off back from the silicon substrate.

After the sensor characterization with different media the sensors with isolated electrodes are embedded in to CFRP. During the curing process, the implemented interdigital sensors provide the necessary data for online process monitoring. The complete curing of the CFRP plate is confirmed by using differential scanning calorimetry analysis.

To demonstrate the secondary use of the flexible interdigital sensor in the context of structural health monitoring is proved the water intake of the CFRP plate with integrated sensor.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
Symbolverzeichnis.....	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xvii
1. Einleitung.....	1
2. Materialauswahl	5
2.1 Polyimide.....	6
2.2 Parylene.....	8
2.3 Epoxidharz	10
2.4 Mechanische Tests.....	12
2.4.1 Bruchmechanischer Hintergrund	13
2.4.2 Peeltest	15
2.4.3 Pulltest	17
2.4.4 Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit	19
2.5 Bewertung	24
3. Sensordesign	27
3.1 Dielektrikum im elektrischen Feld.....	28
3.1.1 Dielektrische Polarisierung und lokales Feld	29
3.1.2 Polarisationsmechanismen.....	34
3.1.3 Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl	37

3.1.4	Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl	38
3.1.5	Ionenleitfähigkeit im Dielektrikum	43
3.2	Design	46
3.3	Simulation.....	50
3.4	Bewertung	61
4.	Prozessierung.....	65
4.1	Entwicklung eines PI-Substrates	65
4.2	Entwicklung der ersten Generation eines flexiblen Kammsensors.....	67
4.3	Entwicklung der zweiten Generation des flexiblen Kammsensors.....	70
4.4	Aufbau- und Verbindungstechnik	77
5.	Charakterisierung.....	79
5.1	Messungen	80
5.2	Modellanpassung.....	82
5.3	Sensorintegration	83
5.4	Dynamische Differenzkalorimetrie	90
5.5	Wasseraufnahme	93
6.	Zusammenfassung und Ausblick	97
	Literaturverzeichnis.....	99
	Eigene Veröffentlichungen	105
	Anhang A.....	109
A.1	Detaillierte Ergebnisse der Sensorsimulation	109
A.2	Detaillierte Prozessdarstellung von flexiblen Kammsensoren (Typ – I und II) der ersten Generation.....	123
A.3	Detaillierte Prozessdarstellung von flexiblen Kammsensoren (Typ – I und II) der zweiten Generation	124
A.4	Detaillierte Prozessdarstellung von flexiblen Kammsensoren (Typ – III).125	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Eingebettetes Industriesensorsystem	3
Abbildung 2.1: Herstellungs- und Strukturformelschema von Polyimid.....	7
Abbildung 2.2: Strukturformelschema von Parylene	8
Abbildung 2.3: PPX Herstellung durch Pyrolyse von [2,2] Paracyclophan (Gorham- Prozess)	9
Abbildung 2.4: Epoxid-Gruppe	11
Abbildung 2.5: Spannungen am UD-Verbund	13
Abbildung 2.6: Rissöffnungs-Modi I, II, III der Bruchmechanik [Puc96]	14
Abbildung 2.7: 90 °C Peelttest	16
Abbildung 2.8: Prüfkörperaufbau für den Zugversuch.....	17
Abbildung 2.9: Zugversuch.....	18
Abbildung 2.10: Kraftverlauf bei dem Zugversuch	18
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des 3-Punkt Biegeversuches nach DIN EN 2563	20
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Probekörper nach der Versuchsdurchführung [Din97].....	21
Abbildung 2.13: Einrichtung für den 3-Punkt Biegetest mit einem Probekörper.....	22
Abbildung 2.14: Kraftverlauf bei dem 3-Punkt Biegetest.....	22
Abbildung 2.15: Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit des CFRP mit eingebetteten PI- Substraten	23
Abbildung 2.16: Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit des CFRP mit eingebetteten SU-8-Substraten.....	23
Abbildung 2.17: Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit des CFRP mit eingebetteten Parylene C-Substraten	24
Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer 2-Elektroden-Messzelle zur Permittivität- und Leitfähigkeitsmessung	28
Abbildung 3.2: Ersatzschaltbild der Messzelle mit zwei Parallelelektroden	29
Abbildung 3.3: (links) Zur Definition der Polarisierung;	30

Abbildung 3.4: Elektrische Felder im Dielektrikum unter E_a	31
Abbildung 3.5: Kristallgeometrien lokaler Felder	32
Abbildung 3.6: Elektronenpolarisation	34
Abbildung 3.7: Ionenpolarisation	35
Abbildung 3.8: Orientierungspolarisation.....	36
Abbildung 3.9: Verlauf des normierten Real- und Imaginärteiles der Dielektrizitätszahl [Fas05].....	41
Abbildung 3.10: Verlauf der komplexen relativen Dielektrizitätszahl über einen Frequenzbereich.....	43
Abbildung 3.11: Defekte im Dielektrikum [Fas05].....	44
Abbildung 3.12: Abhängigkeit zwischen Ionen Viskosität und Aushärtungsgrad eines Polymers.....	45
Abbildung 3.13: Dimensionsdefinition der zwei-Elektroden-Struktur;	46
Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der zwei-Elektroden Struktur.....	46
Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Sensors mit N Elektrodenpaar	48
Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der empfindlichen Schicht des Kammsensors (links) und der konformen Abbildung (rechts).....	49
Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der empfindlichen Schicht des Kammsensors mit isolierten Elektroden (links) und der konformen Abbildung (rechts).	49
Abbildung 3.18: Simulationsmodelle.....	50
Abbildung 3.19: a) 3D-Simulationsmodell eines Kammsensors (Typ-I).	51
Abbildung 3.20: Potenzialverteilung eines Kammsensors (Typ-I) in der Luft und im Pl.	52
Abbildung 3.21: 3D-Simulation der Stromdichte der Kammstruktur (Typ-I) in der Luft.....	52
Abbildung 3.22: Stromdichte des $5\mu\text{m}$ -Sensors in der Luft (xz-Ebene).....	53
Abbildung 3.23: Stromdichte des $5\mu\text{m}$ -Sensor (Typ-I) mit einer Wasserschicht von $2\mu\text{m}$	53
Abbildung 3.24: Stromdichte des $5\mu\text{m}$ -Sensors (Typ-I) mit einer Wasserschicht von $10\mu\text{m}$	54
Abbildung 3.25: Anschlussstrom des $5\mu\text{m}$ -Sensors (Typ-I).....	54
Abbildung 3.26: Kapazität des $5\mu\text{m}$ -Sensors (Typ-I).....	55
Abbildung 3.27: Anschlussstrom der 3-,5- und $10\mu\text{m}$ -Sensoren (Typ-I).....	55
Abbildung 3.28: Kapazität der 3- $10\mu\text{m}$ -Sensoren (Typ-I)	56
Abbildung 3.29: Verlauf des Anschlussstroms in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke für den $5\mu\text{m}$ -Sensor (Typ-I) mit einem Elektrodenabstand von $2,5\mu\text{m}$ (blau) und $5\mu\text{m}$ (gelb).	57

Abbildung 3.30: Verlauf der Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke für den 5µm-Sensoren (Typ-I) mit einem Elektrodenabstand von 2,5µm (blau) und 5µm (gelb).	57
Abbildung 3.31: Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-II) mit der Wasserschicht von 2 µm	58
Abbildung 3.32: Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-II) mit der Wasserschicht von 10 µm	58
Abbildung 3.33: Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-III) mit der Wasserschicht von 2 µm	59
Abbildung 3.34: Kapazität der 3-10µm-Sensoren (Typ-II).....	59
Abbildung 3.35: Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-III) mit der Wasserschicht von 10 µm	60
Abbildung 3.36: Kapazität der 3-10µm-Sensoren (Typ-III).....	60
Abbildung 3.37: Kapazität der 3µm-Sensoren (Typ-I bis III)	61
Abbildung 3.38: Kapazität der 10µm-Sensoren (Typ-I bis III)	62
Abbildung 3.39: Kapazität der 5µm-Sensoren (Typ-I bis III)	62
Abbildung 3.40: Sensorentwürfe	63
Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Prozessablaufs eines flexiblen Kammsensors (Typ-I und II) der ersten Generation.....	69
Abbildung 4.2: Aushärtungsvorgang des Polyimides [Ube13] unter Vakuum	70
Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Prozessablaufs eines flexiblen Kammsensors (Typ-I und II) der zweiten Generation.....	71
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Prozessablaufs eines flexiblen Kammsensors (Typ-III) der zweiten Generation.....	72
Abbildung 4.5: Wölbung der PI-Schicht nach dem schnellen Aufbringen von Cr-Ta ₂ O ₅ -Ta-Schichten.....	73
Abbildung 4.6: Flexible Kammsensoren.....	74
Abbildung 4.7: Wachstum einer anodischen Ta ₂ O ₅ -Schicht in sauren Elektrolyten	75
Abbildung 4.8: Demonstration der Tantalpentoxidschicht nach der anodischen Ta-Oxidation	76
Abbildung 4.9: REM Aufnahme von dem Kammsensor Typ-I-3.....	76
Abbildung 4.10: REM-Aufnahme des Querschnitts von einer oxidierten Ta-Elektrode.....	77
Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Kontaktierung eines flexiblen Kammsensors	78
Abbildung 5.1: Verhalten von Ionen und Dipolen im elektrischen Feld	84
Abbildung 5.2: Querschnitt des Vakuumaufbaus (Seitenansicht)	85
Abbildung 5.3: Aufnahme der Vorbereitung für die Sensorintegration	85

Abbildung 5.4: Ausgangssignal der flexiblen Kammsensoren (Typ II und III) bei der Überwachung des Polarisationsprozesses.....	86
Abbildung 5.5: Schliffbilder des eingebetteten Sensors von Typ-II	88
Abbildung 5.6: Schliffbilder des eingebetteten Sensors von Typ-III	89
Abbildung 5.7: Typische DSC-Messkurve von teilkristallinen Polymeren.....	90
Abbildung 5.8: DSC-Messkurve: 1. und 2. Aufheizen vom warmhärtenden EP-Harzsystem	91
Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau DWDK.....	92
Abbildung 5.10: Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit von der Temperatur bei der DSC-Messung	93
Abbildung 5.11: Messung der Wasseraufnahme in einer CFK-Platte mit dem eingebetteten flexiblen Kammsensor Typ-II-10 (10 µm).....	94

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Eigenschaften der ausgewählten Polyimide U-Varnish-S und Kapton HAT [Dup13, Ube13]	7
Tabelle 2.2: Eigenschaften von Parylene N, Parylene C, Parylene D und Parylene HT [SCS14, Pla14].....	10
Tabelle 2.3: Eigenschaften von SU-8 2000 und SU-8 3000 [Mic14]	12
Tabelle 2.4: Peeltestergebnisse von PI,SU-8 3025 und Parylene C	17
Tabelle 2.5: Pulltestergebnisse von PI,SU-8 3025, Parylene C und CFRP	19
Tabelle 3.1: Berechnungs- und Simulationsergebnisse von A/d-Verhältnisse und Sensorkapazität für den 5 μ m-Sensor (im Wasser) mit dem Elektrodenabstand von 5 und 2,5 μ m.	56
Tabelle 3.2: A/d-Verhältnis und die Höhe der empfindlichen Schicht für 3-, 5- und 10 μ m-Sensoren (Typ-I)	63
Tabelle 4.1: Prozessierung des PI-Träger (U-Varnish S) mit einer Schichtdicke von 5 μ m	66
Tabelle 4.2: Parameter des DRIE-Ätzprozesses für die PI-Ätzung (U-Varnish S)	68
Tabelle 4.3: Parameter des DRIE-Ätzprozesses für die Ta-Ätzung an der ICP-STs	73
Tabelle 4.4: Parameter des Ta-Oxidationsprozesses	75
Tabelle 5.1: Relative Permittivität der Medien	80
Tabelle 5.2: Messergebnisse der Sensorkapazität in unterschiedlichen Dielektrika	81
Tabelle 5.3: Geometrieparameter des Sensortyps-I bei 100 kHz	82
Tabelle 5.4: Vergleich der Simulations- und Messergebnisse	83

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Elektrodenfläche	m^2
A_{DSC}	Aushärtegrad	
b	Breite des Probekörpers	mm
B	Oxid-Wachstumsrate	nm/V
C	Kapazität	F
C_{ges}	Gesamtkapazität des Kammsensors	F
C_{II}	Kapazität zwischen senkrechten Elektrodenseiten (Elektroden Dicke)	F
C_l	Kapazität pro Länge	F/m
c_p	spezifische Wärmekapazität	J/gK
d	Elektrodenabstand	m
D	elektrische Verschiebung	As/m ²
D_0	Werkstoffkonstante	
D_{diff}	Diffusionskoeffizient in Feststoff	m ² /s
D_{diff_f}	Diffusionskoeffizient in Flüssigkeit	m ² /s
d_{Oxid}	Schichtdicke (Oxid)	nm
E	elektrische Feldstärke	V/m
e	Betrag der Elektronenladung	$1,602 \dots 10^{-19} C$
E_a	von außen angelegte elektrische Feldstärke	V/m
E_{diel}	resultierende elektrische Feldstärke im Dielektrikum	V/m
E_i	elektrische Feldstärke der Atome	V/m
E_L	Lorenzfeldstärke	V/m
E_{lok}	lokale elektrische Feldstärke	V/m

E_p	elektrische Polarisationsfeldstärke	V/m
F	maximal erreichte Kraft (Zugversuch)	N
G	Leitwert	S
h	Dicke des Probekörpers	mm
H	Enthalpie	J/g
h_{el}	Elektroden Dicke	m
h_{iso}	Dicke der Isolationsschicht	m
h_{sub}	Substratdicke	m
h_x	Dicke eines Mediums	m
i'	Realteil der komplexen Stromdichte	A/m ²
i''	Imaginärteil der komplexen Stromdichte	A/m ²
k	Boltzmann-Konstante	1,38 · 10 ⁻²³ J/K
$K(k)$	vollständiges elliptisches Integral 1. Art	
k_F	Proportionalfaktor der Feldkraft	
k_{IP}	Proportionalfaktor der Rückstellkraft (Ionenpolarisation)	
K_{kris}	Kristallisationsgrad	
k_R	Proportionalfaktor der Reibungskraft	
l	Gleichgewichtsabstand	m
L	Elektrodenlänge	m
l'	Atomverschiebung im elektrischen Feld	m
l_0	zwischenatomarer Abstand	m
l_v	Auflageabstand	mm
m	Masse	kg
n	Atomzahldichte	
N	Elektrodenanzahl	
P	dielektrische Polarisierung	C/m ²
p	elektrischer Dipolmoment	Cm
P_{Blind}	Blindleistung	VA
p_{EP}	Dipolmoment bei der Elektronenpolarisation	Cm
P_{IP}	Ionenpolarisation	C/m ²
p_{IP}	Dipolmoment bei der Ionenpolarisation	Cm
P_{OP}	Elektronenpolarisation	C/m ²

P_{OP}	Orientierungspolarisation	C/m ²
p_{OP}	Dipolmoment bei der Orientierungspolarisation	Cm
P_R	maximale Kraft im Augenblick des ersten Versagens	N
P_W	Wärmeleistung	W
P_{Wirk}	Wirkleistung	W
q	Ladung	C
R	elektrischer Widerstand	Ω
r	Vektor vom Dipolschwerpunkt zum Aufpunkt	
R_m	Zugfestigkeit	Pa
R_n	Ortsvektor	
s	Abstand zwischen Elektroden	m
S_0	ursprünglicher Querschnitt	mm ²
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_g	Glasumwandlungstemperatur	K
U	Potential	V
u_l	Elektrodenabstand im (u, v)-Bereich	m
v_l	Elektrodenbreite im (u, v)-Bereich	m
w	Elektrodenbreite	m
Z	Ordnungszahl des Atoms	
ΔH_m^0	Schmelzenthalpie für 100 % kristallines Material	J/g
ΔH_{ges}	Gesamtreaktionsenthalpie	J/g
ΔH_m	Schmelzenthalpie	J/g
ΔH_r	Reaktionsenthalpie	J/g

Griechische Buchstaben

α	Polarisierbarkeit des Atoms	Cm ² /V
α_{EP}	Polarisierbarkeit des Atoms bei der Elektronenpolarisation	Cm ² /V
α_{IP}	Polarisierbarkeit des Atoms bei der Ionenpolarisation	Cm ² /V
α_{OP}	Polarisierbarkeit des Atoms bei der Orientierungspolarisation	Cm ² /V
α_ε	Temperaturkoeffizient von relativer Dielektrizitätszahl	
β	Raumausdehnungskoeffizient	

ε'	Realteil der komplexen Dielektrizitätskonstante	
ε''	Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante	
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8,854187817 \dots 10^{-12} \text{As/Vm}$
ε_r	Relative Permittivität eines Mediums	
ε_s	Dielektrizitätszahl (für elektrostatischen Fall)	
η	Dynamische Viskosität	Ns/m^2
θ	Aktivierungsenergie	J/mol
ϑ	Bezugstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
κ	Zellkonstante	m
μ	Ionenbeweglichkeit	$\text{m}^2/(\text{sV})$
σ	elektrische Leitfähigkeit eines Mediums	S/m
σ_n	Normalspannung (Festigkeit)	Pa
τ	Schubspannung (Festigkeit)	Pa
τ	Zeitkonstante	
φ	Winkel der Dipolrotation	$^{\circ}$
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}

Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
Au	Gold
CF₄	Tetrafluormethan
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
Cr	Chrom
CVD	Chemical Vapor Deposition
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DEA	Dielektrische Analyse
DI	Destilliertes Wasser
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DWDK	Dynamische Wärmestrom – Differenzkalorimetrie
EP	Epoxid
FEM	Finite-Elemente-Methode
FL	Fotolithographie

FVK	Faserverstärkter Kunststoff
GBL	Gamma-Butyrolacton
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
GV	Galvanik
ILS	interlaminare Scherfestigkeit
IMSAS	Institut für Mikrosensoren, -aktoren und –systeme
KCN	Kaliumcyanids
LG	Los Gründen
MEMS	Mikroelektromechanische Systeme
NC	Nasschemie
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
O₂	Sauerstoff
OPM	Online Process Monitoring
OT	Ofentechnik
PGMEA	Propylglykol Methyletheracetat
PI	Polyimid
PPX	Poly-Para-Xylylene
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	Reactive Ion Etching
RTM	Resin Transfer Moulding
SHM	Structural Health Monitoring
Si	Silizium
Ta	Tantal

Ta₂O₅ Tantalpentoxid

Ti Titan

UD unidirectional

UV Ultraviolet

Kapitel 1

Einleitung

Die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs und der räumlichen Unterschiede des Aushärtegrades von duroplastischen Matrixsystemen ist wesentlich für die Prozessführung und Qualitätssicherung bei der Fertigung von Strukturen aus faserverstärktem Kunststoff (FVK). Da eine unvollständige Aushärtung einen starken negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des entsprechenden Bauteils hat, ist im Herstellungsprozess speziell bei sicherheitsrelevanten Strukturen häufig eine lange Haltezeit bei hohen Aushärtetemperaturen erforderlich. Dies führt zu einem hohen Energiebedarf und langen Werkzeugbelegungen [Sch07]. Daneben führt die Vernetzung polymerer Harzsysteme zu einer Volumenabnahme und damit zu Eigenspannungen und Bauteilverzug [Sch96, Sva04a, Sva04b]. Die daraus resultierenden Maßabweichungen und Eigenschaftsänderungen erschweren das Erreichen geforderter Bauteilqualitäten und erklären damit das große Interesse an der Überwachung des Aushärtevorgangs.

Zur Qualitätssicherung ist es heute üblich, die Eignung des Herstellungsprozesses an mehreren Proben mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) oder DMA (Dynamisch Mechanische Analyse) nachträglich zu überprüfen. Die dabei bestimmte

Restreaktionsenthalpie oder Glasübergangstemperatur korreliert mit einem (End-) Aushärtegrad der Proben. Die Verfahren weisen allerdings zwei Defizite auf: zum einen ist die für die Qualität ebenfalls wichtige „Aushärtehistorie“ nicht bekannt. Zum anderen ist bei festgestellten Endabweichungen keine in-situ Prozesskorrektur möglich, was zu Nacharbeit oder Ausschuss führt. In-situ Messmethoden bieten daneben eine Überwachung während des Herstellungsprozesses entweder indirekt, d. h. über Messung der Temperatur und Überführung in einen theoretischen Aushärtegrad mittels reaktionskinetischer Ansätze, oder direkt, beispielsweise über die Messung der Änderung des Ausbreitungsverhaltens von Ultraschallwellen [Rok86] oder über Änderungen der elektrischen bzw. dielektrischen Eigenschaften des Harzsystems in Abhängigkeit vom Aushärtegrad [Sen86] an. Diese Messsysteme ermöglichen online einen Blick in den Prozess und können z. B. das Vordringen von Harzfronten bei Injektion/Infusion sowie die Aushärtung erfassen.

Vorteile der dielektrischen Analyse (DEA) sind dabei die direkte Überwachung des Harzsystems und die im Vergleich zur alternativen Verwendung von Ultraschallköpfen zur Aushärtegradbestimmung einfachere Integration. Während bisherige Verfahren nur einen Messwert bereitstellen, der über die gesamte Dicke der Schicht gemittelt ist, erlauben die neuen Sensoren durch lokale Messung eine Höhenauflösung. Das Online Process Monitoring (OPM) mittels dielektrischer Sensoren ermöglicht weiterhin eine bessere Verifikation/Validierung von Simulationsmodellen zur Vorhersage der Aushärtung.

Für die Integration dielektrischer Messverfahren in FVK-Herstellungsprozessen existieren zwei grundsätzlich unterschiedliche Verfahren: der Einbau eines wiederverwendbaren Sensors in das Werkzeug und die Integration eines im Bauteil verbleibenden Sensors in dasselbe. Dabei hat das erstgenannte Verfahren den Vorteil, keine Störung im späteren Bauteil zu verursachen, allerdings auch den Nachteil, nur eine Information zum Zustand an der Bauteiloberfläche zu generieren.

Sensorelemente für diese Aufgaben sind verfügbar, allerdings sind diese relativ groß (Abbildung 1.1), sodass sie im Material einen Fremdkörper darstellen, der im Dauerbetrieb eines Bauteils nicht toleriert werden kann. Deswegen sind mit diesen Versuchen nur Laborversuche möglich, keine sensorische Überwachung realer Bauteile.

Wären die Sensoren sehr klein und gut an die Matrix angepasst, so sollte man sie im Dauerbetrieb im Material belassen können.

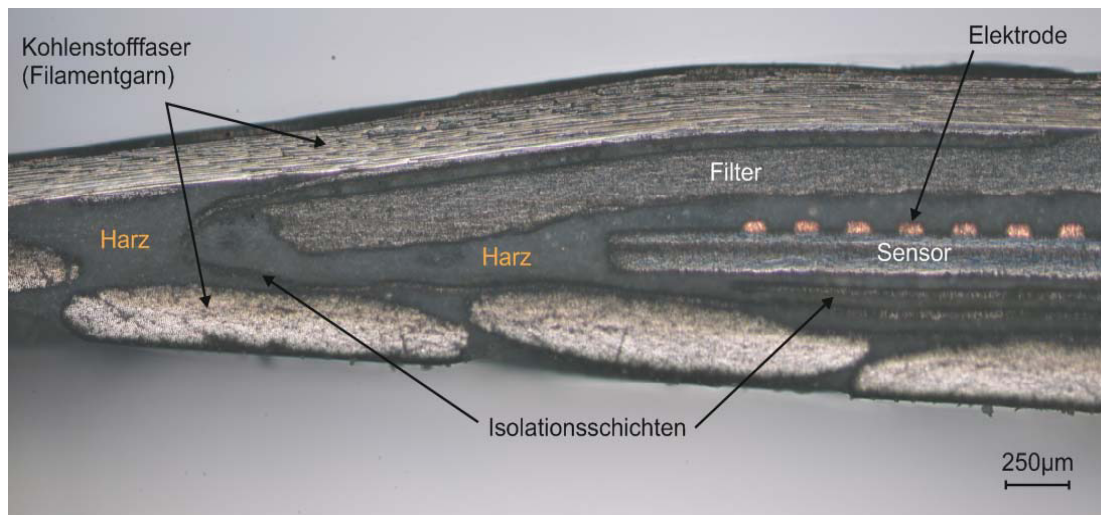


Abbildung 1.1: Eingebettetes Industriesensorsystem

Das Forschungsziel dieser Dissertation ist es, neu entwickelte Foliensensoren z. B. in das Matrixmaterial von Faserverbundwerkstoffen einzubetten und mit diesen wesentliche Informationen über den Zustand der Materialien zu gewinnen. Gleichzeitig sollten diese Strukturen so wenig invasiv sein, dass keine signifikante Schwächung der Materialstruktur durch den eingebetteten Fremdkörper entsteht, sodass die Sensoren langfristig in der Struktur verbleiben können. Beispiele für solche Strukturen sind die Flügel einer Windkraftanlage oder Rumpf und Flügel eines Flugzeugs, aber auch jede strukturelle Klebverbindung. Die verbleibenden Sensoren können dann weiterhin genutzt werden, um im Sinne eines Structural Health Monitoring (SHM) Langzeitveränderungen am Material zu analysieren.

Kapitel 2

Materialauswahl

Bei üblichen Fertigungsverfahren von Faserverbundstrukturen mit Epoxidmatrix (speziell RTM6 (Resin Transfer Moulding)) für Luftfahrtanwendungen werden die hergestellten Bauteile bei Temperaturen von 180 °C (± 5 °C) und Drücken von 2 bis 8 bar ausgehärtet. Bei der Auswahl der Materialien für die Sensorherstellung müssen obengenannte Bedingungen berücksichtigt werden. Um die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und das Versagensverhalten des Bauteils zu minimieren, muss der Sensor möglichst klein in allen Abmessungen sein. Bei der Dicke von einigen μm soll der Sensorträger mechanisch stabil, flexibel und temperaturbeständig sein. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist eine gute Haftung zwischen dem Sensor bzw. Sensorträger und dem Epoxidharz.

Als mögliche Substratmaterialien für den Sensor wurden polymerbasierte Materialien ausgewählt. Polymere liegen entweder als Fertig- oder Halbfabrikate vor. Je nach ihrem Verhalten in der Wärme lassen sich Kunststoffe in Thermoplaste und Duroplaste (Duromere) einteilen. Thermoplaste werden in der Wärme fließfähig und erstarren beim Abkühlen wieder. Außer durch Zuführung von Wärme lassen sich die intermolekularen

Wechselwirkungen auch durch Einwirkung von geeigneten Lösungsmittelmolekülen aufheben; die Stoffe sind löslich.

Im Gegensatz zu den Thermoplasten sind die Duromere nach Verarbeitung vernetzt und weder schmelzbar noch löslich. Sie können nur durch chemische Zerstörung der Netzbrücken in kleinere und damit schmelzbare und lösliche Bruchstücke gespaltet werden, welche dann mit dem Luftsauerstoff reagieren. Der Kunststoff verkohlt also bei hohen Temperaturen und seine ursprüngliche Struktur ist nicht wieder herstellbar. [Bra98, Hel78]

Die wichtigsten Duroplaste für die Mikrosystemanwendungen sind wegen ihrer guten mechanischen, dielektrischen und thermischen Eigenschaften Polyimide, Parylene und Epoxide.

2.1 Polyimide

Die Polyimide (PI) werden durch Kondensations-, Additions-, und Kettenpolymerisation hergestellt. Sie enthalten N-haltige Ringsysteme und sind je nach Aufbau linear oder vernetzt, amorph oder polar. Sie haben sehr gute Festigkeitseigenschaften (sie sind über 150 °C fester als Aluminiumligierungen) und einen besonders breiten Temperatureinsatzbereich bis 650 °C. Als charakteristisches Merkmal enthalten sie die Imidgruppe. Ihre wichtigsten Anwendungen liegen auf den Gebieten der Elektrotechnik und Elektronik sowie in der Flugzeug- und Raumfahrttechnik [Kai11]. Die Anwendungen in der Mikroelektronik umfassen Pufferschichten, Passivierungsschichten, Bindschichten und dielektrische Zwischenschichten.

Die klassischen Polyimide entstehen, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, in einem Zweistufenverfahren. In der ersten Stufe wird aus den Komponenten (Pyromellithsäuredianhydrid und Diamino-diphenylether) in einem polaren Lösemittel wie *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) oder Dimethylformamid (DMF) ein lösliches Vorprodukt hergestellt. Diese Lösung lässt sich zu Filmen oder Folien verarbeiten. Im zweiten Schritt werden die Lösemittel verdampft und unter Anwendung hoher Temperatur bis zu 450 °C findet die Umsetzung zum festen Polyimid unter Abspaltung von Wassermolekülen statt. Ein Ausheizen bei hoher Temperatur soll auch bei der Auswahl von Substraten für das Prozessieren berücksichtigt werden.

Nach der Verarbeitungsart lassen sich Polyimide zwischen aufschleuderbaren und laminierbaren unterscheiden.

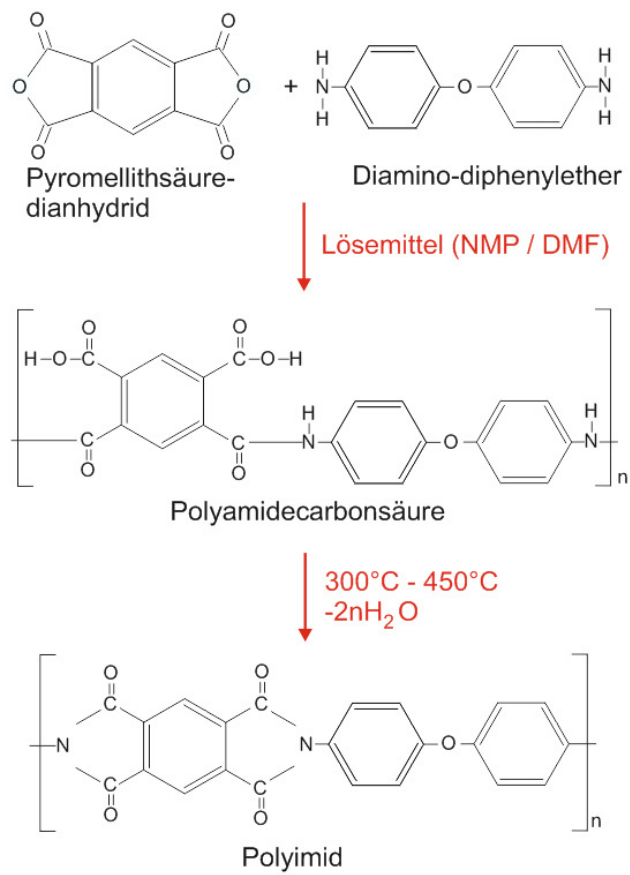


Abbildung 2.1: Herstellungs- und Strukturformelschema von Polyimid

Die aufschleuderbaren Polyimide stehen als fertige Lösung wie z. B. U-Varnish-S Polyimid von der *Firma UBE America Inc.* zur Verfügung. Die resultierende Schichtdicke

Tabelle 2.1: Eigenschaften der ausgewählten Polyimide U-Varnish-S und Kapton HAT [Dup13, Ube13]

		U-Varnish-S	Kapton® HN ^a
Dichte	g/cm ³	1,10 – 1,11	1,42
Bruchdehnung	%	30	72
Zugfestigkeit	MPa	392	231
E-Modul	Mpa	8830	2500
Wasseraufnahme ^b	%	1,2	k.A.
Zersetzungstemperatur	°C	550	k.A.
Durchbruchfeldstärke	kV/mm	150	303

^a Schichtdicke von Kapton ® HN liegt bei 25 µm [Dup13]

^b Nach 24 h

auf dem Substrat ist von der Viskosität des Polyimids und der Drehgeschwindigkeit der Rotationsbeschichtung abhängig [Sch03]. Nach der Aushärtung kann PI-Schicht trocken, mittels Reactive Ion Etching (RIE) unter Sauerstoff- (O_2) und Tetrafluormethan (CF_4) mit nahezu beliebig hoher Selektivität gegenüber vielen anorganischen Materialien isotrop geätzt werden.

Die laminierbaren Polyimide sind in Folienform erhältlich. Ihr Vorteil liegt darin, dass sie bereits vollständig polymerisiert sind, und nicht mehr temperaturbehandelt werden müssen. Wegen der Herstellung der Polyimidfolien im Roll-zu-Roll-Verfahren ist die Schichtdicke wesentlich höher als die von aufschleuderbaren Polyimiden.

Tabelle 2.1 zeigt die Eigenschaften der ausgewählten Polyimide.

2.2 Parylene

Parylene ist ein hydrophobes, biokompatibles, inertes, chemisch resistentes und optisch transparentes Beschichtungsmaterial. All diesen Eigenschaften machen Parylene zu einem hoch interessanten Material für den Einsatz in anspruchsvollsten Technologiebereichen: Elektronik und Mikroelektronik, Sensoren und mikroelektromechanische Systeme (MEMS), Medizintechnik, Luft- und Raumfahrt. Der Film ist völlig homogen, mikroporen- sowie pinholefrei und kann auf technische Komponenten mit sehr kleinen Abmessungen aufgetragen werden [Com14].

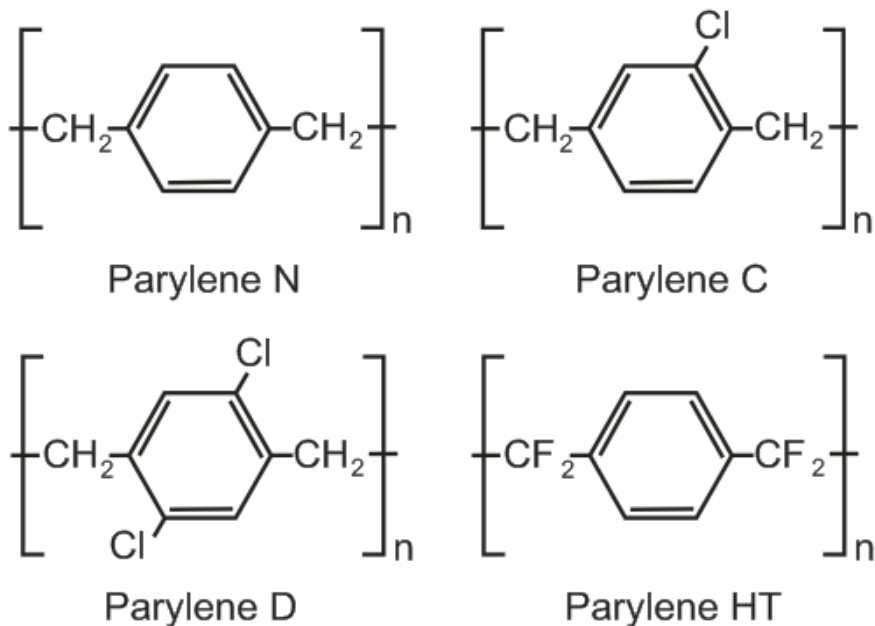


Abbildung 2.2: Strukturformelschema von Parylene

Die Parylenefamilie umfasst mehrere Mitglieder (Abbildung 2.2), die die gleiche Grundstruktur haben, aber jedes von innen weist bestimmte Eigenschaften auf.

Parylene N ist ein nicht halogenhaltiges Poly-Para-Xylylene (PPX), ein lineares, hochkristallines Material. Parylene N ist ein primärer Nichtleiter, mit einem sehr geringeren Ableitungsfaktor, hoher dielektrische Stärke und einer niedrigen dielektrischen Konstante [SCS14].

Parylene C wird aus dem gleichen Rohmaterial (Dimer) wie Parylene N hergestellt. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass eines der aromatischen Wasserstoffatome durch ein Chloratom ersetzt wurde. Parylene C verfügt über eine nützliche Kombination von elektrischen und physikalischen Eigenschaften und weist eine extrem niedrige Durchlässigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Gasen auf [SCS14].

Parylene D wird aus dem gleichen Rohmaterial wie Parylene N hergestellt. Bei der Herstellung werden lediglich zwei der aromatischen Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt. Parylene D hat vergleichbare Eigenschaften wie Parylene C, zeichnet sich jedoch dadurch aus, dass es geringfügig höheren Einsatztemperaturen standhält [SCS14].

Bei Parylene HT wird das Alpha Wasserstoffatom des N-Dimers durch ein Fluoratom ersetzt. Diese Parylene ist besonders für Anwendungen mit hohen Temperaturen (kurzfristig bis zu 450 °C), sowie für Anwendungen, bei denen langfristige UV-Stabilität erforderlich ist, geeignet. Parylene HT bietet außerdem den geringsten

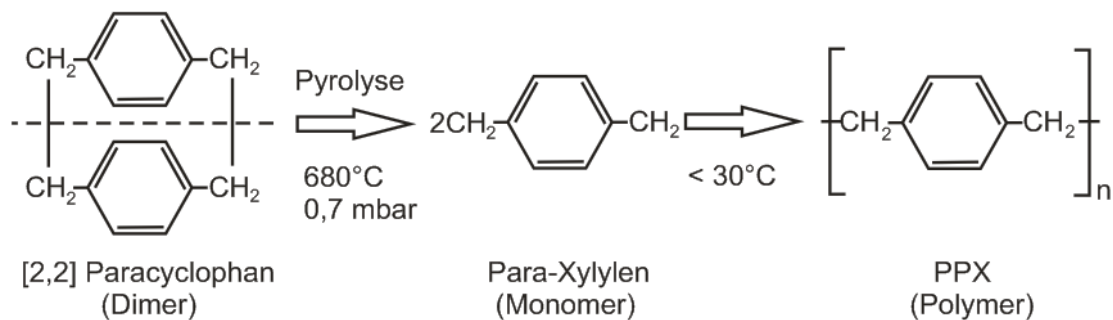


Abbildung 2.3: PPX Herstellung durch Pyrolyse von [2,2] Paracyclophan (Gorham-Prozess)

Reibungskoeffizienten und die niedrigste dielektrische Konstante sowie die beste Spaltgängigkeit [SCS14].

Abbildung 2.3 stellt einen Abscheidungsprozess nach Gorham dar. Parylene-Beschichtungen werden bei Raumtemperatur in einer speziellen Vakuum-Abscheidungsrichtung via CVD-Verfahren aufgetragen. Die Abscheidung von Parylene-Polymeren erfolgt auf molekularer Ebene.

Ein festes, granulares Rohmaterial (Dimer) wird unter Vakuumbedingungen (1,3 mbar) bis etwa 150 °C erhitzt und in ein dimeres Gas verdampft. Anschließend wird dieses Gas auf 680 °C bei ca. 0,7 mbar erhitzt, um es in ein monomeres Gas (Pyrolyse) aufzubrechen. Dieses monomere Gas wird in die auf Raumtemperatur gehaltene Abscheidungskammer zugeführt. Dort wird das Gas auf Oberflächen zu Parylene polymerisiert [Gor66].

Die optimale Dicke der Polymer-Beschichtungen wird aufgrund der jeweiligen Anwendung der erwünschten Beschichtungseigenschaften bestimmt. Typische Beschichtungen liegen im Bereich zwischen 0,5 µm – 75 µm [Scs14].

Der Nachteil von Parylene ist die schlechte Haftung von zusätzlichen Schichten. Die Schichtoberfläche kann durch Niederdruckplasma oder Haftvermittler aktiviert werden. Das verursacht jedoch zusätzlichen Prozessaufwand und zusätzliche Prozesskosten.

Die wichtigsten Eigenschaften von Parylene N, Parylene C, Parylene D und Parylene HT sind in der Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2: Eigenschaften von Parylene N, Parylene C, Parylene D und Parylene HT [SCS14, Pla14]

		Parylene N	Parylene C	Parylene D	Parylene HT
Dichte	g/cm ³	1,10-1,12	1,289	1,418	1,32
Bruchdehnung	%	250	200	200	200
Zugfestigkeit	MPa	45	69	76	52
E-Modul	MPa	2400	3200	2800	2550
Wasseraufnahme ^a	%	0,01	0,06	<0,1	<0,009
Dauertemperatur	°C	90	125	160	350
Spitztemperatur	°C	120	200	300	450
Durchbruchfeldstärke	kV/mm	275	215	210	210

^a Nach 24 h

2.3 Epoxidharz

Epoxidharze (EP-Harze) sind eine endständige und sehr reaktionsfreudige Epoxidgruppe (auch Oxiran-Ring genannt), an der sich die Polyadditionsreaktionen zur Polymerbildung mit anderen Molekülgruppierungen im Wesentlichen abspielen. Eine Epoxidgruppe (Abbildung 2.4) ist eine organische Verbindung in Form von einem Dreiring, bei dem ein Kohlenstoff- durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist [Hab09].

Je nach der die EP-Gruppe enthaltenen Molekülstruktur werden verschiedene Gruppen von Epoxidharzen unterschieden. Die wichtigsten sind:

- Epoxide auf Basis Bisphenol A,
- Cycloaliphatische Diepoxide,
- Aliphatische Epoxide,
- Epoxidierte Fettsäure.

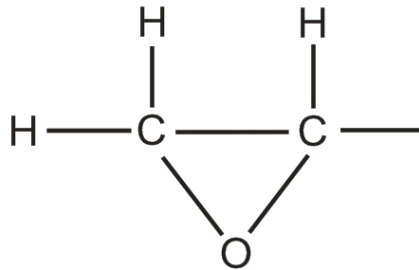


Abbildung 2.4: Epoxid-Gruppe

Die Herstellung der EP-Harze erfolgt aus dem Epichlorhydrin durch eine Kondensationsreaktion im alkalischen Medium mit Verbindungen, die alkoholische oder phenolische Hydroxylgruppen enthalten; von sehr großer praktischer Bedeutung ist hierbei das Bisphenol A [Hab09].

EP-Harze besitzen eine hohe Härte und Arbeitsfestigkeit. Sie haften gut auf verschiedensten Untergründen und sind wärmebeständig. Ihre elektrischen Eigenschaften sind sehr gut. Im Vergleich zu anderen Gießharzen besitzen EP die beste Haltbarkeit und Formbeständigkeit. Generell ist das Eigenschaftsbild der warmgehärteten EP besser als das der kaltgehärteten. Zudem verändern sich die Eigenschaften je nach Art und Menge der Füll- und Verstärkungsstoffe [Obe95, Kal06].

EP werden als Mehrzweckharze, als Gieß-, Imprägnier- und Träufelharze für die Elektrotechnik, als Laminierharze, als Werkzeugharze und als Harze für den Oberflächenschutz eingesetzt.

Der epoxidharzbasierte Negativresist SU-8 der Firma Microchem Corp. besteht aus in einem organischen Lösungsmittel GBL (Gamma-Butyrolacton) gelöstem Grundharz (EPON-Resin, Shell Chemical), wobei die Lösungsmittelkonzentration die Viskosität und damit die erreichbaren Lackdicken definiert. Zusätzlich werden ca. 10 Gew.% eines Photoinitiatorsalzes (Triaryl-Sulfonium-Salz) beigemischt. Als Entwickler wird PGMEA (Propylglykol Methyletheracetat) verwendet. Die einzelnen Prozessparameter für die

Belichtung und Entwicklung von SU-8-Resists sind voneinander abhängig und gegenwärtig noch nicht standardisiert [Völ00].

Die Tabelle 2.3 zeigt die Eigenschaften von aufschleuderbaren und photostrukturierbaren SU-8-Resisten SU-8 2000 und SU-8 3000.

Der SU-8-Resist 2000 Serie weist eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und geringeres Elastizitätsmodul auf. Er ist ideal geeignet für die Herstellung von Mikro- und Nanostrukturen wie Balken, Membranen und Mikrokanälen [Mic14].

Der SU-8-Resist 3000 Serie hat nicht nur verbesserte Haftung und Flexibilität, sondern auch reduzierten Schichtstress [Mic14].

Tabelle 2.3: Eigenschaften von SU-8 2000 und SU-8 3000 [Mic14]

		SU-8 2000	SU-8 3000
Dichte	g/cm ³	1,07-1,20	1,08-1,15
Bruchdehnung	%	6,5	4,8
Zugfestigkeit	MPa	60	73
E-Modul	MPa	2000	2000
Wasseraufnahme ^a	%	0,65	0,55
Zersetzungstemperatur	°C	327	357
Durchbruchfeldstärke	kV/mm	112	115

^a Nach 24 h

2.4 Mechanische Tests

Nach der Vorstellung der Materialien, aus denen ein flexibler Sensorträger entstehen könnte, sollten die Hafteigenschaften zwischen dem EP-Harz RTM6 und den Materialien untersucht werden. Die Hafteigenschaft, auch Adhäsion genannt, umfasst die Haftkräfte an den Kontaktflächen zweier unterschiedlicher oder gleicher Stoffe durch Molekularkräfte. Die Vorgänge bei der Adhäsion sind noch nicht vollständig geklärt, weil die Abhängigkeit zwischen den Klebstoffsystemen und den verschiedenen Füge-teiloberflächen sehr komplex ist [Bis83].

Für diese Testreihe wurde von den Materialklassen jeweils ein Materialtyp ausgewählt. Von den EP-Harzen wurde SU-8 3000 wegen der besseren Haftung und Flexibilität [Mic14] ausgewählt.

Wegen einer flexiblen Schichtdicke (abhängig von dem Lösemittelanteil und der Drehgeschwindigkeit der Rotationsbeschichtung [Ube13]) wurde ein aufschleuderbares PI genommen.

Die Parylene zeigen fast identische mechanische Eigenschaften. Wegen der Verfügbarkeit wurde Parylene C für die mechanischen Tests verwendet.

2.4.1 Bruchmechanischer Hintergrund

Von Festigkeitsprüfungen an unidirektionalen (UD) Verbundwerkstoffen mit Polymer-Matrix in Verbindung mit Untersuchungen der Mikrostruktur des Verbundstoffs ist seit Langem bekannt, dass die Querkzugfestigkeit und die Quer-/Längsschubfestigkeit ungekerbter Proben stark vom Vorhandensein sowie der Größe und Form innerer Defekte wie Poren, Härtungsrissen, und unverbundenen Bereichen an der Faser/Matrix-Grenzfläche abhängig. Ebenso wie spröde homogene Stoffe zeigen UD-Verbundstoffe, wenn sie einen künstlich angebrachten, parallel zu den Fasern verlaufenden Riss enthalten, im Wesentlichen ein Bruchverhalten, das sich mit der linear-elastischen Bruchmechanik beschreiben lässt [Gri20, Fri89, Puc96].

Bei der bruchmechanischen Betrachtung geht man von der Vorstellung aus, dass ein innerer Defekt der Ausgangspunkt für einen Riss ist, beispielsweise für einen Zwischenfaserbruch, der eine UD-Schicht unter einem bestimmten Winkel durchläuft. Die

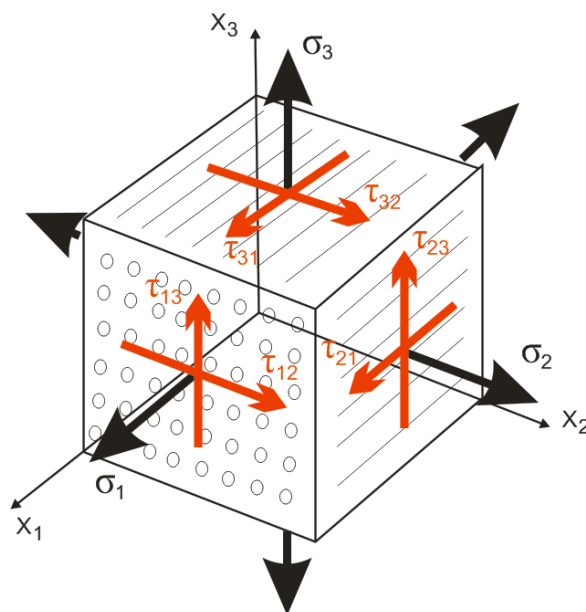


Abbildung 2.5: Spannungen am UD-Verbund
 $\sigma_1 - \sigma_3$ – Normalspannungen
 $T_{23} = T_{32}$; $T_{12} = T_{21}$; $T_{13} = T_{31}$ – Schubspannungen

Entstehung neuer Oberflächen während der Rissbildung, und vor allem die dabei auftretenden plastischen Deformationen, erfordern Energie, die aus der bei der Rissbildung freigesetzten Dehnungsenergie gewonnen wird. Wenn die rissauslösenden inneren Defekte als für den Werkstoff typische Risse betrachtet werden, kann die ungekerbte Festigkeit mithilfe der Bruchzähigkeit und der Größe des Defekts vorhergesagt werden. Vorausgesetzt, dass diese Vorstellungen zutreffend sind, ergibt sich eine Korrelation zwischen der Querkzugfestigkeit und der Quer-/Längsschubfestigkeit [Hah82, Puc96].

Verschiedene Kombinationen von Quer-Normalspannung σ_2 und Quer-Längsschubspannung τ_{21} (Abbildung 2.5) können sehr unterschiedliche Ausprägungen (Modi) von Zwischenfaserbrüchen zur Folge haben. Wenn man sich zunächst auf die Ebenen (σ_1 , σ_2 und τ_{21})-Spannungszustand einer DU-Schicht beschränkt, sollten bei der makromechanischen Betrachtungsweise drei Bruch-Modi unterschieden werden [Puc96].

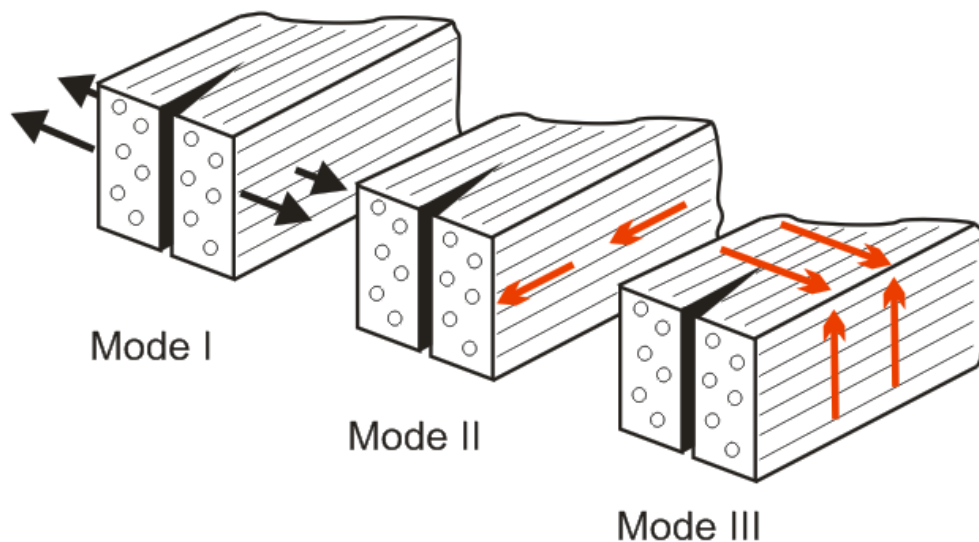


Abbildung 2.6: Rissöffnungs-Modi I, II, III der Bruchmechanik [Puc96]

Mode I

Der Zwischenfaserbruch wird gemeinsam durch eine Quer-Zugbeanspruchung und eine Quer-Längs-Schubbeanspruchung bewirkt, d. h. bei dem hier betrachteten Spannungszustand durch die Spannungen σ_2 und τ_{21} . Die Risse verlaufen in Dickenrichtung. Sie öffnen sich umso mehr, je höher σ_2 im Vergleich zu τ_{21} ist. Dadurch werden die Rissufer spannungsfrei. Erst nach einer gewissen Anlaufstrecke wird in der gerissenen Schicht infolge der interlaminaren Schubspannungen, die zwischen der gerissenen Schicht und den Nachbarschichten entstehen, wieder eine Spannungshöhe erreicht, die zur Entstehung eines neuen Risses genügt. So erklärt sich auch, dass der

Rissabstand nicht beliebig klein werden kann. Die Fasern der betroffenen Schicht werden durch Zwischenfaser-Rissbildung kaum in Mitleidenschaft gezogen, sodass die Längssteifigkeit und -festigkeit der Schicht nahezu unverändert erhalten bleibt [Puc96].

Mode II

Die Zwischenfaserrisse, die dem Bruch-Modus (Abbildung 2.6) zugeordnet sind, verlaufen ebenso wie die nach Mode I in der Wirkebene von σ_2 und τ_{21} , aber sie können sich nicht öffnen, denn auf den Rissufern wirkt eine Quer-Druckbeanspruchung. Diese Beanspruchung fördert nämlich nicht den Bruch, wie es bei einer Quer-Zugbeanspruchung der Fall ist, sondern im Gegenteil, sie behindert ihn (innere Reibung). Risse, die bei dem Modus entstehen, bringen der Schicht kaum eine Druckentlastung, weil sie sich nicht öffnen können. Im Mittel erscheint das Schubmodul einer solchen Schicht etwas verringert, aber je höher die Quer-Druckbeanspruchung ist, desto mehr Schubkraft kann auch durch Reibung der aufeinandergepressten Rissflächen übertragen werden [Puc96].

Mode III

Diese Bruchart tritt beim ebenen (σ_2, τ_{21})-Spannungszustand dann auf, wenn σ_2 eine Quer-Druckspannung ist und sie dem Betrag nach gleich oder größer als die Schubspannung τ_{21} ist. Das bestimmte Merkmal eines Zwischenfaserbruches nach Mode III besteht darin, dass bei einer kombinierten Beanspruchung durch $\sigma_2 < 0$ und τ_{21} der Bruch nicht in der in Dickenrichtung verlaufenden gemeinsamen Wirkebene der beiden Spannungen σ_2 und τ_{21} stattfindet, sondern in einer gegenüber der Wirkebene von σ_2 und τ_{21} um einen Winkel geneigten Bruchebene. In dieser wirken nicht mehr allein eine Quer-Druck- und Quer-Längs-Schubbeanspruchung, sondern zusätzlich eine Quer-Quer-Schubbeanspruchung.

2.4.2 Peelttest

Der 90° Peelttest (Abbildung 2.7a) ist eine Methode, die Adhäsion einer Beschichtung oder eines Films auf einem Substrat zu bestimmen. Mit der Methode lässt sich nur ermitteln, ob die Haftung der Beschichtung ausreichend ist. Beim Peelttest wird am Film haftendes Klebeband in einen Halter eingespannt und dann diese Beschichtung von einem starren Substrat abgeschält. Falls eine Ecke des Films abgelöst werden kann, ist es auch möglich, die Folie direkt in den Probenhalter einzuspannen. Dann wird eine kontinuierliche Kraft an die freie Seite des Films senkrecht zur Oberfläche des Substrates angelegt [Ast11].

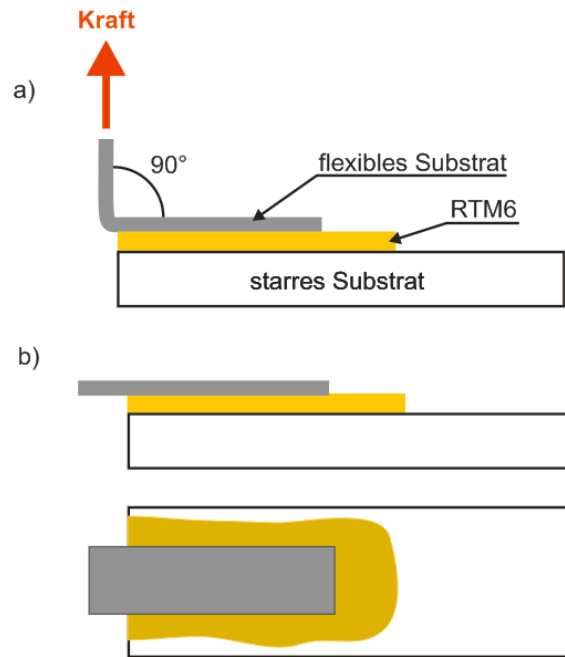


Abbildung 2.7: 90 °C Peelttest

- a) Schematische Darstellung des 90°C Peeltestes [Ast11]
 b) Testprobe; Vorderansicht (oben) und Draufsicht (unten)

Alle flexiblen Substrate hatten die gleiche Geometrie 2 x 9 mm. Um die Haftfestigkeit dieser flexiblen Träger zu messen, wird das folgende Verfahren durchgeführt. Als starres Substrat wurde ein 1mm dickes Kupferblech verwendet. Kurz vor dem Einkleben wurden die Kupfer- und Filmoberflächen mit Isopropanol behandelt. Dann wurde ein Tropfen von RTM6 auf einen starren Träger aufgebracht. Nach dem Zerfließen des Harzes auf der Kupferoberfläche wurde eine untersuchende Folie so darauf gelegt, dass ca. 2 mm von ihr frei gelassen wurden. Damit kann man die Folie bei der Versuchsdurchführung direkt in den Probenhalter einspannen (Abbildung 2.7b). Anschließend wurde das Harz im Konvektionsofen bei einer Temperatur von 180 °C innerhalb von 90 min. ausgehärtet. Nach der Aushärtung wurden die Proben 24 h bei einer Temperatur von 23 °C und der relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Für jedes Trägermaterial wurden 5 Probenkörper vorbereitet.

Der Test wurde mithilfe des Multifunktionstesters Condor 100-3 von XYZTEC Inc. ausgeführt. Die Schälgeschwindigkeit bei dem Test beträgt 500 µm/min. Die maximale ausgeübte Kraft sollte 201 cN nicht überschreiten.

Die Ergebnisse des Peeltests werden in der Tabelle 2.4 präsentiert.

Alle fünf SU-8-Proben wurden in diesem Experiment beim Abziehen abgebrochen. Der Winkel von 90° war zu kritisch für das Material. Bei der Reduzierung der Substratdicke wird die Folie noch flexibler und diese Biegungsart ist nicht mehr kritisch. Dennoch wird die mechanische Stabilität des SU-8-Filmes beeinträchtigt.

Alle Parylene-Proben wurden entweder am Rand des Kupfersubstrates oder ganz in der Nähe (1 – 3 mm von der Kannte) zerrissen, weil die Folien ein wenig mit dem Harz bedeckt waren. Aus diesem Grund sollte berücksichtigt werden, dass bei der Messung nicht die richtige Schälkraft, sondern eine Abrisskraft gemessen wurde. Damit wurde nachgewiesen, dass die Parylene schlechte bzw. nicht ausreichende Zugfestigkeit haben.

Tabelle 2.4: Peeltestergebnisse von PI, SU-8 3025 und Parylene C

Material	Dicke, μm	Schälkraft ^a , cN
PI	5	56,28
SU-8 3025	7,5	2,67
Parylene C	12	96,86

^a Durchschnittswert von 5 Versuchen

2.4.3 Pulltest

Ein Zugversuch ist ein genormtes Standardverfahren der Werkstoffprüfung zur Bestimmung der Streckgrenze, der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung und weiterer Werkstoffkennwerte. Er gehört zu den quasistatischen, zerstörenden Prüfverfahren. Es werden dabei Proben mit definierter Querschnittsfläche bis zum Bruch gedehnt, wobei die Dehnung gleichmäßig, stoßfrei und mit einer geringen Geschwindigkeit gesteigert wird. Während des Versuches wird die Kraft an der Probe kontinuierlich gemessen. Aus der Kraft wird mit der Querschnittsfläche undeformierter Proben die Zugfestigkeit berechnet [Sei08]

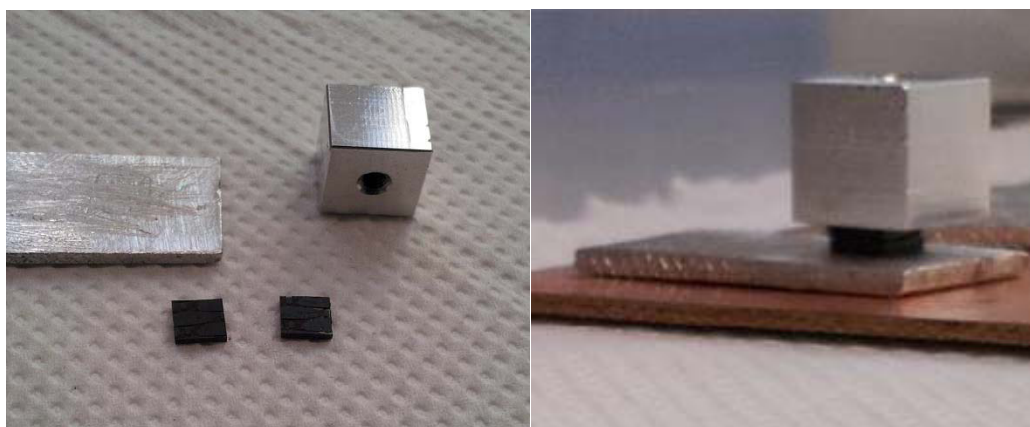


Abbildung 2.8: Prüfkörperaufbau für den Zugversuch
Links: Teile für den Prüfkörperaufbau
Rechts: Aufgebaute Probe

$$R_m = \frac{F}{S_0} \quad (2.1)$$

F = maximale erreichte Kraft

S_0 = ursprünglicher Querschnitt der Probe.

Für den Test wurden die flexiblen Substrate (PI, SU-8 3025 und Parylene C) zwischen zwei CFRP-Plättchen mit der Querschnittsdimension von 5 x 5 mm und einer Dicke von 1 mm integriert. Für einen Referenzpunkt des Tests wurden zwei CFRP-Plättchen ohne Folien zusammengeklebt.

Vor der Substratintegration wurden alle Teile (Abbildung 2.8 links) und Folien mit Isopropanol gereinigt.

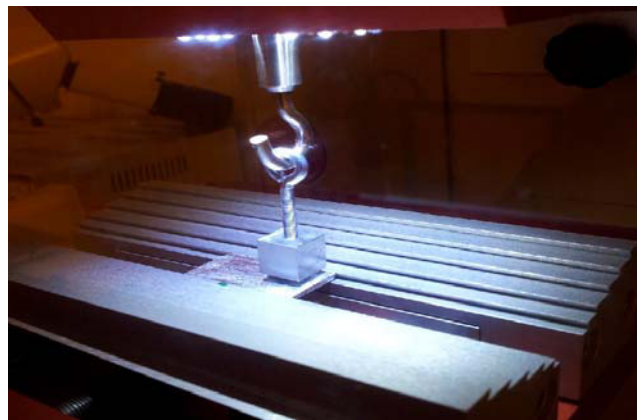


Abbildung 2.9: Zugversuch

Zuerst wurde auf ein starres Aluminium-Substrat RTM6 getropft und die erste CFRP-Platte aufgelegt. Dann kam ein Sandwich aus RTM6 – Prüffolie – RTM6 – zweite CFRP-Platte. Zum Ziehen wurde ein Al-Würfel mit einem Gewinde für eine Haken- oder Ösenschraube oben aufgeklebt (Abbildung 2.8 rechts). Danach wurde dieser Aufbau im Konvektionsofen bei einer Temperatur von 180 °C innerhalb 90 min. ausgehärtet. Nach

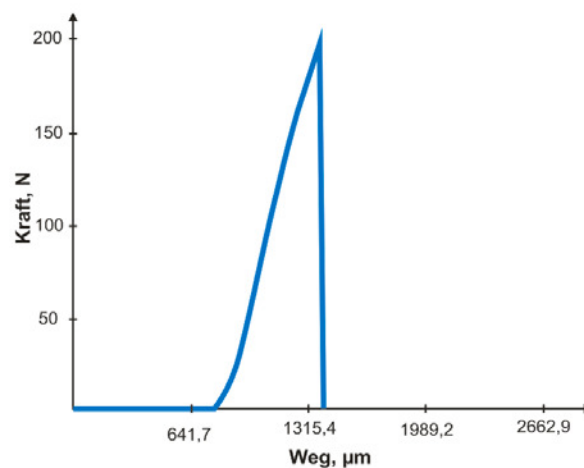


Abbildung 2.10: Kraftverlauf bei dem Zugversuch

der Aushärtung wurden die Proben 24 h bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert.

Für jedes Substratmaterial wurden 5 Probenkörper aufbereitet.

Der Test wurde mithilfe des Multifunktionstesters Condor 100-3 von XYZTEC Inc. ausgeführt (Abbildung 2.9). Die Zuggeschwindigkeit bei dem Test beträgt 500 µm/min.

Abbildung 2.10 zeigt einen Kraftverlauf bei einem Zugversuch für eine Klebefuge mit PI-Substrat. Der kontinuierliche Kraftanstieg fängt nicht sofort, sondern ab dem mechanischen Kontakt zwischen dem Haken und der Öse an (Abbildung 2.9). Die Kraft steigt so lange, bis die Klebefuge versagt. Dann fällt die Kraft steil ab.

Die Pulltestergebnisse für die unterschiedlichen Substratmaterialien wurden in der Tabelle 2.5 präsentiert.

Nach dieser Versuchsreihe wurde festgestellt, dass der Mittelwert der Zugfestigkeit der Klebefuge mit PI höher ist als bei den anderen Typen. Die Klebefuge mit dem Parylene zeigt in diesem Versuch den Minimalwert.

Tabelle 2.5: Pulltestergebnisse von PI, SU-8 3025, Parylene C und CFRP

Material	Dicke, µm	Zugfestigkeit ^a , MPa
PI	5	7,95
SU-8 3025	7,5	5,89
Parylene C	12	3,07
CFRP	-	7,07

^a Durchschnittswert von 5 Versuchen

2.4.4 Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit

Die faserparallelen Schichtebenen der UD-Schicht stellen ausgesprochene Schwachstellen dar, weil in ihnen keine Faserverstärkung wirksam wird. In diesem Fall wird wenig Energie benötigt, um einen Bruch zu erzeugen, denn es müssen dabei keine hochfesten und steifen Fasern durchgetrennt werden [Puc96].

Eine Schichttrennung kann eigentlich nur von Spannungen bewirkt werden, die als Zugspannung senkrecht zur Schichtgrenzfläche oder als Schubspannung in der

Grenzfläche der Schichten wirken. Beim allgemeinen räumlichen Spannungszustand (Abbildung 2.5) können dies nur die Spannungen σ_3 , τ_{32} und τ_{31} sein. Man nennt sie interlaminare Spannungen. Spannungsanalysen an Faserverbundbauteilen, die nicht außergewöhnlich dickwandig sind und deren Wandungen keine extrem kleinen Krümmungsradien aufweisen, zeigen aber stets in ungestörten Bereichen verhältnismäßig niedrige Werte für σ_3 , τ_{32} und τ_{31} , sodass aufgrund üblicher Festigkeitsbetrachtungen auf keinen Fall eine Bruchauflösung von ihnen erwartet werden kann, wenn nicht schon Anrisse vorhanden sind [Puc96].

Bei jahrelangen Entwicklungsarbeiten an hochbeanspruchten Faserverbundbauteilen, wie wechselnd beanspruchten GFK-Drehrohrfedern, die als Lkw-Stabilisatoren eingesetzt werden sollen [Hoc89], und Pkw-Antriebswellen [Sch90], hat sich immer wieder gezeigt, dass, wenn man von Schlagbeschädigungen und Beulvorgängen einmal absieht, intensive Delaminationen meist erst eintreten, wenn vorher Zwischenfaserbrüche entstanden sind. Es bedarf also offenbar zur Auslösung von Delaminationen der Spannungskonzentrationen im Bereich der Risspitze von Zwischenfaserbrüchen [Puc96]. Die interlaminare Scherfestigkeit (ILS) von längsfaserverstärkten Kunststoffen und Geweben wird in einem 3-Punkt Biegetest (Abbildung 2.11) ermittelt. Die mit Kurzbiegeversuchen ermittelte ILS ist die in der neutralen Faser des Prüfkörpers vorliegende maximale Schubspannung im Moment des ersten Versagens. Es wird der Widerstand gegen interlaminare Scherbeanspruchung parallel zu den Lagen des Laminates bestimmt, der Aussagen über die Faser/Matrix-Anbindung liefert [Alt11]. Um den Einfluss von Fremdkörpern auf mechanische Eigenschaften des CFRP zu untersuchen wurden Substraten mit unterschiedlicher Geometrie (6 x 12; 6 x 3; 2 x 9; 1,5 x 3; 2 x 2,25 mm) vorbereitet.

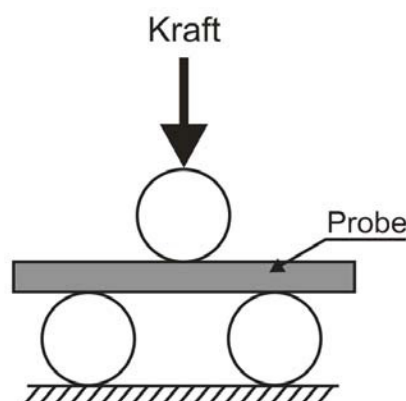


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des 3-Punkt Biegeversuches nach DIN EN 2563

Für den Test wurden die flexiblen Folien aus PI U-VARNISH-S, SU-8 3025 und Parylene C zwischen acht Schichten UD-Gewebe G1157 gelegt. Die Infusion von RTM6 wurde bei 85 °C durchgeführt. Die Platte wurde isothermisch bei einer Temperatur von 180 °C in 90 min ausgehärtet. Nach der Aushärtung liegt die Plattendicke bei 2 mm. Die Probekörper mit der Dimension 20 x 10 x 2 mm wurden aus der Probepatte entnommen. Die Längsrichtung des Probekörpers ist bei den UD-Laminaten parallel zu Faserrichtung und bei Geweben parallel zur Kettrichtung.

Die Einstellung des Auflagerabstandes für Qualifikationsprüfungen nach DIN EU 2563 ist

$$l_v = (5 \cdot \bar{h}) \pm 0,1 \quad (2.2)$$

\bar{h} = arithmetisches Mittel der Dicke jeder Probekörperreihe

Bei der Testdurchführung wird die Probe stoßfrei mit der konstanten Geschwindigkeit von $1 \pm 0,1$ mm/min belastet. Damit wird die Kraft als Funktion der Zeit oder des Druckstempelweges aufgezeichnet. Daraus wird die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit berechnet [Din97]

$$\tau = \frac{3 \cdot P_R}{4 \cdot b \cdot h} \quad (2.3)$$

P_R = maximale Kraft im Augenblick des ersten Versagens

b = Breite des Probekörpers

h = ihre Dicke

Abbildung 2.12 präsentiert die schematische Darstellung der Prüfkörper nach der Versuchsdurchführung. Wenn ein Probekörper näherungsweise in der neutralen Ebene auf Scherung versagt (Abbildung 2.12 a, b), ergibt sich die interlaminare Scherfestigkeit aus der Formel 2.3. Wenn der Probekörper bei Biegebruch oder bei plastischer

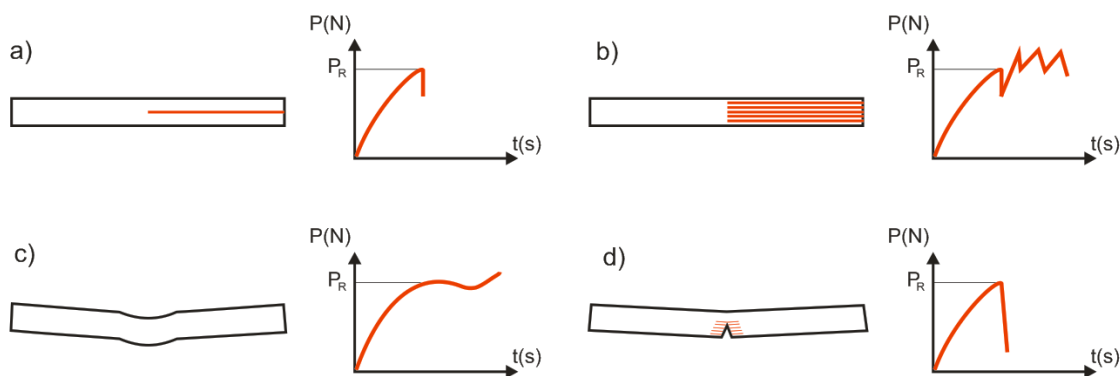


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Prüfkörper nach der Versuchsdurchführung [Din97]

- a) Schubversagen in einer Ebene
- b) Schubversagen in mehreren Ebenen
- c) plastische Verformung
- d) Biegebruch

Verformung versagt (Abbildung 2.12 c, d), ergibt die Formel 2.3 nicht die wirkliche Scherspannung im Augenblick des Versagens.

Nach dem Entnehmen der Probekörper aus der Probekplatte wurden sie 24 h bei einer Temperatur von 23 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Dann wurden die Tests durchgeführt. Abbildung 2.13 zeigt die Einrichtung für den 3-Punkt Biegetest nach DIN EN 2563.



Abbildung 2.13: Einrichtung für den 3-Punkt Biegetest mit einem Probekörper

Abbildung 2.14 präsentiert die Kraft als Funktion des Druckstempelweges bei der Testdurchführung.

Die Kraft wächst kontinuierlich, bis der Probekörper in einer neutralen Ebene auf Scherung versagt. Dann fällt die Kraft ab.

Die Kraft wurde mithilfe der Gleichung 2.3 in die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit umgerechnet.

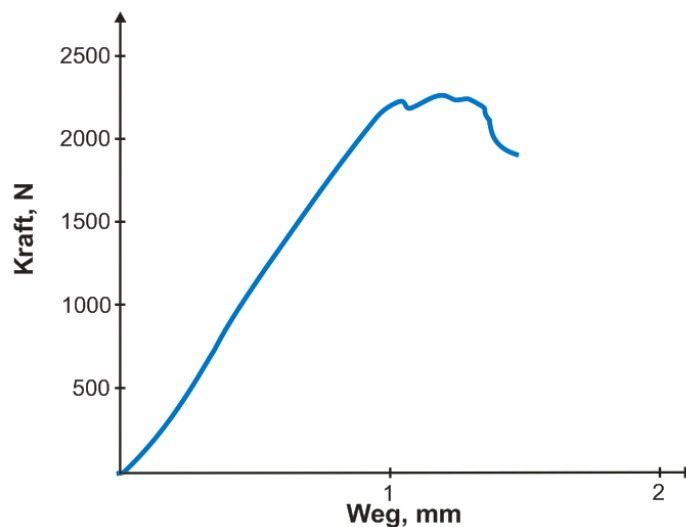


Abbildung 2.14: Kraftverlauf bei dem 3-Punkt Biegetest

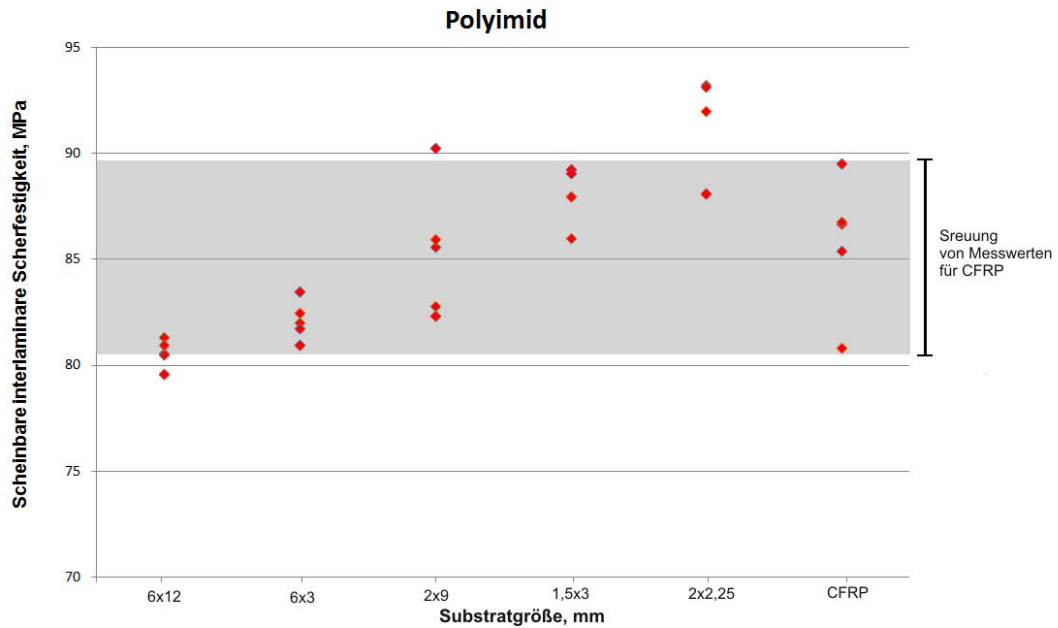


Abbildung 2.15: Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit des CFRP mit eingebetteten PI-Substraten

Abbildung 2.15 zeigt die Ergebnisse der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit für Polyimidsubstrate. Der graue Bereich des Diagramms zeigt die Streuung der Messwerte bei der Prüfung der Probekörper ohne „Fremdkörper“ (CFRP). Die Messwerte für die Proben mit 6 x 12-Folien liegen entweder an der unteren Grenze des „grauen Bereiches“ oder sogar unter der Grenze. Die Werte für 6 x 3-Folie liegen auch im unteren Teil dieses Bereiches. Die besten Ergebnisse zeigen die Proben mit 1,5 x 3 und 2 x 2,25- Folien.

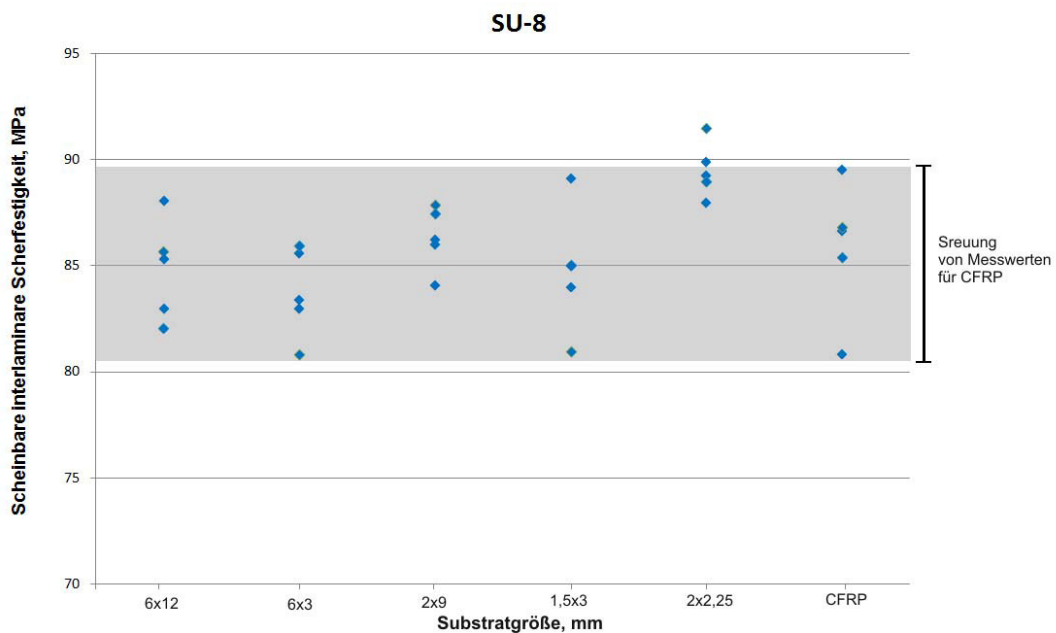


Abbildung 2.16: Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit des CFRP mit eingebetteten SU-8-Substraten

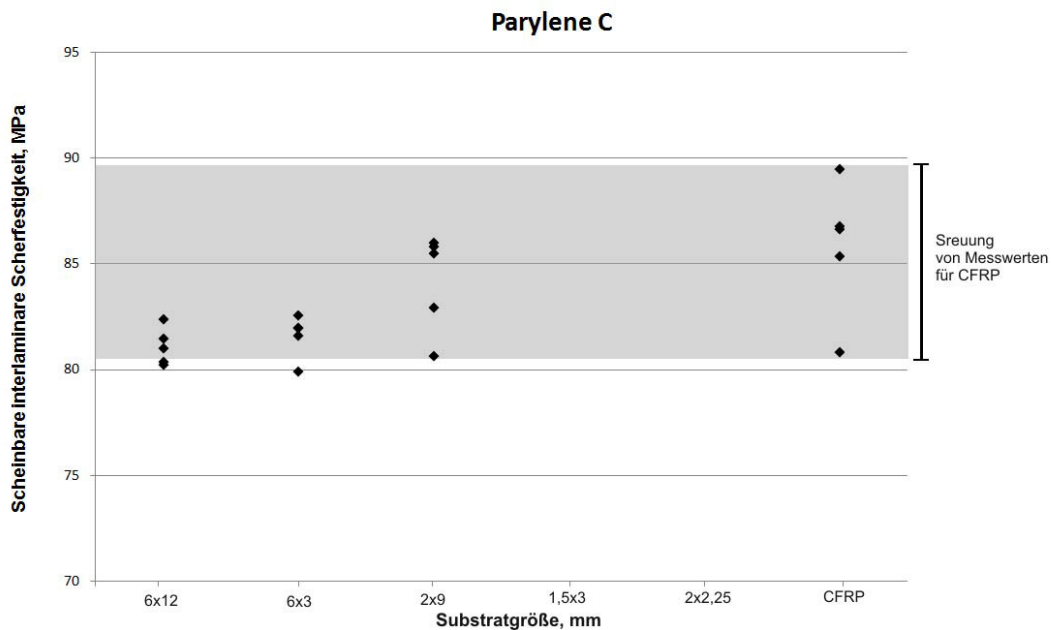


Abbildung 2.17: Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit des CFRP mit eingebetteten Parylene C-Substraten

Die Prüfergebnisse der Probekörper mit eingebetteten SU-8-Folien (Abbildung 2.16) zeigen, dass die Integration der SU-8-Filme die interlaminare Scherfestigkeit des CFRP nicht beeinträchtigt. Alle Messwerte liegen entweder innerhalb des „grauen Bereiches“, oder höher. Die besten Ergebnisse zeigen die Proben mit 2 x 2,25- Folien.

Die Probekörper mit eingebetteten Parylene-Folien (1,5 x 3 und 2 x 2,25) wurden bei Entnehmen aus der Probekplatte verletzt. Die restlichen drei Typen (Abbildung 2.17) zeigten ein wenig schlechteres Ergebnis als mit den PI-Folien.

In diesem Test wurde festgestellt, dass nicht nur der Materialtyp des Fremdkörpers, sondern auch seine Geometrie einen Einfluss auf mechanische Eigenschaften hat.

2.5 Bewertung

Wie in den vorherigen Kapiteln erläutert, gibt es verschiedene Polymere (PI, SU-8 und Parylene), die als mögliche flexible Substrate für den Kammsensor in Frage kommen. Alle Materialien weisen eine chemische Stabilität gegen organische Lösungsmittel wie Isopropanol, Aceton, Ethanol, NMP, Dimethylsulfoxid (DMSO) auf, die bei der Sensorherstellung verwendet werden können [Ube13, SCS14, Pla14, Mic14].

Die Schäl-, Zug-, und 3-Punkt-Biegeversuche wurden durchgeführt und die Ergebnisse in Kapitel 2.4 präsentiert.

Bei dem letzten Test wurde festgestellt, dass SU-8 Folien (3000 Serie) als Fremdkörper im CFRP nicht zur Delamination des Verbundwerkstoffes führen. Bei dem Zugversuch zeigte der SU-8-Film eine leichte Verschlechterung der Zugfestigkeit des CFRP bzw. des RTM6. Alle SU-8-Probenkörper wurden bei dem Peelttest abgebrochen. Aus diesem Grund ist dieses Polymer, wegen der nicht ausreichenden Flexibilität, nicht als flexibler Sensorträger geeignet.

Beim Zug- und 3-Punkt-Biegeversuch zeigte Parylene C die schlechtesten Ergebnisse. Beim Schältest wurden geringe Zugfestigkeit und große Bruchdehnung des Parylene C nachgewiesen. Die beiden Eigenschaften können zum Abriss der Leiterbahnen bei der Substratdehnung führen.

Nach den drei Versuchen zeigten PI-Folien beste Testresultate. Die eingebetteten PI-Folien mit der Größe 1,5 x 3 mm und 2 x 2,25 mm beeinträchtigten nicht die mechanischen Eigenschaften des CFRP.

Als Ergebnis dieser Analyse wurde Polyimid U-Varnish S als flexibles Substratmaterial ausgewählt. In weiteren Kapiteln werden das Design, die Simulation und die Prozessierung des flexiblen Kammsensors vorgestellt.

Kapitel 3

Sensordesign

Die Kammstruktur oder Fingerstruktur ist eine periodische, kammartige Anordnung der Elektroden. Kammstrukturen finden Anwendung in unterschiedlichen Bereichen wie chemische Sensorik, zerstörungsfreie Prüfung, Telekommunikation, Biologie und mikroelektromechanische Systeme (MEMS).

Es ist nicht möglich, einen universalen Sensor, der maximale Information über Materialeigenschaften liefert, für alle Anwendungsgebiete zu entwickeln. Jede Anwendung braucht ein geeignetes Sensordesign. Zum Beispiel bei der Beschichtung der Elektroden mit einer gasempfindlichen Schicht kann man eine Konzentration von bestimmten Gasen überwachen. Durch die Änderung der Elektrodenanzahl, -breite und des Abstandes zwischen den Elektroden wird die Ausgangssignalstärke gesteuert. Ein Kompromiss zwischen der Signalstärke und der Sensorfläche ist von den Anwendungsanforderungen abhängig [Mam04].

3.1 Dielektrikum im elektrischen Feld

Die einfachste Methode für die Bestimmung der Permittivität und der Leitfähigkeit eines Mediums ist es, zwischen zwei parallelen Platten mit der Fläche A und dem Abstand d zu platzieren. Die zwei planparallelen Elektroden stellen eine Testzelle dar. Die Zellkonstante für den Platenkondensator ergibt sich aus [Oeh94]

$$\kappa = \frac{d}{A} \quad (3.1)$$

$A =$ die Elektrodenfläche

$d =$ Abstand zwischen den Elektroden

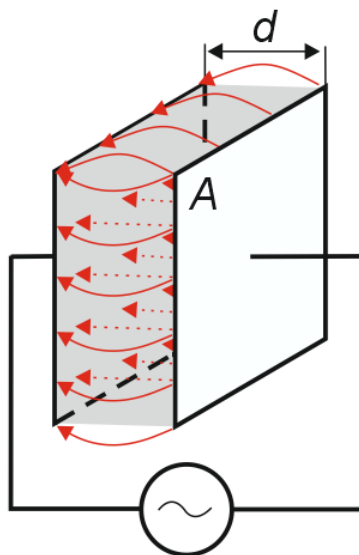


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer 2-Elektroden-Messzelle zur Permittivität- und Leitfähigkeitsmessung

Eine rechnerische Bestimmung ist aber nur näherungsweise möglich, da es stets zur Ausbildung inhomogener Randfelder kommt (Abbildung 3.1). Es ist deshalb sehr wichtig, Kalibrationslösungen genau bekannter Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante verfügbar zu haben. Damit wird aus dem gemessenen Leitwert die Zellkonstante berechnet [Oeh94]

$$\kappa = \frac{\sigma}{G} \quad (3.2)$$

$\sigma =$ Leitfähigkeit des Mediums

$G =$ gemessener Leitwert

Bei Anlegen einer Gleichspannung ist entgegen der Erwartung kein linearer Zusammenhang nach der Ohm'schen Regel erkennbar.

Die Verwendung von Gleichstrom führt zu einem Aufbau von Ladungen an den Elektroden (Polarisation), wodurch die Leitfähigkeits- $1/R_p$ und Kapazitätsmessung C_p verfälscht werden.

Die Elektroden können im elektrischen Ersatzschaltbild einer Messzelle (Abbildung 3.2) durch eine Parallelschaltung von einem nichtlinearen Widerstand (R^- und R^+) und einer Doppelschichtkapazität (C^- und C^+) an der Phasengrenze zwischen Dielektrikum und Elektrode beschrieben werden [Ste14].

Die Elektrodenwiderstände sind für die Messung zu eliminieren. Daher wird zur Vermeidung von Elektrodenreaktion eine stationäre Wechselspannung (1 – 4 kHz) angelegt. Diese bewirkt eine Umladung der Doppelschicht im Rhythmus der Wechselspannung. Mit wachsender Frequenz wirkt die Kapazität als Kurzschluss.

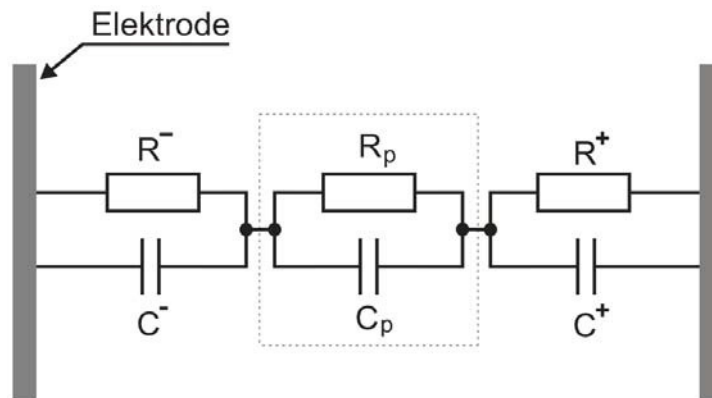


Abbildung 3.2: Ersatzschaltbild der Messzelle mit zwei Parallelelektroden

3.1.1 Dielektrische Polarisation und lokales Feld

Faraday hat 1837 erkannt, dass ein Dielektrikum durch ein elektrisches Feld polarisiert wird, d. h., dass es in ihm zu einer Trennung der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen kommt. Dadurch entsteht im Dielektrikum ein inneres Feld, das dem äußeren Feld entgegengerichtet ist. Die Polarisation des Dielektrikums vermindert daher die Feldstärke zwischen den Platten einer geladenen Messzelle gegenüber der Feldstärke im Vakuum.

Die physikalische Größe, die die Polarisation eines Dielektrikums quantitativ beschreibt, wird als dielektrische Polarisation bezeichnet und als makroskopisches elektrisches Dipolmoment pro Volumen definiert

$$\vec{P} = \sum_n q_n \vec{R}_n \quad (3.3)$$

$n =$ Atomzahldichte

$\vec{R}_n =$ Ortsvektor der Ladung (Abbildung 3.3)

$q_n =$ Ladung

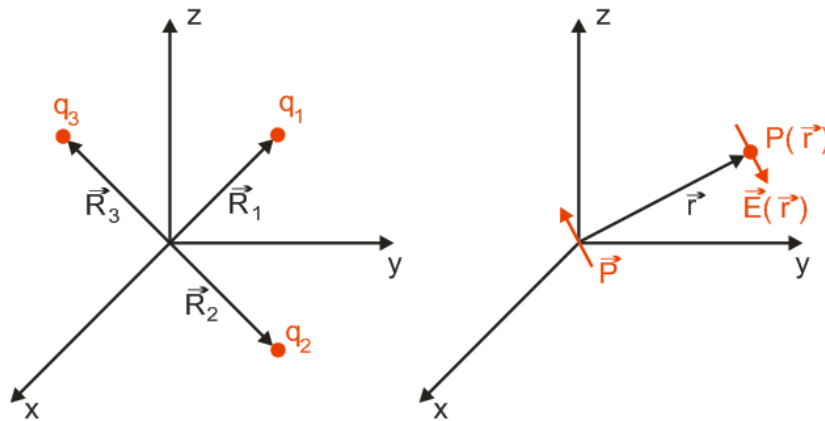


Abbildung 3.3: (links) Zur Definition der Polarisation;
(rechts) Feld eines elektrischen Dipols im Ursprung gemessen im Aufpunkt P [Dem10].

Ein elektrischer Dipol \vec{p} erzeugt in einem Aufpunkt $\vec{P}(r)$ ein elektrisches Feld

$$\vec{E}(r) = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2\vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \quad (3.4)$$

$\vec{r} =$ der Vektor vom Dipolschwerpunkt zum Aufpunkt (Abbildung 3.3)

$\epsilon_0 =$ die Dielektrizitätskonstante

Im dielektrischen Festkörper gibt es nun (anders als im Gas, in dem wegen geringerer Dichte die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Dipolen vernachlässigt werden kann) viele solcher Dipole (entweder permanente oder durch ein äußeres Feld induzierte), deren elektrische Felder sich überlagern. Als lokales Feld wird das aktuelle Feld am Ort eines Atoms bezeichnet, das durch das resultierende Feld aller Dipole und durch ein eventuelles äußeres Feld erzeugt wird.

Es wird eine fiktive Hohlkugel im Inneren des Dielektrikums betrachtet, in deren Mittelpunkt $r=0$ das lokale Feld berechnet werden soll (Abbildung 3.4). Das lokale Feld lässt sich dann als Überlagerung mehrerer Beiträge vorstellen:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E}_a + \vec{E}_p + \vec{E}_L + \vec{E}_i \quad (3.5)$$

$\vec{E}_a =$ das von außen angelegte Feld

\vec{E}_p = das erzeugte Polarisationsfeld

\vec{E}_L = das Lorenzfeld

\vec{E}_i = das Feld der Atome innerhalb der Hohlkugel

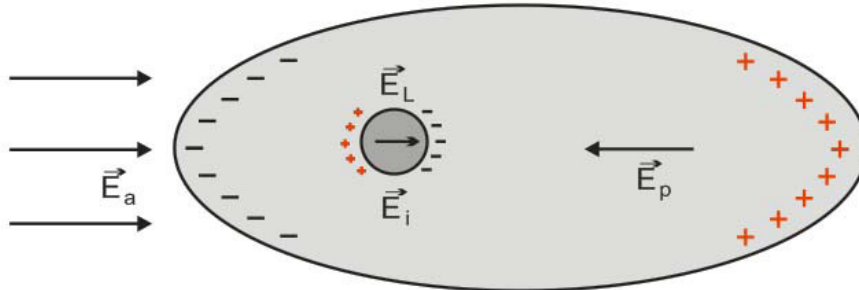


Abbildung 3.4: Elektrische Felder im Dielektrikum unter \vec{E}_a

Das durch die Polarisationsladungen auf der Oberfläche des Dielektrikums erzeugte Polarisationsfeld beträgt

$$\vec{E}_p = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} \quad (3.6)$$

Die resultierende Feldstärke im Dielektrikum beträgt

$$\vec{E}_{diel} = \vec{E}_a + \vec{E}_p = \vec{E}_a - \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} \quad (3.7)$$

Der Betrag des Lorenzfeldes ist das Feld der Polarisationsladungen auf der Innenseite der fiktiven Hohlkugel [Dem10]

$$|\vec{E}_L(0)| = \frac{P}{3\varepsilon_0} \quad (3.8)$$

sodass sich aus (3.5 und 3.6) für das lokale Feld ergibt

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E}_a - \frac{2P}{3\varepsilon_0} + \vec{E}_i \quad (3.9)$$

Das Feld \vec{E}_i kann im Prinzip nach (3.4) berechnen, wobei über alle Dipole \vec{p}_i summiert werden muss. Dieses Feld ist das einzige Feld in (3.5), das von der Symmetrie des Kristalls abhängig ist.

Wenn der Kristall ein Atom pro primitiver Einheitszelle besitzt, erfahren alle Atome das gleiche lokale Feld und haben das gleiche Dipolmoment \vec{p} . Das Feld der Dipole im Inneren der Kugel ist dann

$$\vec{E}_i = \sum_i \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r}_i)\vec{r}_i - r_i^2 \vec{p}}{4\pi\epsilon_0 r_i^5} \quad (3.10)$$

Für die induzierten Dipole im Inneren der Hohlkugel muss

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{lok} \quad (3.11)$$

gelten sodass man in (3.10) \vec{p} und damit auch \vec{E}_i durch das lokale Feld ersetzen kann, was wegen der Abhängigkeit von \vec{E}_i auch von der Kristallsymmetrie abhängt. Der Proportionalitätsfaktor α wird als die Polarisierbarkeit des Atoms bezeichnet [Dem10].

In Abbildung 3.5 sind für einige Kristallgeometrien die entsprechenden lokalen Felder illustriert.

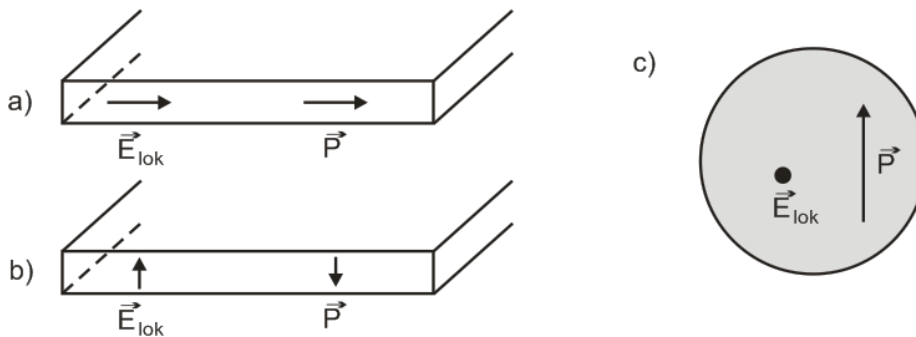


Abbildung 3.5: Kristallgeometrien lokaler Felder

In einem homogenen Körper (z. B. einem amorphen Festkörper) oder auch in einem Kristall mit kubischer Symmetrie ist $\vec{E}_i = 0$. Dann vereinfacht sich (3.9) zu

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E}_{diel} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \left(1 + \frac{\chi}{3}\right) \vec{E}_{diel} \quad (3.12)$$

mit einer dielektrischen Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}_{diel}} \quad (3.13)$$

Für eine homogene kugelförmige Probe (Abbildung 3.5 c) wird

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E}_a - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \vec{E}_a \quad (3.14)$$

Für eine dünne Scheibe mit der Scheibennormale in Feldrichtung (Abbildung 3.5 b) wird

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E}_a - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \vec{E}_a - \frac{2\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (3.15)$$

Wenn die Scheibennormale senkrecht zur Feldrichtung zeigt (Abbildung 3.5 a) wird

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E}_a + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (3.16)$$

Da im makroskopischen Modell für die Polarisation

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}_{diel} \quad (3.17)$$

gilt, und im mikroskopischen Modell aber bei einer Dichte N der Dipole

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}_{lok} \quad (3.18)$$

gelten muss, folgt:

$$\epsilon_0 \chi \vec{E}_{diel} = N \alpha \vec{E}_{lok} \quad (3.19)$$

Mit (3.12) ergibt sich damit für die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{N \cdot \alpha}{\epsilon_0 - \frac{N \cdot \alpha}{3}} \quad (3.20)$$

Verwendet man die relative Dielektrizitätszahl $\epsilon = 1 + \chi$, so wird aus (3.20) für kubische Gitter mit einem Atom pro Basiszelle oder für amorphe Festkörper die Relation

$$\epsilon = 1 + \chi = 1 + \frac{N \cdot \alpha}{\epsilon_0 - \frac{N \cdot \alpha}{3}} \quad (3.21)$$

was durch Umformen zur Clausius-Mosotti-Reaktion

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N \cdot \alpha}{3\epsilon_0} \quad (3.22)$$

wird.

In einem kubischen Kristall mit mehreren Atomen pro Elementarzelle muss (3.22) erweitert werden, zu der Summe

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad (3.23)$$

über die einzelnen Atome der Elementarzelle [Dem10].

3.1.2 Polarisationsmechanismen

Wie im vorherigen Unterkapitel angedeutet wurde, kommt es bei Einwirken eines elektrischen Feldes zu einer Polarisation des Dielektrikums, weil die Feldstärke an den elektrischen Ladungen des Mediums angreift. Es werden drei Beiträge unterschieden, die sich zur Gesamtpolarisation zusammensetzen: die Elektronen-, Ionen- und die Orientierungspolarisation.

Elektronenpolarisation [Fas05]

Die Elektronenpolarisation beruht auf der Verschiebung der Schwerpunkte der negativen und positiven Ladungen des Atoms infolge des Einwirkens eines elektrischen Feldes. Mit einem gleichmäßigen Verschmieren der Ladung der Elektronenhülle über das Atomvolumen mit Radius R , ist dann die Ladungsdichte

$$\rho = \frac{-Z \cdot e}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (3.24)$$

- $Z =$ Ordnungszahl des Atoms
 $e =$ Betrag der Elektronenladung
 $-Z \cdot e =$ Ladung der Elektronenhülle

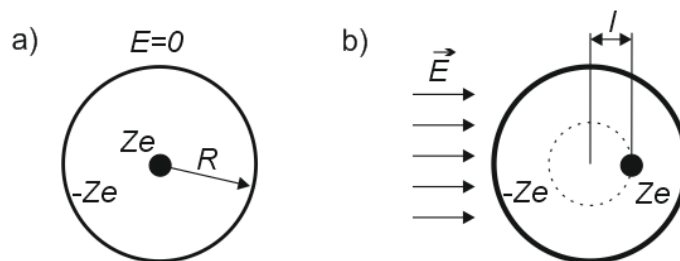


Abbildung 3.6: Elektronenpolarisation
 a) Atom ohne Feld
 b) Atom im elektrischen Feld

Wirkt ein elektrisches Feld auf das Atom ein, dann wirkt auf die positive bzw. negative Ladung die Kraft

$$|F_1| = Ze \cdot E \quad (3.25)$$

und bewirkt eine Verschiebung der Elektronenhülle um eine Strecke l gegen den Atomkern (Abbildung 3.6).

Damit sitzt die positive Punktladung exzentrisch, und es stellt sich eine rücktreibende Kraft ein. Für die rücktreibende Kraft ist nicht nur der positiv geladene Atomkern verantwortlich, sondern auch die negative Ladung

$$|F_2| = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \cdot l \quad (3.26)$$

Die beiden Kräfte F_1 und F_2 halten sich im Gleichgewicht, und es lässt sich hieraus der Gleichgewichtabstand berechnen

$$l = \frac{4\pi\epsilon_0 R^3}{Ze} \cdot E \quad (3.27)$$

Das elektrische Feld induziert somit ein Dipolmoment

$$p_{EP} = Ze \cdot l = 4\pi\epsilon_0 R^3 \cdot E \quad (3.28)$$

und die Polarisation ist [Fas05]

$$P_{EP} = N \cdot p_{EP} = N \cdot 4\pi\epsilon_0 R^3 \cdot E \quad (3.29)$$

Ionenpolarisation

Ionen, die in Molekülen oder Kristallen eingebaut sind und dort durch zwischenatomare Kräfte gehalten werden, erfahren in einem elektrischen Feld eine zusätzliche Kraftkomponente, die zur Änderungen der zwischenatomaren Abstände führt. Zwei Ionen, die im Gleichgewichtsfall einen zwischenatomaren Abstand l_0 voneinander haben (Abbildung 3.7), werden diesen im Feld \vec{E} auf $(l_0 + l')$ vergrößern und damit auch ihr Dipolmoment von $q \cdot l_0$ auf $q(l_0 + l')$ steigern [Fas05].

Das Dipolmoment ist infolge der Ionenpolarisation damit

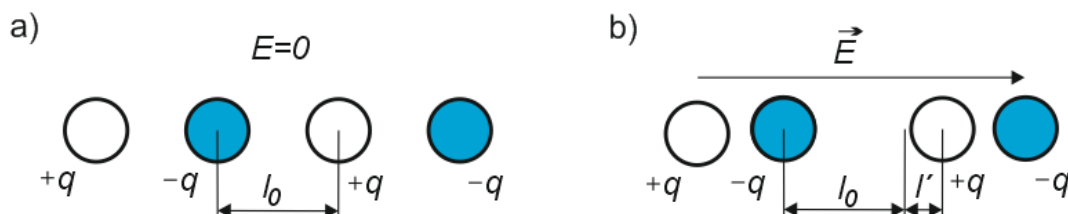


Abbildung 3.7: Ionenpolarisation

- a) Ionen ohne Feld
- b) Ionen im elektrischen Feld

$$p_{IP} = \frac{q^2}{k_{IP}} \cdot E \quad (3.30)$$

k_{IP} = Proportionalfaktor der Rückstellkraft

Dann ist die Polarisation im allgemeinen Fall durch

$$P_{IP} = N \cdot p_{IP} = N \cdot \frac{q^2}{k_{IP}} \cdot E \quad (3.31)$$

gegeben [Fas05].

Orientierungspolarisation

In einem Festkörper mit permanenten elektrischen Dipolen \vec{p} übt ein elektrisches Feld ein Drehmoment

$$\vec{D} = \vec{p} \times \vec{E} \quad (3.32)$$

aus. Es versucht die Dipole in Feldrichtung auszurichten. Die Wechselwirkungsenergie ist

$$W = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -p \cdot E \cdot \cos\varphi \quad (3.33)$$

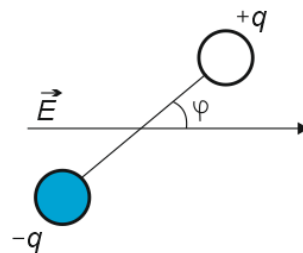


Abbildung 3.8: Orientierungspolarisation

Für frei rotierende Dipole ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Dipole den Winkel φ mit der Feldrichtung einnehmen, durch den Boltzman-Faktor

$$e^{-W/kT} = e^{-pE \cos\varphi / kT} \quad (3.34)$$

gegeben. Damit ergibt sich für $\vec{E} = (0,0,E_z)$ der Mittelwert der über alle Winkel φ gemittelten Dipolkomponente $p_z = p \cdot \cos\varphi$ [Dem10]:

$$\langle p_z \rangle = \frac{\int_0^\pi p \cos\varphi e^{-pE \cos\varphi / kT} \sin\varphi \, d\varphi}{\int_0^\pi e^{-pE \cos\varphi / kT} \sin\varphi \, d\varphi} = p \left[\coth\left(\frac{pE}{kT}\right) - \frac{kT}{pE} \right] \quad (3.35)$$

k = Boltzman-Konstante

T = Temperatur

Für die makroskopische Polarisation erhält man dann bei einer Dichte N der permanenten Dipole

$$\langle p \rangle = N \cdot \langle p_z \rangle = N \cdot p \left[\coth \left(\frac{pE}{kT} \right) - \frac{kT}{pE} \right] \quad (3.36)$$

Die Polarisation hängt also vom Verhältnis $x = pE/kT$ der potenziellen Energie $p \cdot E$ des Dipols zur thermischen Energie $k \cdot T$ ab. Wird dieses Verhältnis klein ($T \rightarrow \infty$), so geht die makroskopische Polarisation gegen null, weil dann alle Dipole statisch in alle Richtungen zeigen. Für $x \ll 1$ lässt sich die Funktion $\coth x - 1/x$ entwickeln und liefert den Wert $pE/3kT$, sodass man die makroskopische Polarisation für $kT \gg pE$, mit $E = |\vec{E}|$,

$$\vec{P}_{OP}(T) = \frac{Np^2E}{3kT} \quad (3.37)$$

erhält. Dies lässt sich mit (3.17) durch eine temperaturabhängige Suszeptibilität

$$\chi(T) = \frac{Np^2}{3\varepsilon_0kT} \quad \text{für } p \cdot E \ll kT \quad (3.38)$$

beschreiben [Dem10].

Gesamtpolarisation

Sofern in einem Medium mehrere Polarisationsarten existieren, überlagern sich die Komponenten, sodass insgesamt eine Polarisation auftritt [Fas05].

$$\vec{P} = \vec{P}_{EP} + \vec{P}_{IP} + \vec{P}_{OP} = N(\alpha_{EP} + \alpha_{IP} + \alpha_{OP})\vec{E} = N \left(4\pi\varepsilon_0R^3 + \frac{q^2}{k_{IP}} + \frac{p^2}{3kT} \right) \vec{E} \quad (3.39)$$

$\alpha_{EP} =$ *Polarisierbarkeit bei der Elektronenpolarisation*

$\alpha_{IP} =$ *Polarisierbarkeit bei der Ionenpolarisation*

$\alpha_{OP} =$ *Polarisierbarkeit bei der Orientierungspolarisation*

3.1.3 Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl

Aus 3.22, 3.39 lässt sich entnehmen, dass die Dielektrizitätszahl von der Polarisierbarkeit und von der Molekülzahl abhängig ist. In die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätszahl werden daher der Temperaturgang der Polarisierbarkeit und der temperaturbedingte Volumenausdehnungskoeffizient des Mediums eingehen. Die

Elektronen- und die Ionenpolarisation sind nach (3.39) temperaturunabhängig. Die Orientierungspolarisation dagegen zeigt gemäß (3.39) (α_{OP}) einen ausgeprägten Temperaturgang mit $1/T$ [Fas05].

Der Temperaturgang der Dielektrizitätszahl ist definiert durch

$$\varepsilon_r(\vartheta) = \varepsilon_r(1 + \alpha_\varepsilon(\vartheta - \vartheta_1)) \quad (3.40)$$

$\varepsilon_r =$ relative Dielektrizitätszahl

$\vartheta_1 =$ Bezugstemperatur

$\alpha_\varepsilon =$ Temperaturkoeffizient von ε_r

Nach dem Logarithmieren und Differenzieren der Clausius-Mosotti-Gleichung (3.22) ergibt sich die Temperaturabhängigkeit von ε_r :

$$\alpha_\varepsilon = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \left(\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\vartheta} + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\vartheta} \right) \quad (3.41)$$

Sofern im Körper das Produkt aus Dipoldichte und Volumen konstant bleibt, gilt:

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\vartheta} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{d\vartheta} = -\beta \quad (3.42)$$

$\beta =$ Raumausdehnungskoeffizient ist.

Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätszahl ist damit durch

$$\alpha_\varepsilon = \frac{(\varepsilon_r - 1)(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \left(\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\vartheta} - \beta \right) \quad (3.43)$$

gegeben [Fas05].

3.1.4 Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl

Für die Untersuchung der Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätszahl werden zwei unterschiedliche physikalische Mechanismen betrachtet. In einem Fall sind es die permanenten Dipole (Orientierungspolarisation), die nicht schlagartig dem sich ändernden Feld folgen können. Das ist der Fall der Dipolrelaxation. Im anderen Fall – nämlich bei der Ionen- und Elektronenpolarisation ist die Ladungs- und Massenverschiebung mit einer Rückstellkraft gekoppelt, wodurch wir Systeme vor uns haben, welche Resonanzabsorption zeigen können. In beiden Fällen wird es Grenzfrequenzen geben,

die, sobald sie überschritten werden, den betreffenden Polarisationsmechanismus blockieren und zu einem Absinken der Dielektrizitätszahl führen [Fas05].

Dipolrelaxation

Voraussetzung für die Dipolrelaxation ist das Vorhandensein permanenter Dipole. Wirkt auf das Dielektrikum zum Zeitpunkt $t=0$ ein konstantes Feld ein, dann drehen die permanenten Dipole in die Feldrichtung ein und nehmen erst nach einer gewissen Zeit ihre endgültige Lage ein. Für die Prozessbeschreibung muss eine Zeitabhängigkeit in die Gleichung

$$\vec{D} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (3.44)$$

eingefügt werden [Fas05].

Die Differenzialgleichung zur Beschreibung der Dipolrelaxation ist

$$D + \tau \frac{dD}{dt} = \varepsilon_s E + \varepsilon_s \tau_1 \frac{dE}{dt} \quad (3.45)$$

$\varepsilon_s =$ die Dielektrizitätszahl (für den elektrostatischen Fall)

$\tau, \tau_1 =$ Zeitkonstanten

Die Differenzialgleichung (3.45) kann noch modifiziert werden, wenn man eine Dielektrizitätszahl ε_∞ einführt, die unendlich schnelle Feldänderungen erfasst [Fas05].

$$\varepsilon_\infty = \frac{\Delta D}{\Delta E} \quad (3.46)$$

$\Delta E =$ Feldänderung

$\Delta D =$ Verschiebungsänderung in einem verschwindenden Zeitintervall Δt

Nach der Integrierung der Gleichung (3.45) über die Zeit mit der Integrationsgrenzen $\Delta D, \Delta E$ und Δt erhält man für den Grenzfall $\Delta t = 0$

$$\tau \cdot \Delta D = \varepsilon_s \tau_1 \cdot \Delta E \quad (3.47)$$

Bei dem Zusammenfassen von (3.45 – 3.47) erhält man die Differenzialgleichung der Dipolrelaxation

$$D + \tau \frac{dD}{dE} = \varepsilon_s E + \tau \varepsilon_\infty \frac{dE}{dt} \quad (3.48)$$

Um das Dipolverhalten im periodischen Wechselfeld zu studieren, führt man in (3.48) E und D als komplexe Größe ein. Die komplexe Feldstärke ist

$$\underline{E} = \hat{E} \cdot e^{j\omega t} \quad (3.49)$$

$\hat{E} =$ *Schwingungsamplitude*

$\omega =$ *Kreisfrequenz*

Die komplexe elektrische Verschiebung \underline{D} ist mit der komplexen elektrischen Feldstärke \underline{E} durch eine komplexe Dielektrizitätszahl

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.50)$$

in der Form

$$\underline{D} = \underline{\varepsilon} \cdot \underline{E} \quad (3.51)$$

verknüpft.

Führt man (3.49 - 3.51) in (3.48) ein, dann kann man die komplexe Dielektrizitätszahl berechnen und in Real- und Imaginärteil aufspalten. Man erhält:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad (3.52)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \tau^2 \omega^2} \cdot \omega \tau \quad (3.53)$$

Der Realteil von ε liefert jene Werte der Verschiebung D , die mit E in Phase sind; der Imaginärteil jene Werte, die gegen E um 90°phasenverschoben sind [Fas05].

Bei dem Umformen der zwei letzten Gleichungen in eine normierte Schreibweise erhält man

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.54)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.55)$$

Abbildung 3.9 zeigt den Verlauf des normierten Real- (blau) Imaginärteiles (rot). Durchläuft man die Frequenzen von 0 bis ∞ , dann geht die Funktion für den Realteil von 1 in einem breiten Bereich bei $\omega\tau = 1$ auf 0 über. Das heißt, bei tiefen Frequenzen ist

$$\varepsilon' = \varepsilon_s \quad (3.56)$$

und bei hohen Frequenzen

$$\varepsilon'' = \varepsilon_\infty \quad (3.57)$$

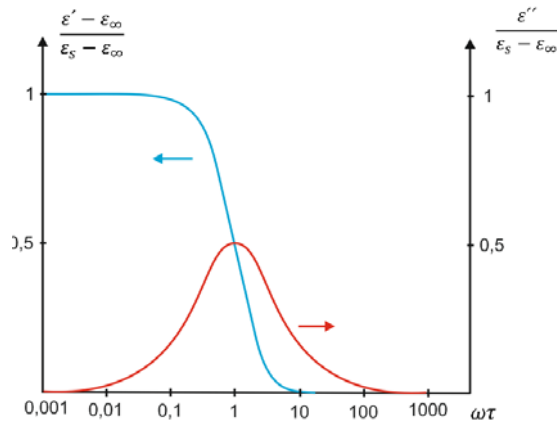


Abbildung 3.9: Verlauf des normierten Real- und Imaginärteiles der Dielektrizitätszahl [Fas05]

Unter tiefen, bzw. hohen Frequenzen versteht man die Werte, für die die Kreisfrequenz ω entweder wesentlich kleiner bzw. wesentlich größer als $1/\tau$ (τ ist werkstoff- und temperaturabhängig).

Bei dem Frequenzdurchlauf von 0 bis ∞ zeigt die Funktion für den Imaginärteil im Bereich $\omega\tau = 1$ ein breites Maximum. Nach dem Jouleschen Gesetz wird in jeder Substanz, die von einem elektrischen Strom durchgeschossen wird, Leistung in Wärme umgesetzt.

Man erhält die Wärmeenergie

$$P_W = i \cdot E \quad (3.58)$$

$i =$ die Stromdichte

Im idealen Dielektrikum fließt kein Leistungsstrom, sondern nur ein Verschiebungsstrom.

$$\underline{i} = \underline{\varepsilon} \cdot j\omega \underline{E} = \omega \varepsilon' \underline{E} + \omega \varepsilon'' \underline{E} \quad (3.59)$$

Die Wirkleistung (Verluste im Dielektrikum) ist proportional zum Imaginärteil der Dielektrizitätszahl. Um die Verluste im Dielektrikum zu charakterisieren, ist der Verlustfaktor anzugeben. Der Verlustfaktor ist das Verhältnis von Wirk- zu Blindleistung des durch Polarisation verlustbehafteten Dielektrikums

$$\tan\delta = \frac{P_{Wirk}}{P_{Blind}} = \frac{i''}{i'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \omega\tau \quad (3.60)$$

$i' =$ Realteil der komplexen Stromdichte

$i'' =$ Imaginärteil der komplexen Stromdichte

Resonanzabsorption

Die Resonanzabsorption der Ionen- und Elektronenpolarisation ist ein anderes physikalisches Phänomen, welches zu Verlusten führt. Die Ladungs- und damit verbundenen Massenverschiebungen sind an eine Rückstellkraft gekoppelt. Bei betragsmäßig kleinen Verschiebungen ist die rücktreibende Kraft proportional zur Auslenkung. Unter Berücksichtigung der Dämpfung (Reibungskraft) erhält man aus dem Gleichgewicht zwischen Kraft und Gegenkraft die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + k_R m \frac{dx}{dt} + m \omega_0^2 x = k_F \hat{E} e^{j\omega t} \quad (3.61)$$

$k_R =$ *Proportionalfaktor der Reibungskraft*

$k_F =$ *Proportionalfaktor der Feldkraft*

$m =$ *Atommasse*

$\omega_0 =$ *Resonanzfrequenz*

$x =$ *Auslenkung der Ladung*

Diese Differentialgleichung beschreibt die Oszillation der Ionen um ihre Ruhelage, bzw. die Oszillation der Elektronenhülle um den Atomkern [Fas05].

Nach der Einführung des Ansatzes

$$x = c \cdot e^{j\omega t} \quad (3.62)$$

in die (3.61) und Berechnung der Größe c enthält man

$$c = \frac{k_F}{m} \hat{E} \left(\frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} - j \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right) \quad (3.63)$$

Bei der Betrachtung von 3.62 und 3.63 sieht man, dass die Ladungsauslenkung eine komplexe Größe ist, sodass die Auslenkung nicht mehr mit der elektrischen Feldstärke in Phase ist.

Das makroskopische dielektrische Verhalten in polarisierbarer Materie wird in der Maxwell-Theorie durch die Beziehung

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + N q x \quad (3.64)$$

beschrieben. Nach der Einführung der komplexen Auslenkung der Ladung ergibt sich schließlich

$$\underline{D} = \left(\varepsilon_0 + \frac{N q k_F}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} - j \frac{N q k_F}{m} \cdot \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \right) \underline{E} \quad (3.65)$$

Die Dielektrizitätszahl setzt sich daher aus einem Realteil

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{Nqk_F}{m} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \quad (3.66)$$

und einem Imaginärteil

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{Nqk_F}{m} \cdot \frac{k_R \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + k_R^2 \omega^2} \quad (3.67)$$

zusammen.

Wenn in einem Dielektrikum mehrere Polarisationsmechanismen gleichzeitig wirken, und das ist der Normalfall, dann überlagern sich die einzelnen Frequenzgänge zu einem Verlauf (Abbildung 3.10). Für die idealisierten Verhältnisse fallen bei bestimmten Grenzfrequenzen die einzelnen Polarisationsmechanismen aus, wodurch der Realteil der Dielektrizitätszahl stufenweise kleiner wird. Bei den betroffenen Grenzfrequenzen zeigt der Imaginärteil der Dielektrizitätszahl Maxima (Resonanz), in denen Dispersion beobachtet wird [Fas05].

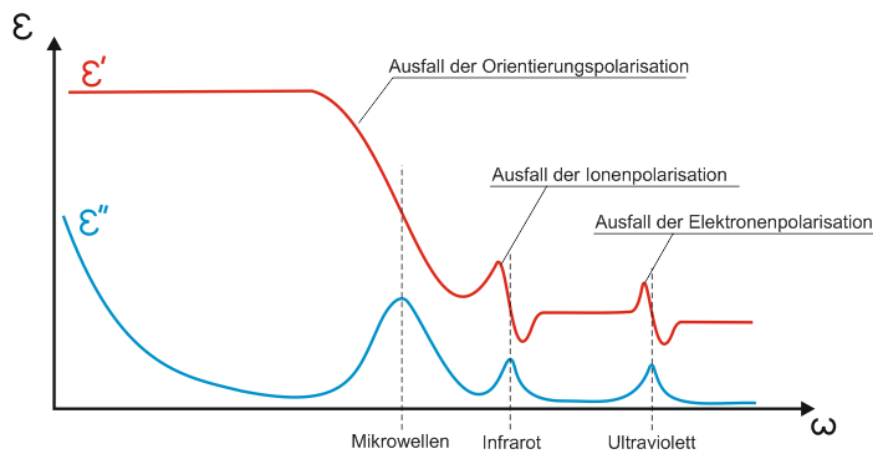


Abbildung 3.10: Verlauf der komplexen relativen Dielektrizitätszahl über einen Frequenzbereich

3.1.5 Ionenleitfähigkeit im Dielektrikum

Bei dielektrischen Medien ist ganz allgemein die verbotene Zone zwischen dem Valenzband und Leitungsband so breit, dass bei Raumtemperatur Elektronen nur in verschwindendem Ausmaß in der Lage sind, diese Zone zu überwinden. Bei diesen idealisierten Verhältnissen kann es zu keiner Elektronenleitung kommen. Auch bei Stoffen mit Ionenbindung liegen die gleichen Verhältnisse vor; dennoch kann man unter gewissen

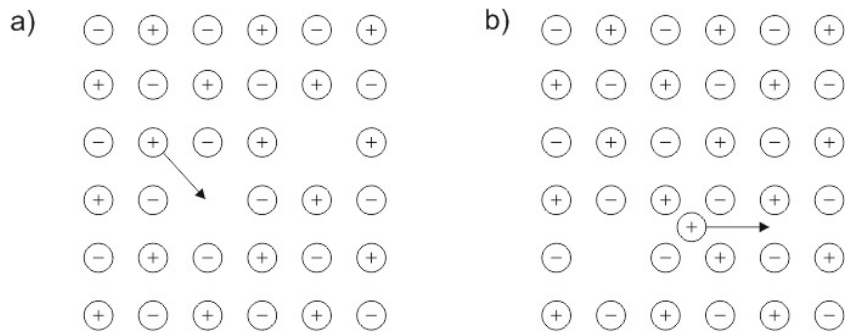


Abbildung 3.11: Defekte im Dielektrikum [Fas05]
a) Schottky-Defekt
b) Frenkel-Defekt

Voraussetzungen eine geringfügige Leitfähigkeit feststellen. Im einen Ionenkristall ist der Stromtransport nur möglich, wenn eventuelle Fehlstellen vorhanden sind. Es gibt zwei wichtige Arten von Fehlstellen: den Schottky- und den Frenkel-Defekt. Die beiden Defekte ermöglichen auf dem Weg der Ionendiffusion einen Stromtransport [Fas05].

Beim Schottky-Defekt (Abbildung 3.11 a) kommt es bei der Diffusion zu Atomplatzwechselvorgängen durch Überwechseln eines Ions von seinem Gitterplatz in die benachbarte Leerstelle. Wiederholte Platzwechselvorgänge in eine Richtung können auch als Leerstellen-Diffusion in der entgegengesetzten Richtung aufgefasst werden. Beim Frenkel-Defekt kann zusätzlich das Zwischengitterion wandern. Selbstverständlich sind alle diese Diffusionsprozesse mit einem gewissen Energieaufwand verbunden; erst recht ein Generieren und Aufrechterhalten zusätzlicher Fehlstellen. Diese für das Auftreten der Diffusion erforderlichen Energien werden unter dem Begriff der Aktivierungsenergie θ zusammengefasst. Der temperaturabhängige Diffusionskoeffizient in Feststoffen wird beschrieben durch den Zusammenhang [Fas05]

$$D_{diff} = D_0 \cdot e^{-\frac{\theta}{kT}} \quad (3.68)$$

$$D_0 = \text{Werkstoffkonstante}$$

Betrachtet man eine Diffusion von Ionen gleichen Vorzeichens mit der Volumeneinheit N , dann ergibt sich die Ionenleitfähigkeit als

$$\sigma = e \cdot N \cdot \mu \quad (3.69)$$

wobei μ die Ionenbeweglichkeit ist.

$$\mu = \frac{eD_{diff}}{kT} \quad (3.70)$$

Damit ergibt sich die Ionenleitfähigkeit in Feststoffen

$$= \frac{e^2 N}{kT} \cdot D_0 \cdot e^{-\frac{\theta}{kT}} \quad (3.71)$$

Die Aktivierungsenergie bei tiefen Temperaturen ist kleiner als bei höheren. Die Ursache hierfür liegt darin, dass bei tiefen Temperaturen ausschließlich die Diffusionsprozesse vorantreiben, während bei hohen Temperaturen aus der Aktivierungsenergie noch zusätzlich neue Fehlstellen generiert werden können. Diese zusätzlich neu gebildeten Fehlstellen verbessern die Leitfähigkeit.

Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten sind in der Regel mehrere Tausend Mal größer als Diffusionskoeffizienten in Feststoffen [Cus97]. Sie werden durch die Stokes-Einstein-Gleichung [Ein56] wie folgt beschrieben

$$D_{diff-f} = \frac{kT}{6\pi\eta r_0} \quad (3.72)$$

$\eta =$ dynamische Viskosität

$r_0 =$ hydrodynamischer Radius der diffundierenden Teilchen

Damit ergibt sich die Ionenleitfähigkeit in Flüssigkeit

$$\sigma = \frac{e^2 N}{6\pi\eta r_0} \quad (3.73)$$

Aus 3.73 lässt sich entnehmen, dass die Ionenleitfähigkeit proportional zum Kehrwert von dynamischer Viskosität ($\sigma \sim \frac{1}{\eta}$) ist.

Abbildung 3.12 zeigt eine Abhängigkeit zwischen dynamischer Viskosität und Aushärtungsgrad eines Polymers während der Polymerisation. Wenn die Ionenviskosität

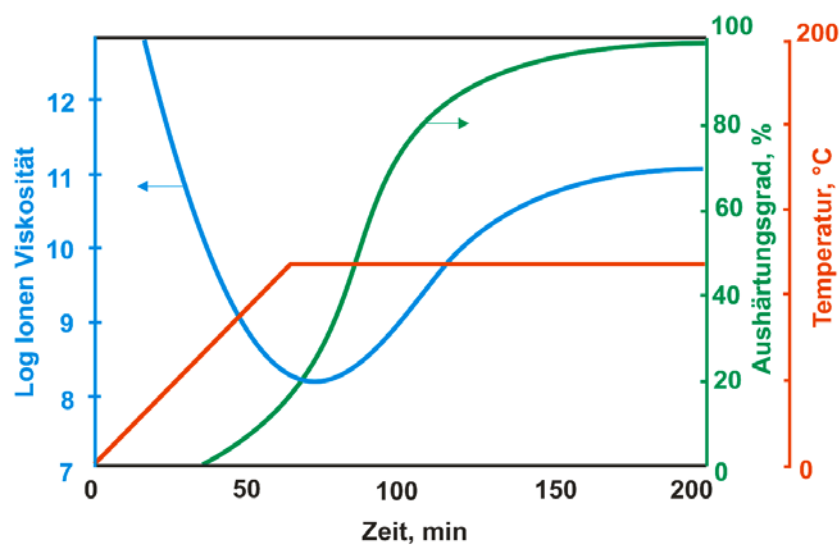


Abbildung 3.12: Abhängigkeit zwischen Ionen Viskosität und Aushärtungsgrad eines Polymers

einen maximalen Wert erreicht, signalisiert das, dass die Polymerisation vollständig abgeschlossen ist [Lee04].

3.2 Design

Die Kapazität bzw. die Leitfähigkeit zwischen zwei beliebigen Elektroden (Abbildung 3.13) kann nur bestimmt werden, wenn die Potenzialverteilung für jeden Punkt im Zwischenraum bekannt ist. Falls sich zwischen zwei Elektroden ein ladungsfreies Medium befindet, genügt das elektrische Potenzial der Laplace-Gleichung und kann damit berechnet werden. Der analytische Ausdruck für die planare Elektrodenanordnung ist in der Praxis zu kompliziert.

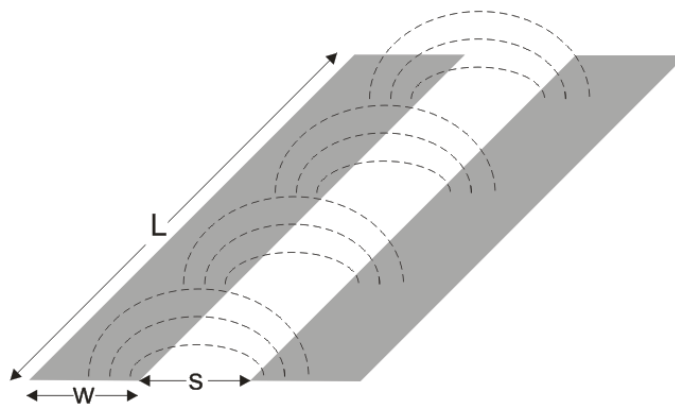


Abbildung 3.13: Dimensionsdefinition der zwei-Elektroden-Struktur;
 w – Elektrodenbreite, L – Elektrodenlänge und
 s – Elektrodenabstand

Ein einfacher Weg, um eine analytische Lösung für die räumliche Potenzialverteilung zu finden ist die konforme Abbildung (Abbildung 3.14) [Abr90].

Die Koordinatenlinien $x = \text{const}$ und $y = \text{const}$ der z -Ebene werden durch konforme Abbildungen in zwei orthogonale Kurvenscharen transformiert. Allgemein kann mithilfe der

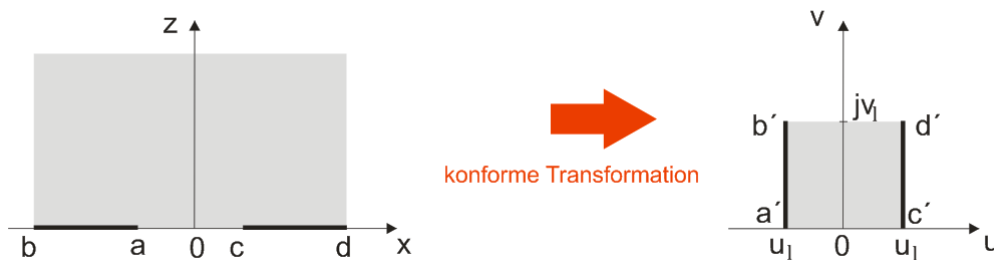


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der zwei-Elektroden Struktur
im (x, z) – Bereich und nach der konformen Transformation
im (u, v) – Bereich.

analytischen Funktionen eine Vielfalt orthogonaler Systeme krummliniger Koordinaten generiert werden. In der Umkehrung gilt, dass zu jeder konformen Abbildung ein orthogonales Kurvennetz existiert, das in einem orthogonalen kartesischen Koordinatensystem abgebildet wird [Bro05].

Nach der Transformation bleibt die rechtwinklige Netzstruktur vollständig erhalten, also insbesondere die Zwischenwinkel und die Längenverhältnisse je zweier beliebiger Vektoren.

Dann ist die Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (3.72)$$

wobei φ das elektrische Potenzial ist.

Die Randbedingungen sind dafür (Abbildung 3.14)

$$\begin{cases} \varphi = \text{const}; & c \leq x \leq d, \quad b \leq x \leq a \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0; & a < x < c, \quad d < x < \infty, \quad b < x < -\infty \end{cases} \quad (3.73)$$

Nach der konformen Transformation ergibt sich die Kapazität pro Längeneinheit

$$C_l = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{v_l}{2u_l} \quad (3.74)$$

Bei der konformen Abbildung bleibt die rechtwinklige Struktur vollständig erhalten, dann ergibt sich [Ger98, Olt95, Jac95]:

$$C_l = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{K(\sqrt{1-k^2})}{2K(k)} \quad (3.75)$$

wobei $K(k)$ das vollständige elliptische Integral 1. Art ist [Bro05]

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-k^2t^2)}} \quad (3.75)$$

Dabei ergibt sich Modul k als [Ger98, Olt95, Jac95]

$$k = \frac{s}{s+w}; \quad 0 \leq k \leq 1 \quad (3.76)$$

Die Gesamtkapazität auf der Sensoroberfläche für N Elektrodenpaar mit der Länge L (Abbildung 3.15) ergibt sich als

$$C_x = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{K(\sqrt{1-k^2})}{2K(k)} L(N-1) \quad (3.77)$$

Aus der Gleichung (3.77) folgt, dass die Sensorempfindlichkeit proportional zur Sensorgeometrie ist.

Abbildung 3.15 präsentiert eine schematische Darstellung des Kammsensors. Die Metallelektroden befinden sich auf dem flexiblen Substrat mit der Dicke h_{Sub} . In diesem Fall ergibt sich die Gesamtkapazität des Sensor als

$$C_{ges} = C_x + C_{Sub} + C_{II} \quad (3.78)$$

C_{Sub} = Kapazität des Sensorträgers

C_{II} = die Kapazität zwischen senkrechten Elektrodenseiten (Elektrodenlänge)

$$C_{II} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{h_{el}}{s} L(N-1) \quad (3.79)$$

h_{el} = die Elektrodendicke

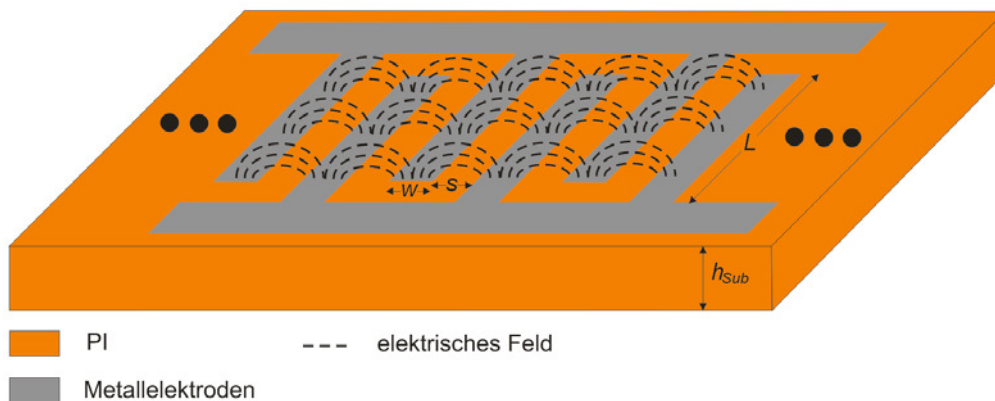


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Sensors mit N Elektrodenpaar

Bei den Elektroden von z. B. 300 nm Dicke und dem minimalen Elektrodenabstand von 3 μ m kann die entstehende Kapazität vernachlässigt werden.

Dann ergibt sich die Gesamtkapazität des Kammsensors als

$$C_{ges} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r + \varepsilon_{rSub}) \frac{K(\sqrt{1-k^2})}{2K(k)} L(N-1) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r + \varepsilon_{rSub}) \frac{A}{d} \quad (3.79)$$

ε_{rSub} = relative Permittivität des Substrates

Ein weiterer sehr wichtiger Parameter, der bei dem Sensordesign berücksichtigt werden muss, ist die Höhe der empfindlichen Schicht. Diese Höhe ist von der Elektrodenbreite und dem Elektrodenabstand abhängig.

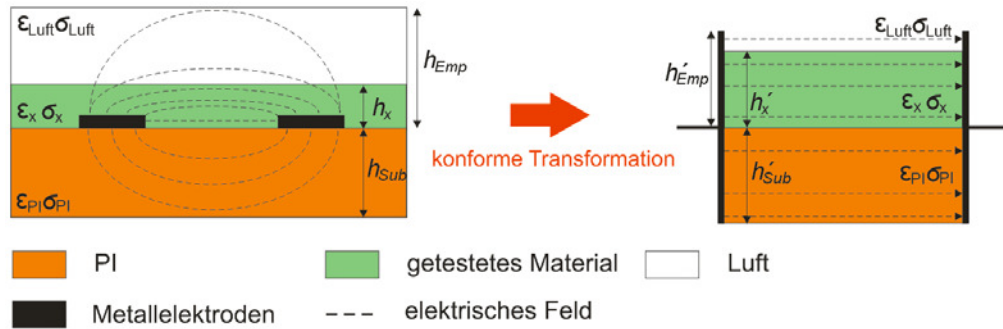


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der empfindlichen Schicht des Kammsensors (links) und der konformen Abbildung (rechts).
 h_{Sub} - Substratdicke, h_{Emp} - Höhe der empfindlichen Schicht
 h_x - Dicke des getesteten Mediums

Abbildung 3.16 präsentiert eine schematische Darstellung des Querschnittes eines Kammsensors und eine konforme Abbildung. Diese Abbildung stellt einen Plattenkondensator mit verschiedenen Dielektrika zwischen den parallelen Elektroden dar. Die Hälfte des Plattenkondensators wird mit PI gefüllt, weil die elektrischen Feldlinien zwischen den planaren Elektroden sowohl nach oben als auch nach unten gleichmäßig verlaufen. Darunter bleiben sie komplett im flexiblen Träger (PI). Oben, auf den planaren Elektroden befindet sich Testmaterial mit einer Dicke h_x . In der konformen Abbildung entspricht dem Dielektrikum mit der Schichtdicke h'_x .

Der Kammsensor mit nicht beschichteten Elektroden kann nur für die Überwachung der Aushärtungsprozesse von Klebfugen und GFK verwendet werden. Bei der Sensoreinbettung in einen kohlenverstärkten Verbundwerkstoff sollen die Elektroden vor einem Kurzschluss geschützt werden, weil Kohlenfaser leitend ist. Dafür sollen die Kammstrukturen mit einem Isolator beschichtet werden. Die Elektrodenbeschichtung beeinträchtigt die Sensorempfindlichkeit, weil ein Teil des elektrischen Feldes in dieser Beschichtung bleibt (Abbildung 3.17).

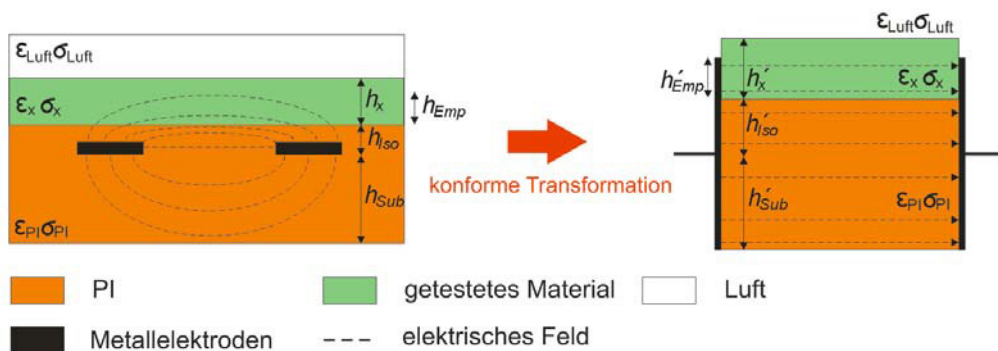


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der empfindlichen Schicht des Kammsensors mit isolierten Elektroden (links) und der konformen Abbildung (rechts).
 h_{Iso} - Dicke der Isolationsschicht

Vor einer endgültigen Entscheidung, welches Sensordesign für die Realisierung angenommen wird, sollen zunächst alle Aspekte, die die Sensorempfindlichkeit beeinflussen können, genauer untersucht werden. Dazu gehören die Elektrodenbreite, der Elektrodenabstand und Typ und die Dicke der Isolationsbeschichtung einer Kammstruktur.

3.3 Simulation

Um einen möglichst deutlichen Zusammenhang zwischen Sensorempfindlichkeit und Elektrodenbreite und Elektrodenisolationsschichtdicke zu erhalten, wurde eine Reihe von Simulationen durchgeführt. Dafür wurde COMSOL Multiphysics® verwendet. Als Ausgangspunkt für die Simulation wurden folgende Parameter festgelegt:

Die Dicke der Metallelektroden beträgt 300 nm.

Die Elektrodenbreite ist 3, 5 oder 10 μm .

Als flexibler Sensorträger wird PI mit einer Dicke von 5 μm definiert.

Um einen Einfluss des Randeffektes auf das elektrische Feld zu reduzieren werden 6 nebeneinander liegende Elektroden simuliert.

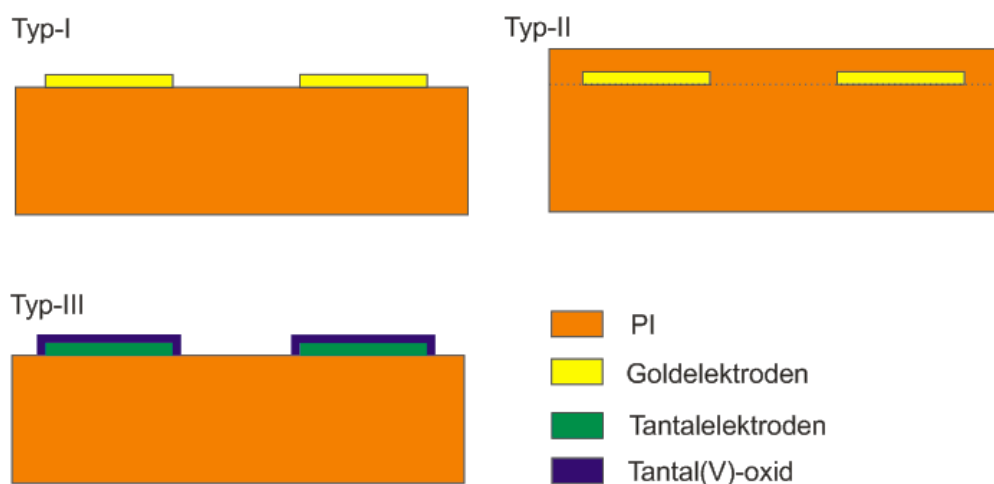


Abbildung 3.18: Simulationsmodelle

Abbildung 3.18 zeigt eine Auswahl der vordefinierten Sensorvariationen, deren Empfindlichkeiten in weiteren Verlauf simuliert werden.

Typ-I: PI-Substrat mit Goldelektroden

Dieser Typ stellt ein sehr einfaches Simulationsmodell dar. Die Sensoren sollen eine maximale Empfindlichkeit aufweisen, weil sie nicht beschichtete Elektroden haben.

Typ-II: PI-Substrat mit beschichteten Goldelektroden

Auf die Goldelektroden wird eine 1 μm dicke PI-Schicht aufgebracht. Damit werden die Kammstrukturen von einem Kurzschluss bei einer Integration in einen leitenden kohlenfaserverstärkten Verbundwerkstoff geschützt. Aber diese Beschichtung beeinträchtigt die Sensorempfindlichkeit.

Typ-III: Oxidierte Tantalelektroden auf dem PI-Träger

Dieses Modell soll ein Kompromiss zwischen Elektrodenisolation und Sensorempfindlichkeit werden. Tantal ist ein reaktives Metall und reagiert bei hohen Temperaturen mit den meisten Nichtmetallen, wie Sauerstoff. Die Reaktion findet erst ab einer Temperatur von ca. 300 $^{\circ}\text{C}$ statt [And00]. Tantal lässt sich auch elektrolytisch oxidieren. Dabei wird durch die Umwandlung der obersten Metallschicht ein Oxid gebildet. Auch bei sehr dünnen Schichten ist das Tantal(V)-oxid chemisch stabil (unlöslich in Säuren, außer in Flusssäure) und stellt einen perfekten Isolator dar. In der Halbleitertechnologie wird der Tantalpentoxid wegen seiner hohen Dielektrizitätszahl (High-k-Dielektrikum) verwendet. Die Dielektrizitätskonstante beträgt 26 [Wil01].

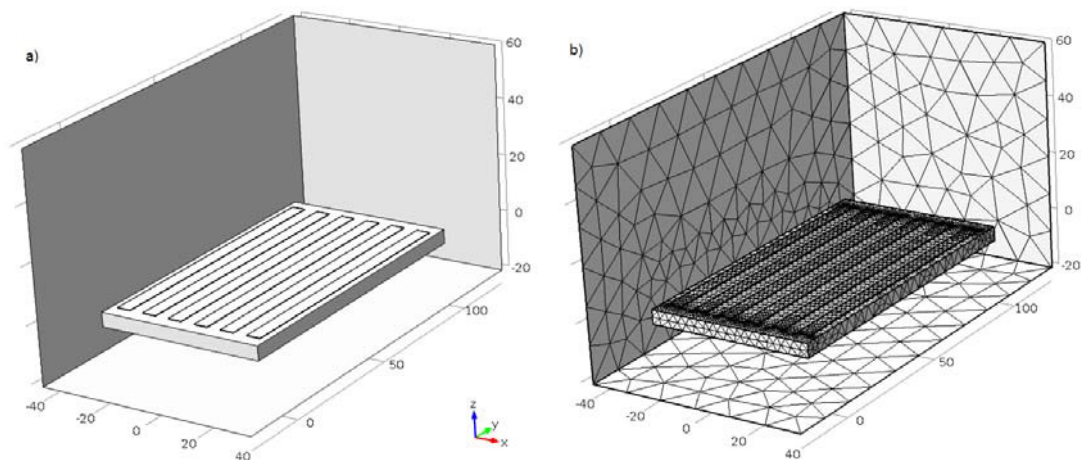


Abbildung 3.19: a) 3D-Simulationsmodell eines Kammsensors (Typ-I).
b) Vernetzung des Simulationsmodelles
Abmessungen in μm

Bei einer Berechnung der Sensorempfindlichkeit werden die entstehende Kapazität, der Anschlussstrom und eine Stromdichte mit verschiedenen Medien (mit bekannten elektrischen Eigenschaften) auf der Sensoroberfläche simuliert. Zuerst wurde ein Simulationsmodell eines Kammsensors (Typ-I) in COMSOL Multiphysics[®] erzeugt, siehe (Abbildung 3.19). Das Simulationsmodell besteht aus einem PI-Träger mit einer Dicke von 5 μm .

Dabei wurden die elektrische Leitfähigkeit $1,5 \cdot 10^{-18}$ S/m und die relative Dielektrizitätskonstante des Polyimides 4,2 definiert. Auf dem flexiblen Träger befinden sich 6 Goldelektroden ($100 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 0,3 \mu\text{m}$). Elektrodenabstand ist gleich der Elektrodenbreite und beträgt $5 \mu\text{m}$ (Typ-I). Der Sensor befindet sich in der Luft. Für die Bestimmung der Höhe des Eindringens des elektrischen Feldes in das untersuchte Material wird auf die Sensoroberfläche ein Medium mit sehr hoher Dielektrizitätskonstante (z. B. Wasser) bei einer Dicke von $1 - 40 \mu\text{m}$ platziert. Damit wird es leichter, die kleinsten Änderungen der Stromdichte und der Sensorkapazität zu erkennen. An die Metallelektroden wurde eine Gleichspannung von 1 V angelegt. Abbildung 3.20

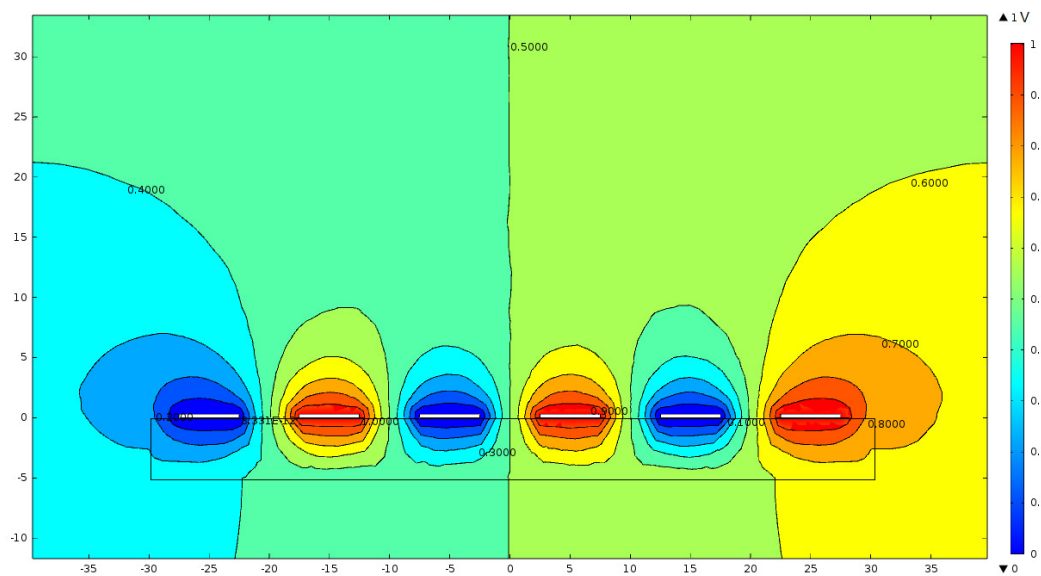


Abbildung 3.20: Potenzialverteilung eines Kammsensors (Typ-I) in der Luft und im PI. Abmessungen in μm

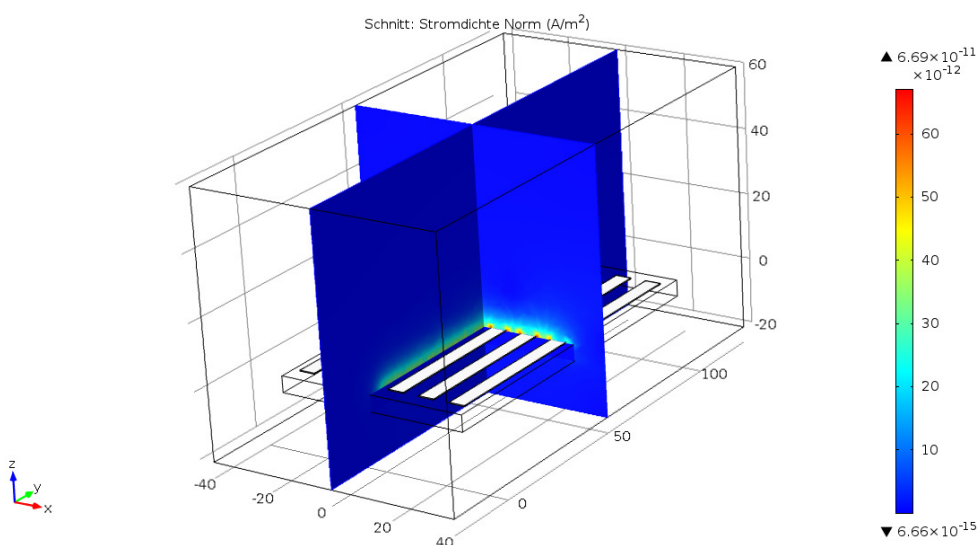


Abbildung 3.21: 3D-Simulation der Stromdichte der Kammstruktur (Typ-I) in der Luft. Abmessungen in μm

zeigt das Ergebnis einer 2-D-Simulation der Potenzialverteilung des 5µm-Sensors (Typ-I), der sich in der Luft befindet. Das elektrische Potenzial unter den Metallelektroden befindet sich im Sensorträger, d. h. die 5-µm - Elektroden wurden von unten mit dem PI-Substrat isoliert. Die Seitenelektroden weisen einen Randeffekt auf. Die Potenzialverteilung an der Sensoroberfläche zeigt, dass der 5µm-Sensor nur eine empfindliche Seite hat, mit der man die dielektrischen Materialeigenschaften untersuchen kann.

Abbildung 3.21 präsentiert das Ergebnis der 3D-Sensorssimulation in der Luft. Für die Visualisierung der Stromdichte wurden zwei Schnitte in der zx- und yz-Ebene verwendet.

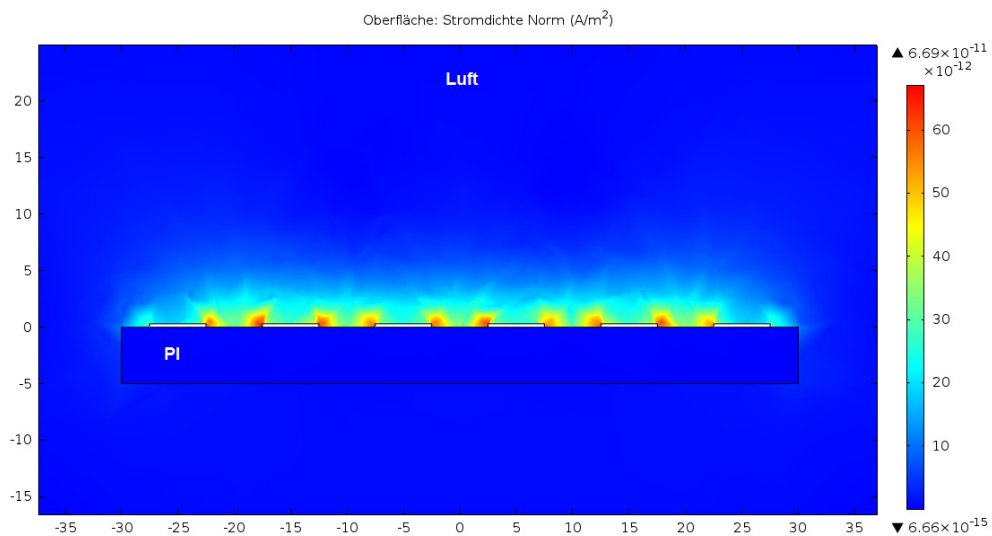


Abbildung 3.22: Stromdichte des 5µm-Sensors in der Luft (xz-Ebene)
Abmessungen in µm

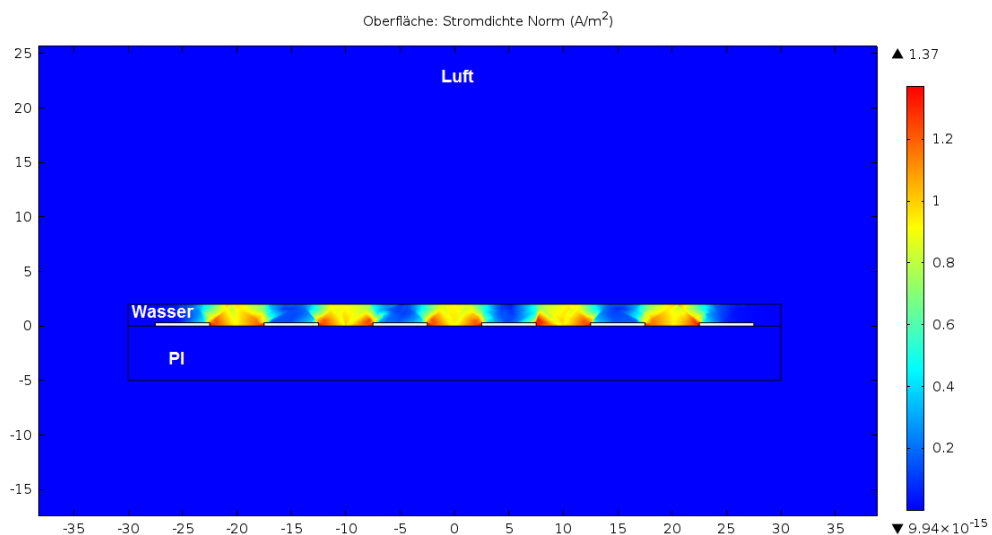


Abbildung 3.23: Stromdichte des 5µm-Sensor (Typ-I) mit einer Wasserschicht von 2 µm
Abmessungen in µm

Für die weitere detaillierte Darstellung der Simulationsergebnisse wird nur die xz-Ebene angezeigt (Abbildung 3.22). Hier ist zu sehen, dass sich die maximale Stromdichte in einer sehr dünnen Schicht zwischen benachbarten Elektroden befindet und sie mit der Höhe sehr stark abfällt. Für die Bestimmung der Höhe der empfindlichen Schicht wird eine

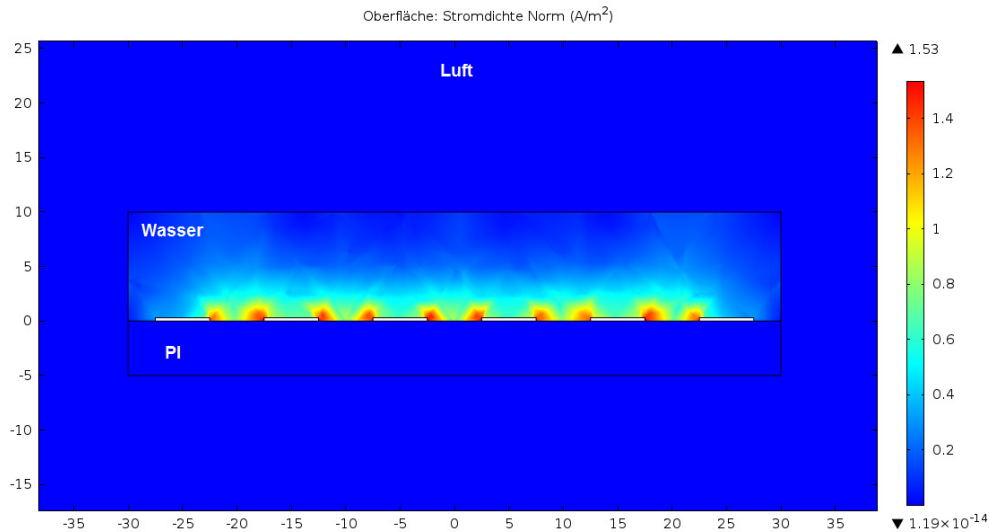


Abbildung 3.24: Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-I) mit einer Wasserschicht von 10 µm Abmessungen in µm

Wasserschicht auf die Sensoroberfläche aufgebracht.

Abbildungen 3.23 und 3.24 zeigen die Stromdichte eines Kammsensors (Typ-I) mit unterschiedlicher Dicke der Wasserschicht auf der Sensoroberfläche.

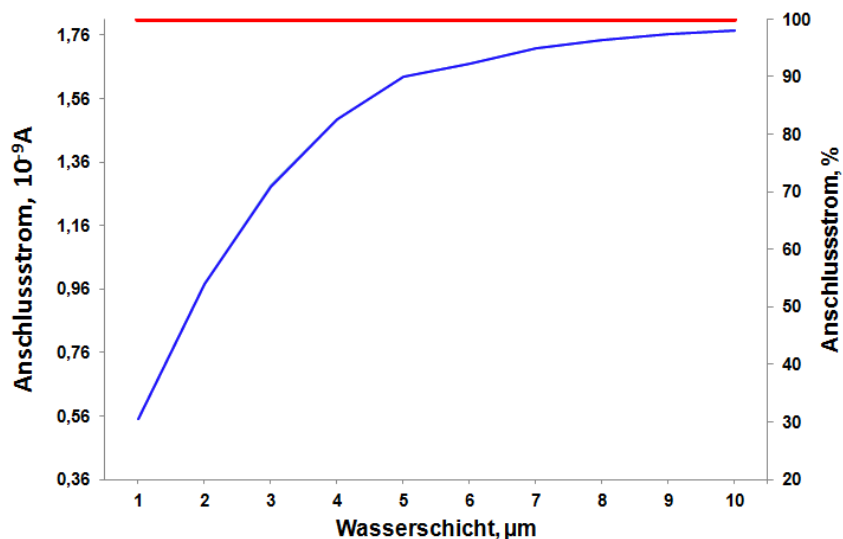


Abbildung 3.25: Anschlussstrom des 5µm-Sensors (Typ-I)
blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

Hier sieht man deutlich, wie die Stromdichte mit der Erhöhung der Wasserschicht exponentiell abnimmt.

Abbildung 3.25 und 3.26 präsentieren die Simulationsergebnisse des Anschlussstromes und der Kapazität von demselben Sensor. Die rote Linie zeigt einen maximalen Wert (auch in %) des Anschlussstromes bzw. der Kapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht. Die blaue Linie zeigt den Verlauf der beiden Parameter in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke.

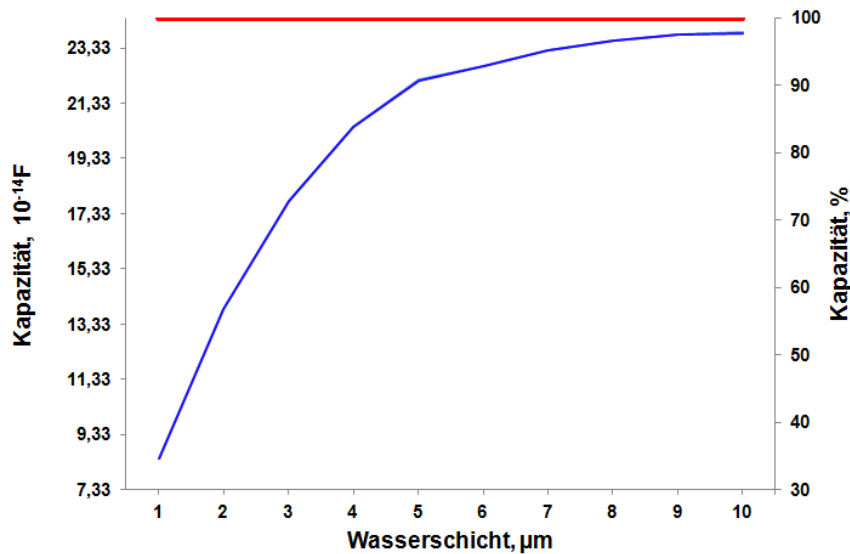


Abbildung 3.26: Kapazität des 5 μm -Sensors (Typ-I)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

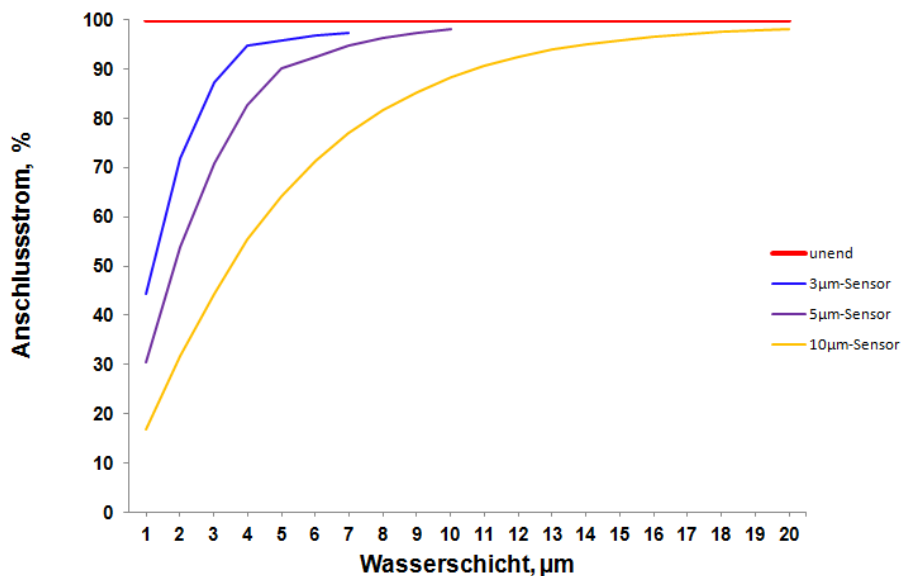


Abbildung 3.27: Anschlussstrom der 3-, 5- und 10 μm -Sensoren (Typ-I)

Bei der Wasserschicht von 5 μm haben der Anschlussstrom und die Sensorkapazität etwa 90 % und bei 10 μm ca. 98 % des maximalen Werts. Aus diesem Grund wird die Schichtdicke von 10 μm als maximal empfindliche Schicht des 5 μm -Sensors (Typ-I) definiert.

Die Abbildungen 3.27 und 3.28 zeigen die gesamten Simulationsergebnisse des Sensortyps I.

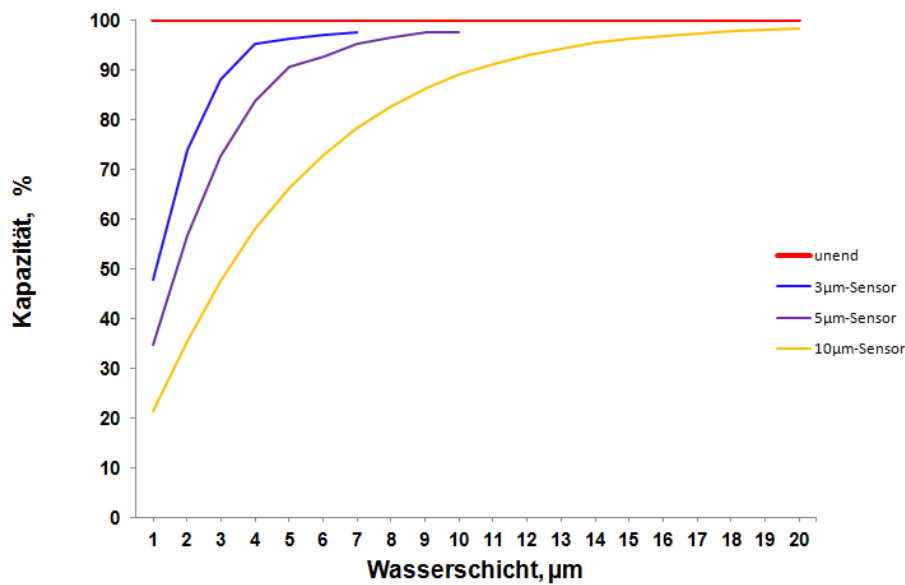


Abbildung 3.28: Kapazität der 3-10 μm -Sensoren (Typ-I)

Für den 3 μm -Sensor liegt die Höhe der maximal empfindlichen Schicht bei etwa 6 μm . Für den 10 μm -Sensor hat diese Schicht eine Dicke von 20 μm .

Wenn die Elektrodenbreite und der Abstand zwischen den Elektroden gleich ist, dann liegt die maximale Höhe der empfindlichen Schicht für den Sensortyp-I bei doppelter Elektrodenbreite.

Die Reduzierung des Elektrodenabstandes führt zur Erhöhung des A/d -Verhältnisses und der Sensorempfindlichkeit (3.79). Tabelle 3.1 zeigt die Berechnungs- und Simulationsergebnisse für den 5 μm -Sensor mit dem Elektrodenabstand von 5 und 2,5 μm .

Tabelle 3.1: Berechnungs- und Simulationsergebnisse von A/d -Verhältnisse und Sensorkapazität für den 5 μm -Sensor (im Wasser) mit dem Elektrodenabstand von 5 und 2,5 μm .

Sensortyp	Elektrodenbreite, μm	Elektrodenabstand, μm	A/d , cm	Sensorkapazität nach (3.79), 10^{-14}F	Sensorkapazität (Comsol), 10^{-14}F
Typ-I	5	5	0,329	24,542	24,42
Typ-Ia	5	2,5	0,410	30,568	33,19

Damit wird jedoch das elektrische Feld zwischen den benachbarten Elektrodenkanten noch stärker und in der Elektrodenmitte viel schwächer. Das führt zu starker Inhomogenität des E-Feldes. Gleichzeitig wird auch die Höhe der empfindlichen Schicht

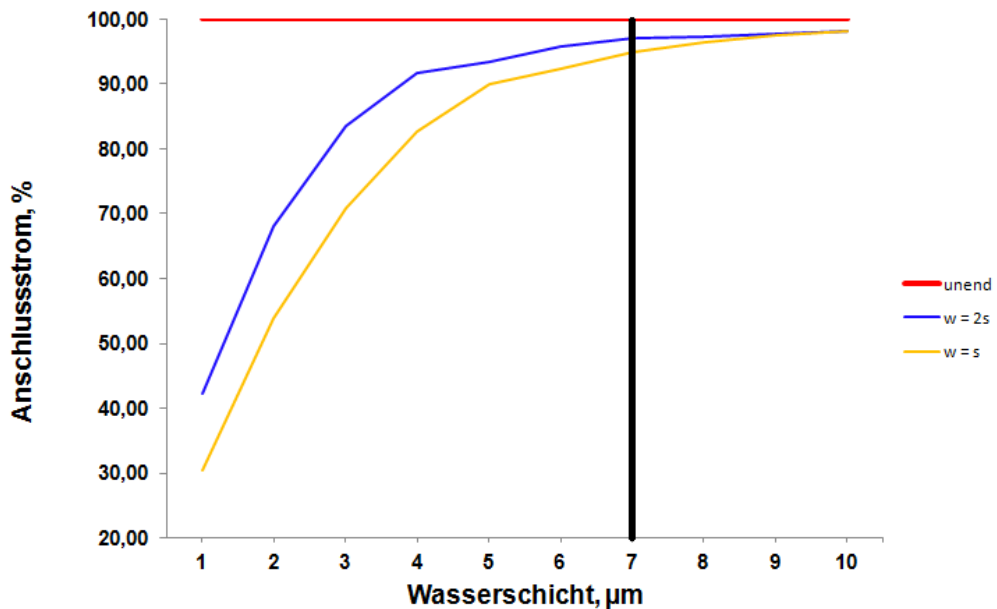


Abbildung 3.29: Verlauf des Anschlussstroms in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke für den $5\mu\text{m}$ -Sensor (Typ-I) mit einem Elektrodenabstand von $2,5\mu\text{m}$ (blau) und $5\mu\text{m}$ (gelb).
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

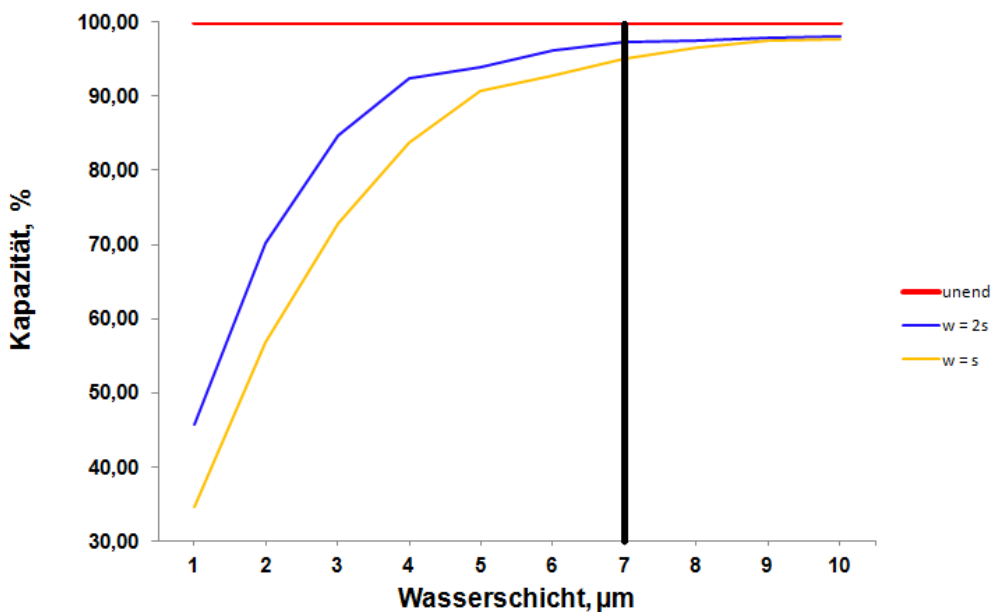


Abbildung 3.30: Verlauf der Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke für den $5\mu\text{m}$ -Sensoren (Typ-I) mit einem Elektrodenabstand von $2,5\mu\text{m}$ (blau) und $5\mu\text{m}$ (gelb).
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

beeinträchtigt. Bei der Wasserschicht von 1 μm sind sowohl die entstehende Kapazität als auch der Anschlussstrom um 12 % größer als bei dem Sensor mit 5 μm Elektrodenabstand (Abbildung 3.29 und 3.30). Etwa 98 % der maximalen Werte werden schon bei der Wasserschicht von 7 μm erreicht.

Aus diesem Grund werden nur die Sensormodelle mit dem Elektrodenabstand gleich der Elektrodenbreite weiter verwendet.

Die gleichen Simulationsvorgänge wurden für die zwei weiteren Sensormodelle (Typ-II und III) durchgeführt.

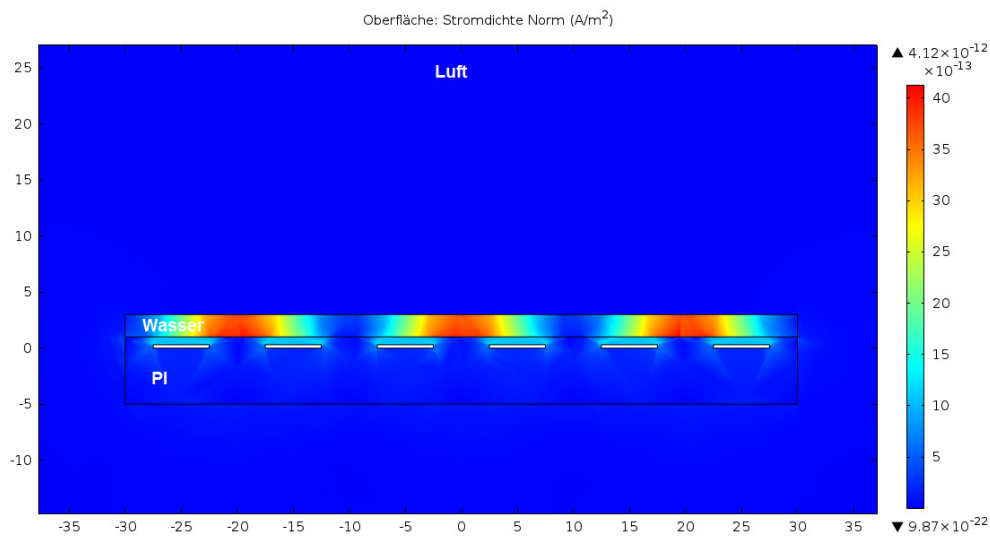


Abbildung 3.32: Stromdichte des 5 μm -Sensors (Typ-II) mit der Wasserschicht von 2 μm Abmessungen in μm

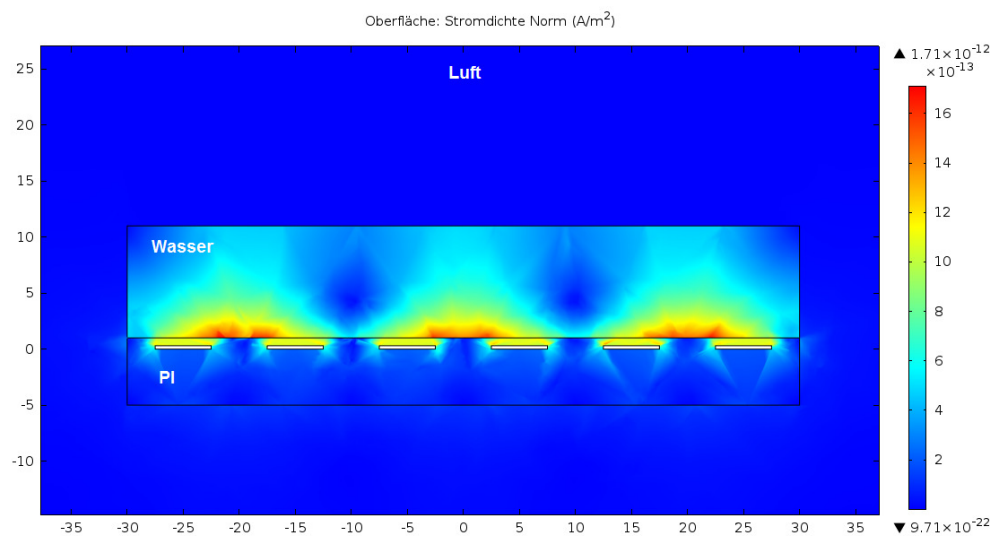


Abbildung 3.31: Stromdichte des 5 μm -Sensors (Typ-II) mit der Wasserschicht von 10 μm Abmessungen in μm

Bei den Abbildungen 3.31 und 3.32 ist deutlich zu sehen, dass die Stromdichte für den 5µm-Sensor (Typ-II) durch die Elektrodenisolation mit einer 1 µm PI-Schicht abgeschwächt wurde. Diese Beschichtung beeinträchtigt die Sensorempfindlichkeit sehr stark. Die Sensorkapazität in der Luft beträgt $1,67 \cdot 10^{-14}$ F. Im Wasser erhöht sich dieser Wert auf $5,23 \cdot 10^{-14}$ F. Die Differenz dazwischen berechnet sich auf $3,56 \cdot 10^{-14}$ F. Im

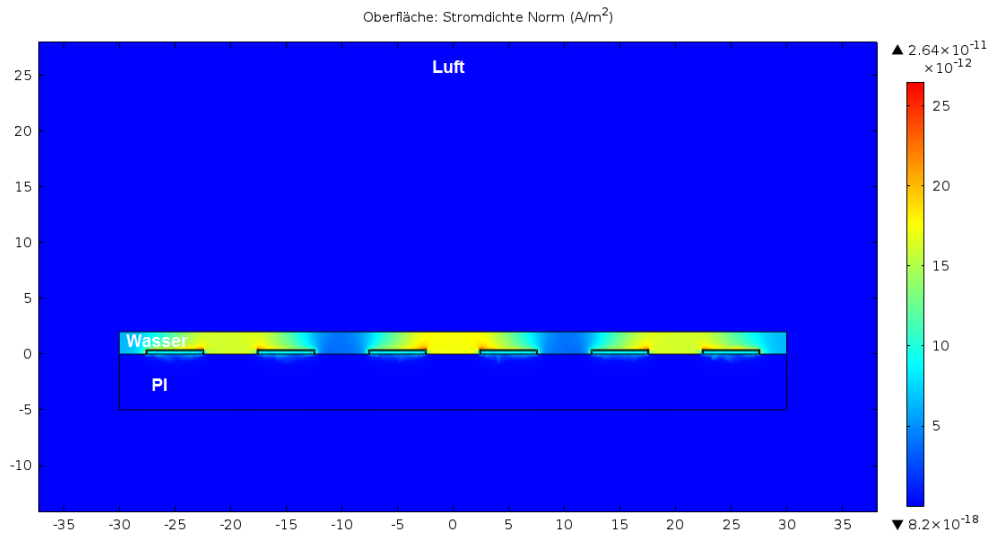


Abbildung 3.33: Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-III) mit der Wasserschicht von 2 µm Abmessungen in µm

Vergleich beträgt die entsprechende Differenz für den 5µm-Sensor (Typ-I) $23,07 \cdot 10^{-14}$ F. Wie die Abbildung 3.34 darstellt, wurde nicht nur die Sensorempfindlichkeit sondern auch die Höhe der empfindlichen Schicht geändert. Die detaillierten Simulationsergebnisse befinden sich im Anhang A.

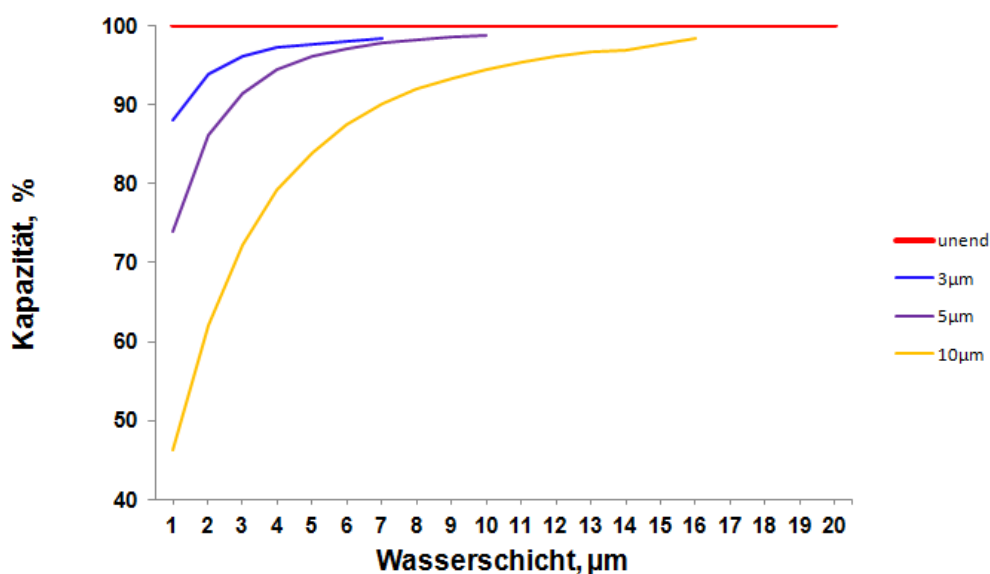


Abbildung 3.34: Kapazität der 3-10µm-Sensoren (Typ-II)

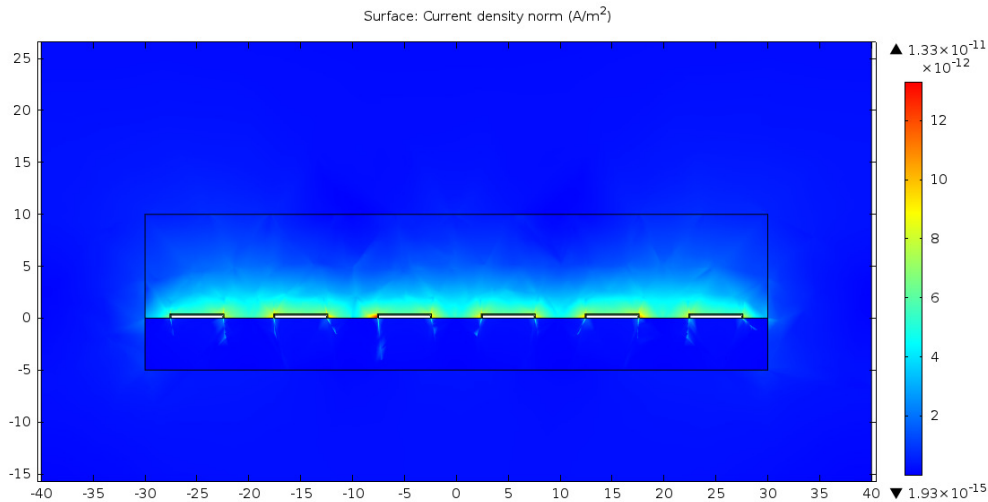


Abbildung 3.35: Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-III) mit der Wasserschicht von 10 µm Abmessungen in µm

Um diesen Effekt zu reduzieren, wurde das Sensormodell-III entwickelt. Anstatt einer dicken 1µm-PI-Schicht werden die Metallelektroden mit einem 50nm-Tantalpentoxid (Ta_2O_5) beschichtet.

Wegen der begrenzten Netzgröße der Simulationssoftware COMSOL wurde die Tantalpentoxid-Beschichtung numerisch auf 100 nm erhöht.

Abbildung 3.35 zeigt die Stromdichte des 5µm-Sensors (Typ-III). Die Metallelektroden wurden mit einer 100 nm Tantalpentoxid-Schicht sehr gut abisoliert.

Abbildung 3.36 stellt die Simulationsergebnisse der Sensorkapazität für den 5µm-Sensor

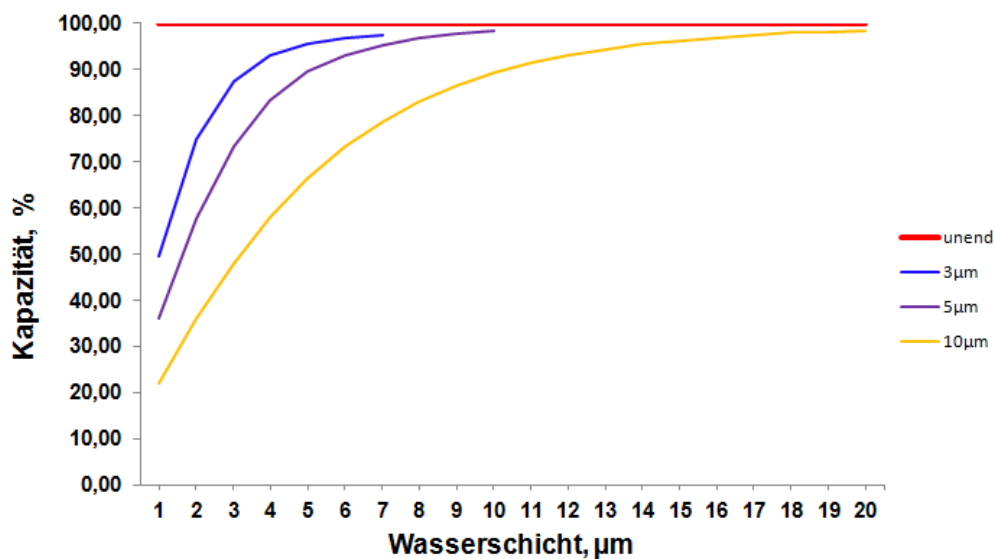


Abbildung 3.36: Kapazität der 3-10µm-Sensoren (Typ-III)

(Typ-III) dar. Die Höhe der empfindlichen Schicht wurde mit der Ta₂O₅-Beschichtung nicht beeinträchtigt. Diese Beschichtung hat die Sensorempfindlichkeit kaum beeinflusst.

3.4 Bewertung

In dem vorherigen Kapitel wurden mehreren Sensormodelle simuliert, die als mögliche Sensortypen infrage kommen. Es wurde festgestellt, dass die Höhe der empfindlichen Schicht auf der Sensoroberfläche für den Sensortyp-I gleich der doppelten Elektrodenbreite ist. Die Elektrodenisolation, die die Metallelektroden vor einem Kurzschluss bei einer Einbettung in einen Kohlenfaserverbundwerkstoff schützt, reduziert die oben genannte Schichthöhe und die Sensorempfindlichkeit (Abbildungen 3.37 – 3.39).

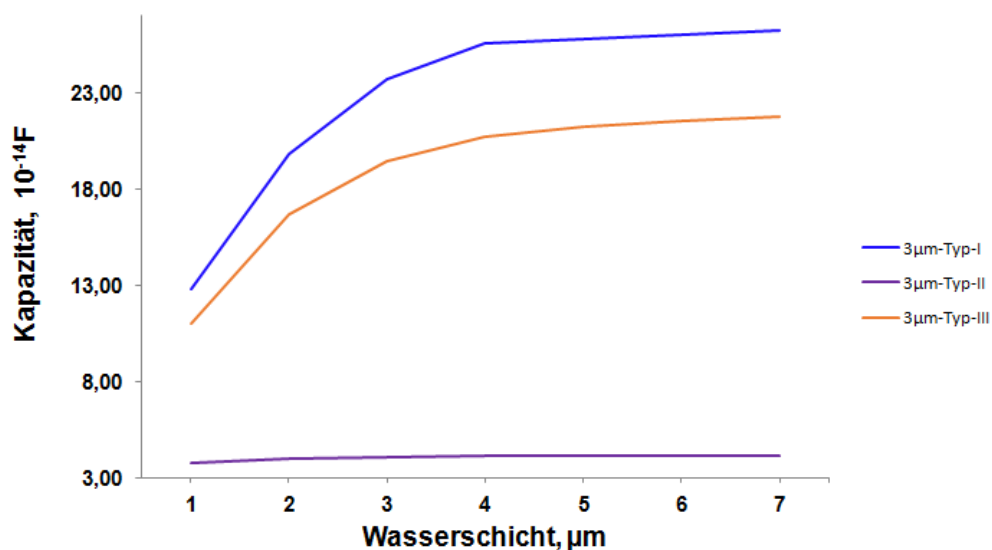


Abbildung 3.37: Kapazität der 3 μm -Sensoren (Typ-I bis III)

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass je kleiner die Elektrodenbreite ist, desto größer ist der Einfluss der Isolationsschicht.

Sensortyp-I stellt ein einfacheres Realisierungsmodell dar. Der Sensor soll nur aus zwei unterschiedlichen Schichten (PI als Träger und Au-Elektroden) bestehen. Er ist für die Einbettung in einen nicht leitenden Verbundwerkstoff (z. B. GFK) oder in eine Klebfuge geeignet. Dieser Sensortyp kann auch als Referenzpunkt für die weiteren Modelle dienen. Sensortyp-II hat im Vergleich zu anderen Sensormodellen eine schlechte Empfindlichkeit. Doch wegen der PI-beschichteten Metallelektroden sollte der Sensor robuster sein. Bei

der Realisierung sieht dieser Sensor nicht anders aus als Sensortyp-I lediglich mit einer zusätzlichen dünnen PI-Schicht. Die Isolation der Metallelektroden erlaubt eine Sensoreinbettung in einen kohlenfaserverstärkten Verbundwerkstoff.

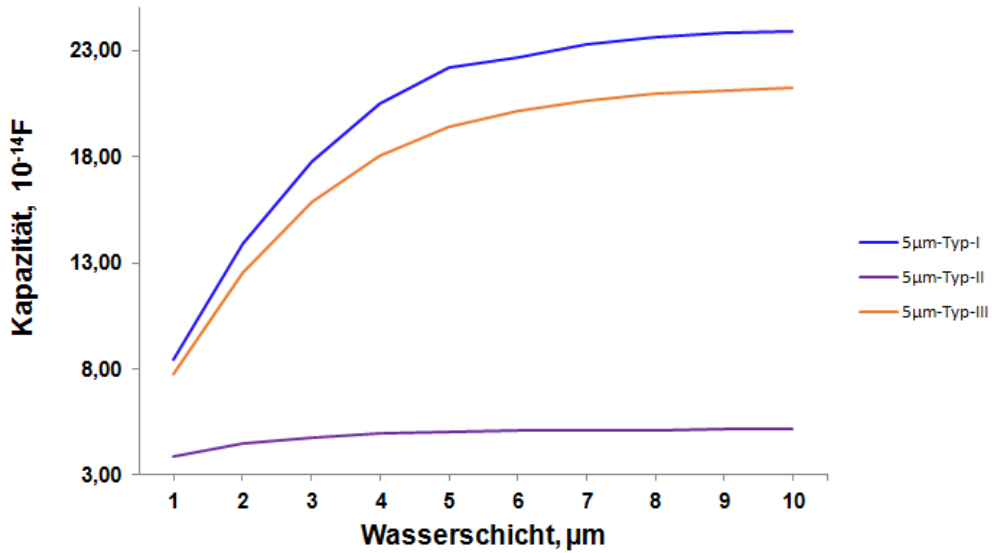


Abbildung 3.39: Kapazität der 5µm-Sensoren (Typ-I bis III)

Der dritte Sensortyp stellt einen Kompromiss zwischen den oben genannten Sensormodellen dar. Der Sensor sollte die isolierten Metallelektroden und eine gute Empfindlichkeit haben. Bei der Sensorherstellung treten jedoch kompliziertere technologische Schritte auf, wie Tantal-Ätzung oder Tantal-Oxidation.

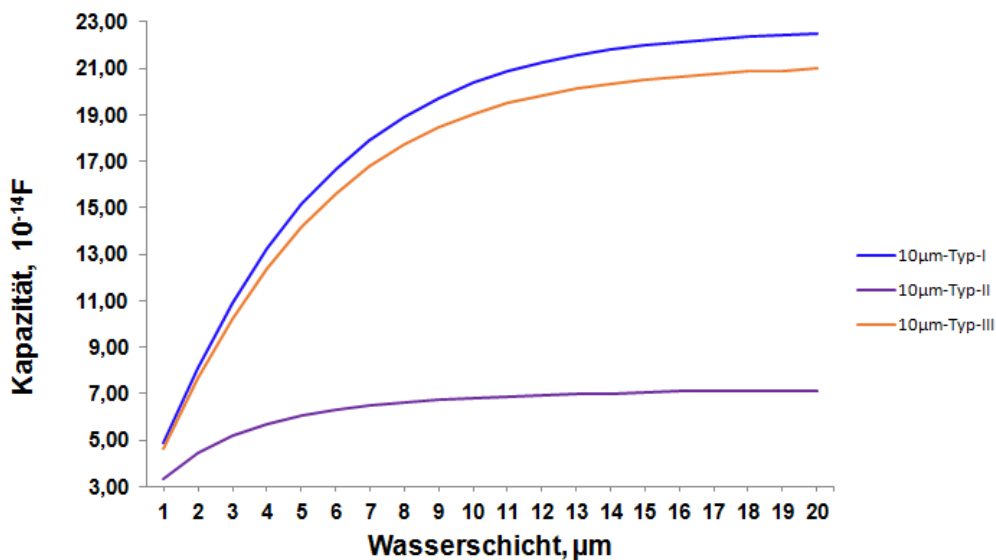


Abbildung 3.38: Kapazität der 10µm-Sensoren (Typ-I bis III)

Aus diesen Gründen wurde entschieden, alle Sensortypen zu realisieren. Um die Simulations- und Messergebnisse zu vergleichen, werden die Kammstrukturen mit den Elektrodenbreiten 3, 5 und 10 μm hergestellt.

Vor der Sensorrealisation wurde die sogenannte aktive Fläche, auf welcher sich die Kammstrukturen befinden, auf 18 mm^2 festgelegt. In diesem Fall werden alle Sensortypen die gleiche Elektrodenlänge (3 mm) und eine unterschiedliche Elektrodenanzahl (abhängig von der Elektrodenbreite und dem -abstand) haben. Damit bekommen sie

Tabelle 3.2: A/d-Verhältnis und die Höhe der empfindlichen Schicht für 3-, 5- und 10 μm -Sensoren (Typ-I)

Aktive Sensorfläche, mm (mm ²)	Elektrodenbreite, μm	Elektrodenabstand, μm	Elektrodenanzahl	A/d, cm	Höhe der empfindlichen Schicht, μm
3 x 6 (18)	3	3	1024	200	6
3 x 6 (18)	5	5	624	120	10
3 x 6 (18)	10	10	310	60	20

einen unterschiedlichen Geometriefaktor (A/d-Verhältnis Gl. 3.79). In der Tabelle 3.2 wurden die Sensorgeometriefaktoren und die Höhen der empfindlichen Schichten zusammengefasst.

Wie im Kapitel 2 schon festgestellt wurde, kann der Einfluss eines Fremdkörpers mit einer großen Geometrie auf mechanische Eigenschaften des Verbundwerkstoffes nicht vernachlässigt werden. Deswegen wird für die Reduzierung des Fremdkörpereffektes auch eine Sensorausführung mit zwei Ausschnitten in der aktiven Fläche (Abbildung 3.40)

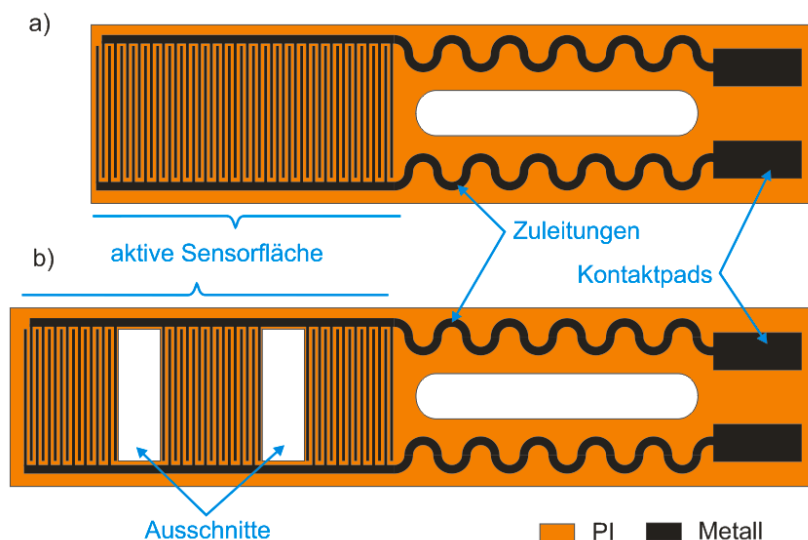


Abbildung 3.40: Sensorentwürfe

- a) ohne Ausschnitte
- b) mit Ausschnitten in der aktiven Fläche

vorgesehen. Die aktiven Sensorflächen von beiden Entwürfen enthalten die gleiche Elektrodenanzahl bzw. den gleichen Geometriefaktor.

Im Rahmen dieses Kapitels wurden die Sensormodelle definiert und die wichtigsten Parameter, die die grundlegenden Sensoreigenschaften beschreiben, simuliert. In den folgenden Kapiteln werden die Sensorentwürfe realisiert und charakterisiert.

Kapitel 4

Prozessierung

Nach der Auswahl des Materials für ein flexibles Substrat und der Festlegung des Sensordesigns wird eine technologische Entwicklung eines miniaturisierten flexiblen Sensors durchgeführt.

Zuerst wird die Entwicklung eines flexiblen Trägers dargestellt. Danach wird eine Prozessreihenfolge zur Fertigung der Funktionsschichten für unterschiedliche Sensortypen erläutert.

4.1 Entwicklung eines PI-Substrates

Das ausgewählte Substratmaterial (PI U-Vasrnish S) liegt als Lösung in Form von Polyamidsäuren vor. Es enthält 20 Gewichtsprozent von Lösemittel (NMP). Dadurch kann es mittels Aufschleudern auf die Substrate aufgebracht werden, um eine nicht lösliche und nicht schmelzende Schicht mit sehr hoher Wärme- und Chemikalienbeständigkeit zu bilden [Ube13]. Dafür werden 2,5 ml PI auf einer

Waferoberfläche statisch dispent. Diese Dispensart hat den Vorteil, dass die entstehenden Luftblasen entweder geplatzt oder eingesaugt werden können. Dann wird das PI sofort abgeschleudert. Die verwendeten Drehraten werden in der Tabelle 4.1 dargestellt. Hierzu ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 5 µm.

Tabelle 4.1: Prozessierung des PI-Träger (U-Varnish S) mit einer Schichtdicke von 5 µm

Schritt	Prozess	Beschreibung
1	Spin-Coating	2,5 ml PI U-Varnish S statisch dispensen, Abschleudern: 1000 rpm für 40 s, 500 rpm für 2 s, 0 rpm für 15 s, 500 rpm für 2 s, 3750 rpm für 30 s, 500 rpm für 3 s.
2	Softbake	Vakuum-Exsikkator 7 min, Hotplate, Stickstoffatmosphäre, Rampe von 75 bis 110°C in 10 min
3	Endcure	Ofen, Stickstoffatmosphäre, Rampe mit 10°C/min, 200 °C für 30 min, 450 °C für 10 min

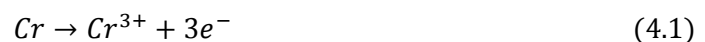
Danach wird die entstehende PI-Schicht mithilfe eines Vakuum-Exsikkators entgast und auf einer Hotplate mit einer Temperaturrampe gehärtet, die bei der Temperatur von 110 °C endet. Bei diesen Prozessen wird ein Teil des Lösemittels ausgetrieben, um eine Schichtstabilität zu bekommen. Im Anschluss erfolgt ein Hardcure-Prozess im Ofen, ebenfalls mit einer Temperaturrampe, die in diesem Fall bei einer Temperatur von 450 °C endet. Dabei wird das restliche Lösemittel aus dem Precursor ausgetrieben. Bei diesem Schritt entsteht das PI mit den gewünschten Eigenschaften. Die Schichtdicke des Polyimides sinkt herbei auf etwa 5 µm. Die beiden Aushärtungsprozesse wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die unerwünschten Reaktionen während des Imidierungsprozesses zu reduzieren.

Nachdem Endcure-Prozess steht eine vollständig imidierte Polyimidschicht zur Verfügung, die später mittels RIE strukturiert werden kann.

4.2 Entwicklung der ersten Generation eines flexiblen Kammsensors

Die Prozessierung wurde auf einseitig polierten Silizium-Wafer mit einer Dicke von 525 µm durchgeführt. Der Durchmesser der Wafer beträgt 100 mm. Zu Beginn werden die Wafer bei der Temperatur 1000 °C feucht oxidiert. Die entstehende Siliziumdioxidschicht von 500 nm Dicke dient als elektrische Isolation zwischen Si-Wafer und den folgenden Metallschichten.

Die nächsten Prozessschritte umfassen eine Abscheidung von drei Metallschichten mithilfe eines Sputterprozesses. Um eine gute Haftung zwischen einer Goldschicht und der Siliziumdioxidsicht zu erzielen wird zuerst eine Schicht aus Chrom mit einer Dicke von 15 nm abgeschieden. Nach der Abscheidung der 50 nm dicken Goldschicht, wird eine weitere Schicht aus Chrom aufgebracht. Diese Schicht hat eine Dicke von 500 nm und dient als Opferschicht, die später weggeätzt wird, um die flexiblen Strukturen freizubekommen. Wegen der unterschiedlichen Standardelektrodenpotenziale bildet die obere Chrom- und Goldschicht in einer sauren Chromätzlösung 3144 (Honeywell) ein galvanisches Element. Die unedleren Chromatome haben das größte Bestreben, in die stabilen Chromionen überzugehen.



Wegen der guten elektrischen Leitfähigkeit fließen die entstehenden Elektronen zum Gold (zum edleren Metall) zurück. Dieser Elektronenabfluss bewirkt nun, dass noch mehr Chromatome in die Ionenform übergehen und diese daher weiter auflösen. Die Goldschicht wird durch den Elektrodenzufluss negativ aufgeladen, daher können keine Goldionen gebildet werden.



Hierzu bildet sich in der sauren Ätzlösung Wasserstoff



Nach dem Sputterprozess wird die oben beschriebene Polyimidschicht aufgebracht.

Vor der Aufbringung einer metallischen Funktionsschicht wird die PI-Schicht im Sauerstoffplasma behandelt. Damit werden die Moleküle an der Oberfläche der Polymerschicht immobilisiert. Dadurch entstehen hydrophile Gruppen (Carboxy-, Hydroxid- oder Aldehydgruppen), die kovalente Bindungen ermöglichen. Dann wird eine

300 nm dicke Goldschicht abgeschieden. Nach diesen Prozessschritten entsteht ein Si-Wafer mit mehreren Schichten, der in der Abbildung 4.1a dargestellt ist.

Im weiteren Verlauf folgt eine nasschemische Goldstrukturierung. Hierzu wird zunächst ein Fotolack mit einer Dicke von 1,8 µm aufgebracht. Bei dieser niedrigen Schichtdicke wird die notwendige Strukturauflösung von 3 µm erreicht. Um die Unterätzung von sehr schmalen Strukturen zu vermeiden, wurde eine cyanidische Goldätzlösung verwendet. Diese Lösung weist eine sehr geringere (vernachlässigbare) Unterätzung von Gold auf. Dabei wird das Gold mit wässrigen Lösungen des sehr giftigen Kaliumcyanids (KCN) unter Bildung eines gut löslichen Cyano-Komplexes $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ gelöst (Abbildung 4.1b).

Nach der Lackentfernung in AZ100 Remover wird für den Sensortyp II eine weitere dünne PI-Schicht aufgebracht. Um eine Schicht mit einer Dicke von 1 µm zu bekommen, wurde PI mit dem Lösemittel NMP mit dem Verhältnis 2:1 nach Gewicht (PI U-Varnish S: NMP) verdünnt. Abbildung 4.1c zeigt hierzu eine schematische Zeichnung. Die Gesamtdicke des Polyimides beträgt für den Sensortyp-I 5 µm und für den Typ-II 6 µm.

Danach wird die PI-Schicht mithilfe des DRIE-Prozesses unter O_2 und CF_4 Atmosphäre strukturiert. Dabei findet nicht nur eine physikalische sondern auch eine chemische Ätzung statt. Die Parameter für diesen trockenchemischen Ätzprozess sind in der Tabelle 4.2 zusammengefasst. Dafür werden zuerst 10 µm dicker Fotolack aufgebracht. Beim

Tabelle 4.2: Parameter des DRIE-Ätzprozesses für die PI-Ätzung (U-Varnish S)

Parameter	Wert
Leistung Coil	800 W
Leistung Platen	25 W
O_2 -Fluss	40 sccm
CF_4 - Fluss	8 sccm
Druck	5 mTorr
Temperatur	20 °C
Ätzrate	0,4 µm/min

Ätzprozess wird der Fotolack noch stärker als PI U-Varnish S angegriffen. Die Ätzrate für den Fotolack AZ4562 beträgt 0,55 µm/min. Die verwendbare Schichtdicke des Fotolackes reicht als Maske aus, um die PI-Ätzung durchzuführen. Nach dem PI-Ätzprozess liegt die Cr-Opferschicht frei (Abbildung 4.1d), die in 12 Stunden in saurerer Chromätzlösung 3144 nasschemisch weggeätzt wird. Nach diesem Prozessschritt entstehen zwei flexiblen Sensortypen, die in den Abbildungen 4.1e und 4.1f dargestellt sind.

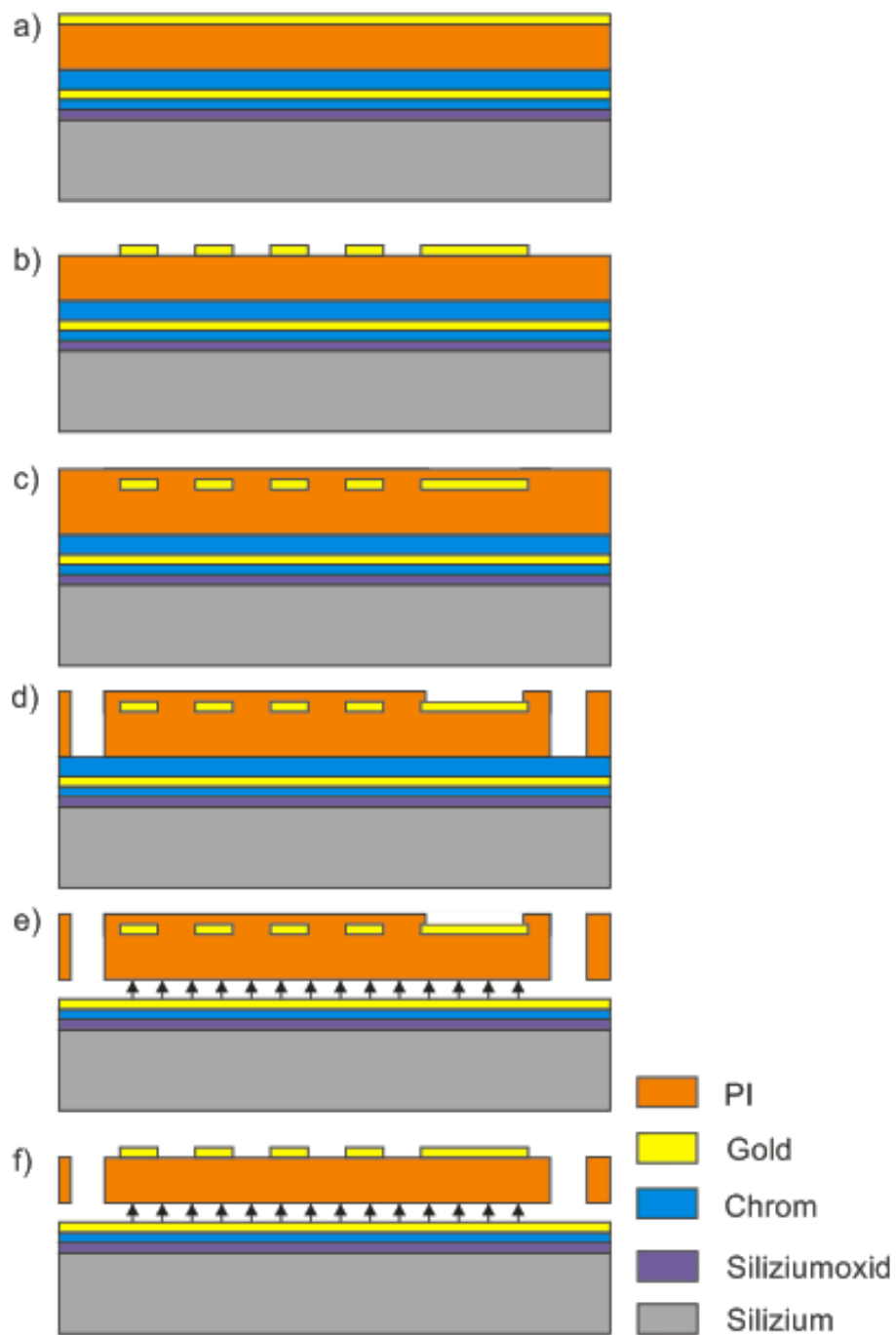


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Prozessablaufs eines flexiblen Kammsensors (Typ-I und II) der ersten Generation

- a) Aufbringen von 6 Funktionsschichten auf einen Silizium-Wafer
- b) Goldstrukturierung
- c) Elektrodenisolation mit einer weiteren dünnen PI-Schicht (wird für den Sensortyp-II benötigt)
- d) Strukturierung von Polyimid
- e) Opferschichtätzung für den Sensortyp-II
- f) Opferschichtätzung für den Sensortyp-I

Während der Prozessierung wurden mehrere technologische Probleme festgestellt. Die drei Metall- (Cr-Au-Cr) und die Siliziumdioxidschicht werden nur für die Freisetzung der flexiblen Strukturen benötigt. Ihr Aufbringen ist zeitaufwendig und verursacht zusätzliche Kosten. Die Ätzung der Cr-Opferschicht dauert etwa 12 Stunden. Dieser technologische Schritt ist ebenfalls nicht optimal für die Sensorproduktion. Nach der Cr-Ätzung waren die flexiblen Sensoren schwer zu reinigen, weil die PI-Folie auf der Waferoberfläche durch einen Rest der Ätzlösung haften bleibt.

4.3 Entwicklung der zweiten Generation des flexiblen Kammsensors

Nach der Lösung der oben genannten technologischen Probleme entstand die zweite Sensorgeneration.

Um die flexiblen Sensoren freizubekommen, wurde eine mangelhafte Haftung auf Silizium benutzt. Die Haftung sollte ausreichend sein, um die Prozessschritte durchzuführen. Nach Beendigung der Prozessierung können die Sensoren einzeln abgepellt werden. Dafür muss die PI-Schicht stresslos auf die Waferoberfläche aufgebracht werden. Hierzu wird zunächst eine PI-Schicht (U-Varnish S) aufgeschleudert. Dann wird PI im Vakuumofen langsam ausgehärtet. Abbildung 4.2 zeigt den Aushärtungsvorgang der PI-Schicht unter einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Nach dem Endcure-Prozess entsteht auf dem SI-Wafer eine imidierte PI-Schicht mit mangelhafter Haftung.

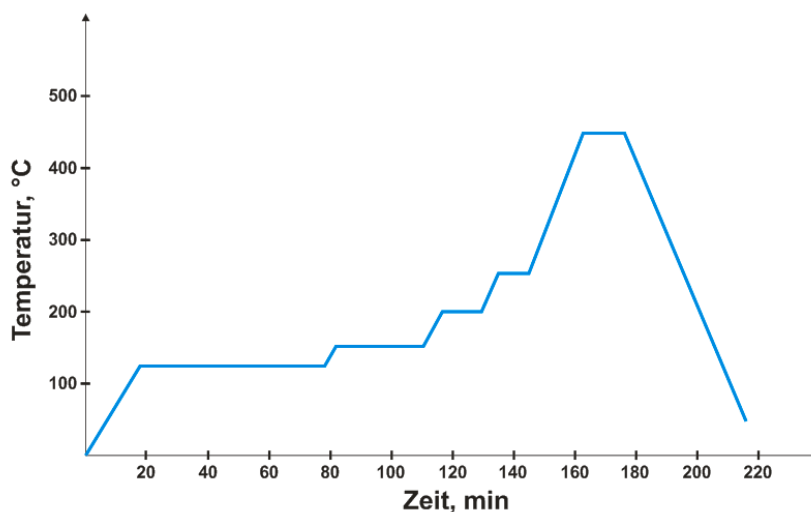


Abbildung 4.2: Aushärtungsvorgang des Polyimides [Ube13] unter Vakuum

Von jedem weiteren Prozessschritt wird der Wafer mit einer PI-Schicht im Konvektionsofen bei 90 °C für 30 min ausgeheizt. Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Ansicht des Prozessablaufs eines Kammsensors der zweiten Generation. Das Aufbringen und die Strukturierung der Au- und der weiteren PI-Schicht (nur für Sensortyp-II) werden genauso wie bei der ersten Sensorgeneration durchgeführt. Nach der PI-Strukturierung (Abbildung 4.3d) werden die flexiblen Sensoren mithilfe eines Skalpell

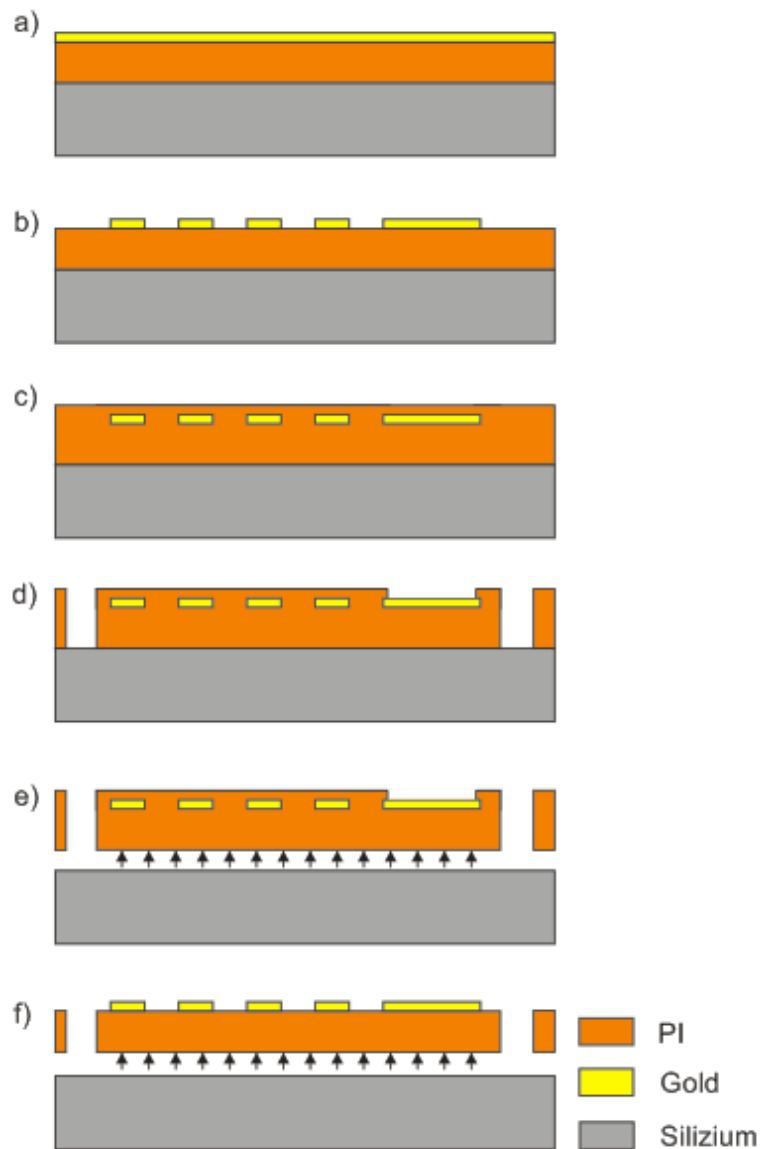


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Prozessablaufs eines flexiblen Kammsensors (Typ-I und II) der zweiten Generation

- Aufbringen von zwei Funktionsschichten auf einen Silizium-Wafer
- Goldstrukturierung
- Elektrodenisolation mit einer weiteren dünnen PI-Schicht (wird für den Sensortyp-II benötigt)
- Strukturierung von Polyimid
- Abpellen von den Sensoren (Typ-II)
- Abpellen von den Sensoren (Typ-I)

Waferoberfläche ohne Stressbildung im PI abgepellt (Abbildung 4.3e und 4.3f).

Nach der erforderlichen Sensorherstellung der zweiten Generation von Typ-I und Typ-II wurde dieselbe Technologie für die Freisetzung des dritten Sensortyps verwendet. Hierzu wird zuerst eine PI-Schicht auf Si-Wafer aufgebracht und anschließend strukturiert (Abbildung 4.4a). Die PI-Strukturierung vermeidet die Delamination der PI-Schicht von der Si-Oberfläche während der Aufbringung von Tantalpentoxid. Es wurde mithilfe eines reaktiven Sputterprozesses in einer Dicke von 50 nm aufgebracht. Bei dem Prozess entsteht Hitze, die zur Wölbung der PI-Schicht führt (Abbildung 4.5), deswegen wurde die Beschichtung in drei Schritten durchgeführt. Diese Schicht isoliert eine folgende Ta-Schicht von unten ab und vermeidet eine spätere Oxidation von Tantal. Um eine gute

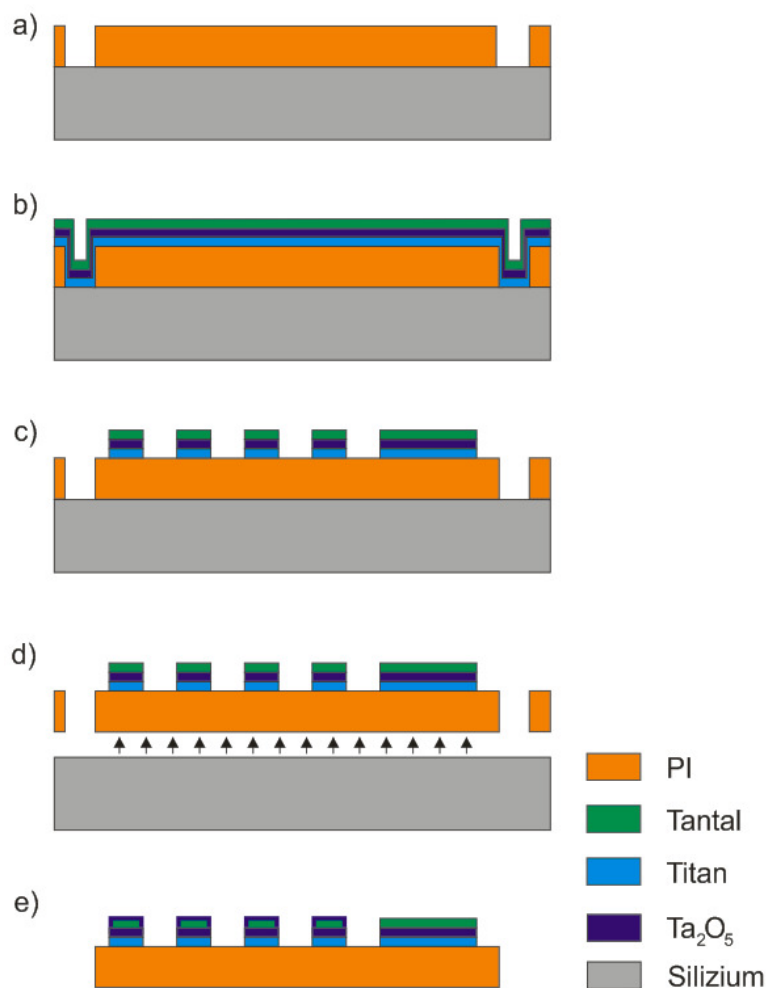


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Prozessablaufs eines flexiblen Kammsensors (Typ-III) der zweiten Generation

- Aufbringen der PI-Schicht auf Silizium-Wafer und die Strukturierung
- Aufbringen von drei Funktionsschichten (Ti-Ta₂O₅-Ta)
- Strukturierung der Schichten
- Abpellen von den Sensoren
- Oxidation von Ta-Elektroden



Abbildung 4.5: Wölbung der PI-Schicht nach dem schnellen Aufbringen von Cr-Ta₂O₅-Ta-Schichten

Haftung zwischen der PI- und der Tantalpentoxidschicht zu erzielen, wird zuerst eine Titanschicht mit einer Dicke von 15 nm aufgebracht. Anschließend wird die Ta₂O₅ mit 300 nm dickem Tantal beschichtet (Abbildung 4.4b).

Die Ätzung von Tantal, Tantalpentoxid und Titan wurde unter Zuhilfenahme eines RIE-Prozesses mit Ar und Cl₂ in einem Schritt durchgeführt. Als Maske wurde ein Fotolack mit einer Dicke von 1,8 µm verwendet, die Parameter des Ätzprozesses sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Parameter des DRIE-Ätzprozesses für die Ta-Ätzung an der ICP-STS

Parameter	Wert
Leistung Coil	800 W
Leistung Platen	15 W
Cl ₂ -Fluss	50 sccm
Ar- Fluss	5 sccm
Druck	5 mTorr
Temperatur	20 °C
Ätzrate	100 nm/min

Nach der Strukturierung der Schichten aus Ti-Ta₂O₅-Ta (Abbildung 4.4c) wurden die Sensoren vom Si-Wafer abgepellt (Abbildung 4.4d).

Abbildung 4.6 zeigt die flexiblen Kammsensoren mit Gold- und Tantal-Elektroden nach dem Abpellen vom Si-Wafer.

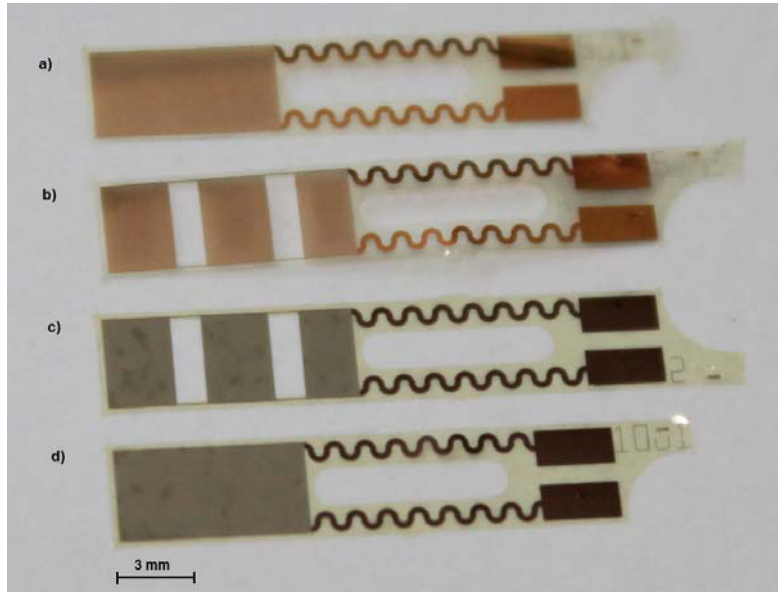
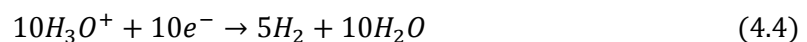


Abbildung 4.6: Flexible Kammsensoren
a) und b) mit Au-Elektroden
c) und d) mit Ta-Elektroden

Beim letzten Prozessschritt sollen die Ta-Elektroden mit Hilfe der elektrolytischen Oxidation oxidiert werden. Tantal gehört zur Gruppe der Ventilmetalle und bildet in sauerstoffhaltiger Umgebung eine einige nm dicke native Oxidschicht. Durch eine optimierte Anodisation kann diese Schicht auf einige 100 nm anwachsen [You61, Ver63]. Dafür wird eine wässrige Lösung der Zitronensäure mit 0,1 % verwendet. Hierzu wird 2,1 g von Zitronensäure-Monohydrat in 1,8 Liter Wasser gelöst. Die Säure erhöht die elektrische Leitfähigkeit und ist an der Reaktion nicht beteiligt.

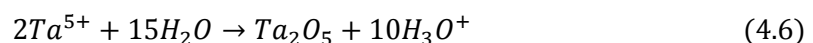
Die Oxidation bedient sich der Elektrolyse. Die Kathode (100 mm Si-Wafer mit Platin-Beschichtung) zerlegt das in der Zitronensäure enthaltene Oxonium in Wasserstoff und Wasser.



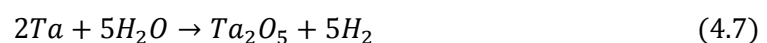
An der Anode (Sensor) findet die Oxidation von Tantal zu Tantal(III)-Ionen statt



Anschließend findet die Weiterreaktion Tantalpentoxid statt



Die Gesamtreaktion kann, wie folgt, beschrieben werden



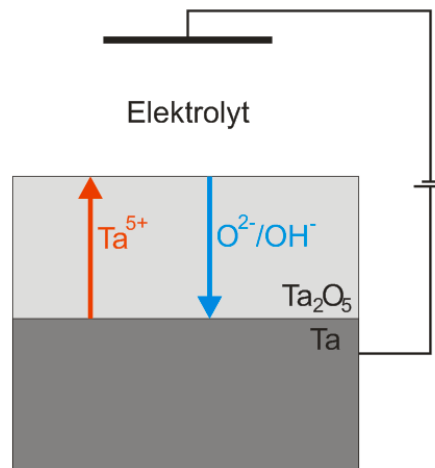


Abbildung 4.7: Wachstum einer anodischen Ta₂O₅-Schicht in sauren Elektrolyten

Die entstehende defektfreie Tantalpentoxid-Schicht hat eine Dielektrizitätskonstante von etwa $\epsilon = 25$. Das angelegte Potenzial erzeugt im Oxid ein elektrisches Feld. Dabei werden sich die negativ geladenen Ionen (Oxidationen O^{2-}) in Richtung Tantal/Tantal(V)oxid-Grenzfläche und die Ta^{5+} -Kationen in Richtung Tantal(V)oxid/Elektrolyt-Grenzfläche bewegen (Abbildung 4.7). Es führt zum kontinuierlichen Oxidschichtwachstum. Die endgültige Dicke der Oxidschicht ist proportional zum angelegten Potenzial

$$d_{oxid} = B \cdot U \quad (4.8)$$

$B =$ die Wachstumsrate

$U =$ das angelegte Potenzial

Für Tantalpentoxid beträgt die Wachstumsrate etwa 1,7 nm/V, wobei von der Ta-Unterlage pro Volt die Dicke von 0,63 nm/V zur Oxidbildung verbraucht wird [Hae87].

Um eine defektfreie Tantalpentoxidschicht zu erhalten, wurde Ta bei geringerem Strom oxidiert. Die Parameter des Oxidationsprozesses sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Parameter des Ta-Oxidationsprozesses

Parameter	Wert
Elektrolyt	0,1% Zitronensäure
Strom	2 mA
Spannung	20 V
Schichtdicke	60 nm

Mit festdefiniertem konstantem Strom wird die maximale Spannung innerhalb von 2 min 40 sec erreicht. Wenn der Strom abfällt, ist der Oxidationsprozess beendet.

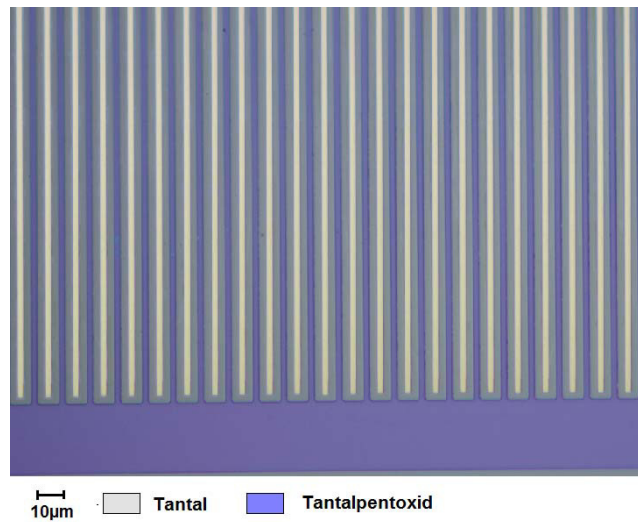


Abbildung 4.8: Demonstration der Tantalpentoxidschicht nach der anodischen Ta-Oxidation

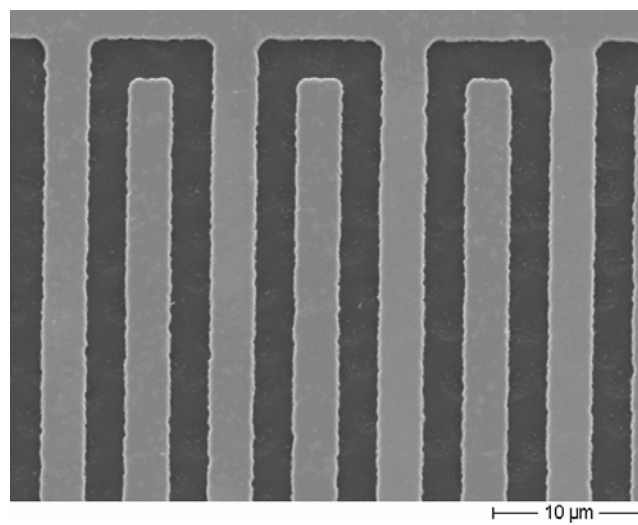
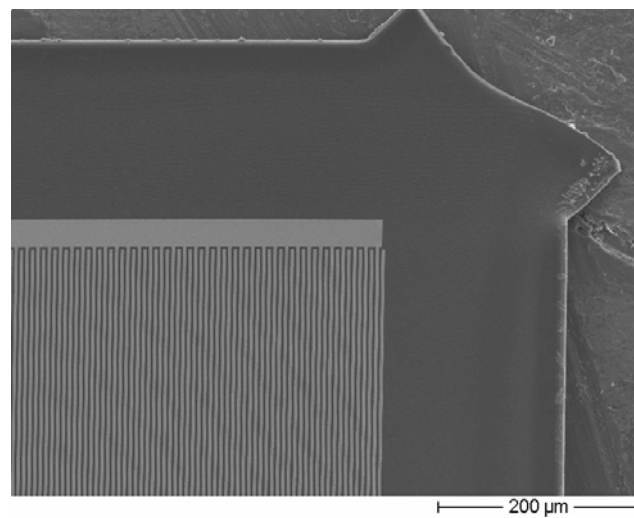


Abbildung 4.9: REM Aufnahme von dem Kammsensor Typ-I-3

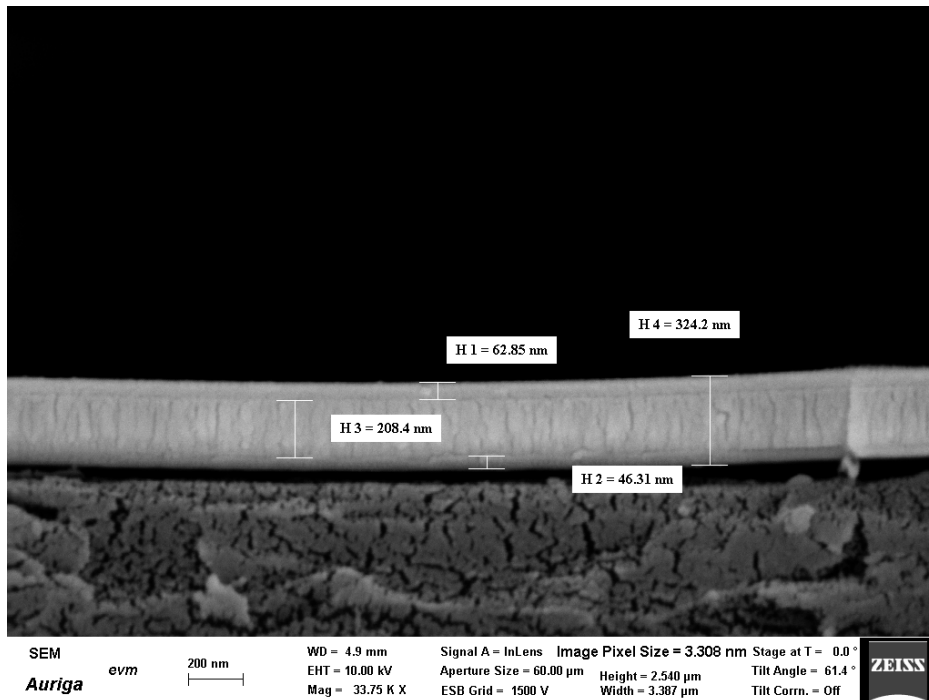


Abbildung 4.10: REM-Aufnahme des Querschnitts von einer oxidierten Ta-Elektrode

Abbildung 4.8 zeigt einen optischen Unterschied zwischen oxidiertem (blau) und nicht oxidiertem Tantal.

In Abbildung 4.9 ist eine REM-Aufnahme von dem flexiblen Kammsensor Typ-I-3 mit unterschiedlichem Maßstab dargestellt. Auf dem oberen Bild sind der flexible Sensorträger (PI) und die Kammstrukturen zu erkennen. Bei der Vergrößerung (unten) sind einzelne Elektroden zu sehen. Die Elektrodenbreite und der Abstand dazwischen liegt bei ca. 3 µm.

Abbildung 4.10 zeigt die REM-Aufnahme des Querschnitts von einer oxidierten Ta-Elektrode. H4 ist die gesamte Elektrodenhöhe. Sie ist um ca. 60 nm kleiner als sie sein sollte. Dies liegt daran, dass die Ta-Schicht mit einer Dicke von 240 nm aufgetragen wurde. H2 ist die Schicht des Tantalpentoxides, die mithilfe eines reaktiven Sputterprozesses aufgebracht wurde. H1 ist die Ta₂O₅-Schicht, die nach der anodischen Oxidation entstand.

4.4 Aufbau- und Verbindungstechnik

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mechanische und elektrische Kontaktierung mittels elektrisch leitenden Klebstoffs realisiert. Dafür wurde ein epoxidbasierter, isotop leitfähiger

Klebstoff Elcolit 3653 der Firma Panacol Elosol GmbH verwendet. Der Klebstoff enthält 80 % Silberpartikel, die für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Der Prozessablauf der Kontaktierung wird in Abbildung 4.11 dargestellt. Zuerst werden ein flexibler Sensor und zwei Litze auf einem Kapton-Klebeband fixiert. Dann werden zwei Drahtenden mit einer Pinzette so justiert, dass sie in der Mitte der Kontaktflächen liegen. Danach wird der leitfähige Klebstoff mithilfe einer Dosiernadel auf Kontaktstellen (Kontaktfläche / Litze) aufgebracht.

Die Aushärtung des leitfähigen Klebstoffes erfolgt im Ofen innerhalb von 5 Minuten bei einer Temperatur von 150 °C. Um die Kontaktstellen und die Litzen vor einem Kurzschluss zu schützen, wurde eine weitere Kapton-Klebebandschicht aufgebracht.

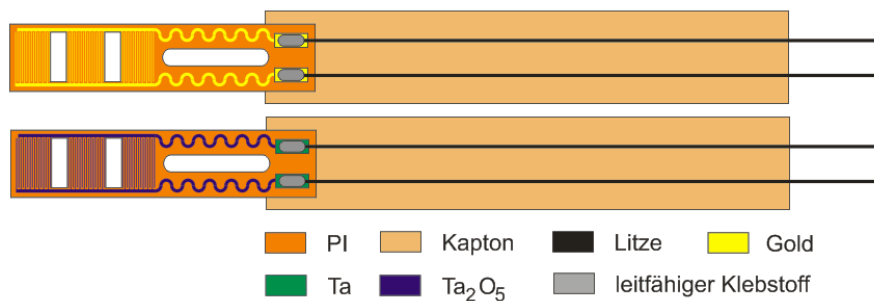


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Kontaktierung eines flexiblen Kammsensors

Kapitel 5

Charakterisierung

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die theoretischen Aspekte und deren technologische Umsetzung beschrieben wurden, werden im Rahmen dieses Kapitels die realisierte Sensorvariationen in verschiedenen Versuchsreihen evaluiert und charakterisiert. Neben einfachen Messungen, die nur die durch die Medienänderung auf der Sensoroberfläche verursachte Kapazitätsänderung erfassen sollten, wurden auch Einbettungsversuche durchgeführt. Bei der Sensorintegration in CFRP wird der Aushärtungsprozess echtzeitlich überwacht. Die durchgeführten Messreihen beweisen die Machbarkeit des Sensorkonzeptes und zeigen einen möglichen Optimierungs- und Weiterentwicklungsbedarf auf. Die Ergebnisse werden verwendet, um einen Vergleich mit den Simulationsmodellen durchzuführen.

5.1 Messungen

Für die Charakterisierung der Sensoren wird die Kapazitätsänderung, welche durch ein Dielektrikum auf der aktiven Sensoroberfläche verursacht wird, untersucht. Hierzu werden Medien mit einer unterschiedlichen Permittivität verwendet. Um eine perfekte Kontaktierung zwischen einem Sensor und einem Medium zu ermöglichen, kommen flüssige Lösungen zum Einsatz. Nach jeder Messung soll das verwendete Dielektrikum spurlos von dem Sensor entfernt werden, damit die nächste Messung nicht verfälscht wird. Für die Vermeidung des Reinigungsprozesses wurden als Testdielektrika DI-Wasser und das Lösemittel Isopropanol verwendet. Die dielektrischen Eigenschaften der Medien wurden in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Relative Permittivität der Medien

Material	relative Permittivität
Luft	1
Isopropanol	18
DI-Wasser	80,3

Nach jeder Messung wurden die Sensoren im Ofen bei einer Temperatur von 90 °C innerhalb von 5 min ausgeheizt.

Die Messungen wurden mithilfe eines Impedanz-Analysators HP 4194A der *Firma Hewlett Packard Ltd.* bei den Frequenzen von 1 kHz und 100 kHz durchgeführt.

Die Messergebnisse, die in der Tabelle 5.2 zusammengefasst wurden, zeigten starke Frequenzabhängigkeit von der Dielektrizitätszahl der Medien. Die beiden flüssigen Dielektrika enthalten Ladungsträger, die bei niedrigen Frequenzen die Änderung des elektromagnetischen Feldes verfolgen können. Mit zunehmender Frequenz bleibt die Orientierung der Ladungsträger in der Phase hinter der Umpolarisierung des angelegten Wechselfeldes zurück. Dadurch entsteht eine starke Frequenzabhängigkeit der Permittivität bei niedrigen Frequenzen. Im Frequenzbereich von 100 kHz bis 1 GHz weist die Dielektrizitätszahl eine sehr schwache Frequenzabhängigkeit auf [Ang11].

Wie erwartet wurde, zeigten die Sensoren des Typs-I die höchste und die Sensoren des Typs-II die schlechteste Empfindlichkeit. Die Passivierung der Ta-Elektroden mit einer Ta₂O₅-Schicht beeinträchtigt die Sensorempfindlichkeit des Sensortyps-III leicht.

Für den Sensortyp-I lässt sich das A/d-Verhältnis aus der Messung überprüfen. Dafür wird die Gesamtkapazität des Sensors für zwei bekannte Medien benötigt

Tabelle 5.2: Messergebnisse der Sensorkapazität in unterschiedlichen Dielektrika

Sensortyp	El.-Breite	Isolation	Luft		Isopropanol		DI-Wasser	
			1kHz	100kHz	1kHz	100kHz	1kHz	100kHz
I-3	3 µm	-	65,0 pF	62,0 pF	4,4 nF	372 pF	36,0 nF	1,48 nF
II-3	3 µm	PI	114 pF	114 pF	149 pF	130 pF	159 pF	135 pF
III-3	3 µm	Ta ₂ O ₅	72,1 pF	69,3 pF	3,8 nF	310 pF	30,4 nF	1,21 nF
I-5	5 µm	-	44,6 pF	40,0 pF	2,2 nF	218 pF	17,8 nF	857 pF
II-5	5 µm	PI	63,0 pF	63,0 pF	100 pF	87,2 pF	105 pF	95,3 pF
III-5	5 µm	Ta ₂ O ₅	42,0 pF	39,0 pF	1,9 nF	164 pF	15,2 nF	660 pF
I-10	10 µm	-	17,0 pF	17,0 pF	856 pF	101 pF	6,7 nF	403 pF
II-10	10 µm	PI	45,0 pF	45,0 pF	64,8 pF	61,2 pF	126 pF	110 pF
III-10	10 µm	Ta ₂ O ₅	20,0 pF	17,0 pF	770 pF	85,0 pF	6,0 nF	309 pF

$$\frac{A}{d} = \frac{C_{ges1} - C_{ges2}}{\epsilon_0(\epsilon_{r1} - \epsilon_{r2})} \quad (5.1)$$

Die Ergebnisse wurden in der Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Geometrieparameter des Sensortyps-I bei 100 kHz

Sensortyp	A/d, cm (Theorie)	A/d, cm (Luft –Wasser)	A/d, cm (Luft - Isop.)	A/d, cm (Isop.-Wasser)
I-3	200	202	203	200
I-5	120	117,8	116	116
I-10	60	55,8	55,8	55

Für die weiteren Sensortypen gibt es keine lineare Abhängigkeit zwischen der Gesamtkapazität und dem Geometriefaktor des Sensors.

Nach der Umrechnung beträgt die Dielektrizitätszahl bei einer Messfrequenz von 1 kHz für Wasser – 2010 und Isopropanol – 244.

5.2 Modellanpassung

Nach der experimentellen Ermittlung der Sensorempfindlichkeit wird eine Anpassung des in Kapitel 3 vorgestellten Sensormodells zu Messdaten vorgenommen.

Um die Simulationsergebnisse mit den Messergebnissen zu vergleichen, sollten die Simulationssensoren die gleiche Geometrie wie die realisierten Sensoren haben. Die Formel 3.79 für die Gesamtkapazität des Kammsensors zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Sensorgeometrie. Aus diesem Grund wird die Sensorkapazität proportional zur Erweiterung der Sensorfläche erhöht. Die Ergebnisse der Sensorsimulation unter Berücksichtigung der realen Sensorgeometrie wurden in der Tabelle 5.4 präsentiert.

Ein Vergleich mit modellierten Kammstrukturen macht deutlich, dass Abweichungen bestehen. Die Abweichungen beziehen sich hierbei insbesondere auf die niedrige Frequenz. Bei der höheren Frequenz (100 kHz) ist der Unterschied deutlich geringer. Eine erhebliche Abweichung bei der Messfrequenz von 1 kHz lässt sich durch die frequenzunabhängige Dielektrizitätszahl bei den Simulationsmodellen erklären. Die größten Unterschiede bei der Frequenz von 100 kHz treten für den Sensortyp-II-3 und -II-5 auf. Beide Sensortypen verhalten sich sehr empfindlich zur Höhe der (PI) Isolationsschicht. Bei genauer Betrachtung dieser Sensoren wurde festgestellt, dass die PI-Elektrodenisolationsschicht um 200 nm dicker ist. Diese Abweichung, verursacht durch

einen technologischen Schritt, bewirkte eine große Differenz zwischen analytischen Modellen und experimentell ermittelten Werten.

Tabelle 5.4: Vergleich der Simulations- und Messergebnisse

Sensortyp	El.-Breite	Isolation	Messung (DI-Wasser)		Simulation (Wasser)
			1kHz	100kHz	
I-3	3 µm	-	36,0 nF	1,48 nF	1,342 nF
II-3	3 µm	PI	159 pF	135 pF	214,9 pF
III-3	3 µm	Ta ₂ O ₅	30,4 nF	1,21 nF	1,112 nF
I-5	5 µm	-	17,8 nF	857 pF	745,1 pF
II-5	5 µm	PI	105 pF	95,3 pF	160,9 pF
III-5	5 µm	Ta ₂ O ₅	15,2 nF	660 pF	663,3 pF
I-10	10 µm	-	6,7 nF	403 pF	348,6 pF
II-10	10 µm	PI	126 pF	110 pF	110,1 pF
III-10	10 µm	Ta ₂ O ₅	6,0 nF	309 pF	325,5 pF

5.3 Sensorintegration

Für die Untersuchung des Vernetzungsverhaltens von polymeren Harzsystemen in Echtzeit sollen die Kammsensoren in CFK eingebettet werden. Der Einbettungsprozess wurde vom Faserinstitut Bremen e. V. unterstützt.

Während der Vernetzung wird die flüssige RTM in einen Fest-Stoff umgewandelt. Die kritischen Größen sind der Zeitpunkt der beginnenden Vergelung und der Beginn der Verglasung. Die beiden Größen liefern die notwendige Information für die Charakterisierung eines polymeren Harzsystems.

Die Sensoren sollen Daten über das Verhalten eines Polymers in einem elektrischen Wechselfeld liefern. Dafür muss sich das untersuchende Material (Epoxidharz) in direkten Kontakt mit den Kammstrukturen befinden. Dadurch entsteht ein elektrisches Wechselfeld, dessen Feldlinien in das zu untersuchende Material eindringen. Die polaren Teilchen (Dipole und Ionen) passen ihre Bewegung der angelegten Spannung an, d. h. es finden sowohl Dipolschwingungen als auch Ionenwanderung statt [Kna03]. Eine schematische Darstellung vom Ionen- und Dipolen-Verhalten im elektrischen Feld wird in der Abbildung 5.1 präsentiert.

Die dadurch gewonnenen dielektrischen Kenngrößen wie Dielektrizitätszahl und dielektrischer Verlustfaktor ermöglichen eine schnelle Bestimmung der Rohstoffqualität.

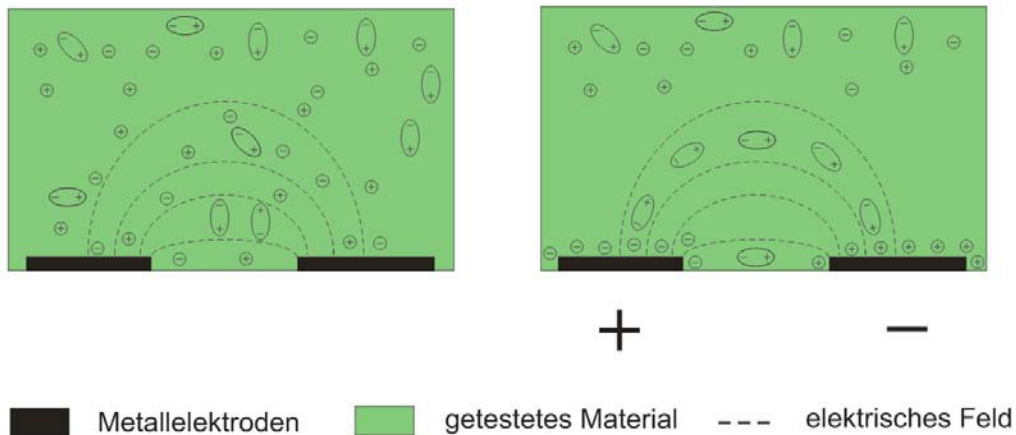


Abbildung 5.1: Verhalten von Ionen und Dipolen im elektrischen Feld

Die beiden Größen sind temperatur- und frequenzabhängig. Die Dielektrizitätszahl ist ein Maß für den Anteil der Energie, die durch Ausrichtung von Dipolen gespeichert wird. Der Verlustfaktor hingegen ist ein Maß für den Anteil der Energie, der durch Ionenverschiebung verbraucht wird. Starke Verhinderung der Dipolorientierung führt zusätzlich zu Energieverlust [Sen86].

Im Verlauf der Aushärtung, mit steigender Viskosität der Probe, sinkt die Ionenleitfähigkeit nach dem Stokes-Einstein-Gesetz [Sen86]. Zum Zeitpunkt des exponentiellen Anstiegs der Viskosität, fällt die Leitfähigkeit ebenfalls schneller ab, allerdings kontinuierlich und nicht sprunghaft. Dieser Leitfähigkeitsabfall wird auf 0 extrapoliert; die so ermittelte Zeit soll den Gelpunkt darstellen [Ali93]

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein FVK-Herstellungsprozess mit den flexiblen Kammsensoren in Echtzeit überwacht. Für die Laminat-Herstellung wird das Vakuuminfusionsverfahren (Abbildung 5.2) verwendet. Bei diesem Verfahren wird das trockene Kohlenstofffasermaterial auf eine mit Trennmittel beschichtete Werkzeugplatte eingelegt. Darüber werden ein Abreißgewebe sowie eine Fließhilfe gelegt, die das gleichmäßige Fließen des Epoxidharzes erleichtern soll. Mittels Vakuum-Abdichtband wird die Folie gegen die Werkzeugplatte abgedichtet und das Fasermaterial anschließend mithilfe einer Vakuumpumpe evakuiert. Damit werden die Faserlagen zusammengedrückt. Das vorgeheizte flüssige Harz wird durch das angelegte Vakuum in das Fasermaterial angesaugt. Vor der Pumpe wird eine Harzfalle eingebaut, damit das überschüssige Harz in die Vakuumpumpe hineingezogen wird. Nach der vollständigen Imprägnierung des Faserverbundmaterials wird die Harzzufuhr unterbunden. Jetzt ist der FVK bereit zum Aushärten. Die Aushärtezeiten sind von dem verwendeten Harz und der Temperatur

abhängig. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte haben eine sehr homogene Struktur und verfügen über eine sehr hohe mechanische Festigkeit und Belastbarkeit, da der Faseranteil höher ist, als bei den konventionellen Fertigungsverfahren.

Abbildung 5.3 zeigt eine Aufnahme der Sensorintegrationsvorbereitung. Die flexiblen Kammsensoren befinden sich zwischen 6 Lagen der UD-Gewebe (G1157).

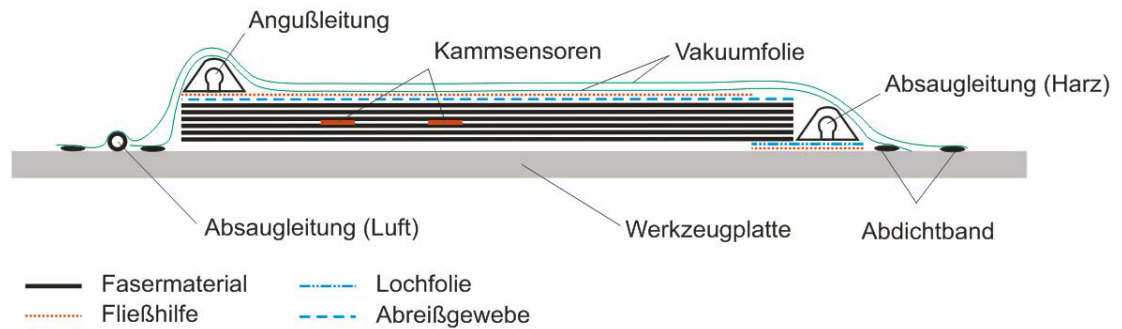


Abbildung 5.2: Querschnitt des Vakuumaufbaus (Seitenansicht)

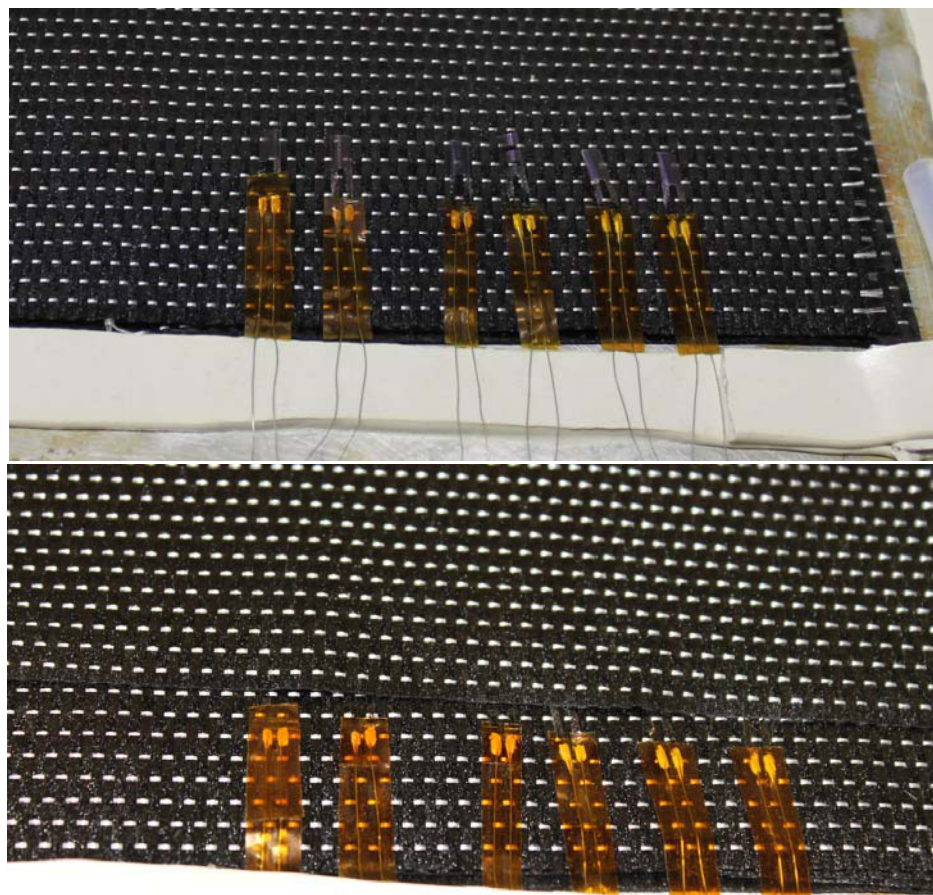


Abbildung 5.3: Aufnahme der Vorbereitung für die Sensorintegration

oben – Sensorplatzierung auf drei Lagen des Fasermaterials;
unten – eine von drei weiteren Lagen der UD-Gewebe auf den Sensoren

Nach der Fertigung des Vakuumaufbaus wurden die Sensoren verdrahtet. Danach wurde das Faserverbundmaterial mit integrierten Sensoren vollständig imprägniert und innerhalb von 90 min bei einer Temperatur von 180 °C ausgehärtet. Der Aushärtungsprozess wird mit implementierten Sensoren echtzeitlich überwacht.

Eine Messung der Ausgangssignale aller Sensoren wurde mithilfe des Multiplexer-Moduls PXI-2527 von *National Instruments* in Verbindung mit *NI-Lab View* und dem Impedanz-Analysator HP 4194A der Firma *Hewlett Packard Ltd.* bei den Frequenzen von 1 kHz durchgeführt.

Abbildung 5.4 zeigt die Ergebnisse dieser Messung. Hier sind die Ausgangssignale der Sensoren von Typ II (mit PI) und III (mit Ta₂O₅ als Elektrodenisolation) zu sehen. Auffällig sind die Sensortypen II-10 und III-10. Sie zeigen eine größere Empfindlichkeit (Differenz zwischen der Ionen-Viskosität im Punkt A und B) als die Sensoren mit schmalere Elektroden (3 µm und 5 µm). Das lässt sich durch die Tatsache erklären, dass die beiden Sensortypen die größte Eindringtiefe des elektrischen Feldes in das Material haben. Im Gegensatz dazu haben die Sensortypen II-3 und III-3 die kleinste Eindringtiefe des elektrischen Feldes ins Polymer. Als Folge zeigen sie kleinste Signaländerung bei aufgeschmolzenem Epoxidharz (Abbildung 5.4 Punkt A).

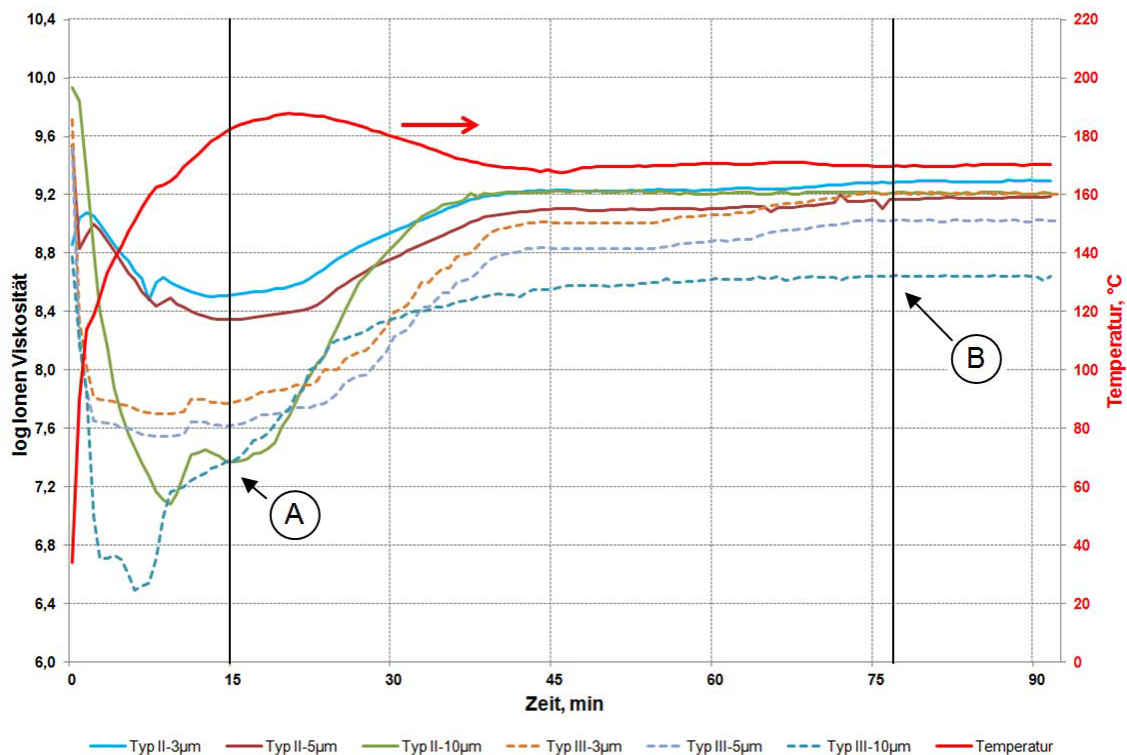


Abbildung 5.4: Ausgangssignal der flexiblen Kammsensoren (Typ II und III) bei der Überwachung des Polarisationsprozesses.

Die Sensortypen III-3, III-5 und III-10 zeigen höhere Empfindlichkeit als die Sensoren von Typ-II mit gleicher Elektrodenbreite. Die Messergebnisse bestätigen noch einmal die Simulationsergebnisse, die im Kapitel 3 dargestellt wurden.

Alle Sensoren weisen den Polymerisationsprozess nach. Mit steigender Temperatur wird das Epoxidharz aufgeschmolzen. Die Ionen-Viskosität sinkt damit kontinuierlich ab, weil sich die Dipole und die Ionen ungehindert bewegen können. Nach dem Aufschmelzen startet die Vernetzungsreaktion (Abbildung 5.4 Punkt A). Dabei treten gravierende Änderungen auf molekularer Ebene auf. Mit fortgeschriebener Reaktion entstehen Makromoleküle. Dadurch erhöht sich die Viskosität des Harzes, was wiederum eine verringerte Molekülbeweglichkeit zur Folge hat. Weiterhin wird die Beweglichkeit von Ionen durch die Netzworkebildung eingeschränkt. Während der Härtung wird die Dipolausrichtung im elektrischen Feld behindert. Damit sinkt die Ionenleitfähigkeit kontinuierlich. Je größer die Molmasse der gebildeten Makromoleküle wird, desto stärker wird die innere Reibung der Dipole. Die Dipolbewegung wird langsamer, und die Relaxationszeit steigt. Je stärker das Harz vernetzt, desto gehemmter wird die Dipolbewegung, so dass die Leitfähigkeit auf Grund einer sinkenden Anzahl beweglicher Dipole abnimmt. Die Härtung scheint beendet, wenn die Ionen-Viskosität bzw. Ionenleitfähigkeit einen Grenzwert erreicht hat (Abbildung 5.4 Punkt B) [Bös96].

Die Grenzwerte der Ionenleitfähigkeit für den Sensortypen III-3, III-5 und III-10 liegen bei unterschiedlichen Werten. Diese Differenz lässt sich durch die sensortypbezogene, unterschiedliche Eindringtiefe des elektrischen Feldes in den kohlenstofffaserverstärkten Kunststoff erklären. Der carbonfaserverstärkte Kunststoff (CFK) besteht aus leitenden Kohlenstofffasern, die in eine Matrix aus Kunstharz eingebettet sind. Deswegen fällt die Ionen-Viskosität mit steigender Eindringtiefe des elektrischen Feldes ab.

Nach der Messung wurde der Teil mit integrierten Sensoren (in Längsrichtung des Sensors) durchgesägt und geschliffen. Abbildung 5.5 zeigt ein Schlibfbild des in CFK eingebetteten Sensors. Das Bild macht deutlich, dass sich der flexible Kammsensor in der Mitte, zwischen zwei Bündeln (Filamentgarne) befindet. Bei der Vergrößerung (Abbildung 5.5 unten) ist zu erkennen, dass es ein Sensor des Typ-II ist. Die Sensordicke ist vergleichbar mit dem Durchmesser des einzelnen Filaments. In diesem Fall kann darauf geschlossen werden, dass der flexible Kammsensor die Homogenität von CFK kaum verletzt, gleichzeitig liefert der Sensor vernünftige Messergebnisse.

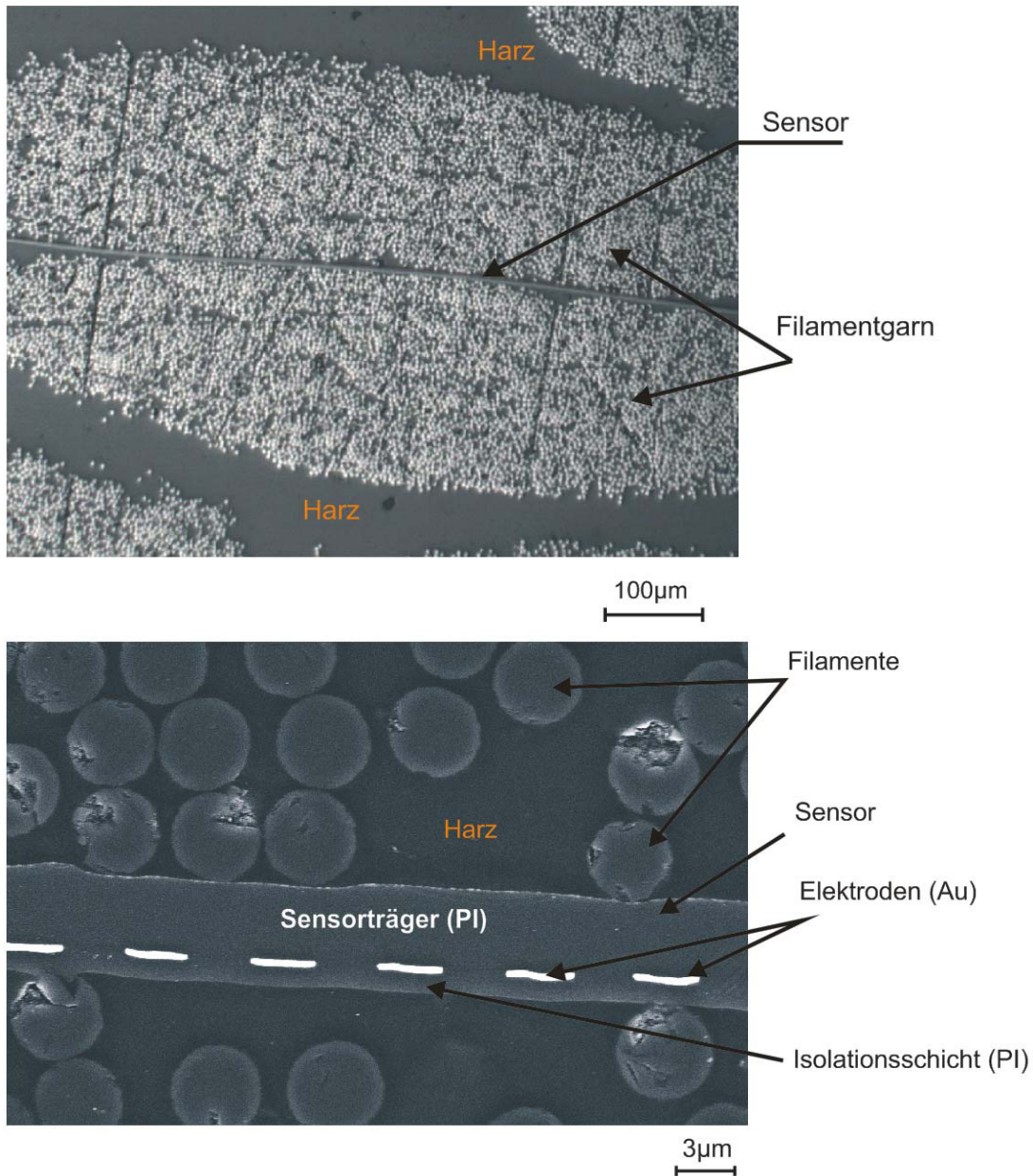


Abbildung 5.5: Schliffbilder des eingebetteten Sensors von Typ-II
oben – Maßstab 100 µm; unten – 3 µm

Die Schliffbilder des Sensors von Typ-III sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Diese zeigen einen Riss zwischen CFK und dem Sensor (Elektrodenseite). Die Rissbildung weist schlechte Haftungseigenschaften vom Tantalpentoxid hin. Die oxidierten Tantal-Elektroden wurden sowohl von der Sensoroberfläche als auch von CFK delaminiert (Abbildung 5.6 unten). Obwohl die Sensoren von Typ-III sehr gute Messergebnisse gezeigt haben, erfolgt eine signifikante Schwächung der Materialstruktur durch den eingebetteten Fremdkörper, wodurch die Sensoren von Typ-III langfristig nicht in der Struktur verbleiben können.

Für die weiteren Untersuchungen werden nur die flexiblen Kammsensoren von Typ II verwendet.

Die mithilfe der dielektrischen Analyse ermittelten Reaktivitätsverhältnisse können mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) bzw. Differential Scanning Calorimetry (DSC) bestätigt werden.

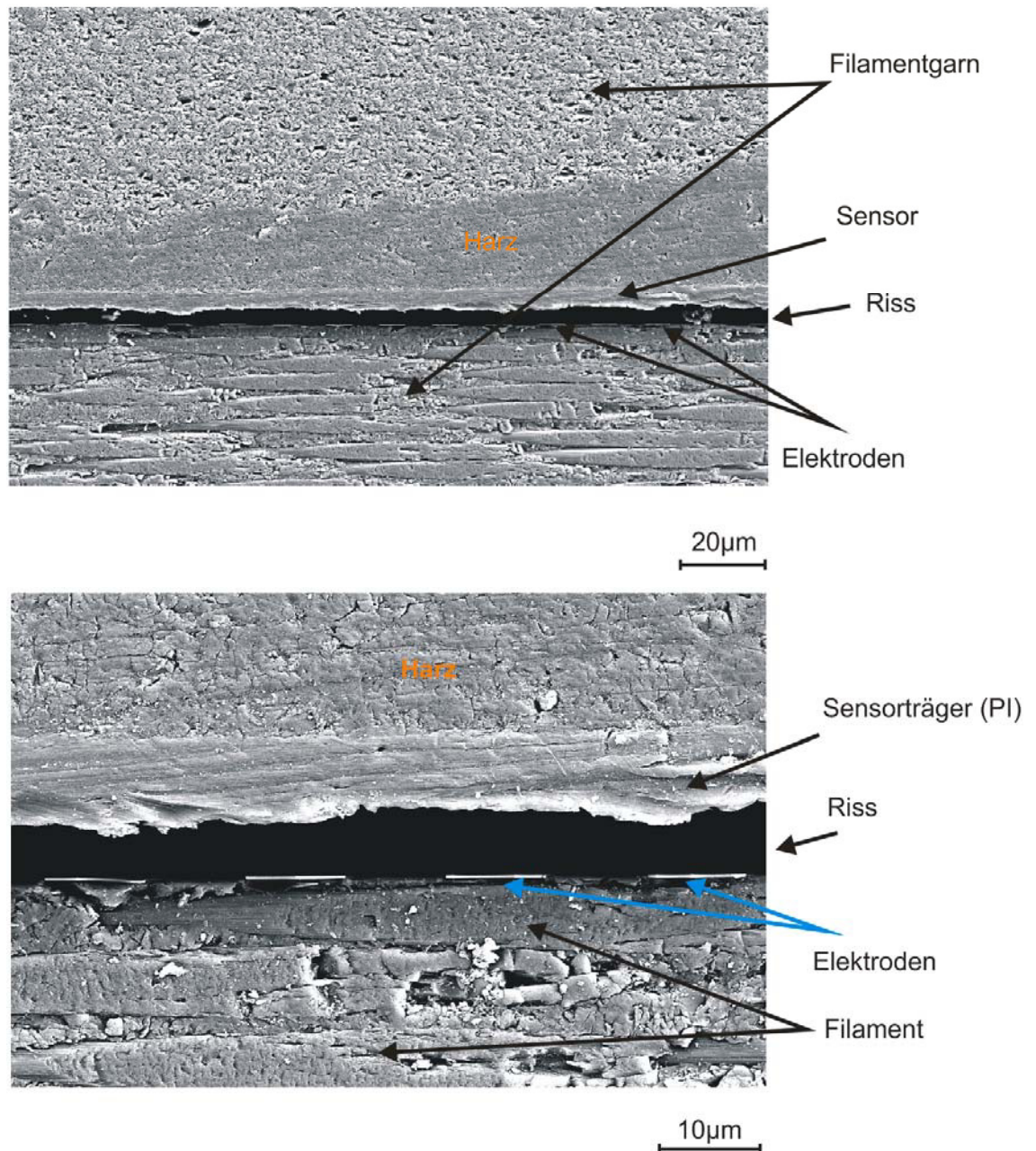


Abbildung 5.6: Schlifffbilder des eingebetteten Sensors von Typ-III
oben – Maßstab 20 µm; unten – 10 µm

5.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Mithilfe der Kalorimetrie wird die Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgenommen wird oder entsteht. Dementsprechend ändert sich die innere Energie des Stoffes, die bei konstantem Druck als Enthalpie H bezeichnet wird [Ehr03]

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (5.2)$$

c_p = die spezifische Wärmekapazität

T = die Temperatur

Die spezifische Wärmekapazität gibt an, wieviel Energie aufgewendet werden muss, um 1 g eines Stoffes bei konstantem Druck um 1 °C zu erwärmen.

Vorgänge, die zu einer Erhöhung der Enthalpie (Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) führen, werden als endotherm, Vorgänge, welche die Enthalpie verringern (Kristallisation, Härtungsverlauf, Zersetzen), als exotherm bezeichnet (Abbildung 5.7).

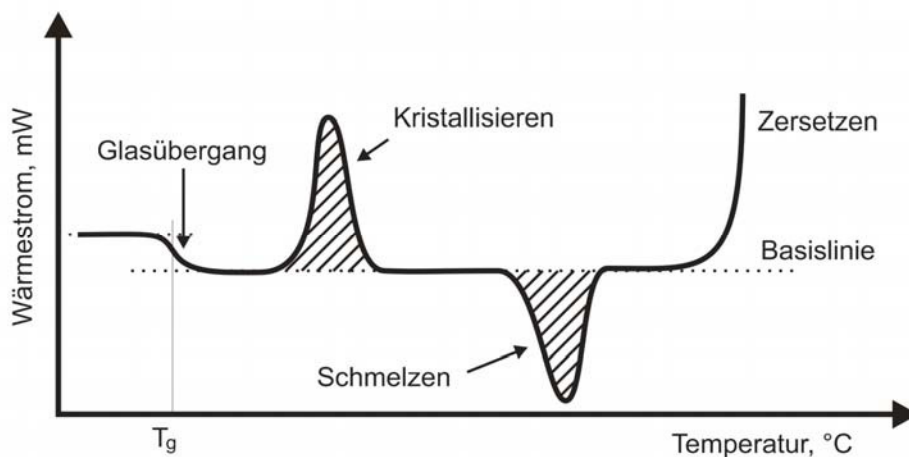


Abbildung 5.7: Typische DSC-Messkurve von teilkristallinen Polymeren

Die Änderung der Enthalpie wird mithilfe eines Kalorimeters als abweichender Verlauf des Wärmestroms von der Basislinie gemessen. Unter der Basislinie wird der Teil der Kurve, der außerhalb des Reaktions- oder Umwandlungsbereichs liegt, verstanden. Bei der Ermittlung der Peakfläche erhält man die Energie, die durch Vernetzen oder Schmelzen freigesetzt, bzw. benötigt wird.

Der Glasübergang (Abbildung 5.7) kennzeichnet den Übergang von glas- oder energieelastischen in den gummi- oder entropieelastischen Zustand. Den Temperaturbereich, in dem der Übergang stattfindet, nennt man Glasübergangsbereich. Zur Charakterisierung des Glasübergangs wird die Glasumwandlungstemperatur T_g

angegeben, bei der die Hälfte der Änderung der spezifischen Wärmekapazität erreicht ist [DIN94].

Die Glasübergangstemperatur kennzeichnet die Erweichung der physikalischen Bindungskräfte in Kunststoffen. Sie hängt von der chemischen Struktur sowie vom Vernetzungs- und Verzweigungsgrad des Kunststoffs ab.

Beim Schmelzen (endotherm) handelt es sich um eine Umwandlung vom festen kristallinen in den amorphen flüssigen Zustand (Abbildung 5.7). Dabei tritt keinerlei Massenverlust oder chemische Veränderung auf. Diese Umwandlung ist mit einer endothermischen Enthalpieänderung verbunden [Ehr03].

Im Gegensatz zu Metallen, bei denen der Schmelzpunkt die Gleichgewichtstemperatur zwischen Feststoff und Flüssigkeit charakterisiert, ergibt sich bei teilkristallinen Kunststoffen ein relativ breiter Schmelzbereich, der von der Struktur der Kunststoffe bestimmt wird.

Die Kristallisationskurve kennzeichnet den Enthalpieverlauf von dem flüssigen, amorphen Zustand von hohen Temperaturen kommend, übergehend in den festen kristallinen Phasenzustand.

Bei der Härtung von Duroplasten (Reaktionsharzen) werden mit der DSC im Wesentlichen zwei Effekte gemessen: endothermische und exothermische Übergänge.

Das Harzsystem zeigt bei ca. 55 °C einen Glasübergang, der im Wesentlichen dem des unvernetzten Harzes entspricht. Bei ca. 150 °C beginnt die exothermische Härtereaktion. Beim 2. Aufheizen tritt kein Reaktionspeak mehr auf, und es kann die unter Praxisbedingungen maximal erreichbare, „vollständige“ Aushärtung anhand der nicht mehr steigenden Glasübergangstemperatur ermittelt werden [Ehr03].

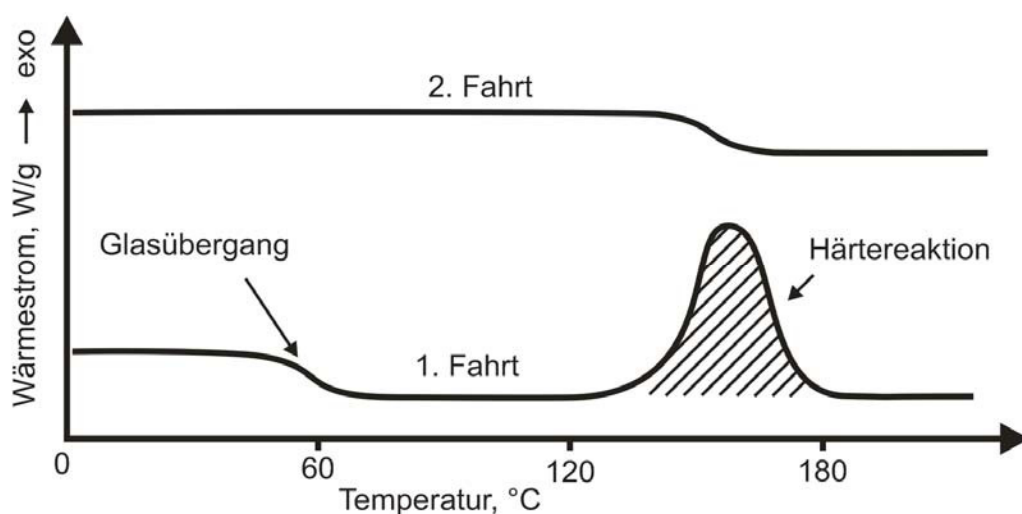


Abbildung 5.8: DSC-Messkurve: 1. und 2. Aufheizen vom warmhärtenden EP-Harzsystem

Die Vernetzung heißhärtender Systeme findet bei erhöhten Temperaturen statt, was zu einer höheren Glasübergangstemperatur und somit einer höheren Gebrauchstemperatur führt.

Der Härtingsbeginn zeigt nicht nur eine Abhängigkeit von der Temperatur, sondern auch von der Zeit. Deshalb gibt es bei der Messung der Härtereaktion auch eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Heizrate. Geringere Heizraten führen zu einem Reaktionsbeginn bei niedrigen Temperaturen. Führt man hingegen isotherme Härtingsreaktionen durch, beginnt die Härtung umso früher, je höher die Haltetemperatur ist.

Zur Bestimmung des Aushärtegrades A_{DSC} eines Formstoffes wird die freiwerdende Reaktionsenthalpie ΔH_r zur Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_{ges} einer frisch angesetzten Reaktionsharzmasse gleicher Zusammensetzung ins Verhältnis gesetzt [Ehr03].

$$A_{DSC} = \left(1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_{ges}}\right) \cdot 100\% \quad (5.3)$$

Die DSC-Prüfungen im Rahmen dieser Arbeit wurden im Faserinstitut Bremen e. V. durchgeführt. Dafür wurde ein DSC-Gerät verwendet, das mit der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie-Methode (DWDK) arbeitet. Der schematische Aufbau ist in der Abbildung 5.9 präsentiert.

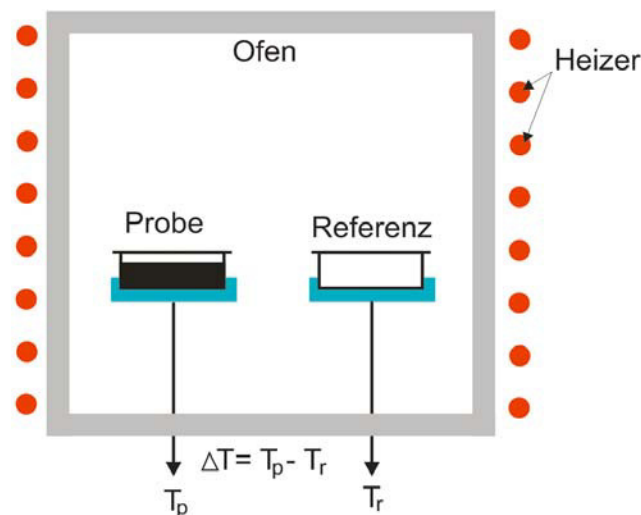


Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau DWDK

Eine DWDK-Messzelle besteht aus einem Ofen und einem integrierten Sensor mit entsprechenden Stellflächen für Probe- und Referenztiegel. Die Sensorflächen sind mit Thermoelementen verbunden bzw. sogar selbst Teil der Thermoelemente. Damit ist es möglich, sowohl die Temperaturdifferenz zwischen Probe- und Referenzseite (DSC-Signal), als auch die Absolut-Temperatur der Proben- bzw. Referenzseite zu erfassen.

Aus dieser Differenz wird die Wärmestromänderung $\Delta dQ/dt$ (auch: differentieller Wärmestrom) ermittelt [Net16].

Für die Messung wird 10 mg von der ausgehärteten bei der Sensorintegration CFK-Platte verwendet. Der Referenztiegel ist bei der Untersuchung leer geblieben, so dass sich dieser entsprechend der Heizrate erhitzen kann. Die Tiegel wurden von 0 °C bis 300 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min erhitzt.

Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Aushärtungskurve zeigt einen exothermischen Aushärtungspeak bei der Temperatur zwischen 197 °C und 260 °C.

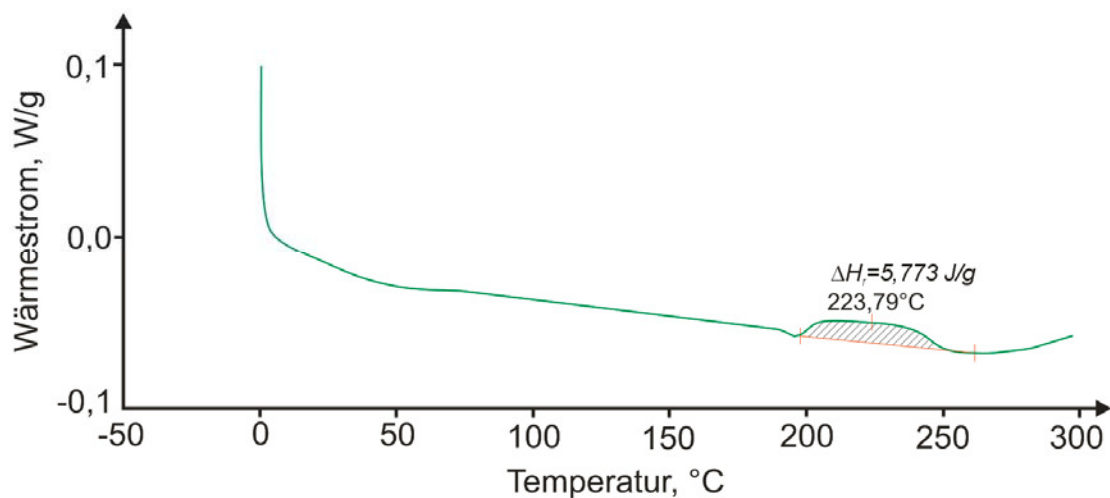


Abbildung 5.10: Verlauf des Wärmestroms in Abhängigkeit von der Temperatur bei der DSC-Messung

Die freiwerdende Reaktionsenthalpie beträgt $\Delta H_r = 5,773 \text{ J/g}$. Mit der Gesamtreaktionsenthalpie von 419 J/g [Bra13] ergibt sich aus (5.3) der Aushärtungsgrad bei 98,62 %. In diesem Fall kann man sagen, dass die Probe „vollständig“ ausgehärtet wurde.

Die Ergebnisse der DSC-Messung bestätigen die Messdaten, die von flexiblem Kammsensor geliefert wurden.

5.5 Wasseraufnahme

Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, können die eingebetteten bzw. verbleibenden Sensoren weiterhin genutzt werden, um im Sinne eines Structural Health Monitoring (SHM) Langzeitveränderungen am Material zu analysieren.

Das Wasser kann in den Kunststoff, abhängig von Geometrie und Kontaktdauer, diffundieren und dessen Eigenschaften beeinflussen. Besonders bei Polymeren kann das Wasser ins Gefüge eindringen und zwischenmolekulare Bindungskräfte verringern und damit die Molekülbeweglichkeit erhöhen. Dadurch kann die mechanische Festigkeit reduziert werden.

Es gibt zwei Parameter, die für die Wasseraufnahmen verantwortlich sind. Zu einem gehört dazu die Zusammensetzung der organischen Matrix, zum anderen Art und Gehalt der anorganischen Füllstoffe [Kal92, Pea79, Bra84].

Chemisch gesehen beruht die Tendenz zur Wasseraufnahme auf der Polarität der Makromoleküle. Je mehr hydrophile Gruppen (OH-Gruppen) in einem Polymer enthalten sind, umso mehr Wassermoleküle können mit ihm Wasserstoffbrücken und andere polare Bindungen eingehen. Sie treten an die Stelle von intermolekularen Wechselwirkungen und führen zu Auflockerung und zu einer Aufweitung der Polymerkettenstruktur [Moi07].

Die Porosität (Luftbläschen) im Verbundwerkstoff bietet eine weitere Möglichkeit für das Eindringen von Wasser. Hierbei kommt es zu keiner chemischen Interaktion, sondern lediglich zu einer Wassereinlagerung in die präformierten Hohlräume. Im Besonderen sind davon Zwei-Komponenten- Kunststoffe betroffen, da die Homogenität des Materials durch das Anmischen beeinträchtigt wird. Damit verändert sich das Volumen nicht, sondern steigen Gewicht und Dichte des Polymers [Rou83].

Beim folgenden Versuch wurde ein Stück von einer CFRK-Platte mit dem integrierten

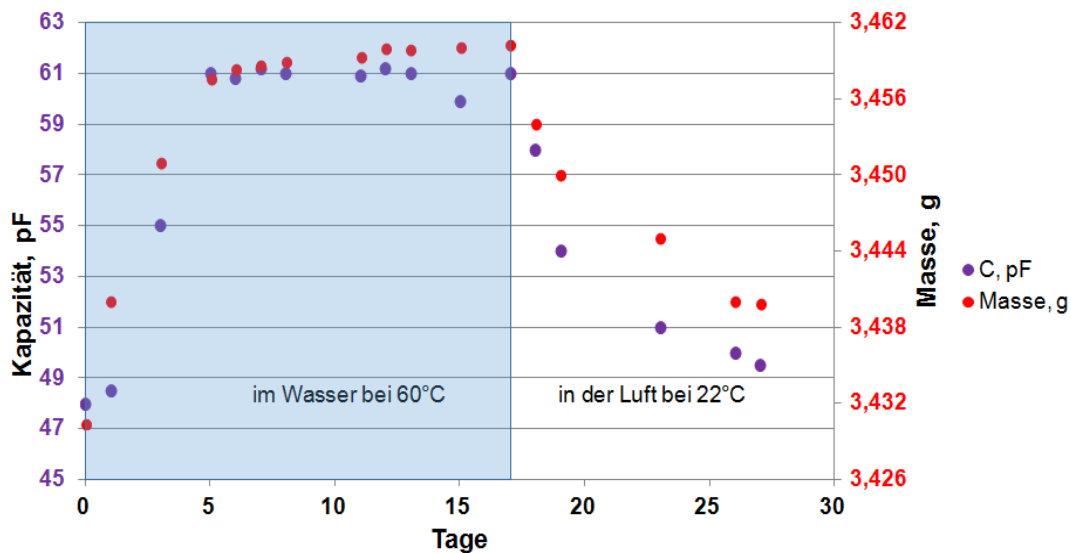


Abbildung 5.11: Messung der Wasseraufnahme in einer CFRK-Platte mit dem eingebetteten flexiblen Kammsensor Typ-II-10 (10 μm)
 Blauer Bereich: im Wasser bei 60°C
 Weißer Bereich: in der Luft bei 22°C

flexiblen Kammsensor von Typ-II-10 verwendet. Dieser Sensortyp wird ausgewählt, weil er die größte Eindringtiefe des elektrischen Feldes in das Material hat. In diesem Fall sollte der Sensor deutlich früher eine Wasserdiffusion in den Verbundwerkstoff aufweisen. Um die Wasseraufnahme zu beschleunigen, wurde das Experiment in der Klimakammer bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. Vor dem Start des Versuchs wurde das CFK-Plättchen, in trockenem Zustand, gewogen und die Sensorkapazität gemessen. Zunächst befand sich die CFK-Platte im Wasser. Für die Kontrolle der Masse- und der Kapazitätsänderung wurde sie zwischendurch aus dem Wasser herausgeholt und mit Druckluft getrocknet.

Abbildung 5.11 zeigt die Änderung der Masse und der Kapazität während der Messung. Hier ist es deutlich zu erkennen, dass die beiden Kurven parallel verlaufen. Innerhalb der ersten fünf Tage steigen die Masse und die Kapazität sehr steil an. In diesem Bereich resultiert die Wasseraufnahme aus der Diffusion des Wassers in die bestehende Porosität (Leerstellen). Im weiteren Verlauf verringert sich die Steigung der Kurve, bis die Sättigung erreicht ist. Die Wasseraufnahme ist proportional zur Quadratwurzel der Zeit. Im Sättigungsbereich (Tage 5 bis 17) erfolgt eine weitere Zunahme aus der Quellung durch die Vergrößerung der Leerstellen durch Molekülbewegungen. Das Quellvermögen ist dabei von den physikalischen Bindungskräften zwischen den Ketten abhängig und wird von der Leerstellenzahl und nicht von der Größe beeinflusst [Rud00, Gup 85, Eng00].

Nach der Bestätigung der Sättigungswasseraufnahme wurde die Probe aus dem Wasser entnommen und in der Luft bei Raumtemperatur (22 °C) gelagert. Mit der periodischen Kontrolle der Messgrößen wurde der exponentielle Wasserverlust nachgewiesen.

Mit dieser Messung wurde gezeigt, dass die sekundäre Nutzung des eingebetteten Sensors für die Detektion der Langzeitveränderungen am Material machbar ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Herstellung von flexiblen Kammsensoren mithilfe der Technologien der Mikrosystemtechnik führt zur Miniaturisierung der bisherigen Messsysteme für die Überwachung des Aushärtevorgangs von Faserverbundwerkstoffen. Die bereits vorhandene sehr dünne Elektrodenbeschichtung ermöglicht die Integration der Sensoren in CFK ohne Verwendung von einem zusätzlichen Filter bzw. zusätzlicher Isolation. Die Integration von miniaturisierten Sensoren verringert eine signifikante Schwächung der Materialstruktur.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Entwicklung eines flexiblen Kammsensors vorgestellt. Zuerst wurde nach einer Versuchsreihe das passende Material für den Sensorträger ausgewählt. Die wichtigen Kriterien dabei waren nicht nur thermische, chemische und mechanische Stabilität, sondern auch gute Hafteigenschaften.

Bei der technologischen Entwicklung wurde ebenfalls berücksichtigt, dass sich der flexible Sensor nach der Prozessierung von dem Silizium-Substrat entfernen lässt. Bei der zweiten Sensorgeneration wurde eine einfache und saubere Methode für stressloses Abpellen der flexiblen Systeme von der Si-Substratoberfläche entwickelt. Damit konnten auch mehrere technologische Schritte wie Abscheidung und Ätzung von Opferschichten, die bei der ersten Sensorgeneration verwendet wurden, eingespart werden.

Die Berechnung des Sensorverhaltens verschiedener Sensortypen in Abhängigkeit von Medien, erfolgte mit der sogenannten Finite-Elemente-Methode (FEM) Simulation.

Nach der Charakterisierung wurden die Sensoren für die „Online“-Untersuchung des Vernetzungsverhaltens von polymeren Harzsystemen in CFK eingebettet. Alle Sensortypen lieferten die benötigten Informationen über den Zustand der Materialien während des Aushärtungsvorgangs. Die besten Ergebnisse zeigten die 10 μ -Sensoren von Typ II und III. Mit den Schliffbildern der Teile mit integrierten Sensoren wurde nachgewiesen, dass die Platten mit den Sensoren des Typs III einen Riss haben. Dabei wurden die oxidierten Ta-Elektroden sowohl von EP-Harz als auch von flexiblen Sensorträger (PI) delaminiert. Aus diesem Grund wird der Sensortyp II-10 bevorzugt.

Mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie wurde der Aushärtegrad der CFK-Platte, die bei der Sensorintegration hergestellt wurde, untersucht. Die Ergebnisse der DSC-Messung bestätigten die Messdaten („vollständige“ Aushärtung), die von den flexiblen Kammsensoren geliefert wurden.

Bei der Untersuchung der Wasseraufnahme von CFK wurde nachgewiesen, dass die verbleibenden Sensoren weiterhin genutzt werden können, um im Sinne eines Structural Health Monitoring (SHM) Langzeitveränderungen am Material zu analysieren.

In weiterführenden Arbeiten sind die Haftungseigenschaften von Ta₂O₅ zu berücksichtigen, um die Haftung zwischen Tantalpentoxid und EP-Harz bzw. PI zu verbessern, damit das „Potenzial“ dieses Sensortyps genutzt werden kann. Eine weitere Reduzierung des Fremdkörpereffektes soll durchgeführt werden. Die Entfernung des Sensorträgermaterials zwischen den Elektroden soll nicht nur den Einfluss auf die Struktur des Polymers minimieren sondern auch die Sensorempfindlichkeit erhöhen. Die Verkleinerung der Elektrodenisolationsschichtdicke z. B. auf 300 nm sollte die Empfindlichkeit der Sensoren von Typ II erhöhen.

Literaturverzeichnis

- [Abr90] Abramowitz, M., und Stegun I. A.: Handbook of Mathematical Functions. New York, NY, USA, 1990, pp. 589 – 607.
- [Ali93] Alig, I., Johari, G., P.: Relaxation in thermosets. XIX. Dielectric effects during curing of diglycidyl ether of bisphenol-A with a catalyst and the properties of the thermosets. Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics 31, Wiley Comp. 1993, pp. 299-311.
- [Alt11] Altstädt, V.: Prüfung von Verbundwerkstoffen. In Grellmann, W; Seidler, S. (Hrsg.): Kunststoffprüfung. 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2011.
- [And00] Andersson, K., Reichert, K. und Wolf, R.: Tantalum and Tantalum Compounds, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2000.
- [Ang11] Angulo-Sherman, A. und Mercado-Urbe, H.: Dielectric spectroscopy of water at low frequencies: The existence of an isopermittive point. Chemical Physics Letters 503, 2011, pp.327 – 330.
- [Ast11] ASTM D6862 90: Degree Peel Resistance Test Equipment of Adhesives, 2011.
- [Bis83] Bischof, C., Possart, W.: Adhäsion . Theoretische und experimentelle Grundlagen. Akademischer Verlag, Berlin, 1983.
- [Bös96] Böschel, D., Schramm, F., Fedtke M.: „Dielektrische Untersuchung der Aushärtung eines Epoxidharzes mit anhydridmodifizierten phenolischen Härten“ Die Angewandte Makromolekulare Chemie 241 (1996), pp.123 – 133.
- [Bra13] Brauner, C.: Analysis of process-induced distortions and residual stresses of composite structures; Science Report Nr. 8; Logos Verlag Berlin, 2013.

-
- [Bra84] Braden, D., Clarke, E.: Water absorption characteristics of dental micro fine composite filling materials. *Biomaterials* 5, 1984, pp. 369-372.
- [Bra98] Braun, D.: Erkennen von Kunststoffen: qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mittel. 3. erg. und erw. Aufl, München, Wien, Hanser Verlag, 1998.
- [Bro05] Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., Musiol, G. und Mühlig, H.: Taschenbuch der Mathematik. 6. vollständig überarbeitete und ergänzte Aufl., Harri Deutsch Verlag, 2005.
- [Com14] *Comelec SA*. Produktdetails von Parylene, 2014.
<http://www.comelec.ch/de/parylene.php>
- [Cus97] Cussler, E. L.: Diffusion – Mass Transfer in Fluid System. Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1997.
- [Dem10] Demtröder, W.: Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle, Festkörper. 4. überarb. Aufl., Springer-Lehrbuch, 2010.
- [Din94] DIN 53 765: Thermische Analyse, Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) März 1994.
- [Din97] DIN EN 2563: 1997-03: Luft- und Raumfahrt – Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe – Unidirektionale Lamine; Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit; Deutsche Fassung.
- [Dup13] *Dupont*. Produktdetails von Kapton HN, 2013.
http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/products/HN/index.html.
- [Ein56] Einstein, A.: Investigation on the Theory of Brownian Motion, Dover, New York, 1956.
- [Ehr03] Ehrenstein, G., W., Riedel, G., Trawiel, P.: Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen; 2., völlig überarb. Aufl., Hanser, München, 2003.
- [Eng00] Engelsing, K.: Einfluss des freien Volumens auf das verarbeitungsabhängige Deformationsverhalten spritzgegossener amorpher Thermoplaste Dissertation, TU Chemnitz, Chemnitz, 2000.
- [Fas05] Fasching, G.: Werkstoffe für die Elektrotechnik: Mikrophysik, Struktur, Eigenschaften. 4. unver. Auflage, Springer Verlag Wien, 2005.
-

-
- [Fri89] Friedrich, K. (Hrsg.): Application of Fracture Mechanics to Composite Materials. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989.
- [Ger98] Gerwen, P. V., Laureyn, W., Laureys, W., Huyberechts, G., Beek, M. O. D., Baert, K., Suls, J., Sansen, W., Jacobs, P., Hermans, L., Mertens, R.: Nanoscaled interdigitated electrode arrays for biochemical sensors. Sensors and Actuators B 49, 1998, pp. 73-80.
- [Gor66] Gorham, W. F. A new general synthetic method for preparation of linear poly-p-xylylenes. J. Polym. Sci. A, 1966, pp. 3027-3039.
- [Gri20] Griffith, A. A.: The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. Phil. Trans. Roy. Soc., London, A221, 1920, pp. 163-198.
- [Gup85] Gupta, V., B., Drzal, V., T., Rich, M. J.: The Physical Basis of Moisture Transport in a Cured Epoxy Resin System Journal of Applied Polymer Science 30, 1985, pp. 4467-4493.
- [Hab09] Habenicht, G.: Kleben Grundlagen, Technologien, Anwendungen. 6. aktual. Auflage, Springer Verlag, 2009 pp.73-84.
- [Hae87] Haefer, R., A.: Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil-I Beschichtungen von Oberflächen. Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1987, pp. 207-209.
- [Hah82] Hahn, H. T., Erikson, J. B. Tsai, S. W.: Characterisation of Matrix / Interface-Controlled Strength of Unidirectional Composites in: Fracture of Composite Materials. M. Nijhoff Publ. Den Haag, NL 1982, pp. 197-214.
- [Hel78] Hellerich, W.: Werkstoff-Führer Kunststoffe, Hanser, München, 1978.
- [Hoc89] Hochbein, W.: Bericht zum Entwicklungsprojekt „Lkw-Stabilisator aus GFK“ Universität Gh Kassel / Böhler AG, Düsseldorf, 1989 (unveröffentlicht).
- [Jac95] Jacobs, P., Varlan, A., Sansen, W.: Design optimisation of planar electrolytic conductivity sensors. Medical and Biological Engineering & Computing 33, 1995, pp. 802-810.
- [Kai11] Kaiser W.: Kunststoffchemie für Ingenieure Von der Synthese bis zur Anwendung, Karl Hanser Verlag, München 2011 pp. 462-470.
-

-
- [Kal06] Kalweit, A., Paul, C., Peters, S., Wallbaum, R.: Handbuch für Technisches Produktdesign. Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure. Berlin, Heidelberg 2006.
- [Kal92] Kalachandra, S., Wilson, T., W.: Properties of composite tooth restorative materials. *Biomaterials* 13; 1992; pp. 105-109.
- [Kna03] Knappe, S.: Vernetzung verfolgen – Optimierte Lackhärtung durch dielektrische und kinetische Analyse. *Farbe und Lack* 09/2003.
- [Lee04] Lee, D. G. and Kim, H. G.: Non-Isothermal in Situ dielectric Cure Monitoring for Thermosetting Matrix Composites. *Journal of Composites* vol. 38, pp. 977-993.
<http://jcm.sagepub.com/38/12/977>
- [Mam04] Mamishev, A., V., Sundara-Rajan, K., Yang, F., Du, Y., Zahn, M.: Interdigital Sensors and Transducers. *Proceedings of the IEEE*, vol. 92, No.5, May 2004.
- [Mic14] *MicroChem Corp.* Produktdetails von SU-8 2000 und SU-8 3000.
<http://microchem.com>
- [Mic15] *MicroChem Corp.* Produktdetails von Ätzen von Gold mit Cyanid.
<http://microchem.com>
- [Moi07] Moiseenko, T, D.: Wasseraufnahme und Polymerisationsschrumpfung verschiedener licht- und autopolymerisierender Kunststoffe zur Herstellung von intermaxillären Splinten im Rahmen der orthognathen Chirurgie, Berlin, 2007.
- [Net16] *NETZSCH-Gerätebau GmbH.* Funktionsprinzip einer Wärmestrom-DSC.
<https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/landing-pages/funktionsprinzip-einer-waermestrom-dsc/>
- [Obe95] Oberbach, K.: Kunststoff – Taschenbuch / Sächting. Carl Hanser, München, Wien, 1995.
- [Oeh94] Oehme, F., und 6 Mitautoren: Chemische Sensoren heute und morgen: Anforderungen, Fertigungstechniken, Entwicklungstrend. Renningen-Malmsheim, expert-Verl. 1994.
- [Olt95] Olthuis, W., Streekstra, W., Bergveld, P.: Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. *Sensors and Actuators B* 24-25, 1995, pp. 252-256.
-

-
- [Pea79] Pearson, M.: Long term water sorption and solubility of composite filling materials. J Dent 7; 1979, pp. 64-68.
- [Pla14] *Plasma Parylene Systems GmbH*, Produktdetails von Parylene N, Parylene C, Parylene D und Parylene HT, 2014.
<http://www.plasmaparylene.de/medien/medienpool/Eigenschaften-Parylene-2011.pdf>
- [Puc96] Puck, A.: Festigkeitsanalyse von Faser-Matrix-Laminaten: Modelle für die Praxis. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1996.
- [Rok86] Rokhlin, S.; Lewis, D.; Graff, K.; Adler, L.: Real-time study of frequency dependence of attenuation and velocity of ultrasonic waves during the curing reaction of epoxy resin. The Journal of the Acoustical Society of America, Volume 79, Issue 6, June 1986, pp. 1786-1793.
- [Rou83] Roulet, J., F., Besancon, H.: Porosity of Composites. Schweizerische Monatsschrift für Zahnheilkunde 93, 1983, pp. 953-959.
- [Rud00] Rudolph, N.: Druckverfestigung amorpher Thermoplaste Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2009.
- [Sch03] Schubert, Dirk W.; Dunkel, T.: Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. In: Materials Research Innovations 7, 2003, pp. 314–321.
- [Sch07] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden. 2. Auflage, Springer-Verlag Heidelberg, 2007.
- [Sch90] Schreiber, W.: Zur Gestaltung und Dimensionierung von Antriebswellen aus Faser-Kunststoff-Verbunden. Diss. Univ. Gh Kassel 1988; Fortschr. –Ber. VDI R.1 Nr. 184, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990.
- [Sch96] Schnak, E.; Meske, R.: Eigenspannungen in viskoelastischen Faserverbundwerkstoffen. DFG Forschungsbericht, Schn 245/18-1, ES-COMP 1996, Universität Karlsruhe.
- [Scs14] *Specialty Coating System Inc.* Produktdetails von Parylene N, Parylene C, Parylene D und Parylene HT, 2014.
http://scscoatings.com/de/what_is_parylene/parylene_properties.aspx
-

-
- [Sei08] Seidel, W.: Werkstofftechnik. Werkstoffe – Eigenschaften – Prüfung – Anwendung. Carl Hanser Verlag, München, 2008
- [Sen86] Senturia, S.; Sheppard, N.: Dielectric Analysis of Thermoset Cure. *Advances in Polymer Science* 80, DOI 10.1007/3-540-16423-5_11, Springer Verlag Heidelberg, 1986.
- [Ste14] Sterner, M., Standler, I.: *Energiespeicher Bedarf-Technologie-Integration*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [Sva04a] Svanberg, J.; Holmberg, J.: Prediction of Shape Distortion Part I. *Composites Part A* 35, 2004, pp. 711-722.
- [Sva04b] Svanberg, J.; Holmberg, J.: Prediction of Shape Distortion Part II. *Composites Part A* 35, 2004, pp. 723-734.
- [Ube13] *UBE America Inc.* Produktdetails von U-Varnish-S Polyimid, 2013 <http://www.ube.com/content.php?pageid=83>
- [Ver63] Vermilyea, D.,A.: *Anodic Films; Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, London, 1963.
- [Völ00] Völklein, F., Zetterer, T.: *Einführung in die Mikrosystemtechnik. Grundlagen und Praxisbeispiele*. Vieweg, 2000.
- [Wil01] Wilk, G., D., Wallace, R., M., und Anthony, JJ., M.: High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *J. App. Phys.* 89 (10), 2001, pp. 5243-5275.
- [You61] Young, L.: *Anodic Oxide Films*, (Plenum) New York, 1961.

Eigene Veröffentlichungen

- [1] Beringer, J., Rupp, M., Mahr-Erhardt, A., Breckenfelder, C., Boll, D.: Sensorische Schutzbekleidung für die Forstarbeit mit Motorsägen: Sensor-based personal protective equipment "HORST" for forestry work with power saws. Systems, Signals and Devices (SSD), 9th International Multi-Conference, 2012.
- [2] Block, T., Schubert, K., Brauner, C., Boll, D., Lang, W.: Online Process and Material Monitoring of Composites using Dielectric Analyzing Method. JEC 2012. Paris, France, 2012.
- [3] Boll, D., Tolstosheeva, E., Schubert, K., Brauner, C., Lang, W.: Flexible Interdigital Sensor for Dielectric Cure Monitoring of Composites. In: DEWEK 2012. Bremen, Germany, 2012
- [4] Lang, W., Boll, D., Tolstosheeva, E., Ibragimov, A., Schubert, K., Brauner, C., Pille, C.: Embedding without disruption: The basic challenge of sensor integration. Sensors, IEEE, 2012.
- [5] Rotermund, D., Boll, D., Gordillo-Gonzalez, V., Gould, D., Hertzberg, T., Höffmann, J.: A wireless and fully implantable recording system for ECoG signals. In: Bernstein Conference 2012. TU Munich, Munich, Germany, 2012.
- [6] Lang, W., Boll, D., Schotzko, T.: Function Scale Integration – Embedding Sensors in Materials for Structural Health Monitoring. 6th European Workshop on Structural Health Monitoring - Th.1.A.1, 2013.
- [7] Pistor, J., Hoeffmann, J., Rotermund, D., Tolstosheeva, E., ; Schellenberg, T., Boll, D., Gordillo-Gonzalez, V., Mandon, S., Peters-Drolshagen, D., Kreiter, A., Schneider, M., Lang, W., Pawelzik, K., Paul, S.: Development of a fully implantable recording system for ECoG signals. Design, Automation & Test in Europe Conference & Exhibition (DATE), 2013.

-
- [8] Lang, W.; Tolstosheeva, E.; Pistor, J.; Hoeffmann, J.; Rotermund, D.; Schellenberg, T.; Boll, D.; Hertzberg, T.; Gordillo-Gonzales, V.; Mandon, S.; Peters-Drolshagen, D.; Schneider, M.; Pawelzik, K.; Kreiter, A.; Paul, S.: Neural Implants: a challenge for microtechnology and microelectronics. 1st Bernstein Sparks Workshop on Cortical Neurointerfaces, Delmenhorst, Germany, 2013.
- [9] Tolstosheeva, E.; Hoeffmann, J.; Pistor, J.; Rotermund, D.; Schellenberg, T.; Boll, D.; Hertzberg, T.; Gordillo-Gonzales, V.; Mandon, S.; Peters-Drolshagen, D.; Schneider, M.; Pawelzik, K.; Kreiter, A.; Lang, W.: Towards a Wireless and Fully-Implantable Ecog System. Proceedings IEEE Transducers, The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Barcelona, Spain, 2013.
- [10] Boll, D., Schubert, K., Brauner, C., Lang, W.: Miniaturized Flexible Interdigital Sensor for In Situ Dielectric Cure Monitoring of Composite Materials. IEEE Sensors Journal 14 Issue 7, 2014.
- [11] Kahali, M., M., Boll, D., Lang, W.: Embedding Rigid and Flexible Inlays in Carbon Fiber Reinforced Plastics. In: Proceedings of the IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (AIM). Besancon, France, 2014.
- [12] Neumann, A., Sarge, E., Boll, D., Reinhardt-Szyba, M., Roukes M., L., Makarov, A.: A Hybrid Orbitrap/NEMS Instrument for Native Single Molecule Analysis. 31st Asilomar Conference on Mass Spectrometry: Native mass spectrometry-based structural biology, Asilomar, CA, USA, 2015.
- [13] Rotermund, D.; Pistor, J.; Hoeffmann, J.; Schellenberg, T.; Boll, D.; Tolstosheeva, E.; Gauck, D.; Peters-Drolshagen, D.; Kreiter, A. K.; Schneider, M.; Paul, S.; Lang, W.; Pawelzik, K.: Open Hardware: Towards a Fully-Wireless Sub-Cranial Neuro-Implant for Measuring Electrocorticography Signals. bioRxiv, p 036855, DOI org/10.1101/036855, 2016.
- [14] Van de Waterbeemd, M., Fort, K., L., Boll, D., Reinhardt-Szyba, M., Routh, A., Makarov, A., Heck, A., J., R.: High-fidelity mass analysis unveils heterogeneity in intact ribosomal particles, Nature Methods, DOI: 10.1038/nmeth.4147, 2017.
- [15] Fort, K., L., van de Waterbeemd, M., Boll, D., Reinhardt-Szyba, M., Belov, M., Makarov, A., Heck, A., J., R.: Pushing limits in native mass spectrometry: the
-

ultrahigh mass range orbitrap mass spectrometer, 65th ASMS Conference, Indianapolis, Indiana, USA, 2017.

- [16] Van de Waterbeemd, M., Fort, K., L., Boll, D., Reinhardt-Szyba, M., Routh, A., Makarov, A., Heck, A., J., R.: High resolution mass measurements reveal heterogeneity in intact ribosomal particles, 65th ASMS Conference, Indianapolis, Indiana, USA, 2017
- [17] Fort, K., L., van de Waterbeemd, M., Boll, D., Reinhardt-Szyba, M., Belov, M., Sasaki, E., Zschoche, R., Hilvert, D., Makarov, A., Heck, A., J., R .: Expanding the structural analysis capabilities on an Orbitrap-based mass spectrometer for large macromolecular complexes, *Analyst*. Issue 1, 2018

Anhang A

A.1 Detaillierte Ergebnisse der Sensorsimulation

Typ-I

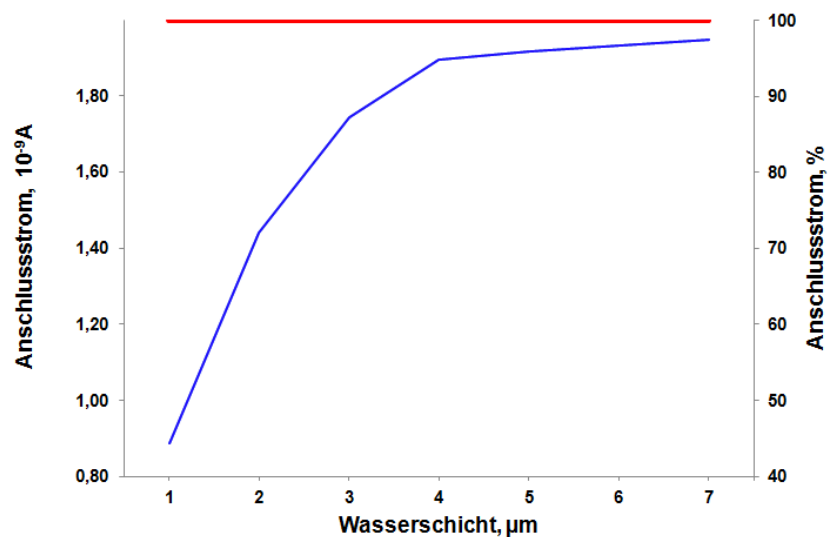


Abbildung A.1: Anschlussstrom des $3\mu\text{m}$ -Sensors (Typ-I)
blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

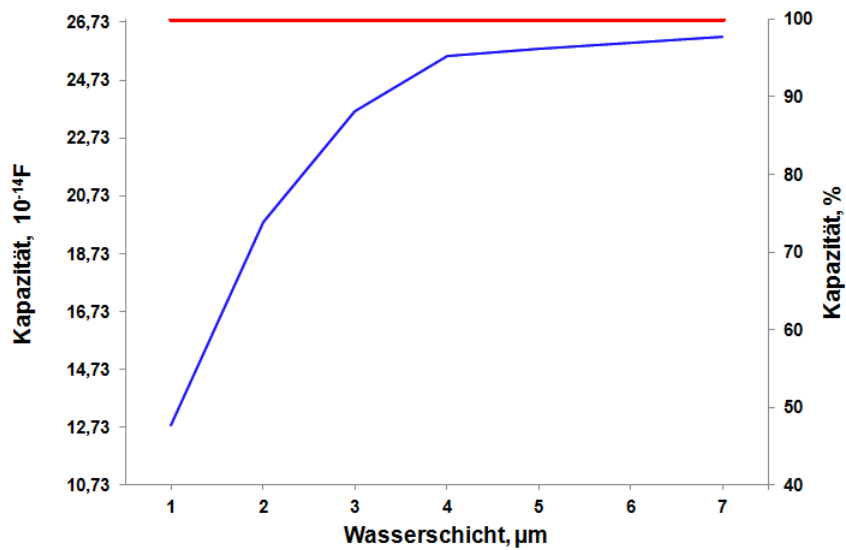


Abbildung A.2: Kapazität des 3 μm -Sensors (Typ-I)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot - Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

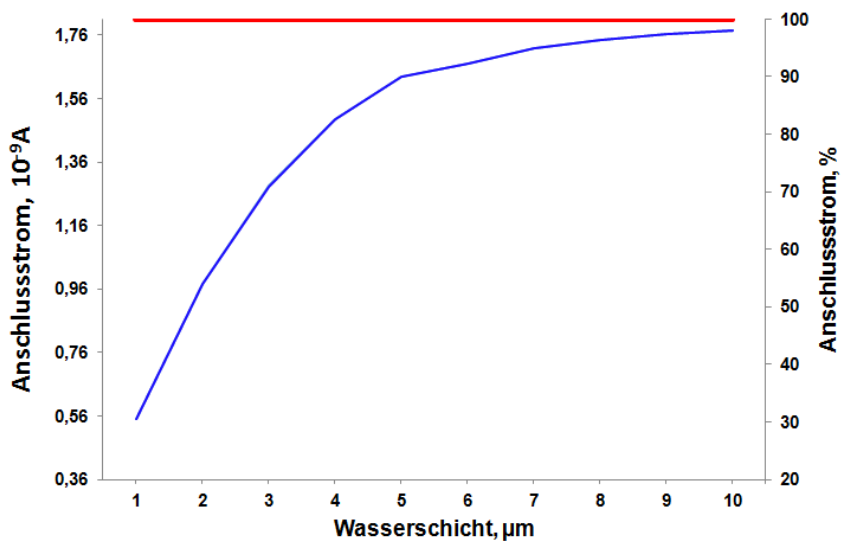


Abbildung A.3: Anschlussstrom des 5 μm -Sensors (Typ-I)
blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

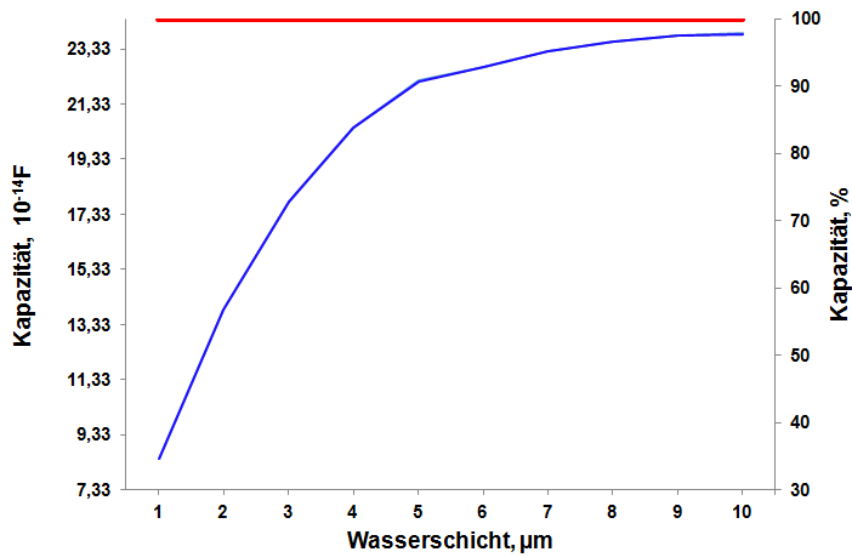


Abbildung A.4: Kapazität des 5 μm -Sensors (Typ-I)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

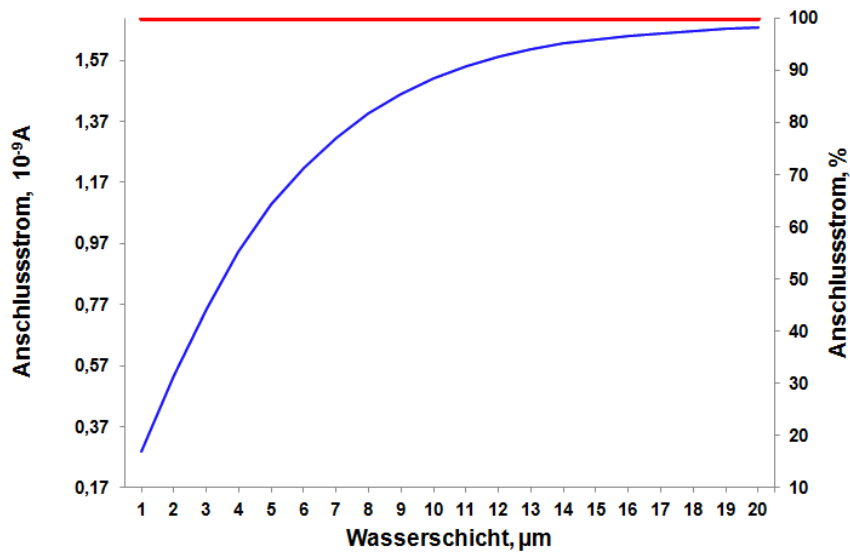


Abbildung A.5: Anschlussstrom des 10 μm -Sensors (Typ-I)
blau – Anschlussstrom in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

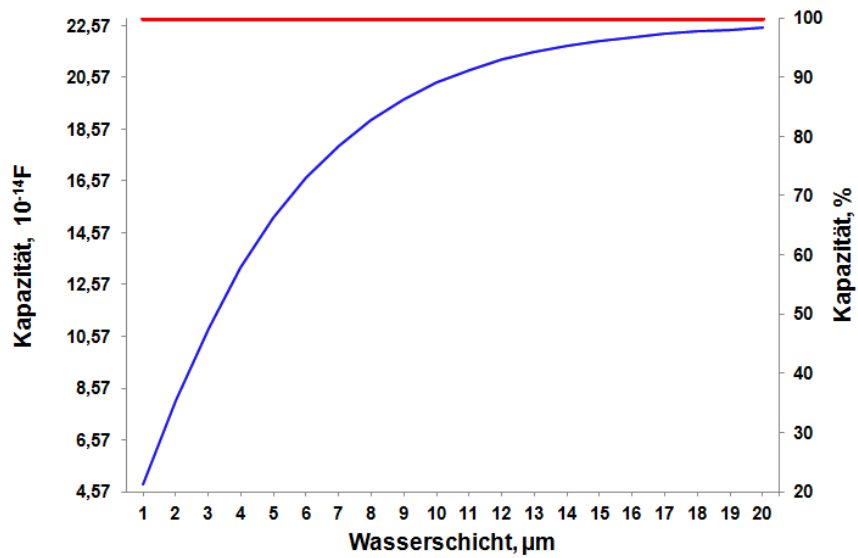


Abbildung A.6: Kapazität des 10 μm -Sensors (Typ-I)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

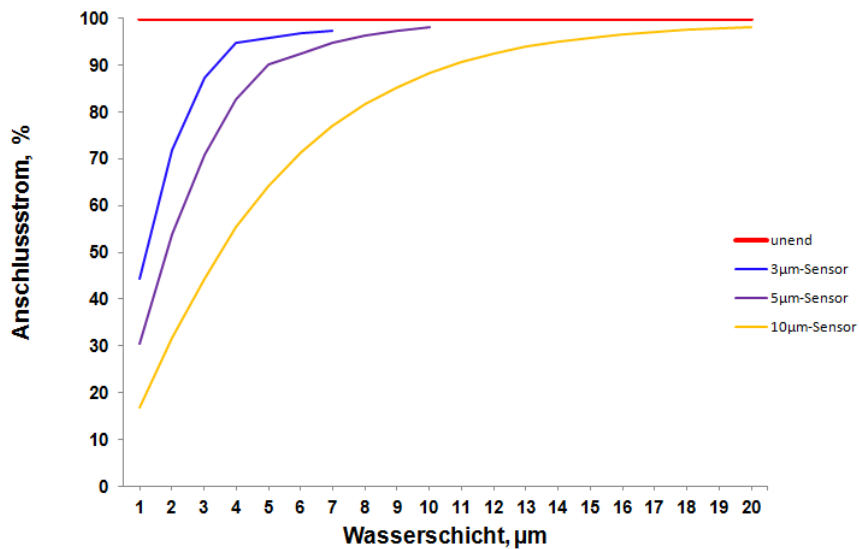


Abbildung A.7: Anschlussstrom der 3-10 μm -Sensoren (Typ-I)

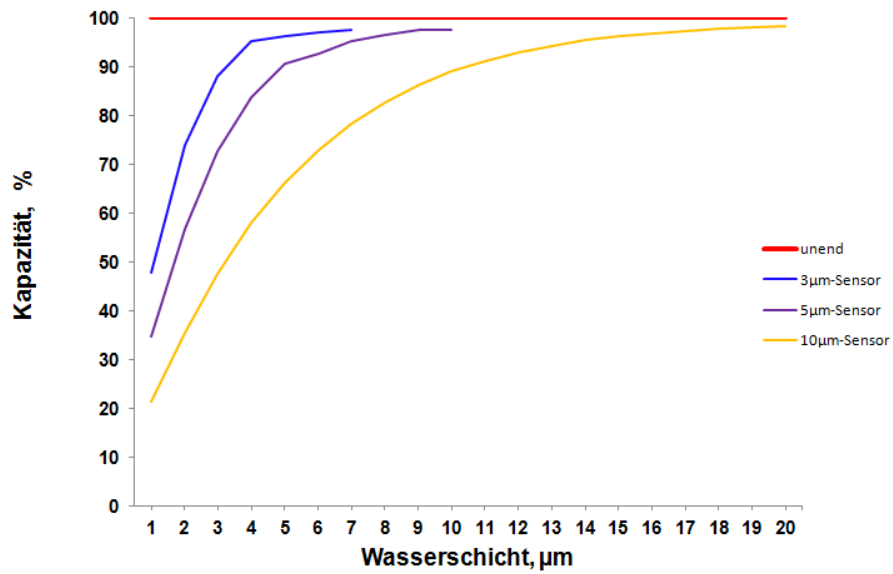


Abbildung A.8: Kapazität der 3-10μm-Sensoren (Typ-I)

Typ-II

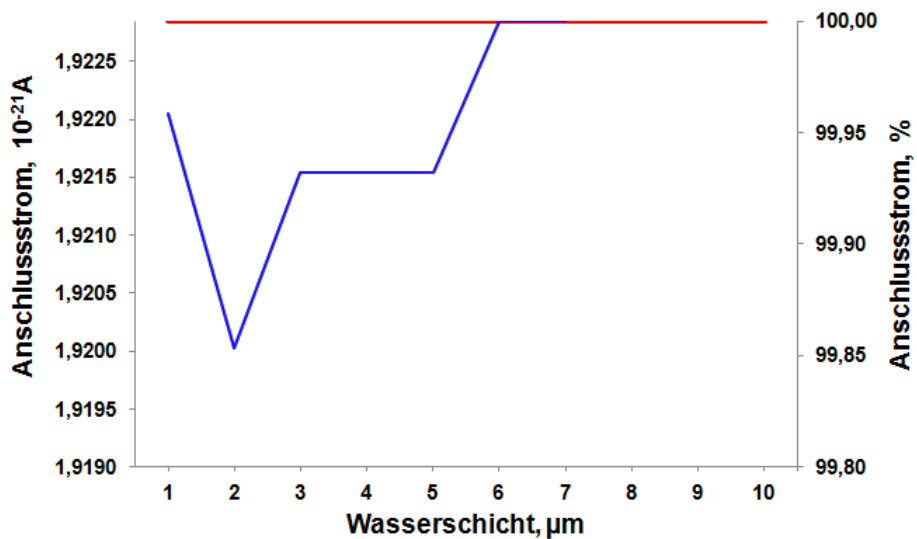


Abbildung A.9: Anschlussstrom des 3μm-Sensors (Typ-II)
blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

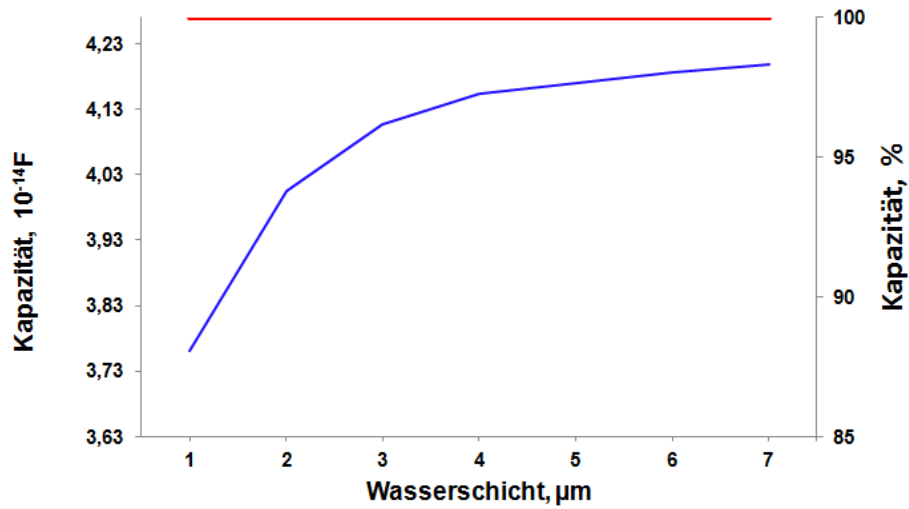


Abbildung A.10: Kapazität des 3 μm -Sensors (Typ-II)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

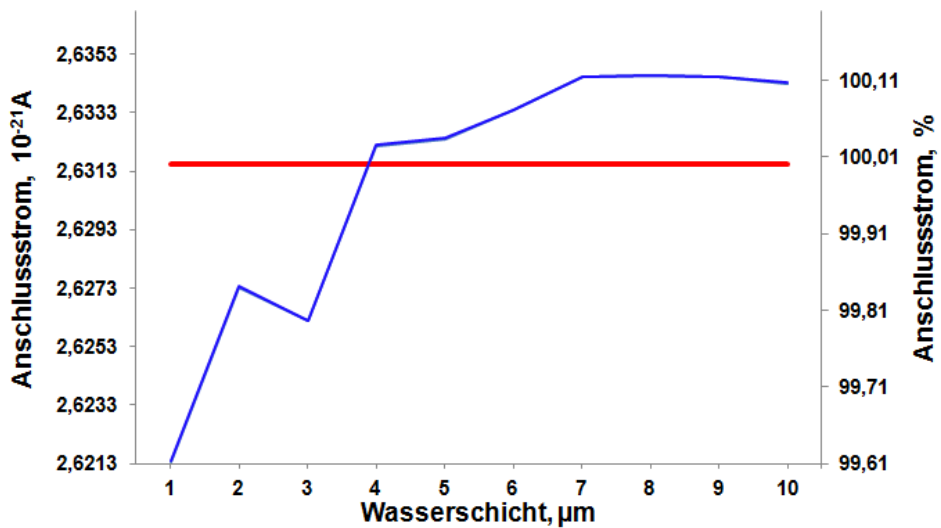


Abbildung A.11: Anschlussstrom des 5 μm -Sensors (Typ-II)
blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

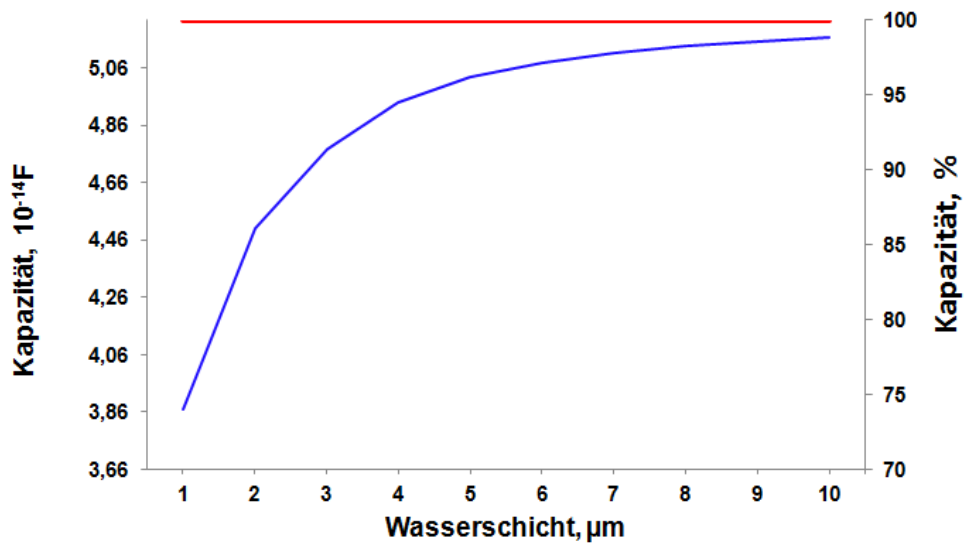


Abbildung A.12: Kapazität des 5 μm -Sensors (Typ-II)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

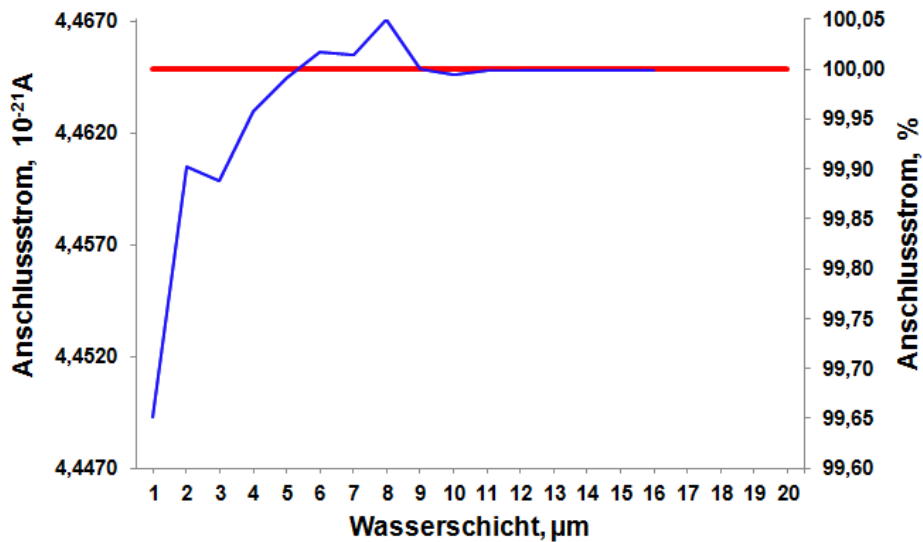


Abbildung A.13: Anschlussstrom des 10 μm -Sensors (Typ-II)
blau – Anschlussstrom in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

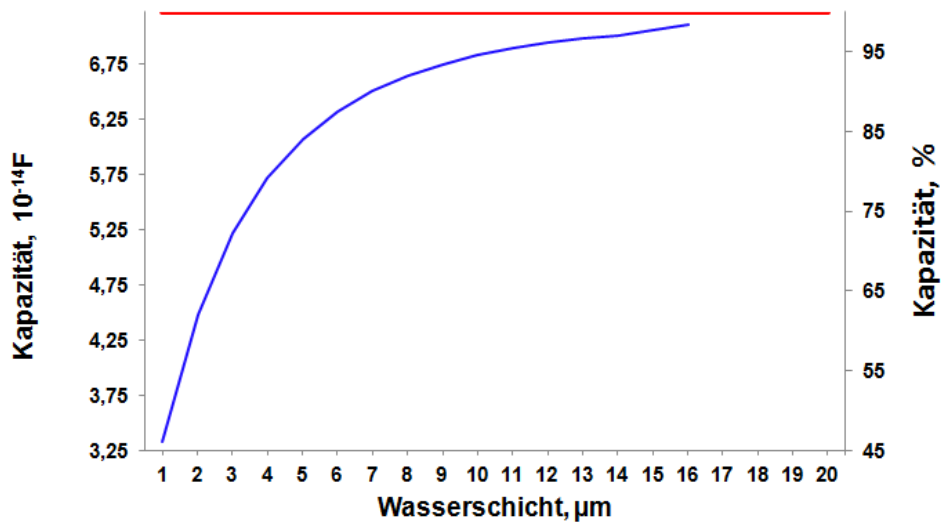


Abbildung A.14: Kapazität des 10µm-Sensors (Typ-II)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

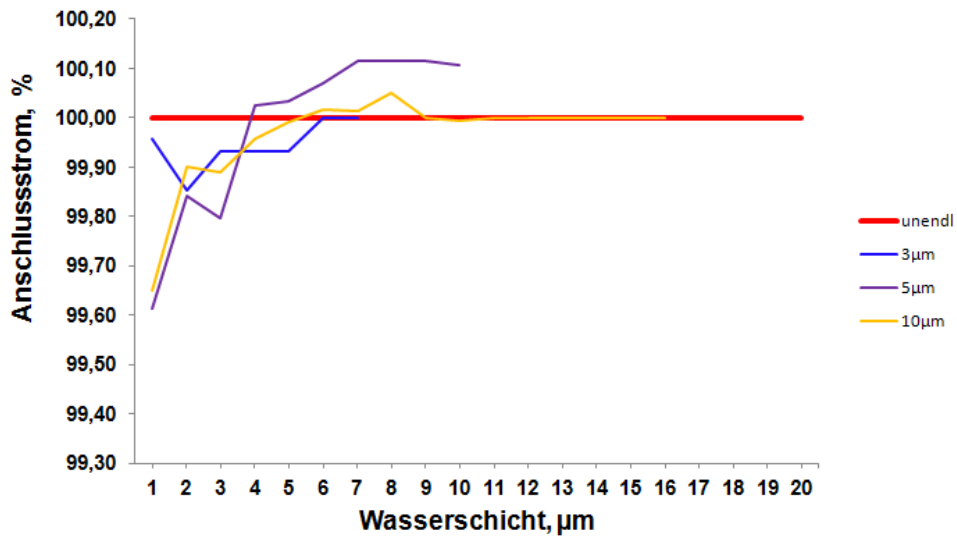


Abbildung A.15: Anschlussstrom der 3-10µm-Sensoren (Typ-II)

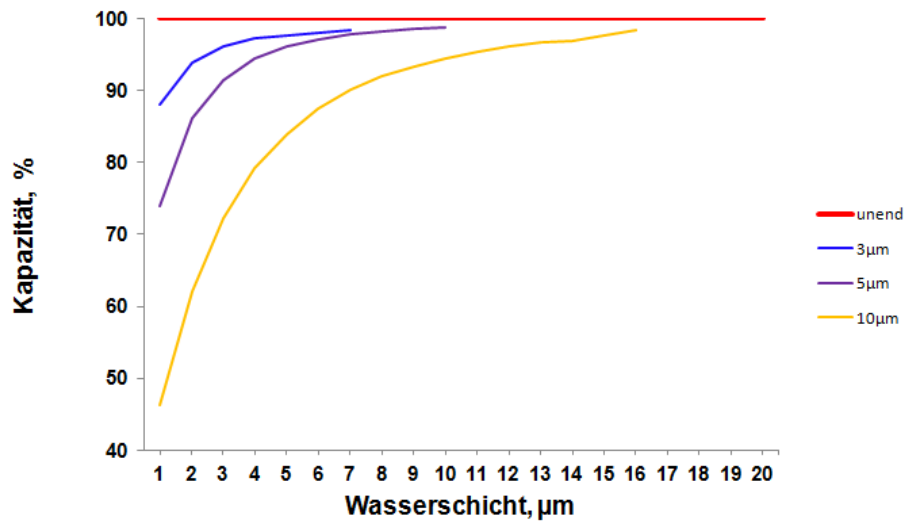


Abbildung A.16: Kapazität der 3-10μm-Sensoren (Typ-II)

Typ-III

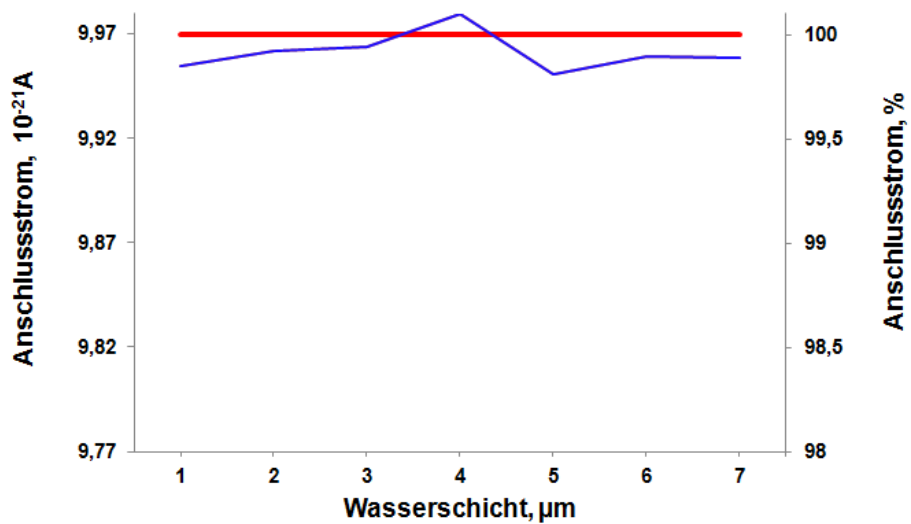


Abbildung A.17: Anschlussstrom des 3μm-Sensors (Typ-III)
 blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
 rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

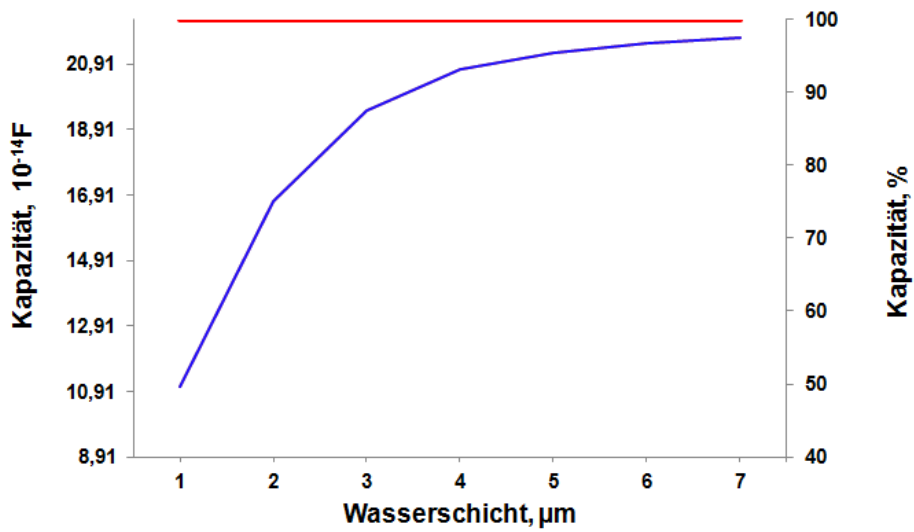


Abbildung A.18: Kapazität des 3 μm -Sensors (Typ-III)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

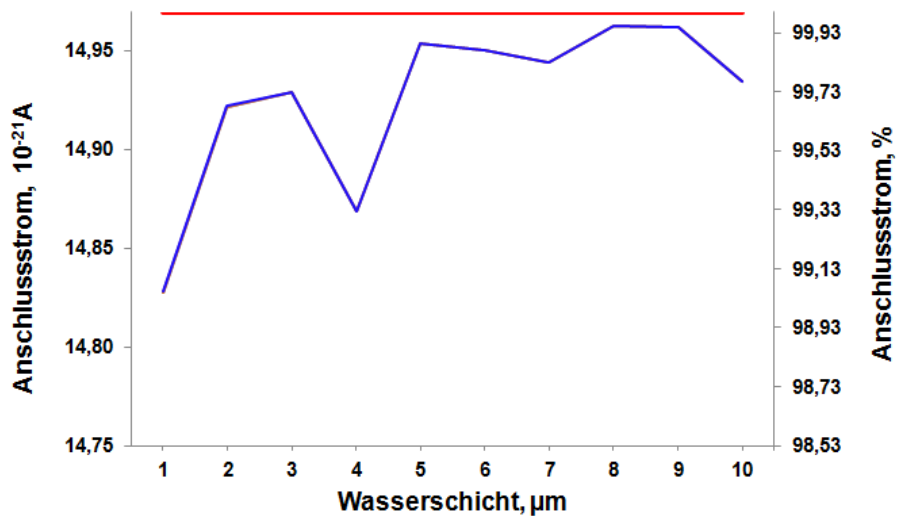


Abbildung A.19: Anschlussstrom des 5 μm -Sensors (Typ-III)
blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

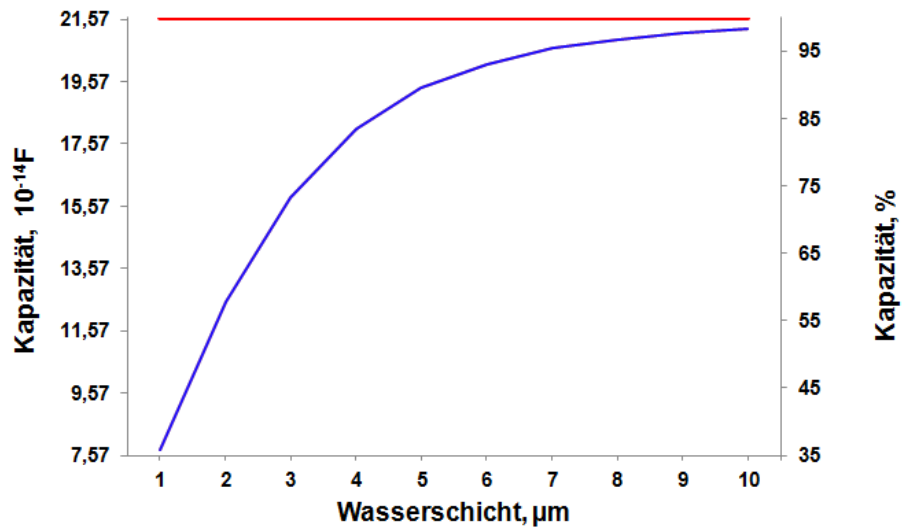


Abbildung A.20: Kapazität des 5 μm -Sensors (Typ-III)
blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

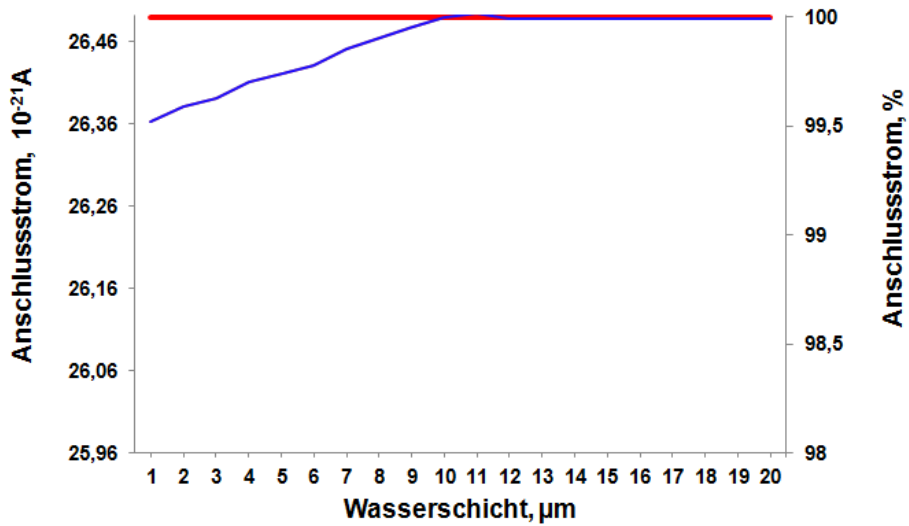


Abbildung A.21: Anschlussstrom des 10 μm -Sensors (Typ-III)
blau - Verlauf des Anschlussstromes in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
rot – Anschlussstrom bei der unendlich hohen Wasserschicht

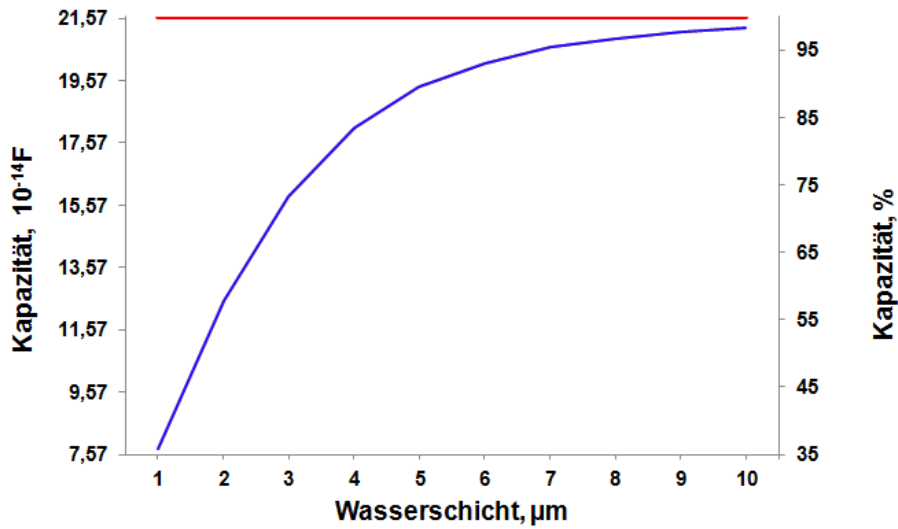


Abbildung A.22: Kapazität des 10 μm -Sensors (Typ-III)
 blau – Sensorkapazität in Abhängigkeit von der Wasserschichtdicke
 rot – Sensorkapazität bei der unendlich hohen Wasserschicht

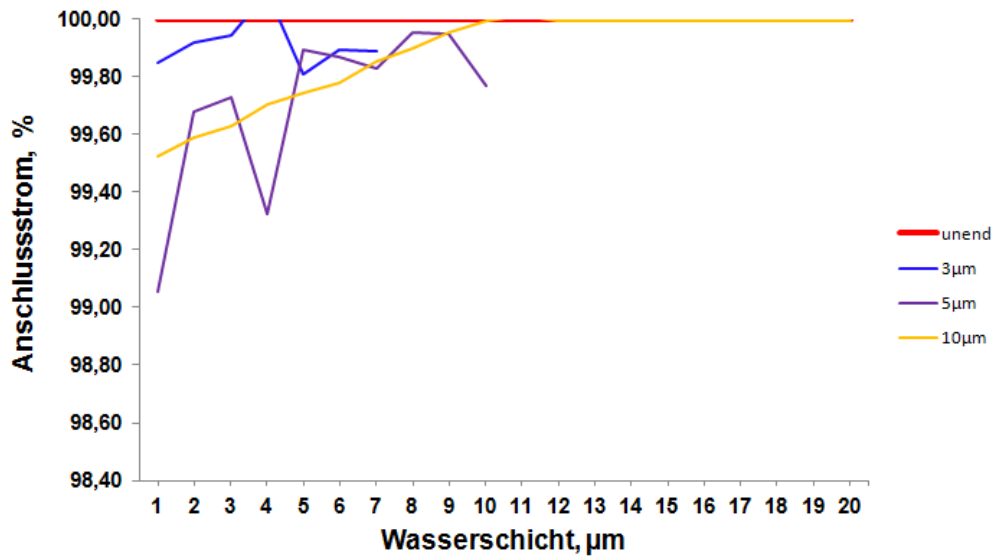


Abbildung A.23: Anschlussstrom der 3-10 μm -Sensoren (Typ-III)

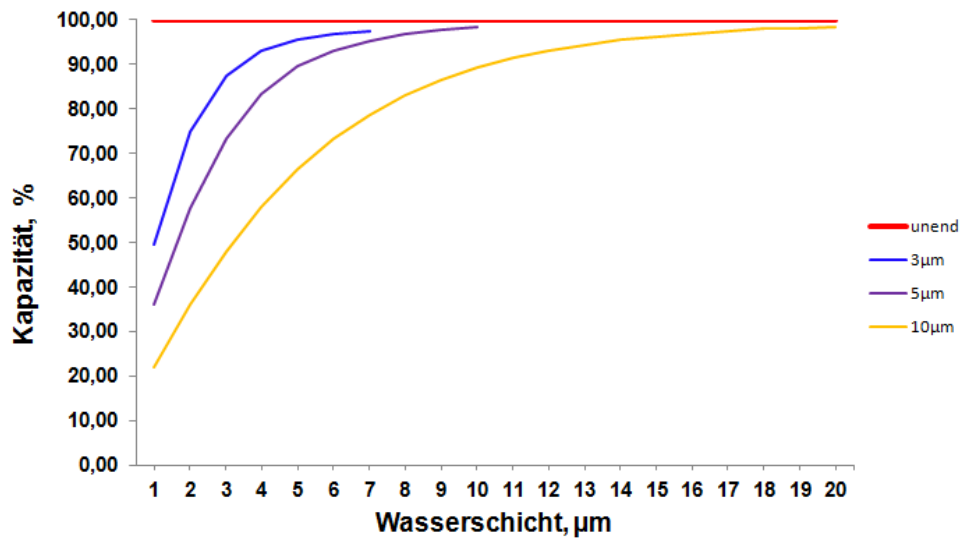


Abbildung A.24: Kapazität der 3-10 μm -Sensoren (Typ-III)

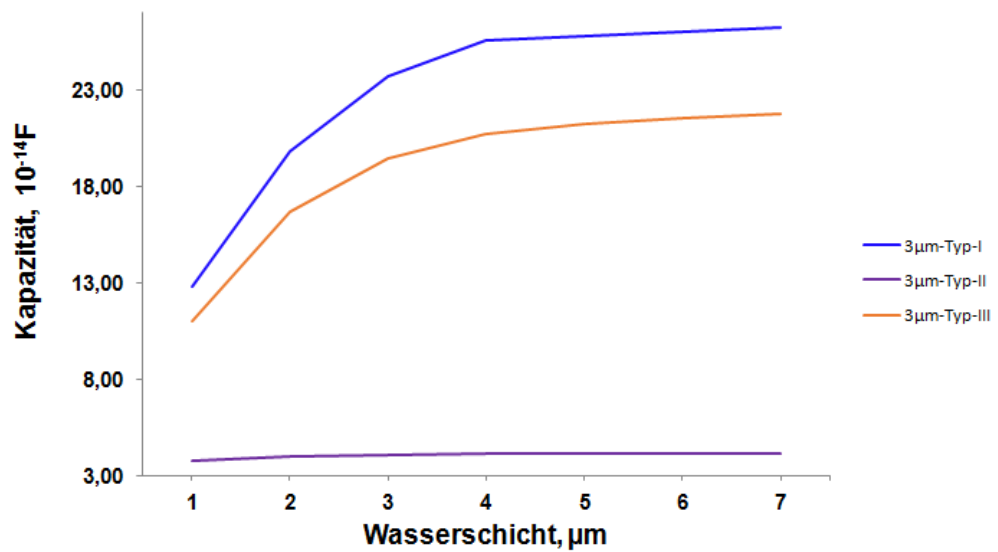


Abbildung A.25: Kapazität der 3 μm -Sensoren (Typ-I bis III)

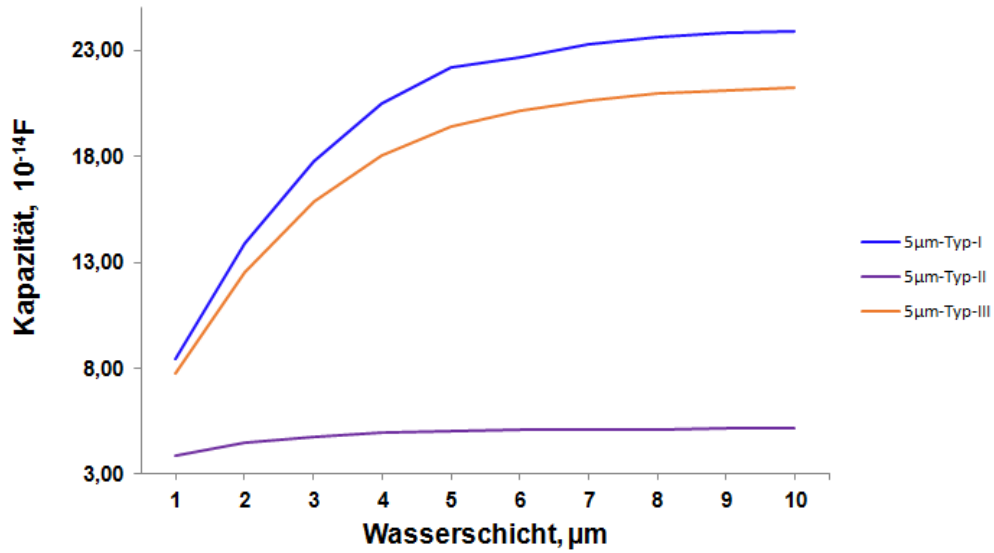


Abbildung A26 Kapazität der 5µm-Sensoren (Typ-I bis III)

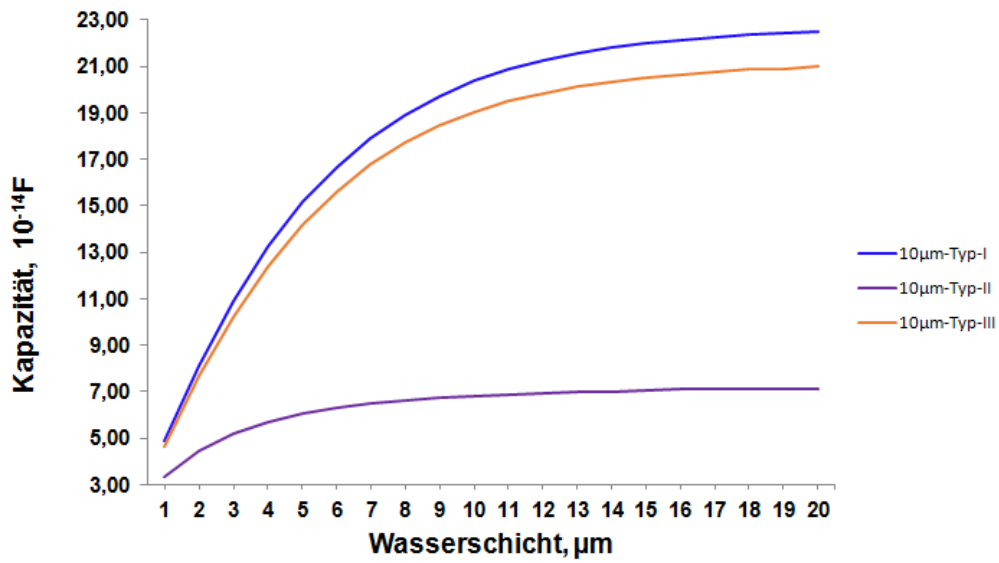


Abbildung A27: Kapazität der 10µm-Sensoren (Typ-I bis III)

A.2 Detaillierte Prozessdarstellung von flexiblen Kammsensoren (Typ – I und II) der ersten Generation

Schritt	Bereich	Prozess
1	LG	100 mm Si-Wafer, 525 µm Dicke, <100> Kristallorientierung, einseitig poliert
2	OT	Thermische Oxidation (feucht), 500 nm Dicke
3	PVD	Balzers, Chrom 15 nm + Gold 50 nm
4	PVD	Balzers, Chrom 500 nm
5	FL	PI- Gesamtprozess, 5 µm Dicke, Softcure: 7 min Exsikkator, 10 min Ausheizen auf Hotplate Rampe 75 °C -> 110 °C Endcure: Durchlaufofen 10 min bei 450 °C
6	FL	Oberfläche Reinigung nach Litho Barrel 3 min Ausheizen auf Hotplate bei 120 °C, Barrel: O ₂ -Plasma
7	PVD	Balzers, Gold 300 nm
8	FL	Photoresist 1,8 µm, Gesamtprozess Ti-Prime, 2 min Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C, 2,4 s Belichtung, Entwicklung mit AZ726MIF
9	NC	Au Ätzung, Cyanide-based, Ätzzeit: 5,5 min
10	NC	Lackentfernung, AZ 100 Remover, zuvor 10 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
11	FL	Oberfläche Reinigung nach Litho Barrel 3 min Ausheizen auf Hotplate bei 120 °C, Barrel: O ₂ -Plasma
12*	FL	PI- Gesamtprozess, 1µm Dicke, Softcure: 7 min Exsikkator, 10 min Ausheizen auf Hotplate Rampe 75 °C -> 110 °C, Endcure: Durchlaufofen 10 min bei 450 °C
13	FL	Photoresist 10 µm, Gesamtprozess 2 min Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C, 30 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C, 49 s Belichtung (Folienmaske), Entwicklung mit AZ400K, 50 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
14	DRIE	PI-Ätzung, STS ICP, Ätzrate 0,4 µm/min
15	NC	Lackentfernung, AZ 100 Remover, zuvor 10 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
16	NC	Cr-Ätzung, Chromätzlösung 3144, 12 Stunden

* der Schritt wird für den Sensortyp II benötigt.

A.3 Detaillierte Prozessdarstellung von flexiblen Kammsensoren (Typ – I und II) der zweiten Generation

Schritt	Bereich	Prozess
1	LG	100mm Si-Wafer, 525 µm Dicke, <100> Kristallorientierung, einseitig poliert
2	FL	PI- Gesamtprozess, 5 µm Dicke, PI –Aushärtung im Vakuumofen, Druck $1 \cdot 10^{-4}$ mbar
3	FL	Oberfläche Reinigung nach Litho Barrel 3 min Ausheizen auf Hotplate bei 120 °C, Barrel: O ₂ -Plasma
4	PVD	Balzers, Gold 300 nm
5	FL	Photoresist 1,8 µm, Gesamtprozess Ti-Prime, 2 min Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C, 2,4 s Belichtung, Entwicklung mit AZ726MIF
6	NC	Au-Ätzung, Cyanide-based, Ätzzeit: 5,5 min
7	NC	Lackentfernung, AZ 100 Remover, zuvor 10 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
8	FL	Oberfläche Reinigung nach Litho Barrel 3 min Ausheizen auf Hotplate bei 120 °C, Barrel: O ₂ -Plasma
9*	FL	PI- Gesamtprozess, 1 µm Dicke, PI –Aushärtung im Vakuumofen, Druck $1 \cdot 10^{-4}$ mbar
10	FL	Photoresist 10 µm, Gesamtprozess 2 min Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C, 30 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C, 49 s Belichtung (Folienmaske), Entwicklung mit AZ400K, 50 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
11	DRIE	PI-Ätzung, STS ICP, Ätzrate 0,4 µm/min
12	NC	Lackentfernung, AZ 100 Remover, zuvor 10 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C

* der Schritt wird für den Sensortyp II benötigt.

A.4 Detaillierte Prozessdarstellung von flexiblen Kammsensoren (Typ – III)

Schritt	Bereich	Prozess
1	LG	100 mm Si-Wafer, 525 µm Dicke, <100> Kristallorientierung, einseitig poliert
2	FL	PI- Gesamtprozess, 5 µm Dicke, PI –Aushärtung im Vakuumofen, Druck $1 \cdot 10^{-4}$ mbar
3	FL	Oberfläche Reinigung nach Litho Barrel 3 min Ausheizen auf Hotplate bei 120 °C, Barrel: O ₂ -Plasma
4	FL	Photoresist 10 µm, Gesamtprozess 2 min Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C, 30 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C, 49 s Belichtung (Folienmaske), Entwicklung mit AZ400K, 50 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
5	DRIE	PI-Ätzung, STS ICP, Ätzrate 0,4 µm/min
6	NC	Lackentfernung, AZ 100 Remover, zuvor 10 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
7	FL	Oberfläche Reinigung nach Litho Barrel 3 min Ausheizen auf Hotplate bei 120 °C, Barrel: O ₂ -Plasma
8	PVD	Balzers, Titan 15 nm
9	PVD	Balzers, Ta ₂ O ₅ 50 nm
10	PVD	Balzers, Tantal 30 nm
11	FL	Photoresist 1,8 µm, Gesamtprozess Ti-Prime, 2 min Ausheizen auf Hotplate bei 100 °C, 2,4 s Belichtung, Entwicklung mit AZ726MIF
12	FL	Oberfläche Reinigung nach Litho Barrel 3 min Ausheizen auf Hotplate bei 120 °C, Barrel: O ₂ -Plasma
11	RIE	Ta-Ätzung, STS ICP, unter Cl-Atmosphäre, Ätzzeit: 3 min
13	NC	Lackentfernung, AZ 100 Remover, zuvor 10 min Ausheizen im Ofen bei 90 °C
14	GL	Anodische Ta-Oxidation, Lösung: 0,1 % Zitronensäure (2,1 g Zitronensäure in 1,8 l Wasser) Wachstumsrate ca. 1,7 nm/V