

# FBARs (Film Bulk Acoustic Resonators) als CO<sub>2</sub>-Sensoren mit der Möglichkeit zur akustischen Eliminierung von Querempfindlichkeiten

*Romy Hoffmann<sup>1,2</sup>, Matthias Schreiter<sup>1</sup>, Johannes Heitmann<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Siemens Corporate Technology, Otto-Hahn-Ring 6, München, Deutschland*

<sup>2</sup>*Institut für Angewandte Physik, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 23, Deutschland*

## Zusammenfassung

FBARs (engl. Film Bulk Acoustic Resonator) können durch eine entsprechende Oberflächenfunktionalisierung sensitiv für bestimmte Moleküle gemacht werden. Die Moleküle lagern sich an der Oberfläche an und bewirken somit eine Resonanzveränderung, welche als gasempfindliche Größe gemessen werden kann. Für die vorliegende Arbeit haben wir FBARs mit Aminopolysiloxanen beschichtet, um sie für die spezifische Detektion von CO<sub>2</sub>-Gas in der Atmosphäre nutzbar zu machen. Für günstige und kleine CO<sub>2</sub>-Sensoren gibt es einen großen Markt, aber ein bestehendes Problem sind Querempfindlichkeiten, insbesondere zu sich ändernder Luftfeuchtigkeit. Wir zeigen, wie man die Eigenschaften von akustischen Bauteilen nutzt, um solche Querempfindlichkeiten zu eliminieren. Das Prinzip auf dessen Basis diese Unterscheidung von Gasen beruht, ist die individuelle Änderung der elastischen Eigenschaften eines Materials, wenn es mit bestimmten Gasen in Kontakt kommt. Solche Änderungen können zum Beispiel durch chemische Vernetzung oder physikalische Behinderung von Bewegungen hervorgerufen werden. Wir zeigen an einem Beispiel, wie unter Anwendung verschiedener Polymere der Einfluss der Luftfeuchtigkeit von dem CO<sub>2</sub>-Signal getrennt werden kann. Eine zukünftige Herausforderung für die Entwicklung solcher CO<sub>2</sub>-Sensoren wird die Stabilität der funktionellen Materialien und deren lokale Abscheidung in verschiedenen Dicken sein.

**Keywords:** Gassensorik, FBAR, akustische Sensoren, CO<sub>2</sub>-Sensoren, Querempfindlichkeiten.

## Motivation

Gassensoren spielen eine immer größere Rolle in vielen Bereichen unseres Lebens. Luftqualitätsbewertung im Auto und am Arbeitsplatz, sowie Warnmelder für toxische Gase sind nur einige Beispiele. Besonders CO<sub>2</sub> ist ein wichtiges Gas, da es als Indikator für die Luftqualität dient. Dies ist gerechtfertigt, da es überall da entsteht, wo Menschen sich aufhalten und schon Konzentrationen von 1.000ppm - statt der üblichen 400ppm - zu Symptomen wie Ermüdung oder Kopfschmerzen und somit zu einer eingeschränkten Lebensqualität führen können.

Um die Luftqualität auf einem angenehmen Level zu halten, müssen Gebäude gut belüftet werden. Solche Belüftungsanlagen werden im Normalfall tagsüber mit einer hohen Luftaustauschrate betrieben und nur nachts heruntergefahren. Durch eine bedarfsgerechte, individuelle Belüftung von Räumen, je nach Notwendigkeit, könnte ein großer Anteil der Gebäudeenergie gespart werden. Für derartige Systeme ist jedoch eine Vielzahl von zuverlässig arbeitenden Gassensoren zur Raumluftüberwachung notwendig.

Der größte Anteil der kommerziellen CO<sub>2</sub>-Sensoren, die für diese Aufgabe in Frage kommen, sind NDIR- (engl. non dispersive infrared) Sensoren. Diese optischen Sensoren wurden im Laufe der letzten Jahrzehnte immer weiter verbessert und erreichen die für die Raumluftmessung nötige Zuverlässigkeit und Genauigkeit. Benötigte Genauigkeiten für die Raumluftkontrolle betragen etwa  $\pm 50$ ppm CO<sub>2</sub>. In den USA ist die maximale Drift außerdem auf 10ppm pro Jahr begrenzt [1].

Der Nachteil von NDIR-Sensoren ist jedoch ihr Preis, welcher für eine Komplettausstattung vieler Räume zu hoch ist. Für andere Anwendungsgebiete von CO<sub>2</sub>-Sensoren, z.B. Handysensoren, sind sie weiterhin zu groß.

Der FBAR kann eine gute Alternative zu optischen Gassensoren darstellen. Er kann aufgrund der gängigen CMOS-Verfahren sehr klein und in großen Stückzahlen kostengünstig hergestellt werden. Er ist ein robustes Bauteil und durch seine hohe Arbeitsfrequenz sehr sensitiv. Weiterhin ergibt sich über seine geringe Größe die Möglichkeit, einen Multigasensor mit mehreren FBARs zu entwickeln. Eine Zusammenfassung des Potentials des FBARs wurde bereits in [2] gegeben.

Die Hauptherausforderung liegt jedoch - wie bei allen anderen Festkörpersensoren auch - in der Auswahl der richtigen Materialien und Verfahren für die Funktionalisierung des Sensors.

### Der FBAR als Gassensor

Ein FBAR besteht im Kern aus einem piezoelektrischen Material, an dessen Ober- und Unterseite eine Elektrode anliegt (Abb.1). Wird an die Elektroden eine Wechselspannung angelegt, so erzeugt das eine akustische Welle, welche jeweils am akustischen Spiegel und an der Grenzfläche zu Luft reflektiert wird. Der akustische Spiegel ist eine alternierende Anordnung von Materialien mit hoher und niedriger akustischer Impedanz. Auf der luftseitigen Elektrode wird die funktionelle Schicht abgeschieden, welche für die Absorption bestimmter Gase konzipiert ist.

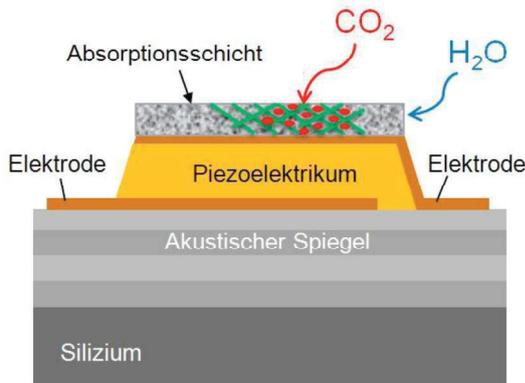


Abb. 1: Aufbau eines FBARs mit Absorptionsschicht, in welche sich  $\text{CO}_2$  und Luftfeuchte einlagern können. Das grüne Gitter stellt eine Versteifung des Materials unter  $\text{CO}_2$ -Einfluss dar.

Je nach Dicke des FBARs, inklusive der Absorptionsschicht, und je nach akustischen Eigenschaften der einzelnen Materialien ergibt sich eine Frequenz  $f_r$ , bei welcher die akustische Welle in Resonanz ist (siehe Abb.2).

Erhöht sich, durch die Aufnahme von Gasmolekülen, die resonante Masse des FBARs, so verschiebt sich, entsprechend der Sauerbrey Gleichung,  $f_r$  zu kleineren Frequenzen. Dies ist in Abb.2 durch die rote, bzw. blaue Kurve dargestellt [3].

Aber auch die akustischen Eigenschaften der Materialien haben einen Einfluss auf  $f_r$ . So hängt die akustische Geschwindigkeit eines Materials  $v_a$  eng zusammen mit dessen Steifigkeit  $c$  und Dichte  $\rho$

$$v_a = \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (1)$$

Je schneller die akustische Welle sich fortbewegt, desto größer wird auch  $f_r$ . Wenn Gase in einem Material eine Erhöhung der Steifigkeit hervorrufen, sieht man dies - wie durch die grüne Kurve in Abb.2 beschrieben - in einer positiven Verschiebung von  $f_r$ .

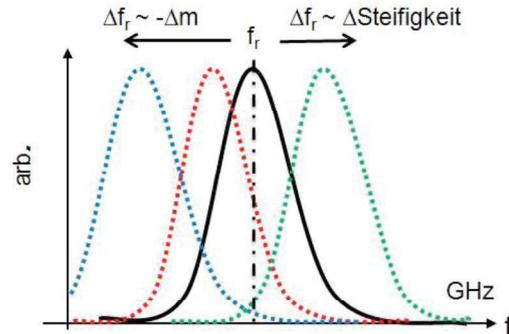


Abb. 2: Resonanzfrequenzverschiebung eines FBARs mit zunehmender Masse zu niedrigeren und mit zunehmender Steifigkeit zu höheren Frequenzen.

Während die Massenzunahme durch ein Gas nahezu linear mit steigendem Volumen der sensitiven Schicht zunimmt, gewinnen Steifigkeitsänderungen erst mit größerem Anteil der akustischen Welle im sensitiven Material an Bedeutung. Das heißt, insofern eine Steifigkeitsänderung durch ein Gas im Material vorliegt, kommt diese erst ab einer gewissen Schichtdicke zum Tragen, nämlich wenn der Einfluss der Massenzunahme übertroffen wird. Die Gesamtresonanzverschiebung  $\Delta f_r$  wird dann positiv. Wann und ob diese Änderung von negativer zu positiver  $\Delta f_r$  erfolgt, hängt stark vom Grad der Versteifung und somit sowohl vom funktionellen Material, als auch dem eingelagerten Gas ab. In Abb.3 ist eine solche Abhängigkeit für zwei fiktive Gas-Material-Kombinationen modelliert worden.

In dieser Besonderheit verdeutlicht sich die Möglichkeit des FBARs, Gase anhand ihrer die Steifigkeit verändernden Fähigkeiten und nicht nur hinsichtlich ihrer Absorptionsrate zu unterscheiden, was eine deutliche Verbesserung für die selektive Bestimmung von Gasen wie  $\text{CO}_2$  bedeuten kann.

### Funktionalisierung

Um den FBAR sensitiv für ein bestimmtes Gas zu machen, muss dessen Oberfläche so modifiziert werden, dass möglichst nur dieses Gas am Sensor gebunden wird. Dies geschieht in der Regel durch das Aufbringen einer Absorptionsschicht. In dieser Schicht gibt es Rezeptoren, an die sich das Gas binden kann. Die Bindung sollte reversibel sein. (1)

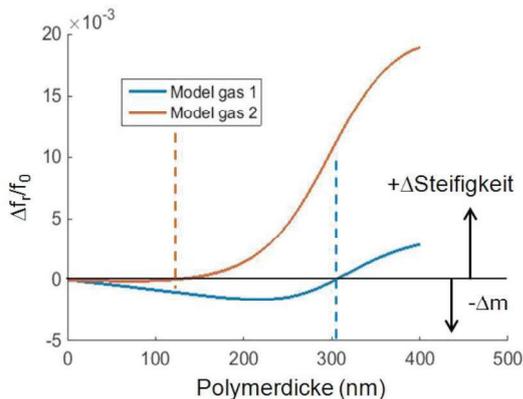


Abb. 3: Auswirkung der Dicke der Absorptionsschicht auf  $\Delta f$ , bei theoretischen Werten für die Steifigkeits- und Massenerhöhung infolge einer Absorption der Modellgase jeweils gleicher Konzentration mit Gas 1 und Gas 2, wobei Gas 2 eine höhere Steifigkeitsänderung aufweist als Gas 1.

Passende Rezeptorschichten für  $\text{CO}_2$  sind schwer zu finden, da  $\text{CO}_2$  ein relativ inertes Gas ist und ähnliche physikalische Eigenschaften wie viele andere Gase besitzt (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ). Aus der industriellen  $\text{CO}_2$ -Abscheidung und Speicherung zur Luftreinigung ist jedoch bekannt, dass Amine  $\text{CO}_2$  aufnehmen und auch bei Bedarf wieder abgeben können [4]. Die vorwiegende Reaktion hierfür ist die Bildung von Carbamat aus zwei benachbarten primären Aminogruppen:



Diese Bindung kann ebenso für die Absorption auf der Sensoroberfläche genutzt werden. Als Träger für die Aminogruppen eignen sich Polysiloxane, da diese in fester Phase vorliegen, inert sind und sich leicht mit Aminogruppen funktionalisieren lassen. Polysiloxane haben jedoch den Nachteil, dass sie – wie viele andere Polymere auch – bei hoher Luftfeuchtigkeit aufquellen und dies auch zu einer Verstimmung der Resonanzfrequenz führen kann.

### Experimentelles Vorgehen

Für alle Versuche wurden FBARs mit ZnO als piezoelektrisches Material verwendet. Der Spiegel bestand aus je drei Wolfram und  $\text{SiO}_2$  Schichten. Eine weitere Schicht Wolfram wurde als untere Elektrode eingesetzt. Die obere Elektrode war aus Aluminium. Aufgrund der c-Achsen-verkippten Orientierung der ZnO-Schicht wurden Scherwellen angeregt. Die Resonanzfrequenz  $f_r$  der FBARs lag bei etwa 800MHz.

Für eine flächenhafte Funktionalisierung und erste Tests wurden passive Chips mit je 14 FBARs nebeneinander verwendet, für die genauere und statistische Auswertung wurden jedoch aktive Chips mit je 64 FBARs und integrierter Ausleseelektronik hergestellt.

Als funktionelle Schichten wurden Aminopolysiloxane ausgewählt, welche aus den folgenden drei Monomeren durch Hydrolyse synthetisiert wurden: 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMO), Propyltrimethoxysilan (PTMS) und 3-Aminopropyl-diethoxymethylsilan (A2EO). Die drei Monomere wurden vor der Hydrolyse in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt. Eine Übersicht der entstandenen Mischungen ist in Tab.1 zu sehen. Das Lösungsmittel war Methanol.

Tab. 1: Übersicht der Polymergemische. Angegeben sind die Monomere anteilig an der Masse des Polymers und die Konzentration in Methanol.

Bezeichnung	AMO	PTMS	A2EO	Konz. (Gew.%)
P1	65	30	5	var.
P2	0	70	30	0,4%
P3	0	30	70	0,4%

Die Polymere auf den passiven Chips wurden durch dynamisches Spin-Coating aufgebracht. Die Schichtdicke konnte hier über die Verdünnung des Polymers und die Drehgeschwindigkeit beeinflusst werden. Bei den aktiven Chips wurden hochverdünnte Polymerlösungen aufgetropft. Nach dem Abscheiden wurden die Proben bei 80-100°C für 18h getempert, um flüchtiges Lösungsmittel auszutreiben und den Rest des Materials vollständig zu polymerisieren. Die Schichtdicken wurden mithilfe eines KLA-Tencore Profilometers bestimmt. Die  $f_r$  der FBARs auf den passiven Chips wurden durch einen Network-Analyser der Firma Hewlett Packard bestimmt. Die  $f_r$  der aktiven Chips werden über die Plateaus der Transferfunktionen ausgewertet.

Die Untersuchung der gassensitiven Eigenschaften wurden in einem synthetischen Grundgas mit 20%  $\text{O}_2$  unter Zudosierung von Feuchte und  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Die Feuchtwerte werden im Folgenden immer als relative Feuchte bei 25°C angegeben (%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die zu messenden, beschichteten FBARs wurden unter kontinuierlichem Gasfluss betrieben.

### Schichtcharakterisierung

Anhand von Abb.3 erkennt man, wie wichtig es für die spätere Funktion des Sensors ist, die Funktionsschicht in definierter Dicke abzuscheiden.

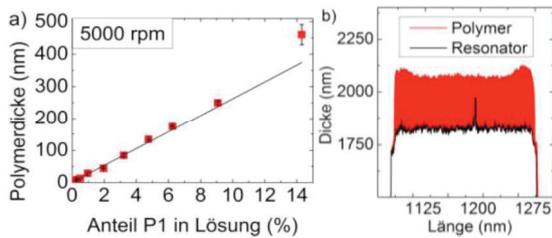


Abb. 4: a) Mit verschiedenen Verdünnungen von P1 erreichte Schichtdicken beim Spin-Coating. b) Profil eines beschichteten FBARs (6%ige Lösung).

Die Dicken, die mittels Spin-Coating und verschiedenen Verdünnungen erreicht werden konnten, überdeckten den gesamten interessanten Bereich von 0-500nm (Abb.4a) und nahmen dabei für hohe Verdünnungen linear mit dem Polymeranteil in der Lösung zu. Die aus Spin-Coating resultierenden Profile auf den FBARs waren im mittleren Bereich sehr homogen, aber hatten an den Rändern Aufwölbungen, welche durch die Fliehkräfte beim Spin-Coaten entstehen (Abb.4b).

Während bei den passiven Chips Spin-Coating zielführend war, um je eine Schichtdicke pro Chip zu erhalten, war das Ziel für die aktiven Chips mehrere Dicken verschiedener Polymere auf den verschiedenen Resonatoren eines Sensorchips zu haben. Hierfür wurde zunächst die Hälfte eines Chips mittels eines schmalen Kaptonklebbands abgedeckt (Abb.5) und je eine Hälfte mit einem hochverdünnten Polymer betropft.

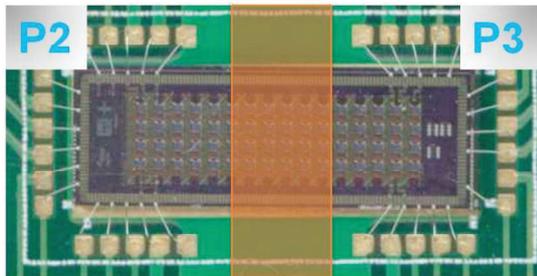


Abb. 5: Aktiver Chip mit 64 FBARs, in zwei Bereiche geteilt durch ein Kaptonband in der Mitte, links mit P2 und rechts mit P3 durch Dispensieren beschichtet.

Profilometermessungen nach dem Auftropfen der Polymere P2 und P3 zeigten, dass trotz gleicher Verdünnung, P3 zu dickeren Schichten führt (Abb.6). Weiterhin konnte beobachtet werden, dass mittels dieses Dispensierverfahrens keine homogene Schichtdickenverteilung hervorgebracht wird, sondern eine Vielzahl verschiedener Dicken aufzufinden sind.

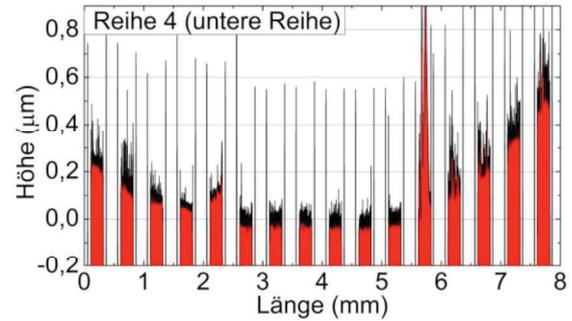


Abb. 6: Profil über die unterste Reihe FBARs aus Abb.5. Die y-Achse zeigt die Höhe der Beschichteten FBARs links und rechts relativ zu den unbeschichteten in der Mitte.

### Gasmessungen an passiven Chips

Sieben passive Chips wurden mit Polymer P1 in verschiedenen Verdünnungen durch Spin-Coaten beschichtet. Es ergaben sich Schichtdicken zwischen 20 und 500nm. Für jeden Chip wurde die  $f_r$  eines Resonators bei verschiedenen Gasgemischen gemessen. Das Standardgasgemisch setzte sich wie folgt zusammen: 20% O<sub>2</sub>, 40% H<sub>2</sub>O, 400ppm CO<sub>2</sub> in trockenem N<sub>2</sub>. Die Variationen waren eine Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit von 40 auf 60%, und eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Gehalts von 400 auf 10.000ppm, je einmal bei Raumtemperatur und einmal bei 70°C. Die Ergebnisse der  $\Delta f_r$  bei den jeweiligen Veränderungen, sind in Abb.7 zusammengefasst.

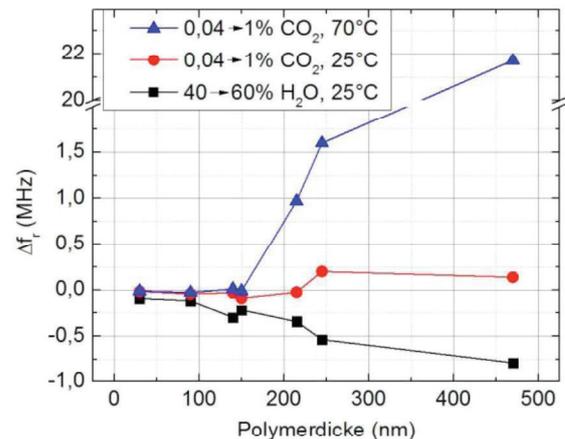


Abb. 7:  $\Delta f_r$  verschieden dick beschichteter FBARs bei den jeweiligen Änderungen der Umgebung.

Betrachten wir zuerst die Änderung der Luftfeuchte (schwarz). Je dicker das Polymer ist, desto stärker verändert die Luftfeuchte die Resonanzfrequenz zu niedrigeren Resonanzen. Dies kann mit der Massenzunahme erklärt werden, wobei die absolute  $\Delta f_r$  und somit die

Masse der absorbierten Moleküle mit der Dicke der Funktionalisierungsschicht zunimmt.

Demgegenüber zeigt sich für die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  bei Raumtemperatur (rot) ein anderer Trend. Zunächst ändert sich die Sensitivität mit steigender Schichtdicke wenig, ab 250nm Polymer verschiebt sich  $f_r$  jedoch in positivere Richtung. Bei etwa 200nm ist die Schicht nahezu unempfindlich zu einer  $\text{CO}_2$ -Aufnahme. Werden die gleichen Messungen bei  $70^\circ\text{C}$  durchgeführt (blau), so erfolgt der Übergang von negativer zu positiver  $\Delta f_r$ . Bereits bei 100nm und mit steigender Dicke erhöht sich die Empfindlichkeit zu  $\text{CO}_2$  auf ein Vielfaches. Wir vermuten, dass dieser Effekt auf eine Erhöhung der Steifigkeit bei  $\text{CO}_2$ -Aufnahme zurückzuführen ist. Dass  $\text{CO}_2$  zu Quervernetzungen in Polysiloxanen führen kann ist bereits bekannt [5] und auch nachvollziehbar, wenn man die Carbamatbildung berücksichtigt, welche zwei benachbarte Aminogruppen miteinander verbindet.

Erhöhte Temperaturen scheinen den Effekt noch zu verstärken. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Polymergerüst mit höherer Temperatur elastischer wird und somit einerseits Aminogruppen besser erreicht werden können, und andererseits mehr Potential für eine Versteifung besteht. Im Großen und Ganzen stimmen die Trends der gemessenen  $\Delta f_r$  sehr gut mit den modellierten Kurven aus Abb.3 überein. Deutlich sind die Unterschiede zwischen  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Molekülen in ihrer Auswirkung auf die Polymerbeschaffenheit zu erkennen. Weiterhin ist interessant, dass nicht nur die Schichtdicke, sondern auch die Temperatur einen großen Einfluss auf die Sensorantwort hat. Somit wäre es möglich mit einer einzigen Schichtdicke, aber verschiedenen beheizbaren FBARs, eine Gasunterscheidung vorzunehmen.

### Gasmessungen an aktiven Chips

Der Vorteil bei aktiven Chips liegt darin, dass man 64 FBARs zur gleichen Zeit messen kann und somit ein statistisch auswertbares Ergebnis erhält. Beispielhaft wurde ein Chip mit P2 bzw. P3 auf je einer Hälfte beschichtet. Für jedes Polymer wurden Resonatoren mit einer Reihe verschiedener Schichtdicken erhalten. Für FBARs, welche mit P3 beschichtet waren, wurden bis zu 1000nm Polymerdicke negative  $\Delta f_r$  bei  $\text{CO}_2$ -Aufschlag gemessen. Auf der anderen Seite zeigten die mit P2 beschichteten FBARs bereits positive  $\Delta f_r$  bei Schichtdicken ab 50nm. Dieses Phänomen kann sehr gut an Abb.8 nachvollzogen werden.

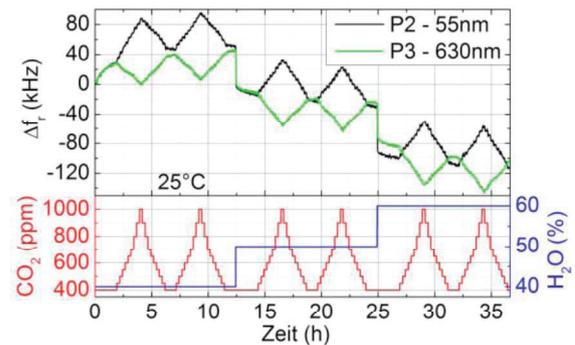


Abb. 8: Messung der Resonanzfrequenzverschiebung einzelner FBARs, je einmal mit P2 und einmal mit P3 beschichtet (oberes Fenster), bei veränderten  $\text{CO}_2$ - und Feuchtekonzentrationen (unteres Fenster).

Abb.8 zeigt  $\Delta f_r$  je eines mit P2 (schwarzer Graph) bzw. P3 (grüner Graph) beschichteten FBARs, wenn die Umgebungskonzentration an  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  geändert wird. Dabei ist die P2-Schicht wesentlich dünner als die P3-Schicht. Für beide Materialien hat eine Erhöhung der Luftfeuchte eine negative  $\Delta f_r$  zur Folge, aufgrund einer Massenzunahme. Trotz der unterschiedlichen Schichtdicken haben die  $\Delta f_r$  ähnliche Größen. Dies kann mehrere Ursachen haben. Entweder ist das dünnere Material affiner zu Feuchte, was jedoch aufgrund der Hydrophobizität von PTMS unwahrscheinlich ist, oder die dickenabhängige Kurve von  $\Delta f_r$  für Feuchte (vergleichbar mit blauer Kurve in Abb.3) der beiden Materialien haben ähnliche Werte bei verschiedenen Schichtdicken.

Der Unterschied der beiden Materialien bei Veränderung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration ist hingegen extrem. Der Übergang von negativer zu positiver Resonanzverschiebung scheint bei P2 bereits bei sehr dünnen Schichtdicken zu erfolgen. Das würde heißen, das Material verändert seine Steifigkeit extrem mit der Einlagerung von  $\text{CO}_2$ . Bei P3 ist ein versteifender Effekt des Materials selbst bei hohen Schichtdicken von über 600nm nicht zu sehen. Um dies zu erklären muss man sich die Beschaffenheit der Materialien vor Augen führen. PTMS ist ein 3D-vernetzendes Polysiloxan und A2EO ein 2D-vernetzendes Aminopolysiloxan. Das heißt A2EO ist von Natur aus viskoser und die Polymerketten liegen flacher aufeinander, als in der 3D-Struktur von PTMS. Das Material P3 hat hauptsächlich A2EO-Anteile. Dadurch entsteht eine enge Anordnung der Ketten und nicht alle  $\text{NH}_2$ -Gruppen sind von  $\text{CO}_2$  gut zu erreichen (Abb.9 rechts). Eine Verknüpfung benachbarter  $\text{NH}_2$ -Gruppen macht also keinen großen Unterschied in der

Gesamtsteifigkeit des Materials, da es immer noch hauptsächlich 2D-verknüpfte, lineare und somit bewegliche Ketten sind.

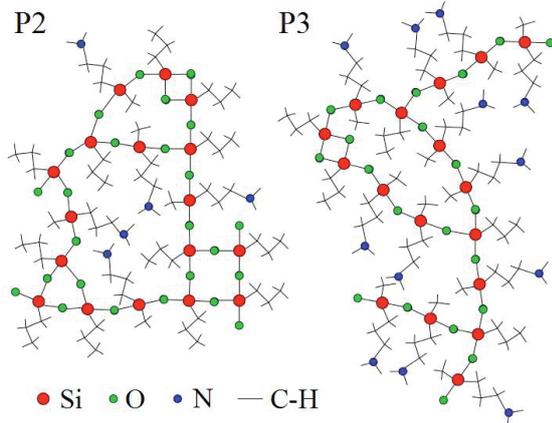


Abb. 9: Netzwerkstruktur von P2 bzw. P3.

In dem Material P2 hingegen liegt hauptsächlich 3D-verknüpftes PTMS vor. Ein geringer Anteil A2EOs weitet das Netzwerk auf und macht es etwas flexibler, so dass  $\text{NH}_2$ -Gruppen gut erreicht werden können (Abb.9 links). Wenn  $\text{CO}_2$  nun benachbarte  $\text{NH}_2$ -Gruppen verlinkt, hätte das einen größeren Einfluss auf die Gesamtsteifigkeit, da es die wenigen beweglichen Zentren im Material versteift.

Da die Versteifung einen so großen Einfluss auf  $\Delta f_r$  hat, können mit dessen Messung viel höhere Sensitivitäten erreicht werden (siehe Abb.3). So zeigt in Abb.8 der mit P2 beschichtete Resonator trotz der geringen Schichtdicke von 55nm eine sehr deutliche Erhöhung der  $f_r$  für  $\text{CO}_2$  (400ppm  $\rightarrow$  1.000ppm) von ca. 40kHz. Für einen FBAR, welcher mit 200nm desselben Materials beschichtet war, betrug  $\Delta f_r$  bereits 200kHz. Je höher die Verschiebungen, desto besser ist auch die Nachweisgrenze. Mit den FBARs des aktiven Chips wurden in der Regel Nachweisgrenzen von  $\pm 50\text{ppm}$   $\text{CO}_2$  erzielt, in manchen Fällen sogar bis  $\pm 20\text{ppm}$ . Die Ansprechzeiten liegen dabei in dem Bereich von einer Minute. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit dem System FBAR-Funktionsschicht zufriedenstellende Sensoreigenschaften erreicht werden können.

### Modellbildung

Aus Abb.8 ist leicht zu erkennen, dass eine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme von einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme mit P3 beschichteten Sensoren schwer unterscheidbar ist. Ebenso ist es nicht möglich mit dem mit P2 beschichteten FBAR alleine zu unterscheiden, ob  $\text{CO}_2$  aufgenommen oder  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben wird. Verwendet man jedoch beide FBARs, so kann man davon ausgehen, dass es sich, wenn sich der Abstand deren Resonanzfrequenzen vergrößert, um die

Aufnahme von  $\text{CO}_2$  und nicht von  $\text{H}_2\text{O}$  handelt. Dieser Zusammenhang kann auch mithilfe eines einfachen Gleichungssystems vermittelt werden:

$$\Delta f_{P2} = a_{P2} \cdot \ln(c_{\text{CO}_2}) + b_{P2} + c_{P2} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

$$\Delta f_{P3} = a_{P3} \cdot \ln(c_{\text{CO}_2}) + b_{P3} + c_{P3} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

Gl.(3) und (4) stellen je eine Aufaddierung der  $\Delta f_r$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Aufnahme dar. Während diese Verschiebung mit steigender  $\text{CO}_2$ -Konzentration ( $c_{\text{CO}_2}$ ) eher einem logarithmischen Verlauf folgt, ist die Verschiebung für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme in erster Näherung linear von dessen Konzentration abhängig ( $c_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Die jeweiligen  $\Delta f$ -Werte und die Konstanten a, b und c, welche die jeweiligen Abhängigkeiten quantitativ beschreiben, können zum Beispiel aus Messungen analog wie in Abb.8 bestimmt werden. Anschließend können reale Messwerte für  $\Delta f$  in das Gleichungssystem eingefügt werden und nach Umstellen der Gleichung erhält man die Konzentrationen der jeweiligen Gase. Eine derartige Modellierung wurde beispielhaft für zwei FBARs, ähnlich den in Abb.8, durchgeführt. Die auf diesem Wege rückgerechneten Gaskonzentrationen sind in Abb.10 gezeigt.

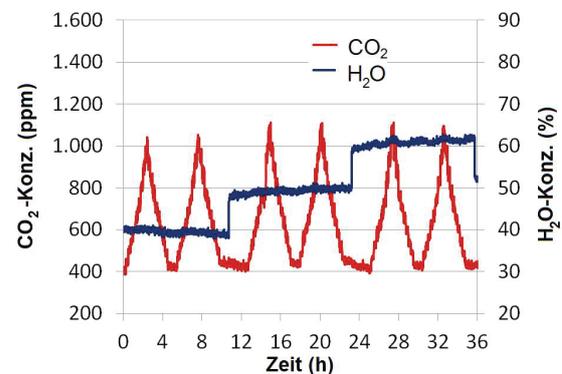


Abb. 10: Aus der Messung zweier unterschiedlich beschichteter FBARs zurückgerechnete Gaskonzentrationen.

Die erhaltenen Werte liegen dabei in guter Übereinstimmung mit dem ursprünglichen Gasmisch (vgl. Abb.8 unteres Fenster). Die sichtbaren Abweichungen können auf schleichende Änderungen im Material zurückgeführt werden, welche eine Drift verursachen. Für die Entwicklung eines langzeitstabilen FBAR-Sensors müssen daher noch weitere Materialuntersuchungen und -verbesserungen folgen, um diese Drift zu vermindern.

Dieses Beispiel an zwei unterschiedlich beschichteten FBARs zeigt das hohe Potential des 64-FBAR-Arrays für die Multigasdetektion.

## Zusammenfassung

Wir haben gezeigt, dass der FBAR mit einer geeigneten Funktionalisierung ein hohes Potential hat, um die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Umgebung - unabhängig von sich ändernder Luftfeuchte - zu messen. Das verwendete Prinzip nutzt dabei die speziellen Eigenschaften des FBARs, die eine Messung der Steifigkeitsänderung mit dem Eintritt eines Gases in ein Material, neben der Messung der Massenzunahme möglich machen. Für die effektive Ausnutzung dieses Steifigkeitseffektes, sind sowohl die Beschaffenheit, als auch die Schichtdicke der gasempfindlichen Funktionalisierung entscheidende Faktoren. Auch die Möglichkeit viele FBARs in einem Sensor-Array zu prozessieren ist sehr interessant für die Nutzung als Multigassensor, da man durch verschiedene Funktionalisierung viele Gase voneinander unterscheiden kann. Um den FBAR kommerziell als Gassensor zu verwenden, muss in Zukunft mehr Augenmerk auf das Materialdesign gelegt werden, vor allem im Hinblick auf eine Driftverminderung.

## Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen von ENIAC JU Nr.324284 über das ESEE-Projekt gefördert. Angelika Tawil wird für die Unterstützung auf der chemischen Seite gedankt.

## Literaturnachweis

- [1] M.G. Apte, *Ernest Orlando Lawrence Berkley National Laboratory* (2006); LBNL-60170
- [2] M. Schreiter, *Proceedings of 13th International SENSOR Conference in Nürnberg* Vol 2,15-20 (2007);
- [3] G. Sauerbrey, *Zeitschrift für Physik* 155, 206-222 (1959); doi: 10.1007/BF01337937
- [4] D. Camper, *Ind. Eng. Chem. Res.*47, 8496-8498 (2008); doi: 10.1021/ie801002m
- [5] T. Yu, *J. Phys. Chem.* 113, 11546-11553; doi: 10.1021/jp900115g