Mikroelektrodenarrays auf Basis der Siliziumplanartechnologie

Inaugural-Dissertation
Zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Gerrit Buß

aus Düsseldorf

Düsseldorf 2000

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Elektronische Dissertation unter
http://www.ulb.-uni-duesseldorf.de/diss/mathnat/2000/buss.html

Referent: Prof. Dr. J.W. Schultze
Koreferent: Prof. Dr. G. Staikov
Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juni 2000

Die vorliegende Arbeit entstand im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrum Jülich unter der Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze. An dieser Stelle möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung durch das Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen im Rahmen der Projekte "Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest / Flüssig – Systeme IMST" und "Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme ELMINOS" bedanken.

Des weiteren danke ich,

Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und sein Interesse an dieser Arbeit, für eine Vielzahl an Diskussionen, die mich nicht nur bei dieser Arbeit weiter gebracht haben und für die Möglichkeit, Teilergebnisse dieser Arbeit auf nationalen und internationalen Tagungen darstellen zu können,

Herrn Prof. Dr. Staikov für die freundliche Übernahme des Koreferats,

Herrn Prof. Dr. M.J. Schöning für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am Forschungszentrum Jülich und für unzählige konstruktive Diskussionen,
Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Möglichkeit, den Reinraum und die Laboratorien des ISI nutzen zu dürfen,
Dipl.-Ing. M. Schramm für seine ausdauernde und existentielle Unterstützung im Bereich der Meßtechnik,
Dipl.-Phys. A. Riemer für seine ausführliche Einweisung in die Geheimnisse der Reinraum-technologie,
allen Kolleginnen und Kollegen der Institute in Düsseldorf und Jülich für eine hervorragende Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft, die eine entscheidende Grundlage für diese Arbeit darstellte.

Ein besonderer Dank gilt der KWG und deren Besuchern, die sich immer wieder bemühten mich von der Arbeit abzuhalten, den Kollegen von jammic, die mir den nötigen Freiraum für die Forschung gegeben haben, meinen Studienkollegen aus Duisburg für aufmunternde Worte und mehr, meiner Freundin Caroline für die Zeit abseits der Forschung und viel Geduld bei der Fertigstellung dieser Arbeit, sowie meinen Eltern für Ihre umfassende Unterstützung.

Teile dieser Arbeit wurden vorab publiziert, zur Veröffentlichung eingereicht oder als Vortrag oder Poster auf nationalen und internationalen Tagungen präsentiert:

1. Veröffentlichungen

- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  Modifications and Characterization of a silicon-based microelectrode array,
  Electrochim. Acta 44**,** 3899-3910 (1999)
- G. Schmitt, J.W. Schultze, H. Lüth, M.J. Schöning, F. Faßbender, G. Buß:
  Passivation and Corrosion of Microelectrode Arrays,
  Electrochim. Acta 44, (1999) 3865-3883
- J.W. Schultze, A. Vogel, G. Buß:
  Elektrochemische Mikrosystemtechnologien: Anwendungen und Chancen
  in J.Russow, G. Sandstede, R. Staab (Hrsg.): GDCh-Monographie Bd. 14, (1999) 388-399
- M.J. Schöning, G. Buß, F. Faßbender, O. Glück, G. Schmitt, J.W. Schultze, H. Lüth:
  A Silicon based Microelectrode Array for Chemical Analysis
  Proc. 7th Intern. Meeting on Chemical Sensors, Bejing, China, 27.-30.07.1998, 100
- R. Herber, S. Ernst, G. Buß, M.J. Schöning, H. Baltruschat:
  Detection of volatile aromatic compounds in water by adsorption on microsensor Pt-electrodes, Electrochemical Society Proceedings Vol. 99-5, 168-177
- F. Faßbender, G. Schmitt, M.J. Schöning, H. Lüth, G. Buß, J.W. Schultze:
  Passivation and Corrosion of Microsensor Devices Exemplified at Microelectrode Arrays
  Eurosensors XIII, The 13th Europ. Conf. on Solid State Transducers, Sep. 12-15, 1999,
  The Hague, The Netherlands
- G. Buss, H. Ecken, S. Winkels, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  Galvanic Modifications of Multifunctional Silicon-Based Microelectrode Arrays
  The Electrochem. Soc., PV 99-34 (1999) 209-215
- F. Faßbender, G. Schmitt, M.J. Schöning, H. Lüth, G. Buß, J.W. Schultze:
  Optimization of passivation layers for corrosion protection of silicon based microelectrode arrays, Sensors and Actuators, in Druck
- G. Schmitt, F. Faßbender, H. Lüth, M.J. Schöning, J.W. Schultze, G. Buß:
  ”Passivation and corrosion of microelectrode arrays”,
  Materials and Corrosion 51 (2000) 20-25

2. Vorträge (Vortragender unterstrichen)

- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  "Herstellung von Mikroelektrodenarrays in Siliziumtechnologie und hochauflösenden Laser- und Maskentechniken sowie Modifizierung einzelner Elektroden",
  48. AGEF-Symposium: Integrierte Mikro-System-Technik für Fest / Flüssigsysteme, 1998, Düsseldorf, Deutschland
- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  "Galvanic Modifications of Silicon-Based Microelectrode Arrays", 2nd International Symposium on Electrochemical Microsystem Technologies (EMT), 1998, Tokyo, Japan
- G. Buß, H. Ecken, S. Winkels, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  "Galvanic Modifications of Multifunctional Silicon-Based Microelectrode Arrays",
  ECS-Meeting, 1999, Honolulu, U.S.A.
- G. Schmitt, F. Faßbender, M.J. Schöning, H. Lüth, G. Buß, J.W. Schultze:
  "Passivation and Corrosion of Microsensor Devices Exemplified at Microelectrode Arrays", Eurocorr 99, 1999, Aachen, Deutschland
- F. Faßbender, G. Schmitt, M.J. Schöning, H. Lüth, G. Buß, J.W. Schultze:
  "Passivation and Corrosion of Microsensor Devices Exemplified at Microelectrode Arrays", Eurosensors XIII, The 13th Europ. Conf. on Solid State Transducers, 1999, The Hague, The Netherlands
- G. Buß, A. Poghossian, M.J. Schöning, G. Buß, J.W. Schultze, H. Lüth:
  "Multifunktionale Mikroelektrodenarrays und hybride Mikrosensoren auf Basis der Siliziumplanartechnologie", 51. AGEF-Symposium: „Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme – ELMINOS", 1999, Düsseldorf, Deutschland
- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze: Multifunktionale Mikroelektroednarrays und hybride Mikrosensoren auf Basis der Siliziumplanartechnologie, PGI-4 „Halbleiter-Bauelemente und Quantenstrukturen", 2000, Jülich, Deutschland
- A. Poghossian, M.J. Schöning, G. Buß, J.W. Schultze, H. Lüth:
  „Multifunktionale Mikroelektrodenarrays und hybride Mikrosensoren auf Basis der Siliziumplanartechnologie", LifeCom, 2000, Düsseldorf, Deutschland
- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  "Microelectrode arrays for research and developement",
  3nd International Symposium on Electrochemical Microsystem Technologies (EMT), 2000, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland

3. Poster

- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  “Mikroelektrodenarray für Forschung und Anwendung“,
  46. AGEF-Symposium: Elektrochemie in Jülich, Jülich, 1998
- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  “Mikroelektrodenarray für Forschung und Anwendung“, 48. AGEF-Symposium: Integrierte Mikro-System-Technik für Fest / Flüssigsysteme, Düsseldorf, 1998
- G. Schmitt, F. Faßbender, H. Lüth, M.J. Schöning, G. Buß:
  "Korrosionsschutzwirkung von Passivierungsschichten am Beispiel eines Mikroelektrodenarrays“, 48. AGEF-Symposium: Integrierte Mikro-System-Technik für Fest / Flüssigsysteme, Düsseldorf, 1998
- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  "Galvanic Modifications of Silicon-Based Microelectrode Arrays" 2nd Symposium on Electrochemical Microsystem Technologies (EMT), 1998, Tokyo, Japan
- G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze:
  "Galvanic Deposition on Silicon-Based Microelectrode Arrays"
  ISE-Meeting, 1998, Kitakyushu, Japan
- G. Buß , A. Poghossian, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schultze
  "Multifunktionales Mikroelektrodenarray auf Basis der Siliziumplanartechnologie”
  Oberflächentage ´99 der DGO, 1999, Aachen, Deutschland

1 Einleitung 1
1.1 Problemstellung 1
1.2 Zielsetzung 2

2 Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht 3
2.1 Mikroelektroden und Mikroelektrodenarrays 3
2.2 Siliziumplanartechnologie 13

3 Experimentelles 13
3.1 Herstellungstechniken 15
3.2 Meßtechniken 20
3.3 Chemikalien 29
3.4 Elektroden 31

4 Die Layouts der Arrays 34
4.1 Das „IMST-Array“ 34
4.2 Das „ELMINOS-Array“ 37

5 Herstellung der Mikroelektrodenarrays 49
5.1 Grundreinigung 49
5.2 Thermische Oxidation 50
5.3 Leiterbahnen und Elektroden 50

6 Charakterisierung der Mikroelektrodenarrays 55
6.1 Grenzflächenbetrachtung 56
6.2 Die Passivierungsschicht 64
6.3 Die Elektroden 70

7 Modifizierung einzelner Mikroelektroden 70
7.1 Fremde Arbeiten 93
7.2 Eigene Arbeiten 93

8 Messungen an Mikroelektroden 107
8.1 Fremde Arbeiten 107
8.2 Eigene Arbeiten 107

9 Zusammenfassung 109

10 Ausblick 114

11 Anhang 116
11.1 Liste der hergestellten Mikroelektrodenarrays 116
11.2 Naßchemische Reinigung 118
11.3 Meßwerte zum „scaling-down“ Verhalten der Mikroelektrodenarrays 119
11.4 Verzeichnis der verwendeten Gleichungen 120
11.5 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen 122
11.6 Literatur 125

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Mikroelektroden und insbesondere Mikroelektrodenarrays haben in den letzten Jahren in verschiedensten Bereichen stark an Bedeutung gewonnen mit vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen im Bereich der Medizin, der Biotechnologie, der Lebensmittel- und der Umweltüberwachung [1]. Grund hierfür ist neben den einzigartigen Eigenschaften von Mikroelektroden, die unter 2.1 näher beschrieben werden, die Nutzung deren Kleinheit, die elektrochemische Messungen sowohl in kleinsten Volumina wie auch zur lokalen Abgrenzung von Ereignissen in mikroskopisch kleinen Bereichen ermöglicht [2].

Monofunktionelle Mikroelektrodenarrays zeichnen sich gegenüber einzelnen Elektroden durch einen erhöhten Strom aus, wobei aber die besonderen Eigenschaften von Mikroelektroden, wie der hohe Massentransport, der stationäre Strom, eine niedrige Zeit-Konstante und ein niedriger ohmscher Spannungsabfall, erhalten bleiben [3, 4]. Multifunktionelle Arrays bestehen aus individuell adressierbaren Mikroelektroden, die als Sensoren verwendet werden können. Auf den monolithischen Arrays werden oft Referenzelektrode und Gegenelektrode integriert [5]. Mikroelektrodenarrays kommen zum Beispiel zum Einsatz, um die elektrische Aktivität von Zellen in Zellkulturen „in vitro“ zu beobachten [6]. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit aus einem ähnlichen Forschungsbereich ist die Verwendung von neuronalen Netzwerken auf Elektrodenarrays als Biosensoren [7]. Des weiteren besteht Bedarf für Mikroelektroden mit einem hohen Aspektverhältnis $A = d_x/d_y$, das heißt einem großen Verhältnis zwischen der vertikalen (d_x) und lateralen Ausdehnung (d_y). Diese Elektroden werden zum Beispiel als Nadeln eingesetzt, mit denen sich die elektrische Aktivität innerhalb eines Gewebes bestimmen läßt [8].

Die experimentell am häufigsten verwendeten Elektroden sind die planaren Scheibenelektroden. Diese lassen sich relativ bequem auch als einfache Arrays herstellen, indem Kohlefaser- oder Metalldrähte in Glas eingeschmolzen oder in Kunststoff eingebettet werden. Für die Einschmelzung werden sogenannte „Puller“ eingesetzt, wie sie in der Patch-Clamp-Technik zur Erzeugung extrem dünner Glaskapillaren gebräuchlich sind [9, 10].

Solche oder ähnliche Arrays lassen sich zwar gut als Einzelstücke für die Forschung herstellen; aber die Produktion, insbesondere wenn es um kommerzielle Anwendungen und somit um große Stückzahlen geht, stößt leicht an wirtschaftliche Grenzen. Hier bietet die

Siliziumplanartechnologie, in der mikrolithographische Verfahren, wie sie seit langem in der Elektronik- und Halbleiterindustrie gebräuchlich sind, eine gute Alternative. Die Siliziumplanartechnologie bietet des weiteren die Möglichkeit, die Arrays in Mikrosysteme zu integrieren. Hier spielen die sogenannten µ-TAS (micro total chemical analysis system) Systeme eine große Rolle, deren Konzepte erstmals von Manz et al. [11] beschrieben wurden. Der praktische Vorteil dieser miniaturisierten Systeme liegt darin, kleine Probevolumina in einer kürzeren Analysezeit zu vermessen [12, 13].
Eine Übersicht über elektrochemische Mikrosystemtechnologien gibt [14].

1.2 Zielsetzung

Mit Hilfe der Siliziumplanartechnologie sollen Mikroelektrodenarrays für verschiedenste Untersuchungen, Anwendungen und Modifizierungen im Bereich der Elektrochemie hergestellt werden.
Die verschiedenen in der Siliziumplanartechnologie bekannten und standardmäßig eingesetzten leitenden und dielektrischen Materialen sollen dabei auf ihre Eignung als Elektroden- und Passivierungsmaterialen für die Verwendung in korrosiven Medien untersucht werden. Die Umsetzung unterschiedlicher Elektrodenlayouts, wie den in der Theorie meist verwendeten radialsymmetrischen und den technisch einfach zu realisierenden rechteckigen Elektroden, und Größen sowie verschiedener Leiterbahngeometrien soll neben der Beobachtung von „scaling-down“ und „scaling-up“ Effekten auch einen Einblick auf deren Einfluß auf Korrosionsphänomene ermöglichen.
Einzelne oder mehrere Elektroden sollen durch die gezielte galvanische Metallabscheidung modifiziert werden. Hierdurch soll gezeigt werden, daß die Erweiterung des Einsatzbereiches der Mikroelektroden, beispielsweise für chemische Analysen, durch die Modifizierung möglich wird.
Die Elektroden sollen die Möglichkeit bieten, zum Beispiel als Sensoren unterschiedlichste Messungen durchzuführen oder hybrid durch die in und mit anderen Mikrosystemen, wie Mikrozellen oder ionensensitiven Feldeffekttransistoren, für elektrochemische Messungen kombiniert zu werden.

2 Theoretische Grundlagen und Literaturübersicht

2.1 Mikroelektroden und Mikroelektrodenarrays

2.1.1 Allgemeines

Eine Mikroelektrode ist eine Elektrode, die in wenigstens einer Dimension so klein ist, daß ihre Eigenschaften, etwa der Massentransport, eine Funktion ihrer Größe werden. In der Praxis liegt der kritische Dimensionsbereich zwischen 0,1 µm und 50 µm. Die kleinsten Elektroden haben somit eine Fläche von 10^{-10} cm^2. In elektroanalytischen Experimenten werden normalerweise Elektroden mit einer Fläche im Bereich von Quadratmillimetern eingesetzt, in typischen Laborelektrosynthesen solche von Quadratzentimetern, während in industriellen Elektrolyseprozessen mehrere Quadtratmeter große Elektroden verwendet werden [15].

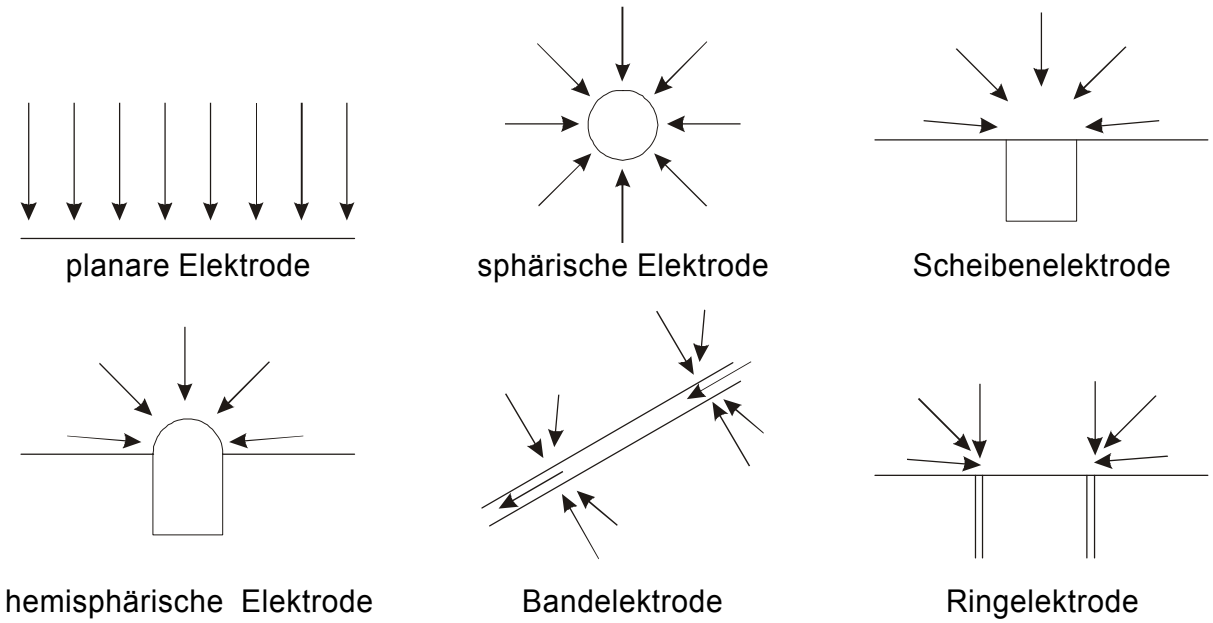


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung verschiedener Typen von Mikroelektroden und deren Diffusionsfeldern [15].

Abbildung 2-1 zeigt verschiedene Typen von Mikroelektroden und deren Diffusionsfelder. Wie die Abbildung erkennen läßt, haben sphärische Elektroden einzigartige Eigenschaften, da die Diffusion an allen Punkten der Oberfläche gleich ist. In der Praxis ist es allerdings, mit Ausnahme der aus der Polarographie bekannten Hg-Tropfelektrode [16], nahezu unmöglich, Elektroden mit einem gleichmäßigen Diffusionsfeld herzustellen, da die perfekte Symmetrie durch die benötigte Kontaktierung gestört wird. Band- und Ringelektroden bieten den Vorteil, daß sich durch die Vergrößerung der Bandlänge oder des Ringumfanges die Fläche der

Elektrode und somit das Meßsignal vergrößern läßt, ohne die spezifischen Eigenschaften einer Mikroelektrode zu verlieren.

Die in Abbildung 2-1 dargestellten zwei- und dreidimensionalen Elektroden mit kleinem Aspektverhältnis (< 100 µm) lassen sich relativ leicht mit verschiedenen mechanischen Präzisionstechnologien zum Teil bis in den sub-Mikrometerbereich herstellen. Für größere Aspektverhältnisse sind spezielle Herstellungsmethoden nötig, wie beispielsweise für die Glaselektrode unter 1.1 beschrieben.

Werden mehrere Mikroelektroden miteinander kombiniert, so spricht man von Mikroelektrodenarrays. Dabei unterscheidet man zwischen monofunktionalen und multi-funktionalen Arrays. In monofunktionalen Arrays, die in monofunktionale Arrays mit und ohne Ortsauflösung aufgeteilt werden können, sind die Elektroden rasterförmig angeordnet; sie verbinden, wie Band- und Ringelektroden auch, Mikroelektrodeneigenschaften mit einem großen Meßsignal [5]. Bei monofunktionalen Arrays mit Ortsauflösung sind die Elektroden des Rasters einzeln kontaktierbar [17, 18]; die Arrays ohne Ortsauflösung sind untereinander kurzgeschlossen [19, 20]. Hierbei muß aber darauf hingewiesen werden, daß sich bei monofunktionalen Arrays die Diffusionsverhältnisse in Abhängigkeit der Anordnung im Laufe eines Experiments ändern und somit bei länger andauernden Experimenten wieder ein planares Diffusionsfeld vorherrscht [2].

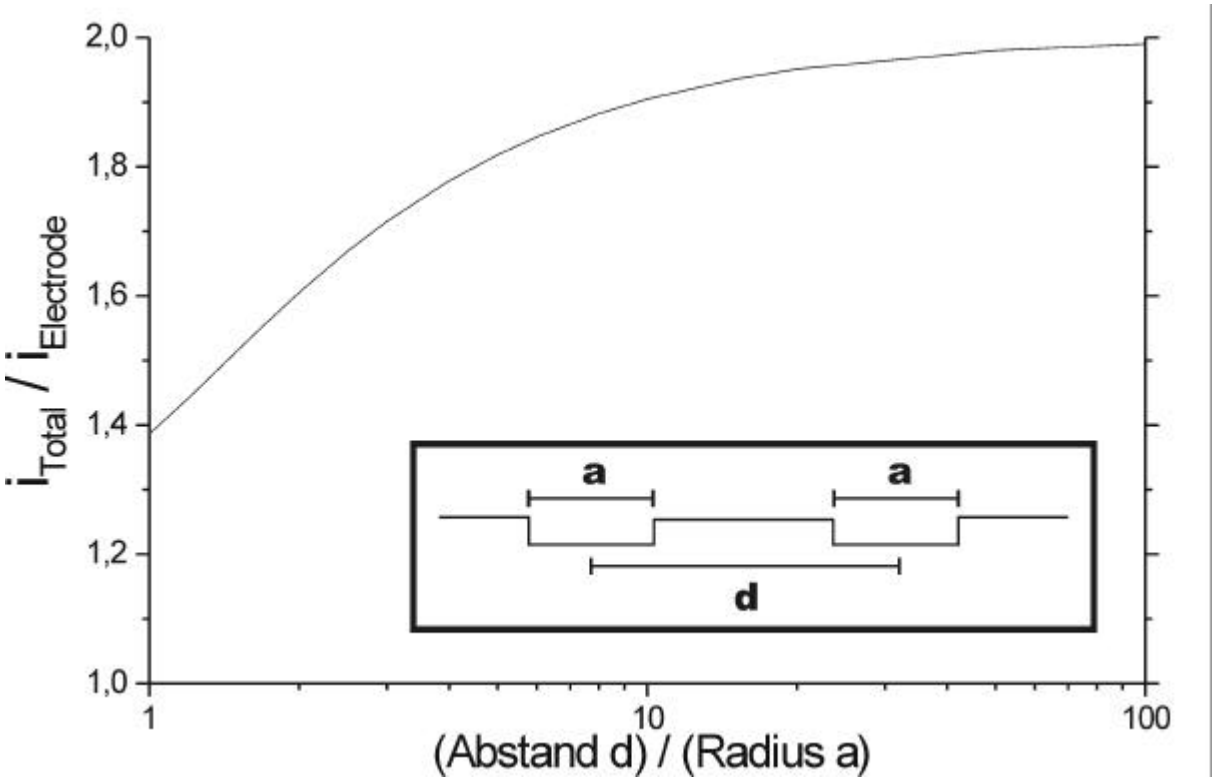


Abbildung 2-2: Einfluß des Verhältnisses zwischen Radius und Abstand zweier Elektroden auf das Verhältnis von Gesamtstromdichte und Stromdichte einer einzelnen Elektrode [21].

Abbildung 2-2 zeigt, wie sich der Abstand zwischen zwei gleich großen Elektroden auf die Gesamtstromdichte auswirkt [21].

Multifunktionale Mikroelektrodenarrays bestehen wie monofunktionale Arrays aus einem Raster einzelner Elektroden, allerdings sind die Elektroden in diesem Fall einzeln kontaktierbar.

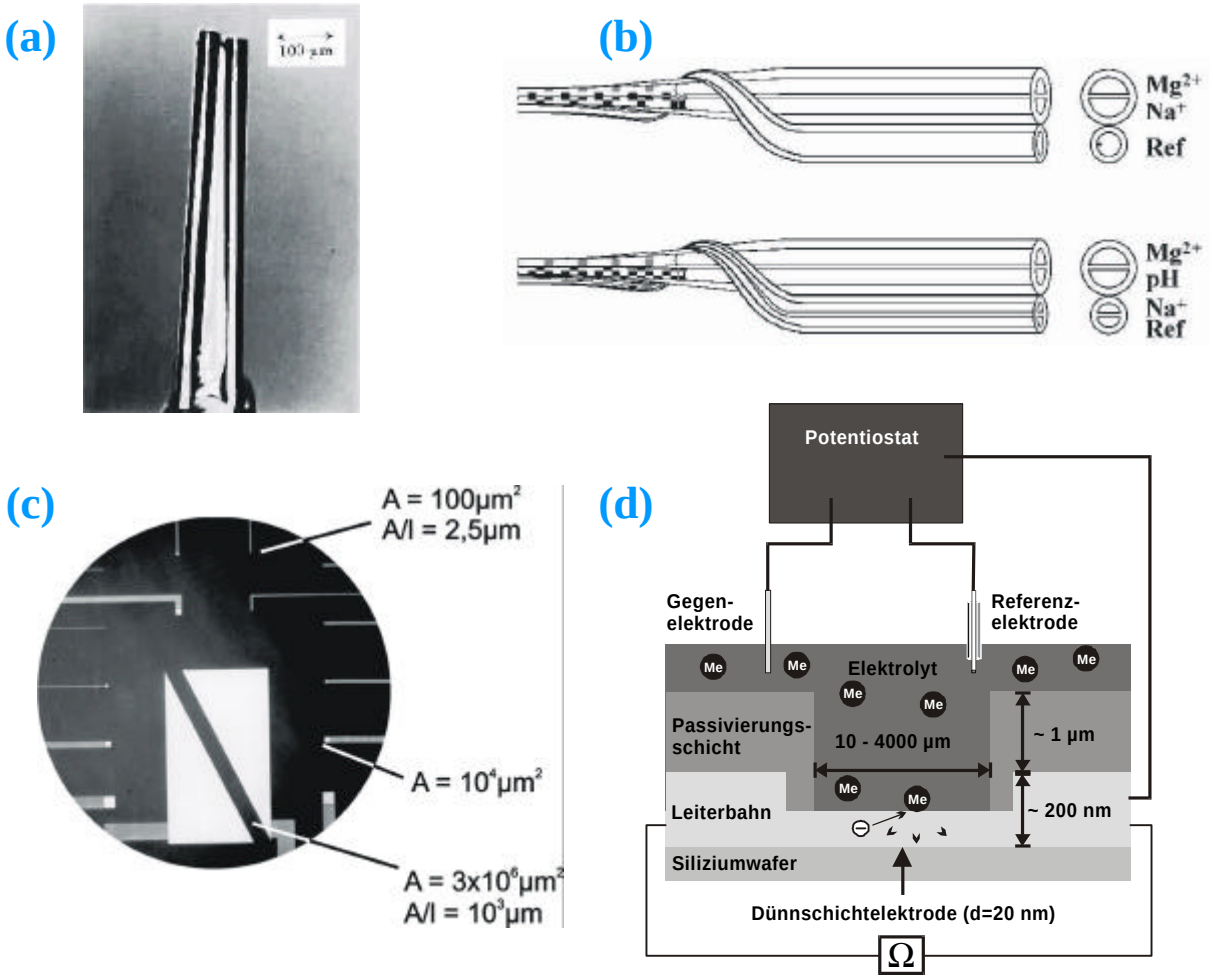


Abbildung 2-3: Sensoren und Elektrodenarrays [22]:

a) Impediometrische Kohlefaserelektrode [23], b) Ionensensitive Mehrkanalelektroden [24]

c) Mikroelektrodenarray [25], d) Miniaturisierter Schwermetallsensor [31].

In Abbildung 2-3 sind beispielhaft neue Mikroelektroden und Mikroelektrodenarrays zusammengestellt [22]. Eine Elektrode mit großem Aspektverhältnis zeigt Abbildung 2-3a, in der eine impediometrische Kohlefaserelektrode dargestellt ist [23]. Als Beispiel für ein multifunktionelles Mikroelektrodenarray mit hohem Aspektverhältnis dienen die ionenselektiven Mehrkanalelektroden (Abbildung 2-3b), die unter anderem in der Pharmaforschung eingesetzt werden [24]. Dabei können Ionentransferreaktionen an den Zellmembranen für Mg^{2+}, H^{+}, K^{+}

und Na^+ simultan verfolgt werden. Durch nachträgliche Zugabe von Pharmaka wurde dabei deren Wirkung aufgeklärt. Im Gegensatz dazu läßt sich das flache multifunktionelle F&E-Array (Abbildung 2-3c) vielfachen Zwecken anpassen [25]. Über die Anwendung in der Phosphatierung [26], bei der Bildung von porösem Si für die Sensorik [27] oder bei der Mikrostrukturierung von Polymeren [28] wurde bereits berichtet. Die technischen Anforderungen an solche Arrays werden durch Korrosionsuntersuchungen gesichert [29]. Mit einem miniaturisierten Schwermetallsensor (Abbildung 2-3d), der ebenfalls in Siliziumplanartechnologie hergestellt wurde, können mittels Oberflächenwiderstandsmessungen nach dem Stripping-Prinzip Konzentrationen bis in den ppb-Bereich gemessen werden [30, 31].

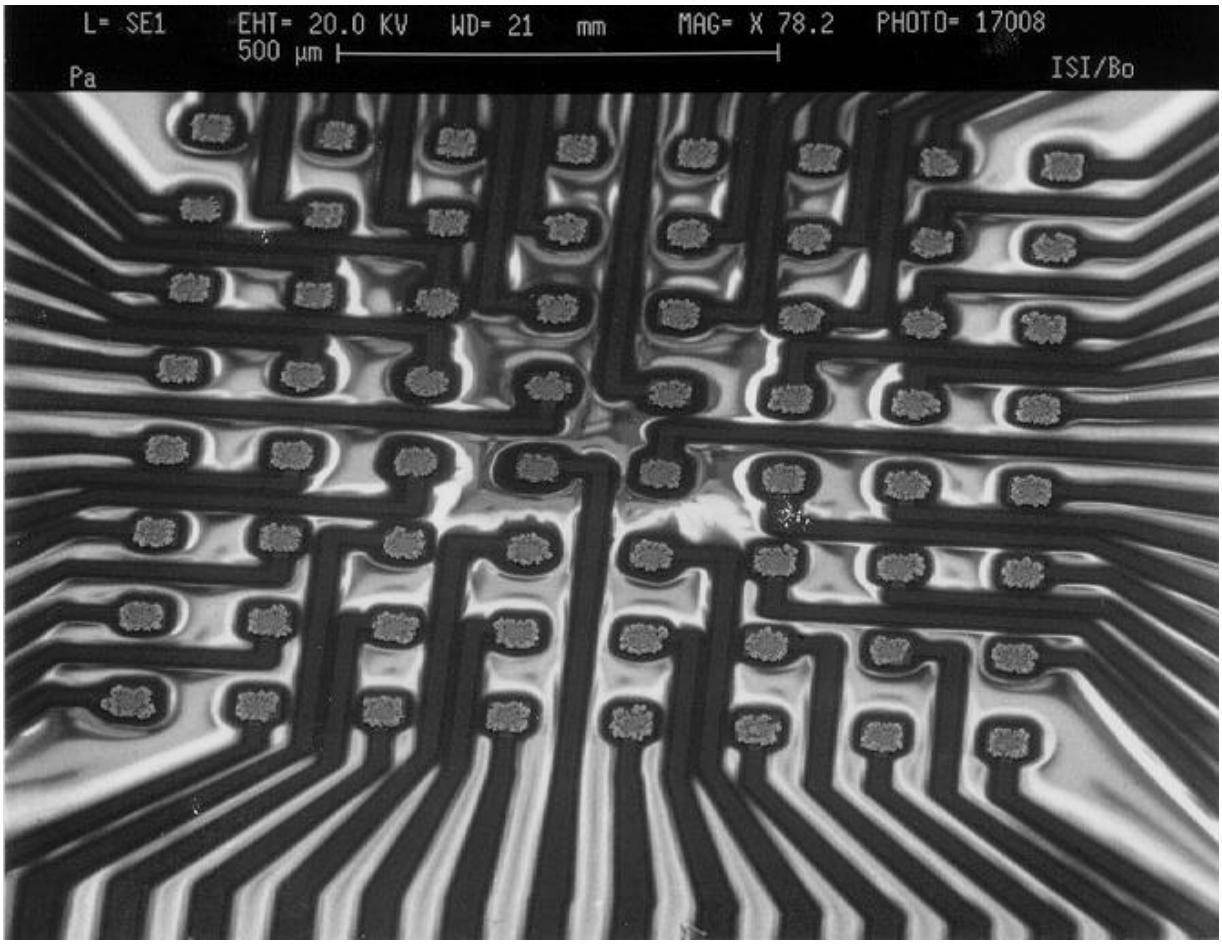


Abbildung 2-4: Kommerzielles transparentes Mikroelektrodenarray „SAGC5“ der Firma Panasonic.

Für medizinische Zwecke wurde das kommerzielle, transparente Array der Firma Panasonic entwickelt (Abbildung 2-4), das aus insgesamt 64 Elektroden mit einer Größe von 50 µm x 50 µm besteht, die auf einer Fläche von 1 mm^2 untergebracht sind. Durch die Messung von Feldpotentialen in neokortikalen Hirnschnitten wurden so zum Beispiel in der Schlaganfallforschung neue Ergebnisse erzielt [32].

2.1.2 Elektrochemie an Mikroelektroden

Die Kinetik mikroelektrochemischer Reaktionen hängt insbesondere von der Größe der Elektroden und der Geschwindigkeit des Massentransportes ab. Im folgenden werden die wichtigsten elektrochemischen Eigenschaften von Mikroelektroden theoretisch behandelt.
Bei der Beschreibung von Diffusionsphänomenen an Elektroden lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- planar: Stofftransport normal zur Elektrodenfläche;
- hemisphärisch: Stofftransport radial zur Elektrodenfläche.

Planare Diffusion (finit) findet als Grenzfall zum Beispiel an einer unendlich ausgedehnten Dünnschichtzelle statt, bei der das Verhältnis zwischen dem Elektrolytvolumen vor der Zelle und der Fläche der Elektrode (V/A) definitionsgemäß sehr klein ist. Durch die Verkleinerung des Verhältnisses erreicht man die Normalsituation eines voltammetrischen Experiments mit semiinfiniter planarer Diffusion. Die semiinfinite hemisphärische Diffusion als zweiter Grenzfall wird durch extrem kleine Elektroden, die Mikro- beziehungsweise Ultramikro-elektroden, erreicht [2].

Der Massentransport

Um den Massentransport, also die Diffusion von elektroaktiven Substanzen aus dem Elektrolyten zur Elektrode, vereinfacht zu beschreiben, wird der Sachverhalt hier für eine halbkugelförmige Elektrode wiedergegeben. Die Ableitung erfolgt am Beispiel eines chrono-amperometrischen Experiments, bei dem an der Elektrode in einem Elektrolyten mit elektro-aktiver Spezies ein Potentialsprung durchgeführt wird. Die Chronoamperometrie beschreibt allgemein den zeitlichen Verlauf des faradayschen Stroms nach diesem Potentialsprung. In diesem Experiment kann die Diffusion der elektroaktiven Substanz zur sphärischen Elektrode durch das 2. Ficksche Gesetz in sphärischen Koordinaten beschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\right)_t + \frac{2D}{r}\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_t \qquad \text{Gleichung 2-1}$$

Die Startbedingungen für das beschriebene Experiment sind für

$t = 0$ und $r > r_s$, $c = c^{\infty}$ Gleichung 2-2

und die Grenzbedingungen für $t > 0$

bei $r = \infty$, $c = c^{\infty}$ Gleichung 2-3

und

bei $r = r_s$, $c = 0$, Gleichung 2-4

wobei r der Abstand vom Zentrum der Sphäre und r_s der Radius der Sphäre ist. D ist der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Substanz und c deren Konzentration als Funktion von r und der Zeit t.

Die Lösung aus diesen Gleichungen kann über eine Laplace Transformation berechnet werden, und es läßt sich zeigen, daß die Diffusionsgrenzstromdichte i_d durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$i_d = \frac{nFDc^{\infty}}{r_s} + \frac{nFD^{1/2}c^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \qquad \text{Gleichung 2-5}$$

Für eine Mikroelektrode lassen sich drei Diffusionssysteme für drei verschiedene Zeitpunkte aufstellen.

a) Kurze Meßzeit.

   Bei kurzen Meßzeiten ist der zweite Term der Gleichung 2-5 deutlich größer als der erste und die Stromdichte ist durch die Cottrell-Gleichung gegeben:

   $$i_d = \frac{nFD^{1/2}c^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \qquad \text{Gleichung 2-6}$$

   In diesem Fall läßt sich ein Transient beobachten, der dem einer großen Elektrode gleicht.

b) Lange Meßzeit.

   Wenn t groß genug ist, ist der Transiententerm vernachlässigbar und die Grenzstromdichte ist durch folgende Gleichung gegeben:

   $$i_d = \frac{nFDc^{\infty}}{r_s} \qquad \text{Gleichung 2-7}$$

   Die Diffusionsgrenzstromdichte ist umgekehrt proportional zum Radius der Elektrode. Dies bedeutet, daß Stromdichten bei Mikroelektroden um so größer werden je kleiner ihre Durchmesser sind. Bei Makroelektroden ist die Stromdichte unter Diffusionskontrolle normalerweise von der Fläche unabhängig.

c) Mittlere Meßzeit.

   Zwischen den beiden limitierenden Zeiten ist das Diffusionsverhalten der elektroaktiven Substanz komplex und zur Berechnung muß die gesamte Gleichung 2-5 verwendet werden. Normalerweise ist es ratsam Experimente in diesem Bereich zu vermeiden. Versuche in diesem Bereich wurden von Küpper durchgeführt [33]. „Kurz“ und „lang“ ist natürlich relativ und die Zeit, die einzuhalten ist, um die Stromdichte

nach Gleichung 2-6 oder Gleichung 2-7 berechnen zu können, hängt von der Größe t ab (Montenegro zeigt einen Überblick [15]).

Tabelle 2-1: Schätzung für die Zeitpunkte, an denen (a) reines Cottrell-Verhalten vorliegt und (b) ein Grenzstrom für verschieden große mikrosphärische Elektroden vorliegt. Die Werte beinhalten einen möglichen Fehler von bis zu 5 % [15].

Durchmesser der Halbkugel	Cottrell Antwort	Grenzstromantwort
0,05 µm	< 2,5 ns	> 0,4 ms
0,5 µm	< 0,25 µs	> 40 ms
5 µm	< 25 µs	> 4 s
50 µm	< 2,5 ms	> 400 s

Grundsätzlich lassen sich die Gleichungen für die Mikrosphäre durch die Gleichung

$$r_s = \pi a/4 \qquad \text{Gleichung 2-8}$$

so modifizieren, daß sie auch für eine Mikroscheibe gelten. Die Variable a ist hier der Radius der Elektrode [2, 34, 35].

Hieraus ergibt sich für die Scheibenelektrode eine Grenzstromdichte, die durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$i_d = \frac{4nFDc^{\infty}}{\pi a} + \frac{nFD^{1/2}c^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \qquad \text{Gleichung 2-9}$$

und eine Diffusionsgrenzstromdichte von

$$i_d = \frac{4nFDc^{\infty}}{\pi a} \qquad \text{Gleichung 2-10}$$

Der Diffusionsgrenzstrom läßt sich durch Multiplikation mit der Scheibenfläche πa^2 berechnen:

$$I_d = 4anFDc^{\infty} \qquad \text{Gleichung 2-11}$$

Durch umfangreiche theoretische Studien konnte Oldham [36, 37, 38] zeigen, daß die stationären Grenzströme I_d für die meisten Elektrodengeometrien in einer identischen Beziehung erfaßt werden können, in der die Variable d hier für den Oberflächendurchmesser der Elektrode steht. Im Falle der Kugel gilt $d = 2\pi a_0$, für die Halbkugel $d = \pi a_0$ und für die Scheibenelektrode $d = 2a_0$. In Tabelle 2-2 sind die stationären Grenzströme für verschiedene Elektrodengeometrien aufgelistet.

Tabelle 2-2: Grenzströme bei Mikroelektroden [2].

Kugel:	$I_d = 4\pi anFDc^{\infty}$	Gleichung 2-12
Halbkugel:	$I_d = 2\pi anFDc^{\infty}$	Gleichung 2-13
Scheibe:	$I_d = 4anFDc^{\infty}$	Gleichung 2-14
Zylinder:	$I_d = 2nFADc^{\infty}\left(\ln\left[4(Dt)/r_0^2\right]\right)^{-1}$ mit A = 2πal (l = Länge des Zylinders)	Gleichung 2-15
Bandelektrode:	$I_d = 2nFDc^{\infty}l\left(\ln\left[4(Dt)/r_0^2\right]\right)^{-1}$ l = Länge des Bandes	Gleichung 2-16

Der Einfluß des kapazitiven Stroms

An jeder stromdurchflossenen Elektrode bildet sich neben dem Potential auch eine charakteristische Oberflächenladung. Dies bedeutet, daß neben dem faradayschen Strom auch der kapazitive Strom I_c berücksichtigt werden muß, der bei der Umladung der elektrischen Doppelschicht über die Elektrode fließt [15]. In einem elektrischen Ersatzschaltbild würden ein Widerstand (der Lösungsmittelwiderstand R_u) und eine Kapazität (die Doppelschicht-kapazität C_d) in Reihe liegen. Bei einem Potentialsprung von U_1 zu U_2 ergibt sich für I_c Gleichung 2-17:

$$I_c = \frac{\Delta U}{R_u}\exp(-\frac{t}{R_u C_d}) \qquad \text{Gleichung 2-17}$$

Da der kapazitive Ladestrom exponentiell mit t abfällt und für Mikroelektroden

$$R_u C_d \sim r_s^2 \cdot \frac{1}{r_s} = r_s \qquad \text{Gleichung 2-18}$$

gilt, wird die Abfallzeit für den Ladestrom sehr kurz. Dies ist insbesondere für Messungen in sehr kleinen Zeitbereichen von Interesse, da der Ladestrom nur noch eine unwesentliche Rolle spielt und die Stromantwort der Meßelektrode sehr schnell erfolgt. Dies ermöglicht Messungen von schnellen Elektronen-Transfer- und anderen komplizierten chemischen Reaktionen und es verbessert die Nachweisgrenze bei Pulsmessungen. In der Zyklo-voltammetrie wird es zum Beispiel möglich, durch sehr hohe Scangeschwindigkeiten kinetische Untersuchungen durchzuführen [36].

Der ohmsche IR-Abfall

Ein weiterer Vorteil von Mikroelektroden ist der geringere Einfluß des ohmschen IR-Abfalls. In einem elektrochemischen Experiment mit zwei Makroelektroden wird für den Transport durch die Lösung ein elektrisches Feld benötigt, welches zu einem Teilverlust des zwischen den Elektroden angelegten Potentials führt. Für exakte elektrochemische Messungen muß dieser Spannungsverlust ausgeglichen werden, was insbesondere dann zu Komplikationen führt, wenn während des Experimentes die Ströme variieren. Normalerweise wird der IR-Abfall in diesen Fällen durch eine elektronische Kompensation oder eine Dreielektroden-Anordnung mit Haber-Luggin Kapillare verringert [34].

Mikroelektroden bieten eine gute Möglichkeit, den ohmschen IR-Abfall in einem elektrochemischen Experiment zu minimieren. Für Mikroscheibenelektroden ist der ohmsche Widerstand R über die spezifische Leitfähigkeit σ durch

$$R = (4\sigma a)^{-1} \qquad \text{Gleichung 2-19}$$

gegeben [14], und dadurch ist der ohmsche IR-Abfall nicht vom Durchmesser der Mikroelektrode abhängig.

Abbildung 2-5 gibt einen Überblick über das unterschiedliche Verhalten von Makro- und Mikroelektroden in Bezug auf den angelegten Strom, den ohmschen Abfall, die Kapazität und das RC-Glied.

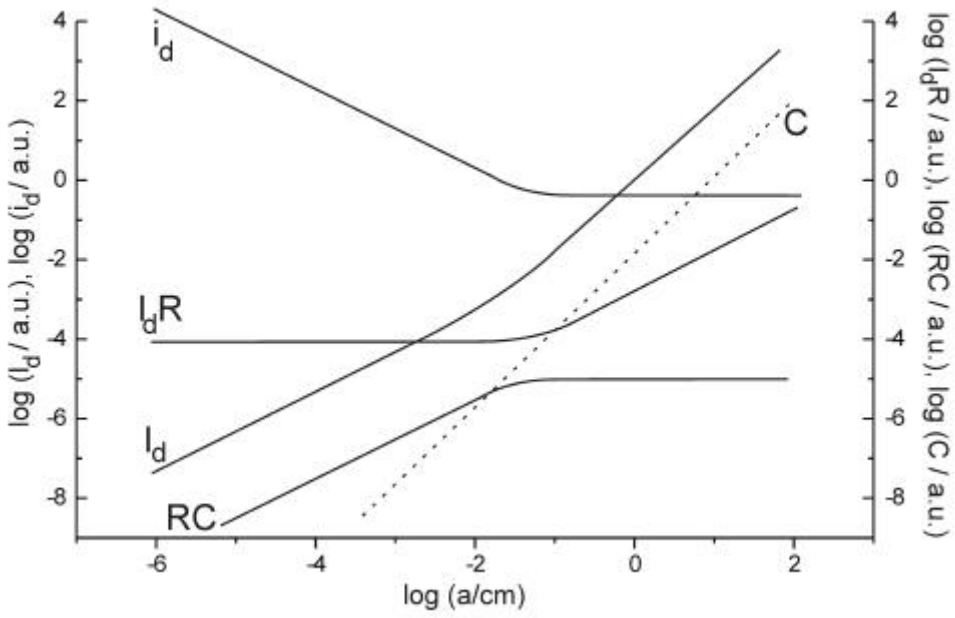


Abbildung 2-5: Doppeltlogarithmische Darstellung des Einflusses vom Elektrodenradius auf verschiedene wichtige elektrochemische Größen [14].

2.1.3 Galvanische Modifizierungen von Mikroelektroden

Für die kathodische Metallabscheidung in der Galvanotechnik ist folgende Gleichung grundlegend:

$$Me^{n+} + n \cdot e^{-} \Leftrightarrow Me$$ Gleichung 2-20

Bei der Metallabscheidung bleibt die Konzentration der Ionen im Elektrolyten besonders an den Elektroden, an denen stoffliche Umsetzungen stattfinden, nicht an allen Stellen gleich. Es machen sich Konzentrationsunterschiede bemerkbar. Bei diffusionskontrollierten Modifizierungen wird im Bereich der Mikroelektroden zusätzlich der geometrische Einfluß der Mikrostruktur wirksam. Aufgrund verschieden langer Diffusionswege zur Elektrode kann auf diese Weise eine ungleichmäßige Metallabscheidung erfolgen. In der Technik wird durch dem Elektrolyten zugesetzte Stoffe wie Inhibitoren und Glanzbildner nivellierend auf die Abscheidung eingewirkt [39].

Stromdichteverteilung

Eine Charakterisierung der Stromdichteverteilung erlaubt die sogenannte Wagner-Zahl W_A. Sie ist definiert als Quotient aus dem Durchtrittswiderstand R_D und dem Elektrolytwiderstand R_U bzw. den entsprechenden Überspannungen.

$$W_A \approx \frac{\eta_D}{\eta_U} = \frac{R_P}{R_U}$$ Gleichung 2-21

Für $W_A \rightarrow 0$ erfolgt der Ladungsdurchtritt im gesamten Bereich der Elektrode gleich schnell; die Abscheidung ist diffusionskontrolliert und es resultiert eine ungleichmäßige Metallabscheidung. Für $W_A >> 0$ resultiert eine gleichmäßige Abscheidung [40].

Potentialverteilung

Zur mathematischen Berechnung der Potentialverteilung innerhalb eines Elektrolyten kann die Poisson`sche Gleichung verwendet werden [41].

$$\left(\frac{\partial^2 j}{\partial x^2}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial^2 j}{\partial y^2}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial^2 j}{\partial z^2}\right)_{x,y} = \nabla^2 j = -\frac{4pF}{D_K}\sum_i n_i c_i \exp\left(-\frac{n_i F}{RT}\cdot \Delta j\right)$$ Gleichung 2-22

Dabei sind x, y, z die Ortskoordinaten, φ das Galvanipotential, Δφ die Potentialdifferenz gegenüber dem Elektrolytinneren, D_K die Dielektrizitätskonstante, c_i die Konzentrationen und n_i die Ladungen (in Elementarladungen) der Ionen.

Unter der Annahme, daß durch Leitsalzüberschuß die Ladungsdichte im Elektrolyten Null wird, geht die Poisson´sche Gleichung in die Laplace-Gleichung über:

$$\nabla^2 j = 0 \qquad \text{Gleichung 2-23}$$

Durch die Methode der finiten Elemente ist eine numerische Simulation der Potentialverteilung möglich [42].

2.2 Siliziumplanartechnologie

Die Entdeckung der einzigartigen Eigenschaften des Werkstoffs Silizium und die Entwicklung der Halbleiterelektronik waren zwei der technisch wichtigsten Errungenschaften der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts [43].

Nach heutigem Stand der Technik werden Halbleiterbauelemente nahezu ohne Ausnahme über Prozesse hergestellt, die mit der sogenannten Planartechnologie kompatibel sind. Diese Technologie faßt Verfahren zusammen, mit denen nahezu ebene Oberflächen (innerhalb einiger Mikrometer) von Halbleiterwafern bearbeitet werden. Hierbei kommen im wesentlichen Dünnschichttechnologien zur Anwendung, bei denen dünne Schichten von Halbleitern, Isolatoren und Metallen hergestellt und photolithographisch mit anschließendem Ätzprozeß lateral strukturiert werden [44].

Das wichtigste Verfahren zur Herstellung feindimensionierter planarer Strukturen auf einer Waferoberfläche ist die Photolithographie. Abbildung 2-6 zeigt die wichtigsten Grundprozesse der Photolithographie.

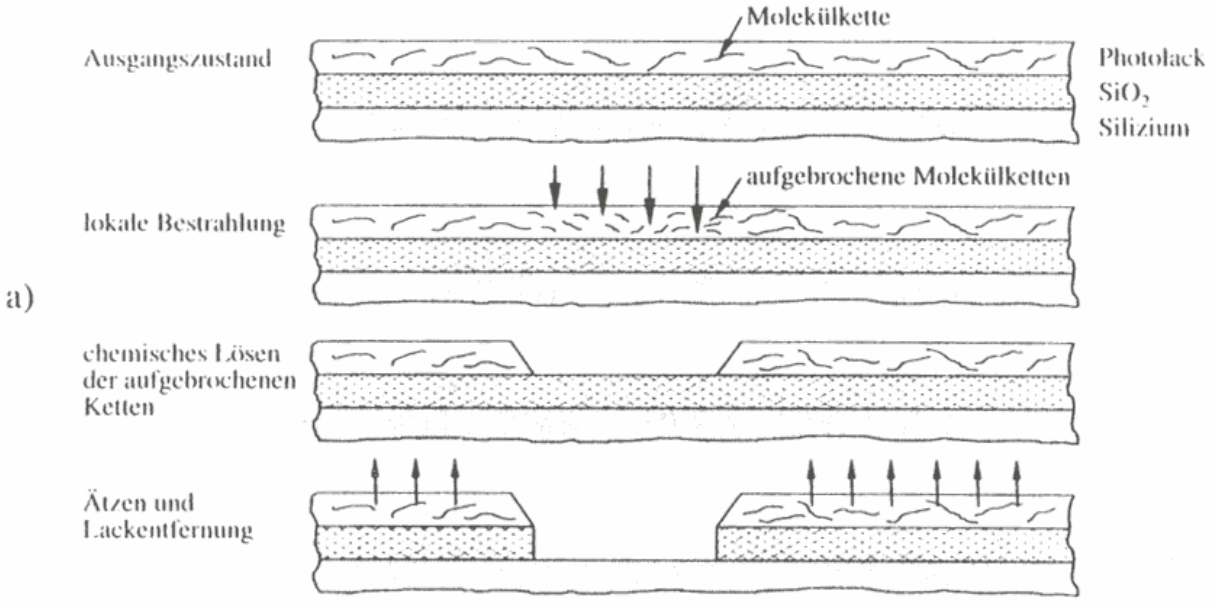


Abbildung 2-6: Die Planartechnologie [44]

Neben der Halbleiterelektronik wurde Silizium durch seine interessanten mechanischen Eigenschaften auch für andere Bereiche, zum Beispiel die Mikrosystemtechnik, entdeckt. Für die Mikrosystemtechnik, bei der im Gegensatz zur Siliziumplanartechnologie im wesentlichen dreidimensionale Strukturen hergestellt werden, mußten insbesondere neue Ätzverfahren entwickelt werden, die Strukturen mit Aspektverhältnissen von 100 und mehr ermöglichen [43].
Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Mikroelektrodenarrays werden mit Hilfe der Siliziumplanartechnologie hergestellt. Hierbei stehen nicht die oben erwähnten Eigenschaften des Silizium, zum Beispiel dessen Halbleitereigenschaften, sondern die allgemein bekannten Prozesse und Materialien der Siliziumplanartechnologie im Mittelpunkt, die so nicht neu entwickelt, sondern nur auf die besonderen Anforderungen von Mikroelektroden angepaßt werden müssen. Einzelheiten hierzu werde ich in Kapitel 5 beschreiben.

3 Experimentelles

3.1 Herstellungstechniken

3.1.1 Thermischer Oxidationsofen

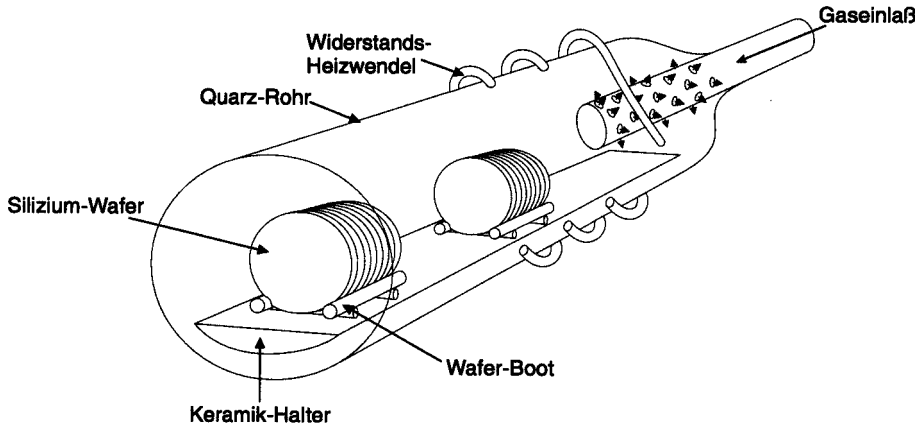


Abbildung 3-1: Prinzipieller Aufbau eines Oxidationsofens [45]

Mit Hilfe der thermischen Oxidation wird eine dielektrische SiO_2-Schicht hergestellt. Hierfür werden die verwendeten n-Si Wafer in einem beheizten Oxidationsofen der Firma Tempress (siehe Abbildung 3-1) thermisch bei 1050 °C oxidiert. Als Reaktionsgase dienen H_2 und O_2, die durch die hohe Prozesstemperatur zu Wasserdampf verbrennen und die oberen Siliziumschichten zu SiO_2 oxidieren.

3.1.2 Photolithographie

Für die zur Herstellung der Mikroelektrodenarrays benötigten photolithographischen Schritte dient der Lack AZ 5214 der Firma Hoechst AG als Photoresist, Hexamethyldisiloxan (HMDS) als Haftvermittler zwischen Trägermaterial (n-Si) und Photoresist und der Belichter MA 6 der Firma Karl-Süss zur Belichtung. Im MA 6 kommt als UV-Lichtquelle eine Quecksilber-Hochdrucklampe zum Einsatz, von der mittels geeigneter Filter eine Wellenlänge von 365 nm herausgefiltert wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten Masken bestehen aus Quarzglas, auf der sich eine mittels Elektronenstrahllithographie photolithographisch strukturierte Chromschicht befindet. Die Elektronenstrahllithographie, die heute bei der Herstellung höchstintegrierter Schaltungen routinemäßig eingesetzt wird, bietet die nötige Genauigkeit, um die so erzeugten Strukturen auf der Maske über eine step-and-repeat-Projektion auf die Si-Wafer zu übertragen [44].

In der Photolithographie werden im allgemeinen drei verschiedene Verfahren unterschieden, um die auf der Maske abgebildeten Strukturen auf den Wafer zu übertragen:

1. Die Projektionslithographie, bei der die Maske über eine komplizierte Optik ganzflächig auf der Maske abgebildet wird. Bei diesem Verfahren wird die Maske mechanisch kaum beansprucht, allerdings ist die optische Übertragungsqualität bei großen Flächen problematisch.
2. Die Lithographie über das Proximity-Verfahren, bei der die Maske mit wenigen Mikrometern Abstand zum zu strukturierenden Wafer positioniert wird. Die mechanische Beanspruchung der Maske und die Übertragungsqualität sind geringer als bei der
3. Kontaktlithographie. Bei diesem Verfahren werden Maske und Wafer fest zusammengepreßt. Durch den geringen Abstand erreicht man eine sehr gute Übertragungsqualität. Hier besteht allerdings die Gefahr, daß die Maske durch Unebenheiten auf dem Wafer beschädigt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Kontaktlithographie zur Herstellung der Mikroelektrodenarrays verwendet.

3.1.3 Elektronenstrahlverdampfer

Die benötigten Metallschichten werden mit Hilfe der Elektronenstrahlverdampfer L 560 und L506 der Firma Leybold AG hergestellt. Der bei diesen Anlagen verwendete Druck beträgt $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}$ bar. Die Abscheiderate bei diesen Anlagen beträgt für Schichten bis 100 nm 2 – 5 nm/s und ab 100 nm 10 nm/s. Die Reinheit aller in diesen Anlagen verwendeten Metallen liegt bei 99,99 %. Abbildung 3-2 zeigt die schematische Darstellung des Aufdampfvorganges in einer Anlage für Elektronenstrahlverdampfung im Hochvakuum.

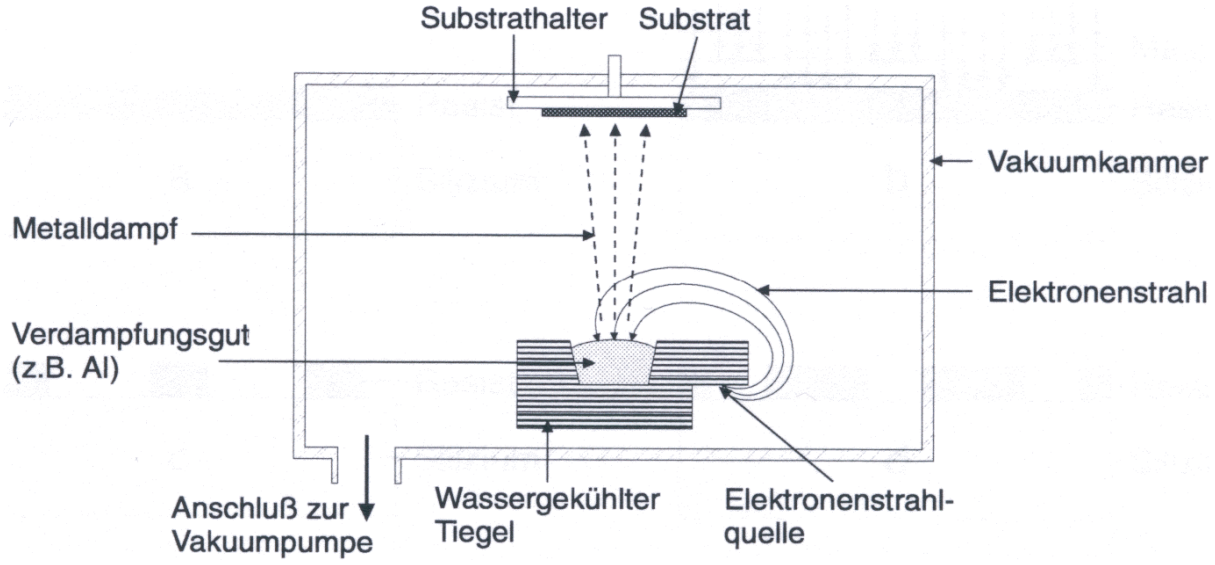


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer Anlage für die Elektronenstrahlverdampfung im Hochvakuum [45].

3.1.4 PECVD und LPCVD

Zur Abscheidung anorganischer Materialien als Passivierungsschichten (SiO_2; Si_3N_4; SiC) auf Metallschichten wird eine Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition (PECVD) Anlage der Firma Oxford-Plasma-Technology [46] verwendet. Abbildung 3-3 zeigt die schematische Darstellung eines plasmaunterstützten Parallelplatten PECVD-Systems.

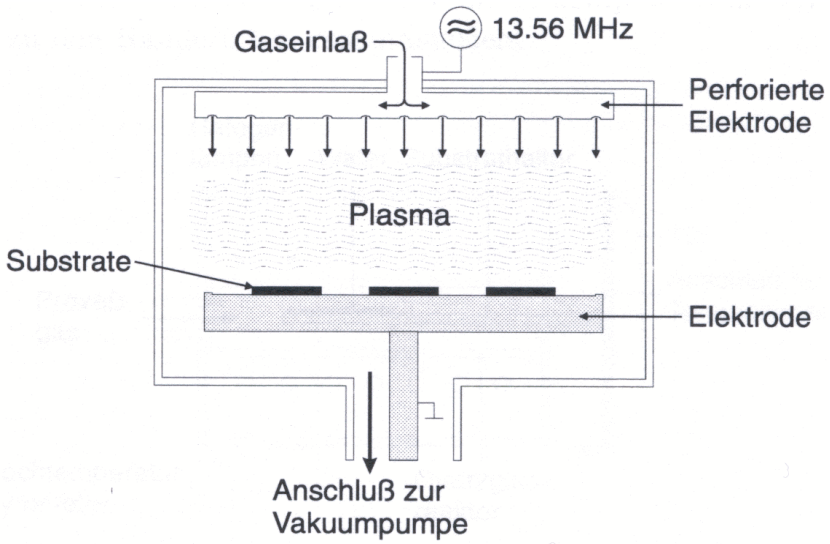


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung eines plasmaunterstützten Parallelplatten Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition (PECVD)-Systems [45].

Durch den Einsatz von Polysilizium als Leiterbahnmaterial besteht die Möglichkeit, Low-Pressure-Chemical-Vapour-Deposition (LPCVD) zur Abscheidung der anorganischen Passivierung zu verwenden. Dieses Verfahren kann bei Metallschichten nicht verwendet werden, da die Metalle durch den niedrigen Druck verdampfen und die Anlage so beschädigen würden.

3.1.5 Ätzverfahren

Zur Erzeugung negativer Strukturen werden Ätzverfahren verwendet. Diese lassen sich in chemische (reaktives Ionenätzen (RIE); naßchemisches Ätzen) oder physikalische (Sputtern; Plasmaätzen; Laserablation), trockene oder naßchemische sowie in isotrope und anisotrope Ätzverfahren (RIE) einteilen. Chemische Ätzverfahren sind meist isotrop, die physikalischen eher anisotrop. Abbildung 3-4 zeigt das Zusammenwirken von Ätzprozeß und Maskierung. Ein Ätzprofil wie unter a) läßt sich zum Beispiel durch ionenunterstütztes chemisches Ätzen, einem anisotropen Ätzverfahren erzielen. Im Teil b) ist ein typisches isotropes Ätzprofil, wie es bei naßchemischen Verfahren zu erwarten ist zu sehen. Hier wird nicht nur die von der Ätzmaske unbedeckte Oberfläche angegriffen, sondern auch darunter weggeätzt, wobei die ätzende Substanz von den Randgebieten der Maskierungsschicht eindringt (Unterätzen).

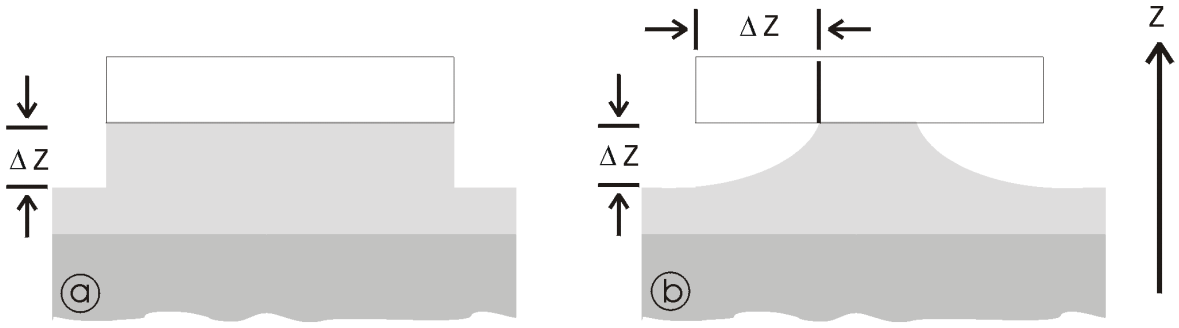


Abbildung 3-4: Zusammenwirken von Ätzprozeß und Maskierung. a) Anisotropes Ätzmittel b) Isotropes Ätzmittel.

Die Gleichungen 3-1 – 3-3 zeigen typische Leistungsparameter für einen Ätzprozeß [47]:

$$\text{Ätzrate ä} = \frac{\text{Ätzabtrag } \Delta z}{\text{Ätzzeit } \Delta t} \qquad \text{Gleichung 3-1}$$

$$\text{Anisotropiefaktor f} = \frac{\text{vertikale Ätzrate ä}_v - \text{horizontale Ätzrate ä}_h}{\text{vertikale Ätzrate ä}_v} \qquad \text{Gleichung 3-2}$$

$$\text{Selektivität } S_{12} = \frac{\text{Ätzrate } r_1 \text{ von Material 1}}{\text{Ätzrate } r_2 \text{ von Material 2}} \qquad \text{Gleichung 3-3}$$

3.1.5.1 Trockenchemisches Ätzen

Das reaktive Ionenätzen gehört zu den chemisch-physikalischen Ätztechniken, den sogenannten trockenchemischen Ätzverfahren. Hier werden die Vorteile des Plasmaätzens (hohe Selektivität) und des Sputterns (Anisotropie) miteinander kombiniert.

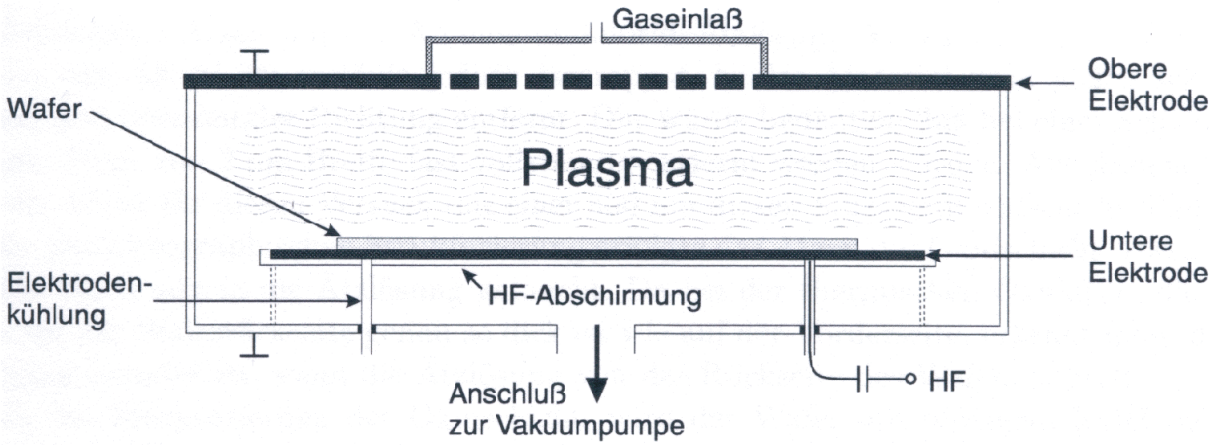


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung einer Anlage zum reaktiven Ionenätzen [45].

Abbildung 3-5 zeigt die schematische Darstellung einer Anlage zum reaktiven Ionenätzen, die im Prinzip ähnlich aufgebaut ist wie CVD-Reaktoren. Die untere Elektrode hat eine kleinere Fläche als die obere und lädt sich daher stärker negativ auf, so daß die positiven Ionen dorthin beschleunigt werden. Mit Hilfe der dabei aufgenommenen kinetischen Energie wird die Ätzrektion auf den Halbleiterschichten ausgelöst [44].
Dieses Verfahren wird bei der Herstellung der Mikroelektrodenarrays zur Strukturierung von Polysilizium und der anorganischen Passivierungsschichten eingesetzt.

3.1.5.2 Naßchemisches Ätzen

Das naßchemische Ätzen zeichnet sich dadurch aus, daß es besonders einfach und kostengünstig einzusetzen ist. Insbesondere KOH ist weitverbreitet, um Silizium zu strukturieren. Gleichzeitig ist dies eines der wenigen Beispiele für anisotropes naßchemisches Ätzen, da hier die unterschiedlichen Ätzgeschwindigkeiten von KOH an unterschiedlich orientiertem Si ausgenutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Ammoniumfluorid-Ätzlösung AF-91-09 (NH_4F (91 %) : HF (9 %)) der Firma Merck eingesetzt, um isotrop Gräben für die Leiterbahnen und Elektroden in die thermisch erzeugte SiO_2-Schicht zu ätzen. Der Ätzprozeß in gepufferten HF-Lösungen wurde intensiv untersucht [48, 49, 50, 51] und läuft in drei Schritten ab [52]:

- Adsorption der reaktiven Spezies HF an der SiO_2-Oberfläche,
- die chemische Reaktion, und
- die Desorption des Reaktionsproduktes.

Die HF-Moleküle reagieren an der Oberfläche des SiO_2 durch Adsorption bevorzugt mit den Si-O Bindungen und nicht mit den Si-OH Gruppen, die die Siliziumoberfläche bedecken [53]. Ammoniumfluorid dissoziert nach

$$NH_4F \leftrightarrow NH_4^+ + F^- \qquad \text{Gleichung 3-4}$$

Die gesamte chemische Reaktion der gepufferten Lösung mit SiO_2 läßt sich wie folgt beschreiben:

$$SiO_2 + 4HF + 2NH_4F \leftrightarrow 2NH_4^+ + SiF_6^{2-} + 2H_2O \qquad \text{Gleichung 3-5}$$

3.1.6 Thermische Nachbehandlung

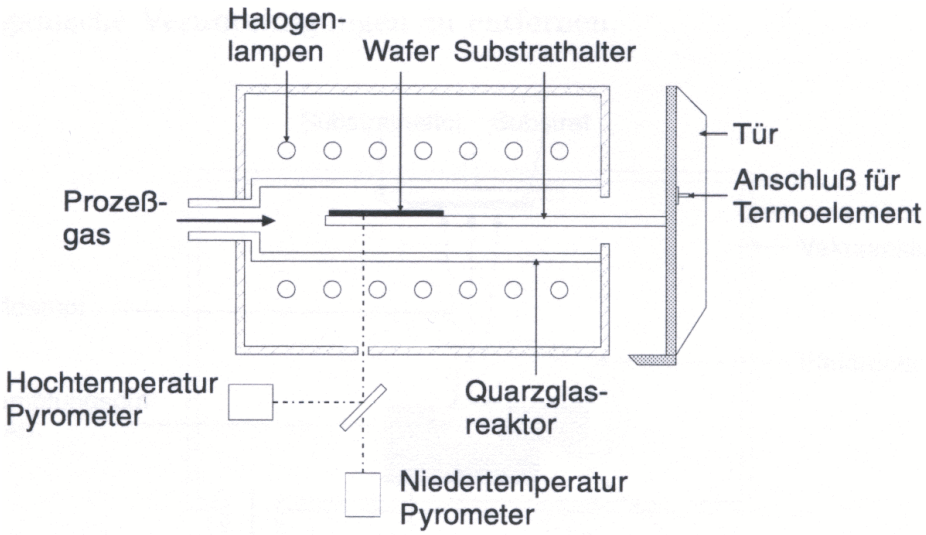


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau eines Rapid-Thermal-Annealing (RTA)-Ofens [45].

Zur thermischen Nachbehandlung der hergestellten Mikroelektrodenarrays wird der Rapid-Thermal-Annealing (RTA) - Ofen der Firma Addax, der in Abbildung 3-6 schematisch dargestellt ist, verwendet. Als Heizquelle kommen in diesem Ofen Halogenlampen zum Einsatz, die den zu behandelnden Wafer in der zentralen Kammer mit einer Heizleistung von 250 °C/s von Raumtemperatur zur eigentlichen Prozeßtemperatur aufheizen. Die maximal erreichbare Temperatur dieses RTA-Ofens liegt bei ca. 1000 °C.

3.2 Meßtechniken

3.2.1 Optische Methoden

3.2.1.1 Optische Mikroskopie

Zur in-situ-Beobachtung elektrochemischer Experimente an den hergestellten Mikroelektroden dient ein Mikroskop der Firma Mitutoyo in Kombination mit dem Manipulatortisch PSM 6 der Süss AG. Zur anschließenden Dokumentation mittels lichtmikroskopischer Bilder wird eine am Mikroskop angeschlossene CCD Colour Vision Camera der Firma Donpisha und ein IBM PC kompatibler Computer mit Framegrabberkarte verwendet.

3.2.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der hergestellten Strukturen und deren Modifizierungen unterhalb der Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie wird das Rasterelektronenmikroskop TYP S360 der Firma Cambridge mit einer Auflösungsgrenze von max. 15 nm am Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrum Jülich eingesetzt. An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Bochem für die Unterstützung bei der Erstellung der Aufnahmen bedanken.

3.2.1.3 Laserprofilometrie

Mit Hilfe des Laserprofilometer „Microfocus Typ UBC 14“ der Firma UBM kann die laterale und normale Ausdehnung der hergestellten Mikrostrukturen sowie deren Oberflächenbeschaffenheit vor und nach Modifizierungen zerstörungsfrei untersucht werden. Zur Datenerfassung wird ein IBM kompatibler PC AT386 und die Software UBSOFT eingesetzt. Die Messung wird mit einer Laserdiode bei einer Wellenlänge von 780 nm durchgeführt. Hierbei werden das Profil und die Reflektivität aufgezeichnet, wobei die Fokussierung des Laser bei ungefähr 2 μm liegt.

3.2.1.4 Atomkraftmikroskopie (AFM)

Zur Durchführung von Oberflächen- und Rauhigkeitsanalysen wird das Atomkraftmikroskop TOPOMETRIX TMX 2000 mit kommerziell erhältlichen Cantilevern der Firma ThermoMicroscopes als AFM-Sonden eingesetzt. Das Gerät wird hierfür im contact mode betrieben. Die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen wurden von der Nanogruppe des Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II angefertigt, wofür ich mich an dieser Stelle bedanken möchte.

3.2.1.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bestimmungen der chemischen Zusammensetzung der als Passivierungsschicht verwendeten Siliziumnitridschicht wurden am oberflächenanalytischen Großgerät Escalab 200x der Firma VG, bestehend aus einem Dreikammersystem (Schleusen-, Analysen- und Präparationskammer), am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I von Prof. Dr. Strehblow für XPS-Tiefenprofil-Messungen verwendet. Die Photoelektronenspektren werden mit einem Mg K_α (300 W) Strahler als Anregungsquelle und dem Analysemodus CAE 20 durchgeführt. Der Winkel der emittierenden Elektronen beträgt 30° zur Analysenoberfläche. Zur Erzeugung des Tiefenprofils wird die Oberfläche mit Argon-Ionen bei 3.0 keV abgesputtert. Die Bestimmung der Sputterrate ist bei C. Schmidt [54] beschrieben. Zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung der Passivierungsschicht werden die Intensitäten der

Photoelektronenpeaks integriert und in Bezug auf den Shirley-Hintergrund ausgewertet [55]. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Höpke durchgeführt, dem ich an dieser Stelle für die Unterstützung danken möchte.

3.2.2 Elektrochemie

Zielsetzung bei der Entwicklung des Mikroelektrodenarrays sind die möglichst breit gefächerten Einsatzmöglichkeiten. Diese erfordern neben den möglichst variabel gestalteten Mikroelektroden verschiedene Meßanordnungen für die eigentliche Elektrochemie. Hier lassen sich zwei grundsätzlich verschiedene Aufbauten unterscheiden. Zur Durchführung von Tauchversuchen können die Mikroelektrodenarrays auf speziell entwickelte Platinen aufgeklebt und die Bondpads unter Verwendung eines Ultraschallbonders über einen Aluminiumdraht kontaktiert werden. Zur besseren Haftung des Bonddrahtes müssen die Cu-Leiterbahnen auf der Platine zuvor galvanisch vergoldet werden. Zur elektrischen Isolierung und zum mechanischen Schutz werden die verwendete Platine und der Bondbereich auf der Probe mit einem speziellen Zweikomponentenkleber (Epoxydharz EPO-TEC der Firma Polytec) verkapselt. Abbildung 3-7 zeigt den schematischen Querschnitt eines solchen gebondeten und verkapselten Tauchsensors.

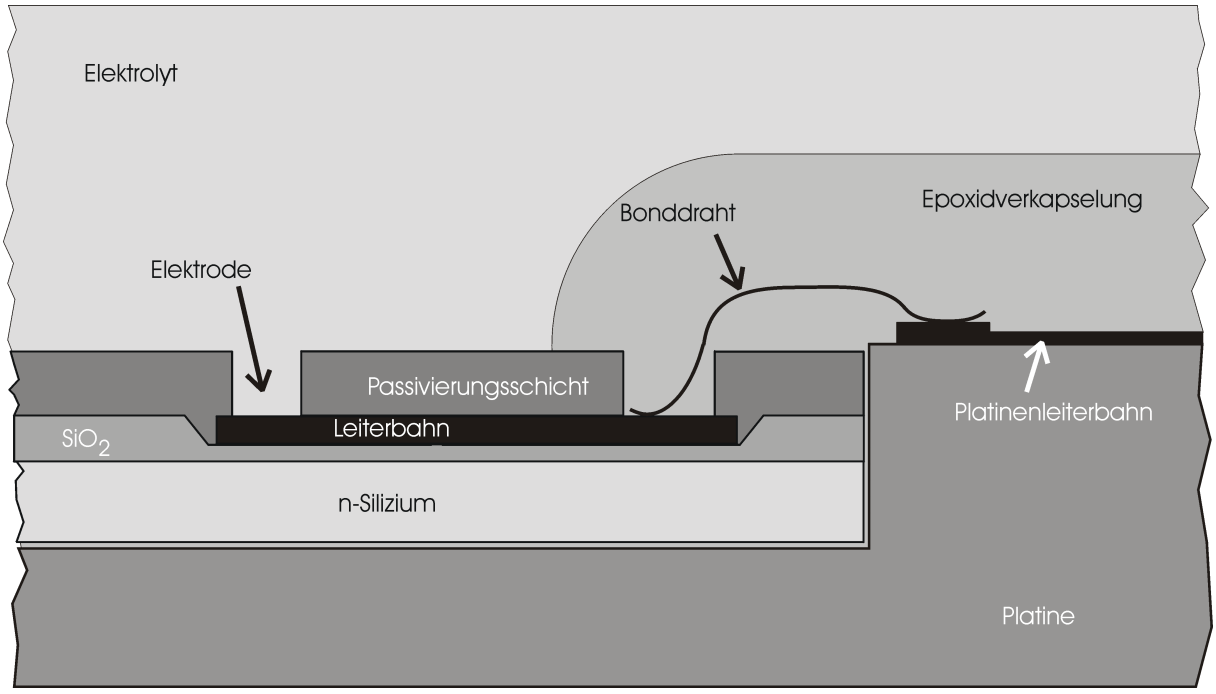


Abbildung 3-7: Schematischer Querschnitt eines Mikroelektrodenarrays auf einer Platine. Die hier dargestellte Elektrode ist über einen Bonddraht an die Platinenleiterbahn kontaktiert. Der Chip ist mit einem Epoxidharz verkapselt.

Abbildung 3-8 zeigt im linken Teil eine schematische Darstellung eines typischen Meßaufbaus mit einem Chip als Tauchsensor. Hierbei wird die verkapselte Platine in einer Dreielektrodenanordnung zusammen mit einer Referenz- und einer Gegenelektrode in den entsprechenden Elektrolyten getaucht.

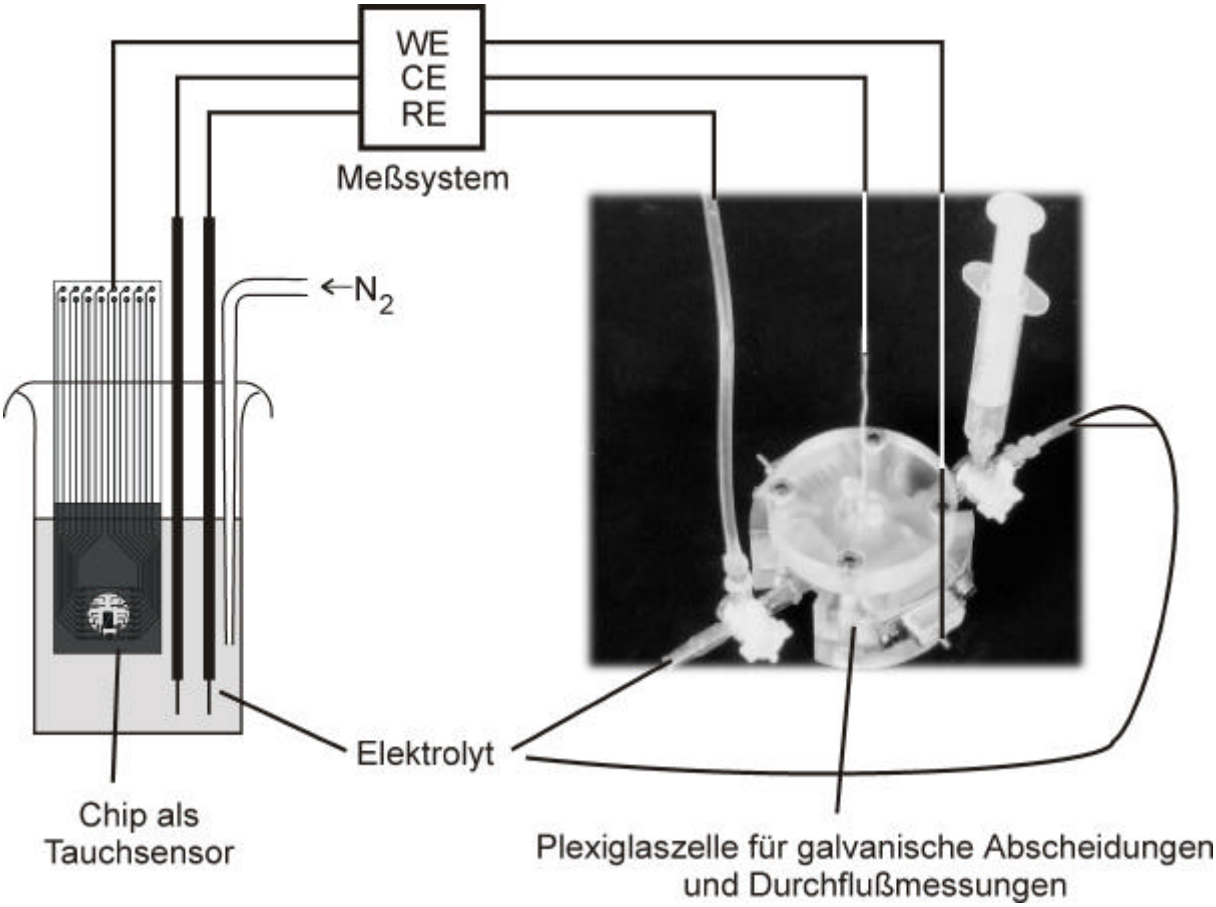


Abbildung 3-8: Zwei verschiedene Dreielektrodenanordnungen zur elektrochemischen Charakterisierung der Mikroelektrodenarrays und für Modifizierungen, als Tauchsensor (links) und in einer Meßzelle aus Plexiglas (rechts).

Abbildung 3-9 zeigt die drei verschiedenen Platinenlayouts, die für die verschiedenen Mikroelektrodenarrays als Grundlage für Tauchsensoren zum Einsatz kommen. Das im Rahmen von IMST [22] entwickelte Mikroelektrodenarray besteht aus insgesamt 16 Elektroden mit zugehörigen Bondpads und einer Gesamtabmessung von 10 mm x 10 mm (siehe auch Kapitel 4.1). Für dieses Layout wurde das Platinenlayout in Abbildung 3-9 (a) entwickelt.

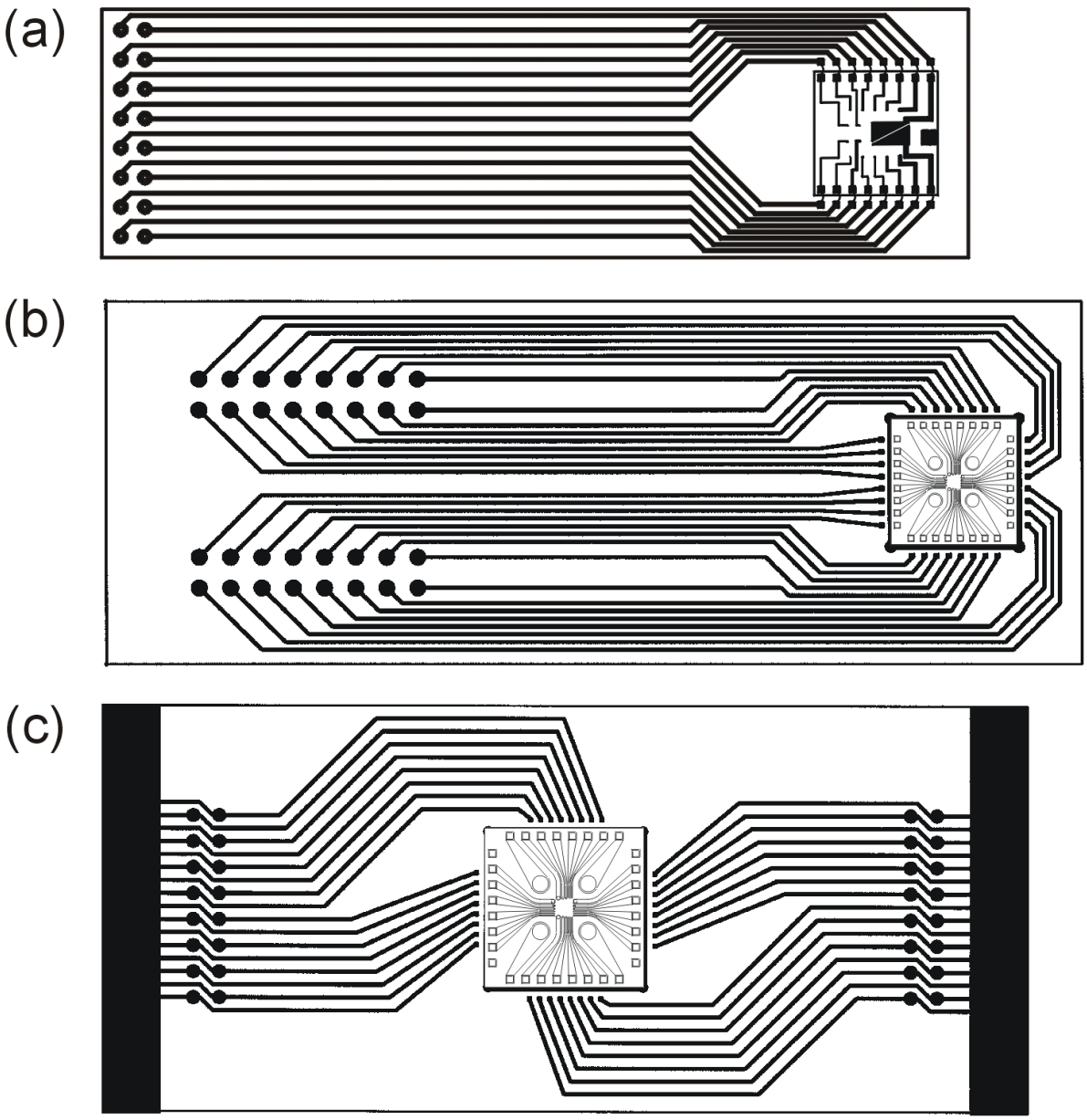


Abbildung 3-9: Graphische Darstellung der Platinenlayouts für die verschiedenen Mikroelektrodenarrays. (a) Platine für das „IMST – Array“ mit 16 Leiterbahnanschlüssen; (b) Platine für Chips des „ELMINOS – Arrays“ mit 10 mm x 10 mm Kantenlänge und 32 Anschlußmöglichkeiten; (c) Platine für Chips des „ELMINOS – Arrays“ mit 15 mm x 15 mm Kantenlänge und 32 Anschlußmöglichkeiten zur Verwendung des Tropfenmeßplatzes [56] und der Mikroaufsatzzelle [57].

Die graphische Darstellung in Abbildung 3-9 (b) zeigt ein weiterentwickeltes Platinenlayout, das im Rahmen von ELMINOS [58] entwickelte Mikroelektrodenarrays mit einer Größe von 10 mm x 10 mm und maximal 32 Elektroden aufnehmen kann (siehe auch Kapitel 4.2). Beim Entwurf dieser beiden Platinenlayouts wurde darauf geachtet, daß die Gesamtausmaße der Platinen möglichst klein ausfallen und trotzdem ein gewisser Freiraum zwischen Steckerkontaktierung und dem eigentlichen Chip gegeben ist. So wird der Platine als Tauchsensor eine ausreichende Eintauchtiefe ermöglicht.

Abbildung 3-9 (c) zeigt die graphische Darstellung einer Platine, die „ELMINOS – Arrays“ mit 15 mm x 15 mm Kantenlänge aufnehmen kann und 32 Anschlußmöglichkeiten für Elektroden bietet. Diese Platine wurde für die Verwendung des Tropfenmeßplatzes [56] und der Mikroaufsatzzelle [57] am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie entwickelt und zeichnet sich dadurch aus, daß sie nicht als Tauchsensor, sondern für Aufsatzmessungen geeignet ist.

Eine weitere Möglichkeit, die Mikroelektrodenarrays für elektrochemische Messungen und Modifizierungen zu verwenden, ist der Einsatz in einer Meßzelle. Abbildung 3-10 zeigt die photographische Darstellung und Abbildung 3-11 die graphische Darstellung einer Meßzelle, die in Zusammenarbeit mit R. Herber für Messungen mit dem „IMST-Array“ entwickelt wurde [22]. Die Meßzelle, die aus drei Plexiglasteilen zusammengesetzt ist, wird im Mittelteil über integrierte Leiterplatten und Kontaktgummis mit dem Mikroelektrodenarray verbunden. Das Elektrolytreservoir mit Ein- und Auslass und die Stecker für den Anschluß der Mikroelektroden sind ebenfalls in das Mittelteil integriert. Über das Unterteil wird der Chip an die Kontaktgummis gepreßt. Das Oberteil beinhaltet die Gegenelektrode, die gleichzeitig über einen Dichtungsring für den Abschluß des Elektrolytreservoirs sorgt, das ein Volumen von 0,5 ml aufnimmt. Die Ankopplung einer Referenzelektrode und der Elektrolytgefäße erfolgt über Polyethylenverbinder und Teflonschläuche. Hauptvorteile der Meßzelle sind die Möglichkeit von Durchflußmessungen und die schnelle Kontaktierung über die Kontaktgummis, die Bonddrähte überflüssig machen. Nachteil dieses Design ist, daß die Arrays bei zu starkem Anpreßdruck durch das Unterteil brechen können. Ist der Druck zu gering, kann die Zelle durch den verwendeten Elektrolyten geflutet und hierdurch alle Elektroden kurzgeschlossen werden.

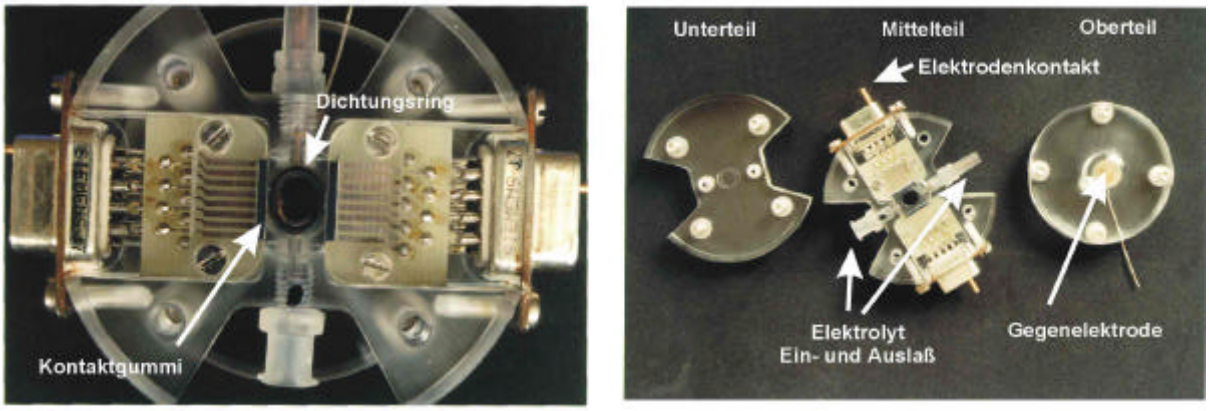
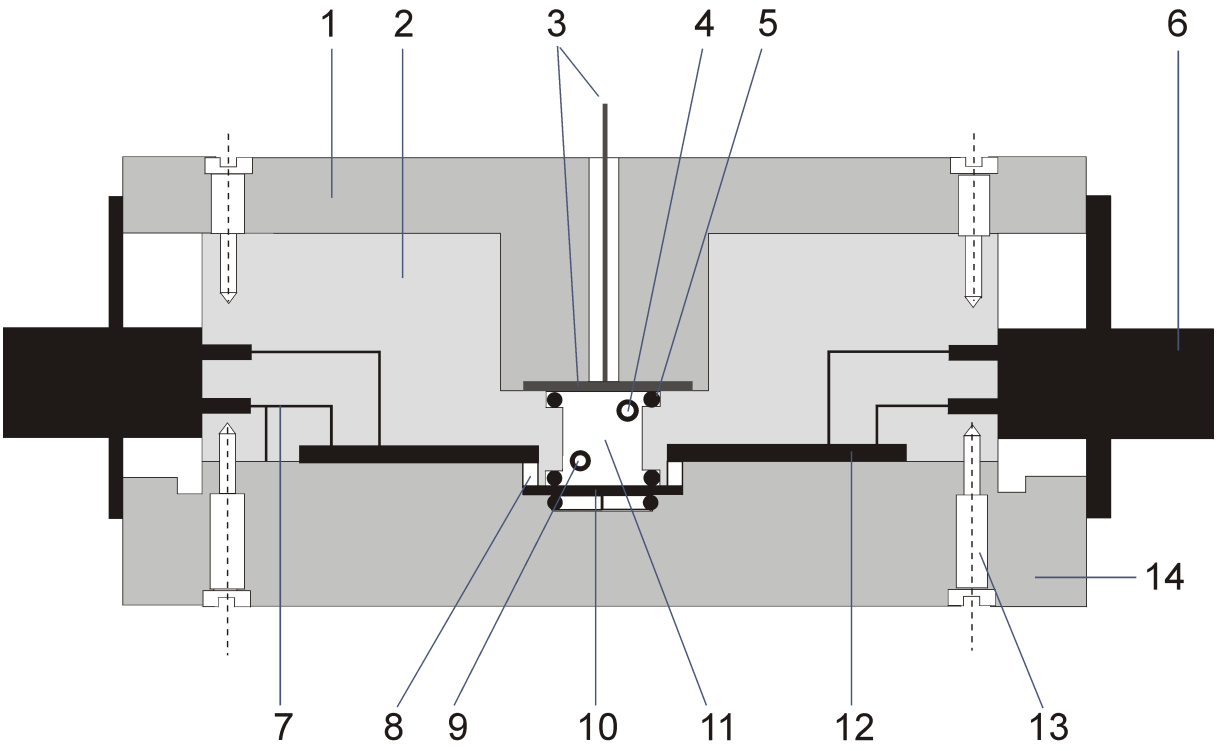


Abbildung 3-10: Photografische Darstellung einer Durchflußzelle aus Plexiglas.



1) Zellenoberteil
2) Mittlerer Zellenteil (Plexiglas)
3) Gegenelektrode
4) Elektrolytauslaß
5) Dichtungsring
6) Stecker
7) Verkabelung
8) Kontaktgummi
9) Elektrolyteinlaß
10) Mikroelektrodenarray
11) Elektrolytvolumen (0,5 ml)
12) Leiterplatte
13) Verschraubung
14) Zellenunterteil

Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der Durchflußzelle aus Plexiglas aus Abbildung 3-10.

Um die oben beschriebenen Platinen mit gebondetem und verkapseltem Mikroelektrodenarray mit in der Elektrochemie standardmäßig verwendeten Meßzellen mit Schliffanschlüssen zu verwenden, wurde eine Halterung entwickelt, die aus einem Glasschaft besteht, in die das Mikroelektrodenarray eingehängt werden kann, und einem ca. 8 cm langen und 1 cm dicken

Abbildung 3-12: CCD-Aufnahme einer Halterung für das IMST-Mikroelektrodenarray auf einer Platine. (Verwendung in den Meßaufbauten Abbildung 3-13 und Abbildung 3-14).

Glasrohr. Die Halterung wird in einen Standardschliffaufsatz verschraubt. Die Abdichtung des Kabels erfolgt über ein Septum (Abbildung 3-12).

Abbildung 3-13 zeigt den Meßaufbau zur Elektrochemie in einem thermostatisierbaren, luftdichten Elektrolytgefäß mit Hg / $HgSO_4$-Referenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare, Au-Gegenelektrode, Gaseinlaß und Arbeitselektrode sowie der in Abbildung 3-12 dargestellten Spezialhalterung. In Abbildung 3-14 wird ein Meßaufbau dargestellt, der für galvanische Modifizierungen zum Einsatz kommt. Der Aufbau bietet im Gegensatz zum Aufbau in Abbildung 3-13 den Vorteil, daß die Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung flexibel zueinander ausgerichtet werden können. Des weiteren besteht die Möglichkeit, den Elektrolyten über einen Magnetrührer zu rühren.

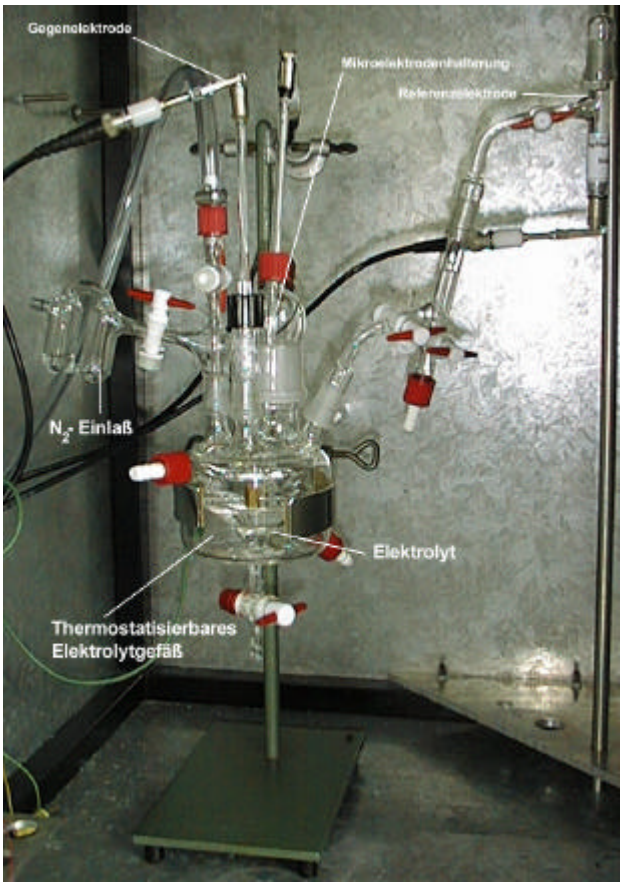


Abbildung 3-13: Meßaufbau zur Elektrochemie in einem thermostatisierbaren, luftdichten Elektrolytgefäß mit Hg / Hg_2SO_4-Referenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare, Au-Gegenelektrode, Gaseinlaß und Arbeitselektrode mit Spezialhalterung.

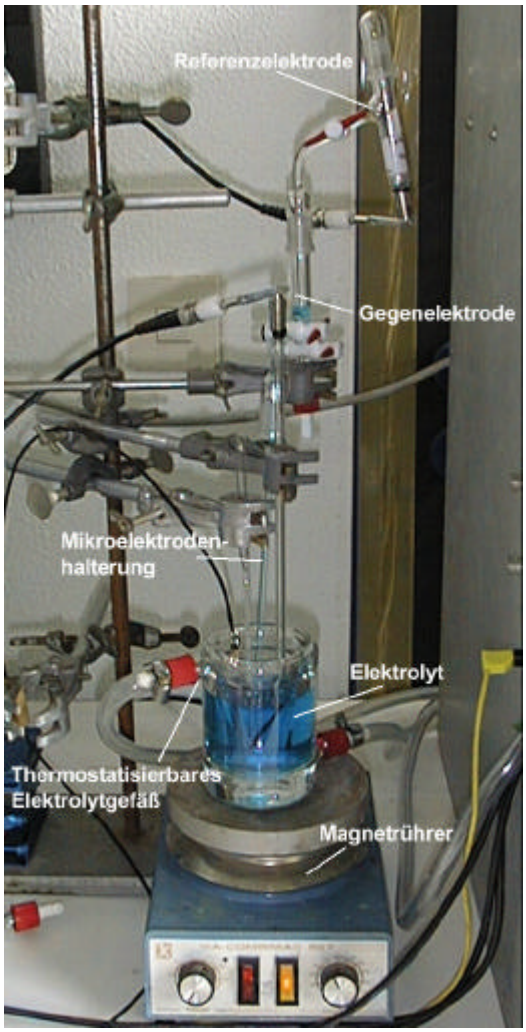


Abbildung 3-14: Meßaufbau zur Galvanik. Thermostatisierbares Becherglas, Hg / Hg_2SO_4-Referenzelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare, Au-Gegenelektrode, Magnetrührer und Arbeitselektrode mit Spezialhalterung.

Um Vergleichsmessungen und galvanische Tests durchzuführen, wurde eine Aufsatzzelle weiterentwickelt, die für die Strukturierung von porösem Silizium in ähnlicher Weise von Ronkel [59] entworfen wurde. Diese Zelle (Abbildung 3-15 zeigt eine fotographische, Abbildung 3-16 eine schematische Darstellung der Meßzelle) ermöglicht den Einsatz von unstrukturierten Goldflächen auf Siliziumwafern und nicht verkapselten Mikroelektroden auf Platinen. Die unstrukturierten Goldflächen können verwendet werden, um Vergleichsmessungen zu Mikroelektroden durchzuführen und so Einflüsse der Passivierungsschichten und Randeffekte an Mikroelektroden auszuschließen. Bei oberflächenanalytischen Messungen, wie zum Beispiel in einer ESCA- oder REM-Anlage, stört die schlecht zu entfernende Epoxidverkapselung, so daß auch hier der Einsatz der Aufsatzzelle sinnvoll ist. Die Abdichtung innerhalb der Zelle erfolgt über eine als Ring gestanzte Teflondichtung. Der innere Durchmesser dieser Dichtung beträgt 0,34 cm. Als Gegenelektrode dient ein Gold-Drahtnetz, welches in einen Teflonring eingeflochten ist.

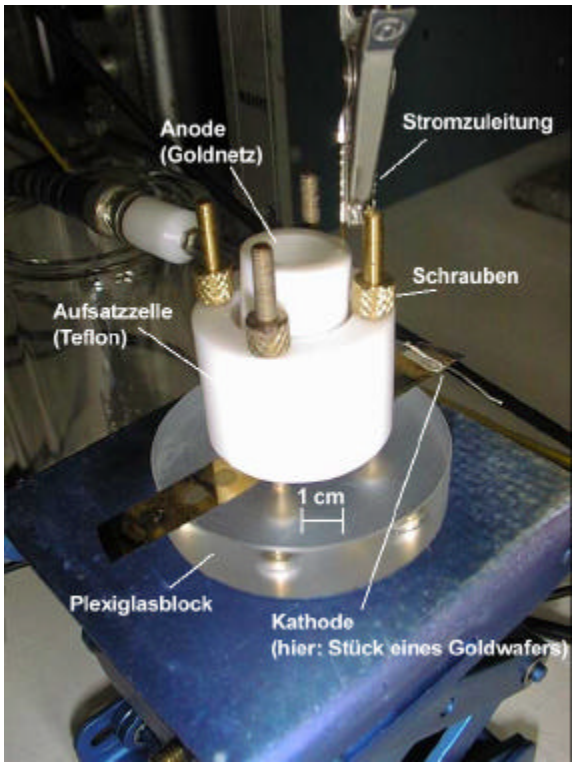


Abbildung 3-15: CCD-Aufnahme einer Aufsatzzelle aus Teflon mit Goldnetzanode, Stromzuleitungen und Schrauben. Kathode ist hier ein goldbeschichtetes Si-Waferstück (Breite: 1 cm).

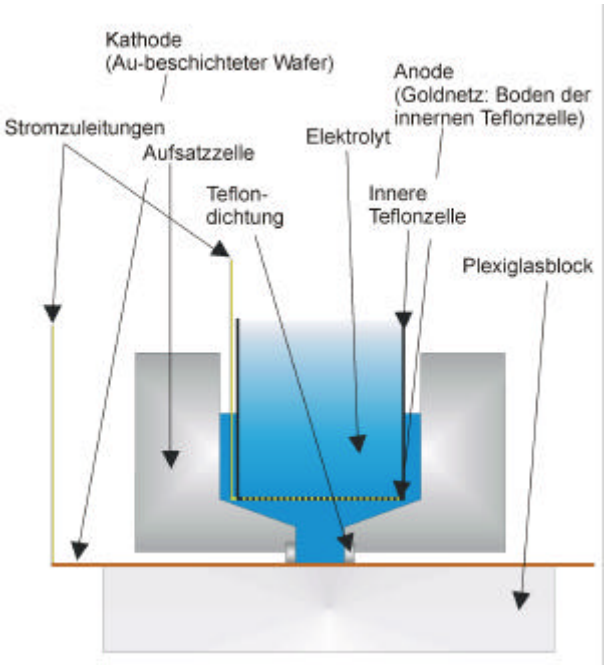


Abbildung 3-16: Schematische Darstellung der Aufsatzzelle aus Abbildung 3-15, die von Ronkel [59] in ähnlicher Weise für die Strukturierung von porösem Si entwickelt wurde.

3.3 Chemikalien

3.3.1 Chemikalien und Arbeitssicherheit

In der Tabelle 3-1 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit den zugehörigen Sicherheitshinweisen aufgeführt [60].

Tabelle 3-1: In dieser Arbeit verwendeten Chemikalien.

Substanz	Reinheit	Hersteller	Gefahren-klasse	Gefahren-hinweise	Sicherheits-ratschläge
Aceton, C_3H_6O	p.a., 99,5 %	Flukax	F	R 11	S 9,16, 23, 33
Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	p.a., 99 %	Merck	X_n	R 20/21/22	S 36
Ammoniumchlorid, NH_4Cl	p.a., 99,5 %	Janssen Chimica	X_n, X_i	R 22, 36	S 22
Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$	p.a., 99 %	Riedel-de Haën	X_n, X_i	R 20/21/22-36/37/38	S 26-36
Borsäure, H_3BO_3	p.a., 99,8 %	Merck	X_n, X_i	R 20/21/22-36/37/38-40	S 26-36-22
Ethanol	techn.	ZCL Universität Düsseldorf	Xn, F	R 11	S 7-16
Gold	99,8 %	Goodfellow	-	-	-
Kaliumchlorid, KCl	p.a., 99,5 %	Merck	X_n, X_i	R 20/21/22-36/37/38	S 26-37/39
Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	p.a., 99 %	Merck	X_n	R 20/21/22	S 36
Kaliumhexacyanoferrat(III), $K_3[Fe(CN)_6]$	p.a., 99 %	Merck	X_n	R 20/21/22	S 36
Kaliumsulfat, K_2SO_4	p.a., 99 %	Grüssing	X_n	R 20/21/22	S 36
Kupfer(II)-sulfat, $CuSO_4$	p.a., 99 %	Merck	X_n, X_i	R 22-36/38	S 22
Leitsilber G302	k.A.	Plano W-Planet	-	-	-
Natriumhydroxid, NaOH	p.a., 99 %	Merck	X_i	R 35	S 26-37/39-45
Nickel(II)-chlorid, $NiCl \cdot 6H_2O$	p.a., 98 %	Merck	T	R 40-23/24/25-42/43	S 53-45-26-28-27-36/37/39
Nickel(II)-sulfat, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	p.a., 99 %	Merck	T	R 22-40-42/43	S 22-36/37
Platin	99,8 %	Goodfellow	-	-	-
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, $C_7H_8O_3S \cdot H_2O$	p.a., 99 %	Merck	X_i	R 36/37/38	S 26-37
Quecksilber	p.A.	ZCL	T	R 23/25	S 7, 44
Quecksilber-(I)-sulfat	p.A.	Merck	T+	R 26-28, 33	S ½ 13, 28, 45

Salpetersäure, HNO_3	p.a., 65 %	Merck	F, C	R 8-35	S 23-26-36-45
Salzsäure, HCl	p.a., 36 %	Merck	C, X_i	R 34-37	S 2-26-45
Schwefelsäure, H_2SO_4	p.a., 95-97 %	Fluka	C	R 35	S 2, 26, 30
Silber	99,6 %	Goodfellow	-	-	-
Silbernitrat $Ag^+NO_3^-$	p.a., 99 %	Merck	C	R 34	S 26-45
Stickstoff, N_2	99,999 %	Messer-Griesheim			S 38
Thioharnstoff, CH_4N_2S	p.a., 99,0 %	Fluka	X_n	R 22-40	S 22-24-36/37
Wasser, H_2O	Millipore ($\approx 10^{-9}$ Scm^{-1})	Institutsanlage	-	-	-
Zinksulfat, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	p.a., 98 %	Riedel-deHaën	X_i	R 36/38	S 22-25

3.3.2 Elektrolytlösungen

Die meisten elektrochemischen Messungen wurden in 0,5 M H_2SO_4 durchgeführt, welche aus 95 %iger Schwefelsäure (p.a.) durch Verdünnung mit demineralisiertem Wasser (Millipore) hergestellt wurde. Die Messungen der mit Blei modifizierten Elektroden und die potentiostatischen Ag-Abscheidungen wurden in 1 N $HClO_4$-Lösung durchgeführt.

Für die selbst hergestellten Galvanikelektrolyte wurden analysenreine Chemikalien (p.a.) und voll demineralisiertes Wasser (Millipore) verwendet. In der Tabelle 3-2 sind die für die Galvanik verwendeten kommerziellen und selbst hergestellten Elektrolyte aufgeführt.

Tabelle 3-2: In dieser Arbeit verwendete Elektrolyte.

Elektrolytname und -nummer	Hersteller	Chemikalien	Konzentration	pH-Wert
1 Glanzsilberelektrolyt LPW-Spiegelglanz® H 137 R	Enthone-OMI (LPW)	Silbersalz H136: 45g/250ml Glanzzusatz H 137: 1,25ml/250ml Netzmittel H 135: 1,25ml/250ml	Unbekannt	≈ 14
2 Glanzkupferelektrolyt CUPRORAPID Brillant	Enthone-OMI (LPW)	Kupfersulfat: 50g/250ml H_2SO_4: 15g/250ml Cuprorapid: 1,25ml/250ml	≈ 0,8 mol/l	≈ 0
3 Glanznickelelektrolyt ELPELYT® LS-1	Enthone-OMI (LPW)	Nickelsulfat: 95g/250ml Glanzträger X5: 1,75ml/250ml Glanzzusatz LS-1: 0,2ml/250ml Netzmittel DL: 0,5ml/250ml	≈ 1,4 mol/l	4,4
4 Glanzzinkbad Preflex WT	Enthone-OMI (LPW)	Zinkchlorid: 17,5g/250ml Kaliumchlorid: 55g/250ml Borsäure: 6,25g/250ml Zusatzlsg. Preflex WT: 6,25g/250ml Glanzzusatz Preflex: 3,125g/250ml	≈ 0,5 mol/l	5,5
5 Kupferelektrolyt	Eigene Herstellung	$CuSO_4$*5 H_2O: 50g/250ml H_2SO_4: 8,15ml/250ml	0,8 mol/l	≈ 0

6 Glanzkupferelektrolyt	Eigene Herstellung [33]	$CuSO_4$*5 H_2O: 62,5g/250ml H_2SO_4: 12,5g/250ml Thioharnstoff: 80mg/250ml Foryl 100®: 0,5g/250ml	1 mol/l	≈ 0
7 Glanznickelelektrolyt	Eigene Herstellung [33]	$NiSO_4$*6 H_2O: 70g/250ml $NiCl_2$*6H_2O: 16,75g/250ml H_3BO_3: 10g/250ml p-Toluolsulfonsäure: 1g/250ml Thioharnstoff: 60mg/250ml Na-Laurylsulfat: 0,15g/250ml	1,1 mol/l	4,1
8 Glanzzinkelektrolyt	Eigene Herstellung [33]	$ZnSO_4$*7 H_2O: 38,5g/250ml NH_4Cl: 6,25g/250ml $(NH_4)_2SO_4$: 1,45g/250ml $Al_2(SO_4)_3$*18H_2O: 3,125g/250ml H_3BO_3: 3,125g/250ml Foryl 100®: 0,25g/250ml Thioharnstoff: 1,65g/250ml Na-Laurylsulfat: 0,175g/250ml	0,5 mol/l	4,1
9 Bleielektrolyt	Eigene Herstellung	$Pb(ClO_4)_2$ 9,4268g/250ml $HClO_4$ 0,5M	0,169 mol/l	

3.4 Elektroden

3.4.1 Bezugs- und Gegenelektroden

Als Bezugselektrode wurde für die Messungen in 0,5 M H_2SO_4 eine Hg / Hg_2SO_4 / 0,5 M H_2SO_4-Elektrode (E_{00} (SHE) = 0,682 V [61]) verwendet.

Alle im folgenden gemachten Potentialangaben sind auf das Potential der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) bezogen.

Als Gegenelektrode wurde für die Messungen mit Mikroelektrodenarrays als Tauchsensoren ein Goldblech von 99,99 % Reinheit mit einer geometrischen Fläche von 1 cm^2 verwendet. In der Meßzelle (siehe Abbildung 3-11) kam eine Platinelektrode mit einer Reinheit von 99,99 % zum Einsatz.

Bei den verschiedenen galvanischen Abscheidungen wurden die entsprechenden Metalle als lösliche Anoden eingesetzt.

3.4.2 Meßelektroden

Bei den verwendeten Meßelektroden kann generell in Meßelektroden für Vorversuche und in die Meßelektroden auf den verschiedenen hergestellten Elektroden auf Basis der Siliziumplanartechnologie unterschieden werden.

Für Vorversuche wurden je nach Experiment Drähte und / oder Bleche aus Gold, Silber, Platin, Nickel, Kupfer usw. eingesetzt. Als weitere Alternative für Vorversuche wurden n-Si Wafer verwendet, die mit einer 500 nm SiO_2-Schicht als Isolator, 5 nm Cr als Haftvermittler und 200 nm Au beschichtet waren. Für diese Vorversuche kam eine speziell entwickelte Aufsatzzelle (siehe Abbildung 3-16) zum Einsatz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mikroelektrodenarrays mit verschiedensten Schichtsystemen und Elektrodenmaterialien hergestellt. In Kapitel 11.1 (Anhang) ist eine Liste aller hergestellten Mikroelektrodenarrays und deren Schichtzusammenstellung aufgeführt. Der Tabelle 3-3 sind die für die Herstellung der Mikroelektrodenarrays verwendeten Elektroden- und Leiterbahnmaterialien sowie die verwendeten Haftvermittler zu entnehmen. In Tabelle 3-4 sind die verwendeten anorganischen und organischen Passivierungsmaterialen zusammengestellt.

Tabelle 3-3: Für die Mikroelektrodenarrays verwendete Elektroden- und Leiterbahnmaterialien

Elektroden- und Leiterbahnmaterial	**Haftvermittler**
300 nm Al	100 nm Ti
370 nm Au	30 nm Cr
200 nm Au	25 nm Cr
200 nm Au	25 nm Cr über und unter Au
200 nm Au	5 nm Cr
150 nm Ti	25 nm Cr
150 nm Pt	5 nm Cr
200 nm Au mit 600 nm Poly-Si als Leiterbahn	-

Tabelle 3-4: Für die Mikroelektrodenarrays verwendete Passivierungsmaterialien

anorganisch:	**organisch:**
PECVD-SiO_2 (400 nm – 800 nm)	AZ5214 Resist (ca. 1,4 µm)
PECVD-Si_3N_4 (400 nm – 800 nm)	Polyimid (ca. 1 µm)
PECVD-SiC (800 nm)	Probimer (ca. 1 µm)
PECVD-Si_3N_4 / SiO_2 / Si_3N_4 (130 nm / 530 nm / 140 nm)	Probimer (ca. 25 µm)

Um die zahlreichen Elektroden der verschiedenen Layouts genau kennzeichnen zu können, wurde eine eindeutige Numerierung der verschiedenen Elektroden durchgeführt.

Das „IMST-Array“ besteht aus einem Si-Wafer mit insgesamt 25 gleichen Mikro-elektrodenarrays, deren Numerierung anhand des großen Flat des n-Si-Wafer definiert ist (siehe Abbildung 3-17 b). Außerdem zeigt die Abbildung die schematische Darstellung der verwendeten Maske. Jedes einzelne „IMST-Array“ besteht aus 16 Elektroden, die von 1 bis 16 durchnumeriert sind (siehe Abbildung 3-18).

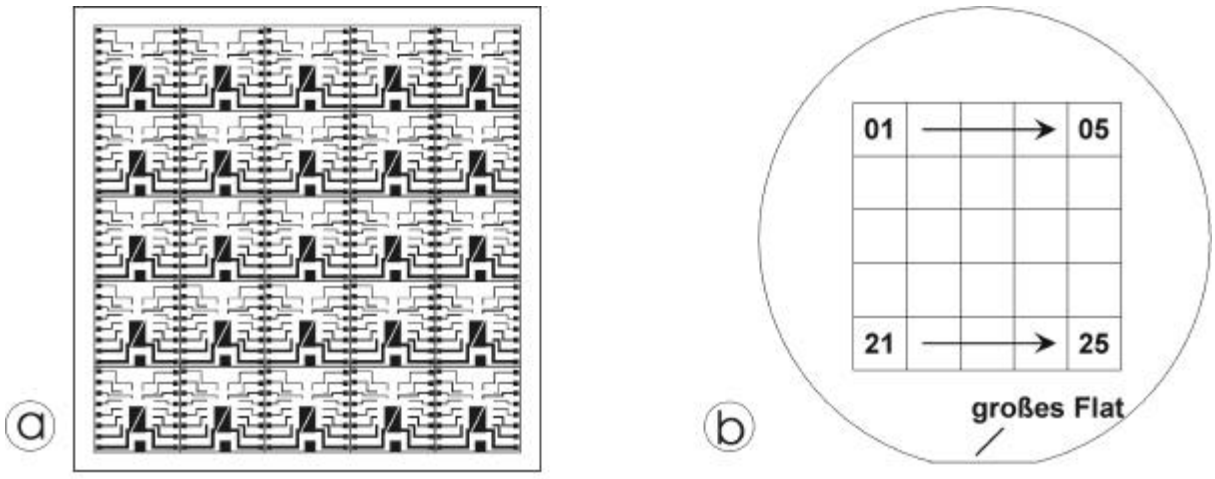


Abbildung 3-17: Schematische Darstellung der Maske (a) und Numerierung der 25 Mikroelektrodenarrays des „IMST-Array“ in Abhängigkeit ihrer Lage zum großen Flat (b).

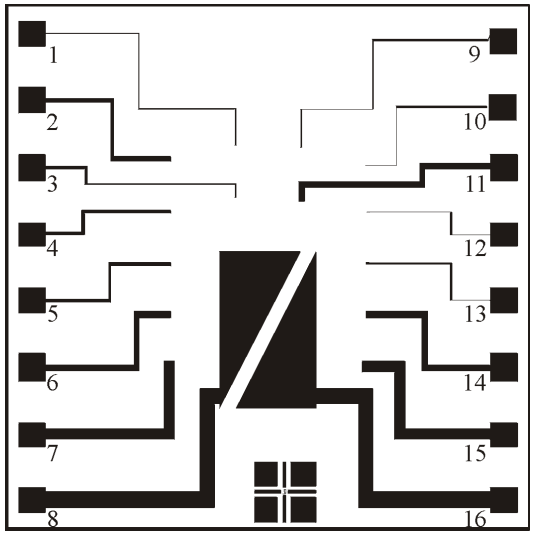


Abbildung 3-18: Numerierung der einzelnen Elektroden eines „IMST-Array“.

Die Numerierung der Elektroden des „ELMINOS-Array“ ist ungleich komplizierter, da auf einem Wafer zehn verschiedene Arrays mit bis zu 29 Elektroden pro Array untergebracht sind. Die Layouts werden in Kapitel 4.2 ausführlich beschrieben; hier findet sich auch die jeweilige Numerierung der einzelnen Elektroden.

4 Die Layouts der Arrays

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Maskensätze realisiert. Der erste Maskensatz wurde im Rahmen des Verbundprojektes „Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest / Flüssig Systeme IMST“ entworfen und umgesetzt. Der zweite Maskensatz wurde im Rahmen des Verbundprojektes „Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme ELMINOS“ verwirklicht und baut in der Art des Layouts auf die Erfahrungen aus „IMST“ auf. Beide Layouts werden im folgenden ausführlich vorgestellt und besprochen.

4.1 Das „IMST-Array“

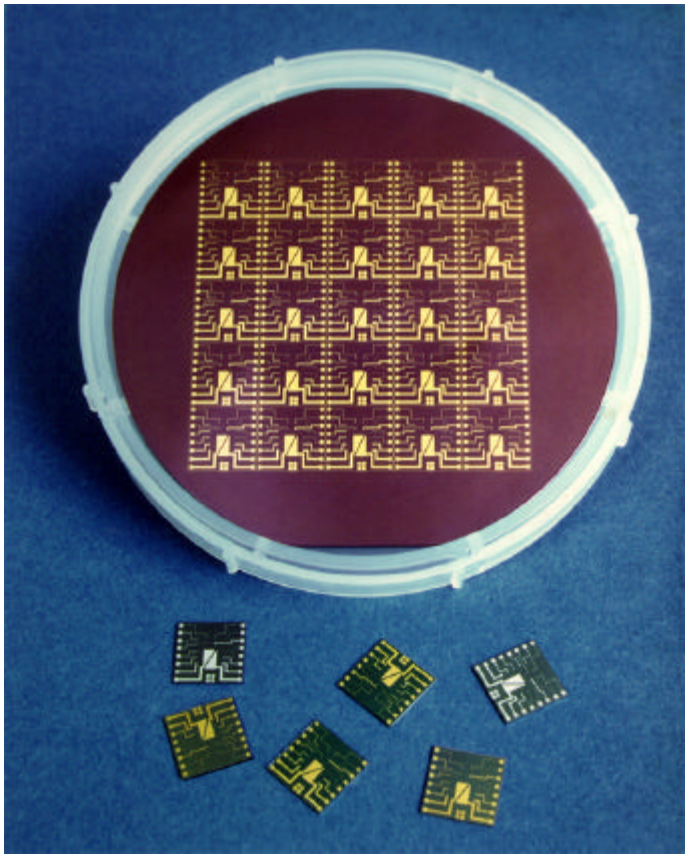


Abbildung 4-1: Fotographische Darstellung eines prozessierten Wafers des „IMST-Array“ und verschiedene vereinzelte Chips

Im Rahmen des Verbundprojektes “Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest / Flüssig – Systeme IMST” wurde das in Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 dargestellte Testlayout für Mikroelektrodenarrays in Siliziumtechnologie entwickelt [22]. Durch unterschiedliche Geometrien der Elektroden und Leiterbahnen sowie verschiedene Substratmaterialien, Metallschichtsysteme und Passivierungsmaterialien wurde eine hohe Flexibilität erreicht.

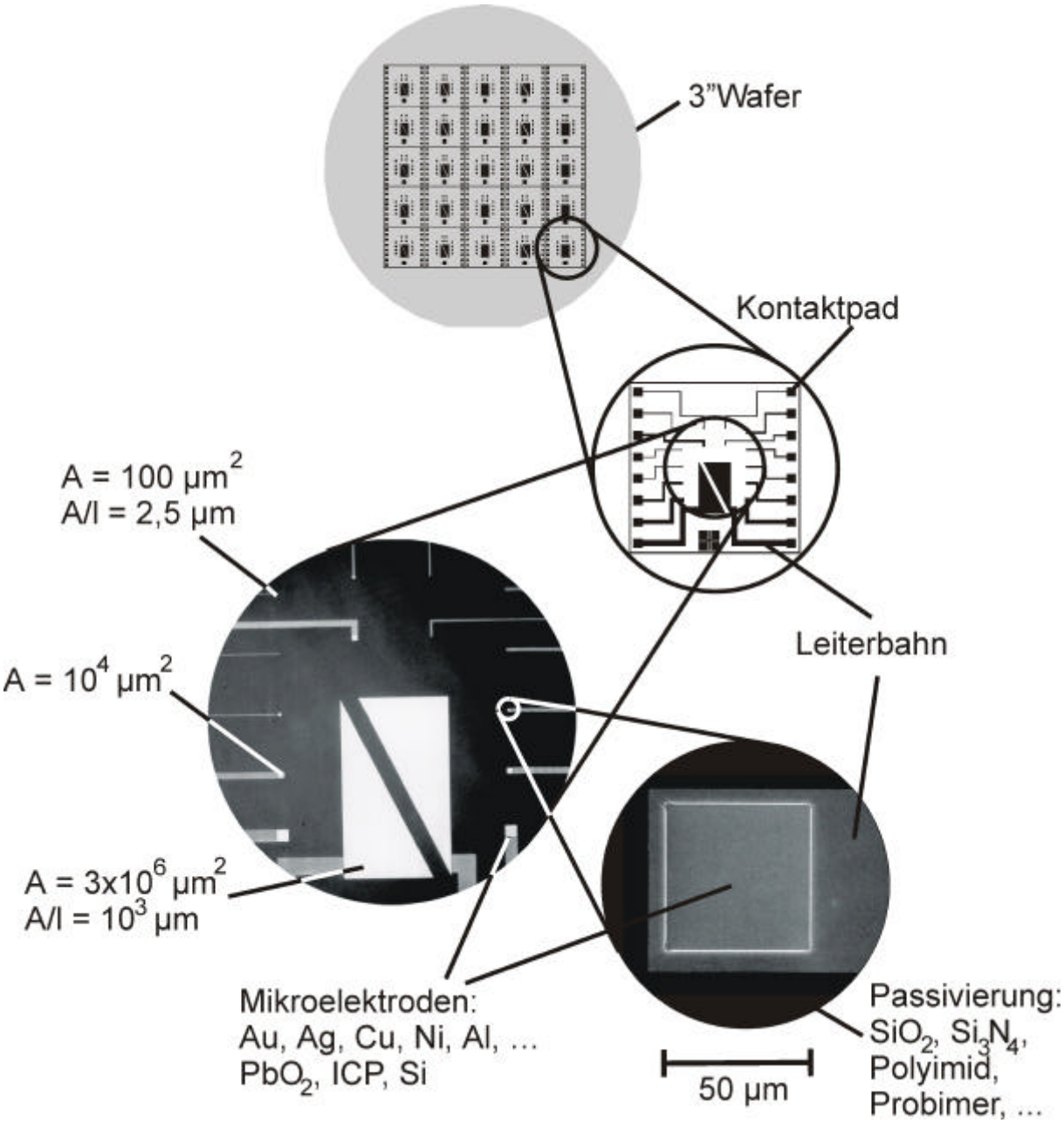


Abbildung 4-2: Layout des im Rahmen von „IMST" entwickelten Mikroelektrodenarrays mit variablen Elektrodengeometrien und Leiterbahnen, dem Design von Wafer und Chip, der mikroskopischen Darstellung des Bereiches der Elektroden und der REM-Aufnahme einer einzelnen Goldelektrode.

Die Strukturen konnten in verschiedenen Projekten sowie bei bisher sechs Dissertationen mit unterschiedlicher Zielsetzung eingesetzt werden [39, 59, 62, 63, 64, 65]. Bei der Erstellung dieses Layouts fanden insbesondere folgende Punkte Beachtung:

- Realisierung von Elektroden unterschiedlicher Geometrie sowie Variation von Kantenlängen in einem weiten Bereich (10 µm – 3 mm).

- Implementierung eines Standardabstandes von 1/20 Zoll (0,058 cm) zwischen den einzelnen Anschlußkontakten des Mikroelektrodenarrays zur einfachen Adaption an bestehende Kontaktierungssysteme aus der Mikroelektronik.
- Dimensionierung (10 mm x 10 mm Gesamtabmessung) eines Mikroelektrodenarrays für den vereinfachten Einsatz in am Institut für Schicht- und Ionentechnik (ISI) bereits vorhandenen Meßzellen.
- Realisierung von 25 identischen Elektrodenarrays je prozessiertem 3“-Wafer.
- Mindestabstand von 1 mm zwischen den einzelnen Mikroelektroden zur Durchführung von Messungen am Mikrotropfen-Meßplatz des Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (IPCEC).
- Anordnen der Mikroelektroden innerhalb eines probenzentrierten Kreises für den einfachen Einsatz der Mikroelektrodenarrays in mittels O-Ring gedichteten Meßzellen.

Die Abmessungen des Layouts können der Tabelle 4-1 entnommen werden.

Tabelle 4-1: Größen und Abmessungen des „IMST-Array“ und dessen Elektroden. Die Zuordnung der Elektrodennummern ist Abbildung 3-18 zu entnehmen.

Gesamtabmessung des Array:	10 mm x 10 mm		
Größe der Bondpads:	500 µm x 500 µm		
Elektrodennummer	Elektrodengröße / μm^2	Elektrodenfläche / cm^2	Leiterbahnbreite / µm
1	10 x 10	1×10^{-6}	10
2	10 x 10	1×10^{-6}	30
3	20 x 20	4×10^{-6}	30
4	20 x 20	4×10^{-6}	50
5	50 x 50	25×10^{-6}	60
6 / 11 / 14	100 x 100	1×10^{-4}	110
7 / 15	200 x 200	4×10^{-4}	210
8 / 16	3000 x 1500	$2{,}25 \times 10^{-2}$	300
9	50 x 50	25×10^{-6}	30
10	10 x 10	1×10^{-6}	20
12	20 x 20	4×10^{-6}	10
13	50 x 50	25×10^{-6}	10

4.2 Das „ELMINOS-Array“

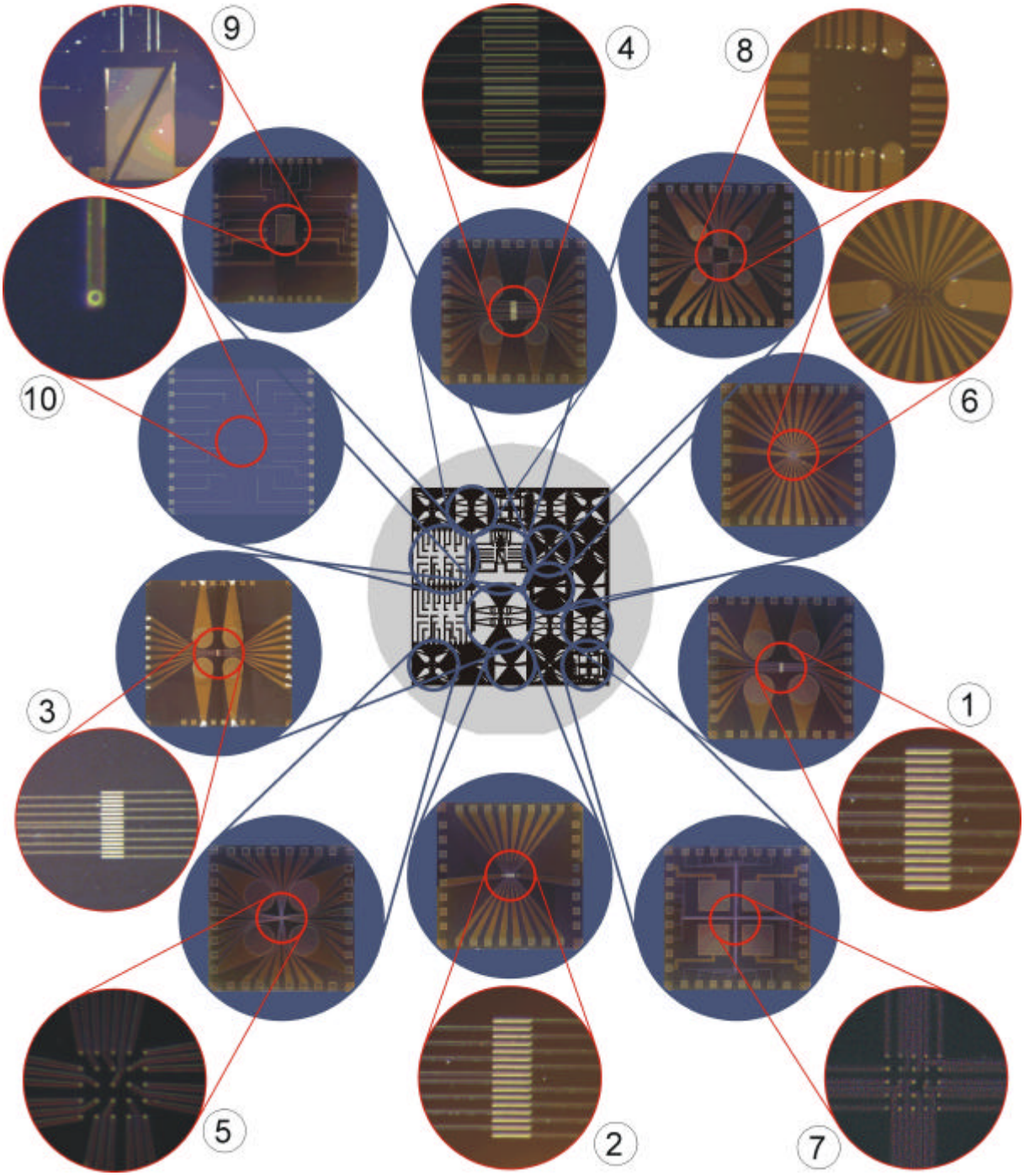


Abbildung 4-3: Layout des im Rahmen von „ELMINOS“ entwickelten Mikroelektrodenarrays mit zehn Chiplayouts auf einem Wafer.

In der Projektgruppe “Elektrochemische Mikroanalytik” des Mitte 1999 angelaufenen Verbundprojektes “Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme ELMINOS” wurde das bewährte „IMST-Array“ (siehe Kapitel 4.1) innerhalb des Projektes “Multifunktionale

Mikroelektrodenarrays und hybride Mikrosensoren auf Basis der Siliziumplanartechnologie" weiterentwickelt [58].

Hierfür mußte ein neues Maskenlayout entwickelt werden, das sich durch folgende Punkte vom „alten" Layout unterscheiden sollte:

- Die Leiterbahn- und Elektrodengeometrie

  Durch eine harmonische und möglichst geradlinige Führung der Leiterbahnen sowie runde Elektroden und Bondpads sollten die Streßparameter in der Passivierungsschicht, zum Beispiel Zug- und Druckspannung, verringert werden. Vorangegangene Untersuchungen hatten gezeigt, daß die verwendeten Passivierungsschichten insbesondere an Ecken der Leiterbahnen und Elektroden beansprucht werden und hier Korrosionsvorgänge ihren Ursprung haben [25, 66]. Diese Problematik wird in Kapitel 6 ausführlicher besprochen.

- Die Abmessungen der Mikroelektrodenarrays

  Neben der bewährten Größe von 10 mm x 10 mm sollten auf dem Wafer Arrays mit einer Größe von 15 mm x 15 mm integriert werden, um den Einsatz der im Verbundprojekt IMST entwickelten Mikroaufsatzzelle zu ermöglichen, deren Abmessungen 10 mm x 10 mm betragen [57].

- Die Elektroden- und Passivierungsschichtmaterialen

  Die Haltbarkeit der Mikroelektrodenarrays sollte sowohl durch neue Elektrodenmaterialien als auch durch neue Passivierungsschichtsysteme (z.B. anorganische ONO-Triplexschichten) verbessert werden.

- Die Elektrodengröße

  Im Rahmen von IMST hatte sich gezeigt, daß verschieden große Elektroden auf einem Array sinnvoll sind, um „scaling-down"-Effekte zu untersuchen. Die Fläche der kleinsten Elektrode eines Chips sollte auf dem neuen Array um zwei Größenordnungen auf wenigstens 1 µm x 1 µm verkleinert werden (1×10^{-8} cm^2 – $22{,}5 \times 10^{-3}$ cm^2).

- Die Untersuchung von Diffusionsphänomenen im Elektrolyten

  Um die Untersuchung von Diffusionsphänomenen zu ermöglichen, sollten Mikroelektroden in einem Raster so angeordnet werden, daß die bei elektrochemischen Prozessen auftretende Diffusion im Elektrolyten über verschiedene, in unterschiedlichsten Entfernungen zur Arbeitselektrode angeordnete Elektroden untersucht und beeinflußt werden kann.

- Modifizierungen

  Mikrogalvanische Modifizierungen einzelner Mikroelektroden sollten sowohl ionenselektive Messungen als auch ein Einwirken durch gezieltes Auflösen und Abscheiden von Substanzen aktorisch auf die Meßlösung ermöglichen.
- Das Maskenlayout

  Das Maskenlayout sollte verschiedenen anderen Arbeitsgruppen des Verbundprojektes ELMINOS die Möglichkeit geben, die Mikroelektrodenarrays für Ihre Arbeiten zu nutzen. Hierzu sollen auf einem Si-Wafer nach Absprache unterschiedliche, den Bedürfnissen angepaßte Strukturen prozessiert werden.

In der Umsetzung obiger Anforderungen und mit dem Ziel größtmöglicher Flexibilität entstand ein Layout, auf dem sich 10 verschiedene Mikroelektrodenarrays befinden (Abbildung 4-3). Die einzelnen Layouts werden folgend im Detail besprochen.

4.2.1 Interdigitalstrukturen

Abbildung 4-4 zeigt die graphische Darstellung von zwei Mikroelektrodenarrays mit Interdigitalstrukturen. Beide Arrays haben eine Gesamtfläche von 10 mm x 10 mm und besitzen jeweils 16 Bandelektroden mit einer Größe von 10 µm x 200 µm. Der Abstand zweier benachbarter Elektroden beträgt 30 µm (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden). Die zwei Arrays unterscheiden sich in ihren auf den Arrays integrierten Gegenelektroden. Für den Einsatz als Tauchsensor wurde ein Array (Abbildung 4-4 links) mit vier großen kreisförmigen Gegenelektroden (∅ = 2 mm) ausgestattet, die im Meßaufbau miteinander verbunden eine Gegenelektrode bilden, die alle Bandelektroden konzentrisch umgibt. Dieses Layout wird im folgenden als Array 1 bezeichnet. Die technischen Daten zu Array 1 sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

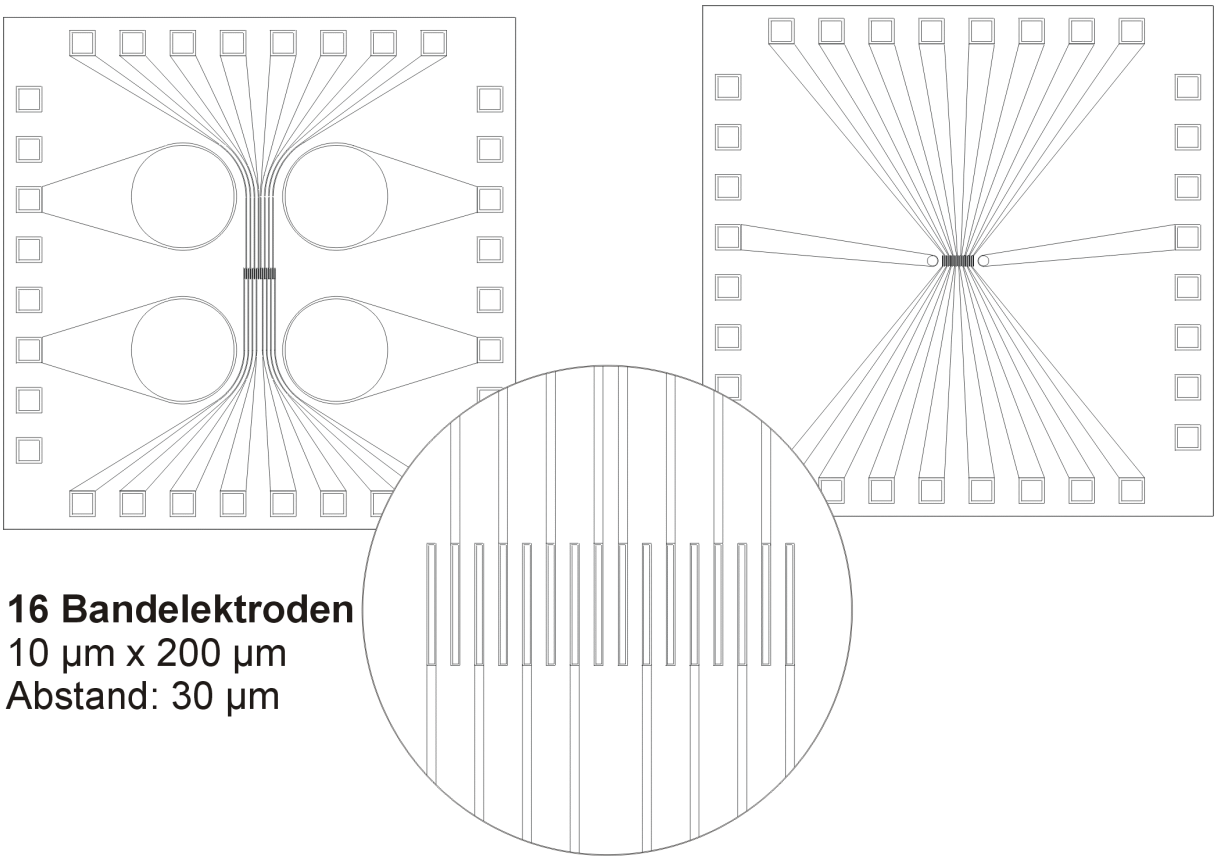


Abbildung 4-4: Graphische Darstellung von Arrays mit Interdigitalstrukturen. Links: Integration von vier Gegenelektroden (Array 1). Rechts: Zwei Gegenelektroden sind so angeordnet, daß der Chip für den Durchfluß eingesetzt werden kann (Array 2).

Für die Verwendung in einer Durchflußzelle wurde ein Array (Abbildung 4-4 rechts) mit zwei kleinen kreisförmigen Gegenelektroden (∅ = 200 µm) versehen. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, die zwei Elektroden in einer Durchflußzelle auf kleinster Fläche sowohl als Gegenelektroden als auch zur Erzeugung von Reaktanden in der Elektrolytlösung zu verwenden, die im Durchfluß auf den Interdigitalstrukturen detektiert werden könnten. Dieses Layout wird im folgenden als Array 2 bezeichnet. Die technischen Daten zu Array 2 sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

Abbildung 4-5 zeigt die graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit Interdigitalstrukturen. Die Anordnung der Elektroden dieses Arrays ist mit der von Array 1 identisch. Der Unterschied liegt in den Gesamtausmaßen des Array, die hier 15 mm x 15 mm betragen. Durch diese Größe wird der Einsatz von Aufsatzzellen möglich, die, wie zum Beispiel von Vogel [57] entwickelt, eine Gesamtabmessung von 10 mm x 10 mm haben. Dieses Layout wird im folgenden als Array 3 bezeichnet. Die technischen Daten zu Array 3 sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

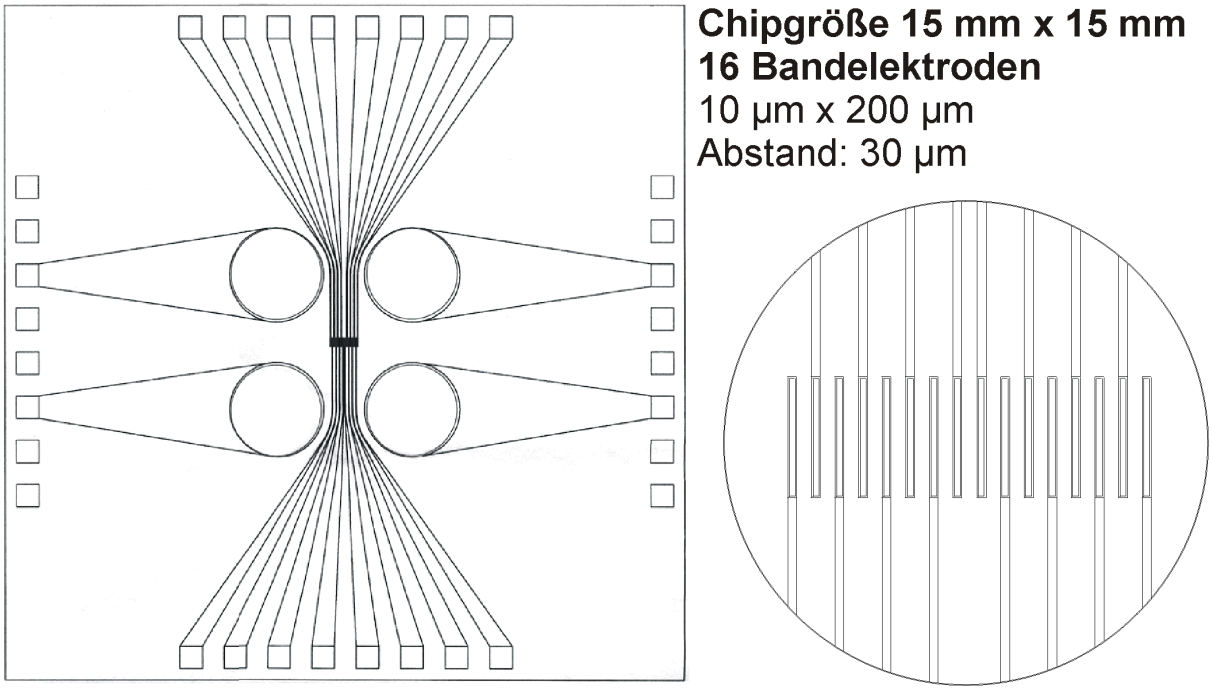


Abbildung 4-5: Graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit Interdigitalstrukturen auf einem 15 mm x 15 mm großen Chip (Array 3). Integration von vier Gegenelektroden.

Tabelle 4-2: Technische Daten zu den Arrays 1, 2 und 3.

	Array 1	Array 2	Array 3
Gesamtgröße des Arrays:	10 mm x 10 mm	10 mm x 10 mm	15 mm x 15 mm
Anzahl an Elektroden:	20	18	20
Größe der 16 Mikroelektroden:	10 µm x 200 µm	10 µm x 200 µm	10 µm x 200 µm
Abstand zwischen den Mikroelektroden (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden):	30 µm	30 µm	30 µm
Größe der Gegenelektroden:	4 x ∅ = 2 mm	2 x ∅ = 200 µm	4 x ∅ = 2 mm
Abstand zwischen den Gegenelektroden (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden):	1 mm	800 µm	1 mm
Abstand zwischen Gegenelektrode und Mikroelektroden (kürzeste Entfernung):	840 µm	95 µm	840 µm
Größe der Bondpads:	400 µm	400 µm	400 µm
Abstand zwischen den Bondpads:	580 µm	580 µm	580 µm

Abbildung 4-6 zeigt die graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit Interdigitalstrukturen variierender Breite. Ähnlich aufgebaut wie die Arrays 1-3, ermöglicht dieses Layout die Untersuchungen des Einflusses der Breite einer Bandelektrode, die bei einer Länge von 200 µm zwischen 5 µm und 50 µm variiert. Dieses Layout wird im folgenden als Array 4 bezeichnet. Die technischen Daten zu Array 4 sind in Tabelle 4-3 zusammengefaßt.

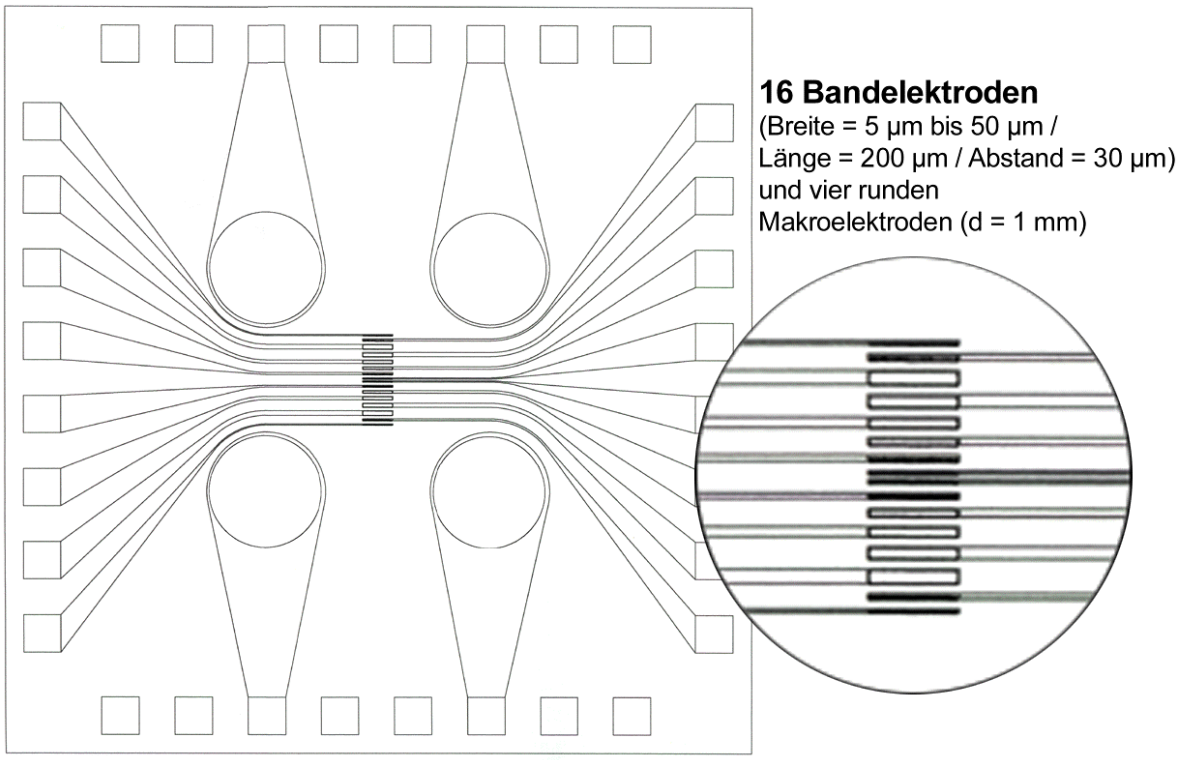


Abbildung 4-6: Graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit 16 Bandelektroden (Breite = 5 µm bis 50 µm / Länge = 200 µm / Abstand = 30 µm) und vier runden Makroelektroden (d = 1 mm) (Array 4).

Tabelle 4-3: Technische Daten zu Array 4.

Gesamtgröße des Arrays:	10 mm x 10 mm
Anzahl an Elektroden:	20
Größe der Mikroelektroden:	4 x 5 µm x 200 µm 4 x 10 µm x 200 µm 2 x 20 µm x 200 µm 2 x 30 µm x 200 µm 2 x 40 µm x 200 µm 2 x 50 µm x 200 µm
Abstand zwischen den Mikroelektroden (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden):	30 µm
Größe der Gegenelektroden:	4 x ∅ = 2 mm
Abstand zwischen den Gegenelektroden (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden):	800 µm
Abstand zwischen Gegenelektrode und Mikroelektroden (kürzeste Entfernung):	840 µm
Größe der Bondpads:	400 µm
Abstand zwischen den Bondpads:	580 µm

4.2.2 Monofunktionale Arrays mit Ortsauflösung

Abbildung 4-7 zeigt die graphische Darstellung von zwei Mikroelektrodenarrays mit einem Raster von Mikroelektroden. Beide Arrays haben eine Gesamtfläche von 10 mm x 10 mm und besitzen jeweils 5 x 5 Mikroelektroden, deren Durchmesser 5 µm beträgt. Der Abstand zweier benachbarter Elektroden beträgt 50 µm (gemessen vom Mittelpunkt der Elektroden). Die zwei Arrays unterscheiden sich in ihren auf den Arrays integrierten Gegenelektroden. Für den Einsatz als Tauchsensor wurde ein Array (Abbildung 4-7 links) mit vier großen kreisförmigen Elektroden (∅ = 2 mm) ausgestattet, die im Meßaufbau miteinander verbunden eine Gegenelektrode bilden, die alle Bandelektroden konzentrisch umgibt. Dieses Layout wird im folgenden als Array 5 bezeichnet. Die technischen Daten zu diesem Array sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt.

Für die Verwendung in einer Durchflußzelle wurde ein Array (Abbildung 4-7 rechts) mit zwei kleinen kreisförmigen Gegenelektroden (∅ = 200 µm) versehen. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, die zwei Elektroden in einer Durchflußzelle auf kleinster Fläche sowohl als Gegenelektroden als auch zum Beispiel zur Erzeugung von Reaktanden in der Elektrolytlösung zu verwenden, die im Durchfluß auf den Mikroelektroden detektiert werden könnten. Dieses Layout wird im folgenden als Array 6 bezeichnet. Die technischen Daten zu Array 6 sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt.

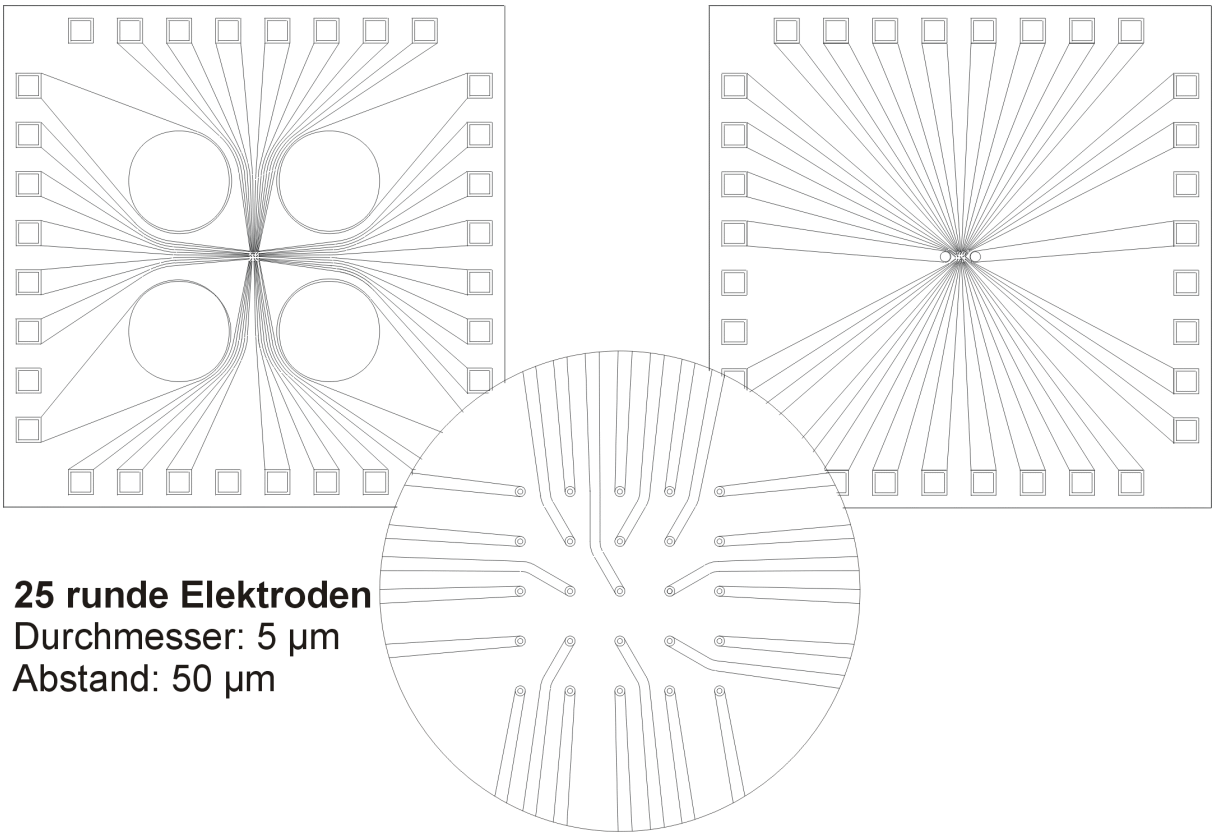


Abbildung 4-7: Graphische Darstellung von zwei Mikroelektrodenarrays mit je 25 runden Elektroden (d = 5 µm) in einem Raster von 5 x 5 Elektroden (Abstand zwischen den Elektroden = 50 µm). Links: Integration von vier Gegenelektroden (Array 5). Rechts: Zwei Gegenelektroden sind so angeordnet, daß der Chip für den Durchfluß eingesetzt werden kann (Array 6).

Tabelle 4-4: Technische Daten zu den Arrays 5, 6 und 7.

	Array 5	Array 6	Array 7
Gesamtgröße des Arrays:	10 mm x 10 mm	10 mm x 10 mm	10 mm x 10 mm
Anzahl an Elektroden:	29	27	29
Größe der 25 Mikroelektroden:	∅ = 5 µm	∅ = 5 µm	5 µm x 5 µm
Abstand zwischen den Mikroelektroden (gemessen vom Mittelpunkt der Elektroden):	50 µm	50 µm	50 µm
Breite der Leiterbahn der Mikroelektroden:			10 µm
Größe der Gegenelektroden:	4 x ∅ = 2 mm	2 x ∅ = 200 µm	4 x 2 mm x 2 mm
Abstand zwischen den Gegenelektroden (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden):	1 mm	400 µm	200 µm
Abstand zwischen Gegenelektrode und Mikroelektroden (kürzeste Entfernung):	980 µm	95 µm	1 mm
Größe der Bondpads:	400 µm	400 µm	400 µm
Abstand zwischen den Bondpads:	580 µm	580 µm	580 µm

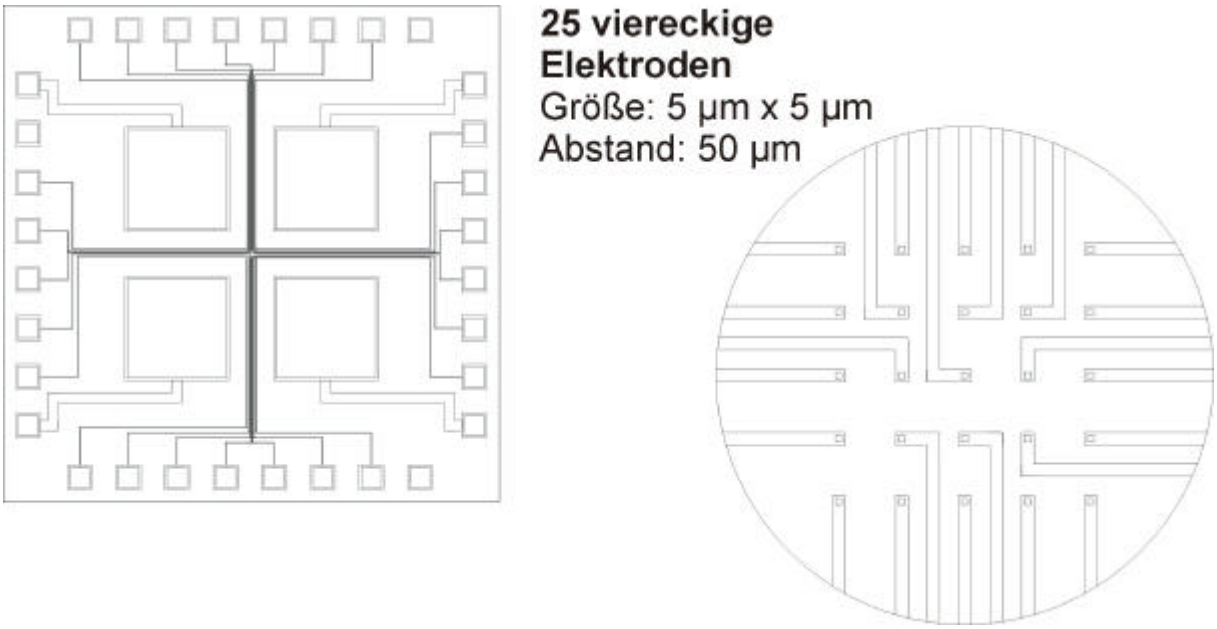


Abbildung 4-8: Graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit 25 quadratischen Elektroden (d = 5 µm) in einem Raster von 5 x 5 Elektroden (Abstand zwischen den Elektroden = 50 µm). Integration von vier Gegenelektroden (Array 7).

Abbildung 4-8 zeigt die graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit einem Raster von Mikroelektroden. Das Array hat eine Gesamtfläche von 10 mm x 10 mm und besitzt jeweils 5 x 5 quadratischen Mikroelektroden, deren Kantenlänge 5 µm beträgt. Der Abstand zweier benachbarter Elektroden beträgt 50 µm (gemessen vom Mittelpunkt der Elektroden). Das Array wurde für den Einsatz als Tauchsensor mit vier großen quadratischen Gegenelektroden (Kantenlänge = 2 mm) ausgestattet, die im Meßaufbau miteinander verbunden eine Gegenelektrode bilden, die alle Bandelektroden konzentrisch umgibt. Dieses Layout wird im folgenden als Array 7 bezeichnet. Die technischen Daten zu diesem Array sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt.

4.2.3 Arrays mit Größenvariation

Der Abbildung 4-9 ist die graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit 24 Mikroelektroden und vier Gegenelektroden zu entnehmen. Das Layout hat eine Gesamtgröße von 10 mm x 10 mm und besteht aus zweimal sechs runden und viereckigen Elektroden, die in ihren Flächen von 4×10^{-4} cm^2 bis $0{,}25 \times 10^{-7}$ cm^2 variieren. Zusätzlich sind zur Verwendung als Tauchsensor 4 runde Gegenelektroden mit einem Durchmesser von 1 mm auf dem Chip untergebracht, die die Mikroelektroden einschließen. Die unterschiedlich großen Elektroden auf einem Mikroelektrodenarray sollen die Möglichkeit geben, „scaling down“-Effekte zu studieren. Durch die Realisierung eines Layouts mit runden und

quadratischen Elektroden gleicher Fläche soll die im Rahmen von „IMST“ aufgestellte Theorie, daß runde Mikroelektroden eine bessere Haltbarkeit aufweisen als Elektroden mit Ecken, untermauert werden. Dieses Layout wird im folgenden als Array 8 bezeichnet. Die technischen Daten zu diesem Array sind in Tabelle 4-5 zusammengefaßt.

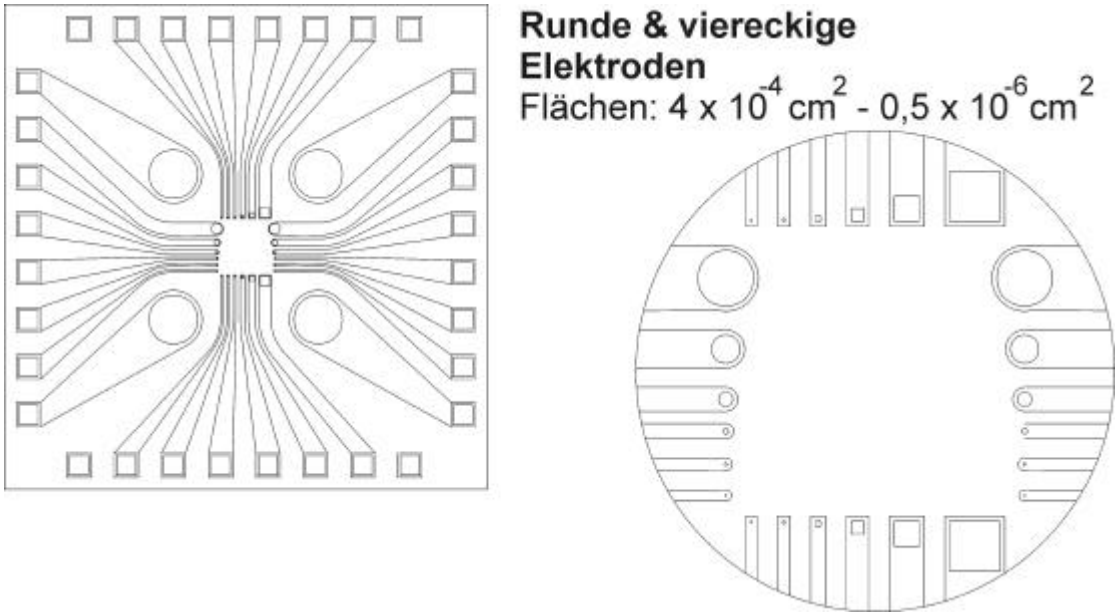


Abbildung 4-9: Graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays mit 24 Elektroden unterschiedlicher Fläche und Leiterbahnbreite: 12 runde Elektroden (Flächen: $4 \times 10^{-4} cm^2 – 5 \times 10^{-7} cm^2$) und 12 gleich große quadratische Elektroden (Array 8).

Tabelle 4-5: Technische Daten zu Array 8.

Gesamtgröße des Arrays:	10 mm x 10 mm
Anzahl an Elektroden:	28
Größe der Mikroelektroden (jede angegebene Größe ist 2x in einer kreisförmigen und 2x in einer quadratischen Form untergebracht)	$2{,}5 \times 10^{-7}$ cm² 1×10^{-6} cm² 4×10^{-6} cm² 25×10^{-6} cm² 1×10^{-4} cm² 4×10^{-4} cm²
Größe der Gegenelektroden:	4 x ∅ =1 mm
Abstand zwischen den Gegenelektroden (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden):	1 mm
Größe der Bondpads:	400 µm
Abstand zwischen den Bondpads:	580 µm

In Abbildung 4-10 ist die graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays (Gesamtausmaße 15 mm x 15 mm) mit 16 quadratischen Mikroelektroden unterschiedlicher Größe und zwei dreieckigen Makroelektroden abgebildet. Dieses Array stellt eine Weiterentwicklung des Layouts des „IMST-Array“ (siehe Kapitel 4.1) dar. Die große Flexibilität, die durch die unterschiedlichen Elektroden- und Leiterbahngrößen und Geometrien erreicht

werden konnte, wird in diesem Layout durch die Erhöhung der Elektrodenanzahl und die Verkleinerung der kleinsten Elektroden noch vergrößert. Dieses Layout wird im folgenden als Array 9 bezeichnet. Die technischen Daten zu diesem Array sind in Tabelle 4-6 aufgeführt.

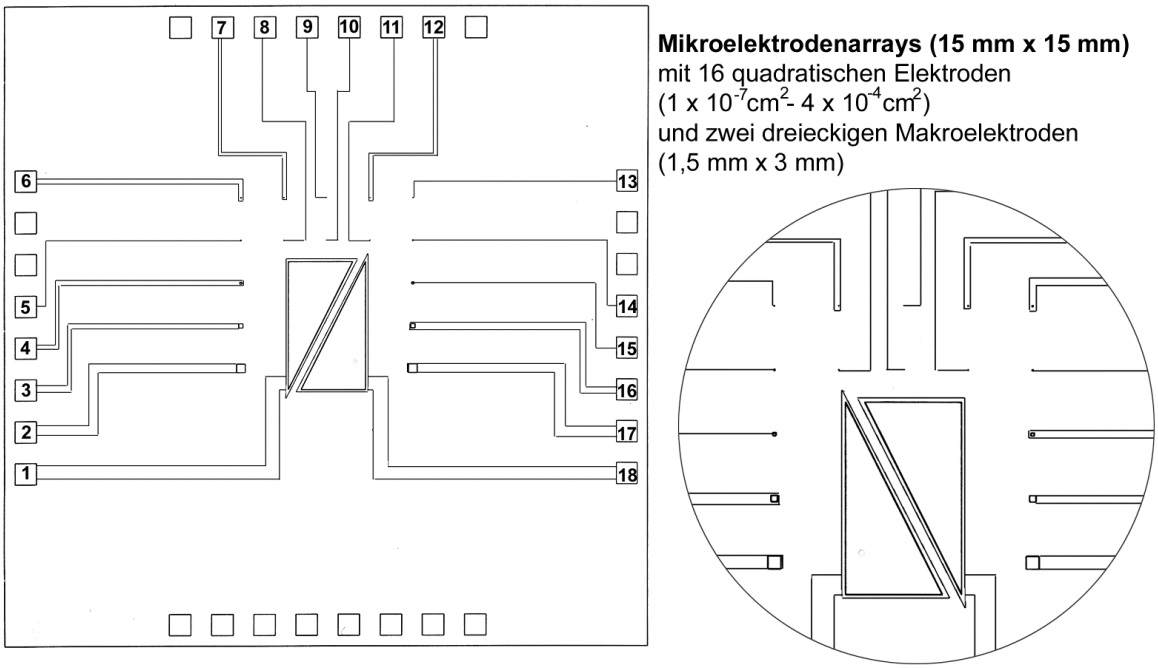


Abbildung 4-10: Graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays (15 mm x 15 mm) mit 16 quadratischen Elektroden (1 x 10^{-7} cm^2 – 4 x 10^{-4} cm^2) und zwei dreieckigen Makroelektroden (1,5 mm x 3 mm) (Array 9).

Tabelle 4-6: Technische Daten zu Array 9.

Gesamtgröße des Arrays:	15 mm x 15 mm
Anzahl an Elektroden:	28
Größe der Mikroelektroden:	1 x 10^{-8} cm^2 (Elektrode 10) 4 x 10^{-8} cm^2 (Elektrode 9) 2,5 x 10^{-7} cm^2 (Elektroden 7 und 12) 1 x 10^{-6} cm^2 (Elektroden 6, 8, 11 und 13) 4 x 10^{-6} cm^2 (Elektroden 5 und 14) 25 x 10^{-6} cm^2 (Elektroden 4 und 15) 1 x 10^{-4} cm^2 (Elektroden 3 und 16) 4 x 10^{-4} cm^2 (Elektroden 2 und 17)
Breite der Leiterbahnen:	300 µm (Elektroden 1 und 18) 210 µm (Elektroden 2 und 17) 110 µm (Elektroden 3, 6 und 16) 60 µm (Elektrode 4) 30 µm (Elektroden 7 und 12) 20 µm (Elektrode 13) 15 µm (Elektroden 8, 9 und 11) 10 µm (Elektrode 10)
Größe der Makroelektroden (Elektroden 1 und 18):	(3 mm x 1,5 mm)/2
Abstand zwischen den Gegenelektroden (gemessen zwischen den Kanten der Elektroden):	1 mm
Größe der Bondpads:	400 µm
Abstand zwischen den Bondpads:	580 µm

4.2.4 Array für spezielle Anwendungen

Abbildung 4-11 zeigt die graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays für Strömungsmessungen in einer Durchflußzelle mit vier Strömungskanälen, die im Rahmen des Verbundprojektes ELMINOS in einem Teilprojekt realisiert werden soll. Jeder Strömungskanal bedeckt fünf der 20 Mikroelektroden. Dieses Layout wird im folgenden als Array 10 bezeichnet. Die technischen Daten zu diesem Array sind in Tabelle 4-7 zusammengefaßt.

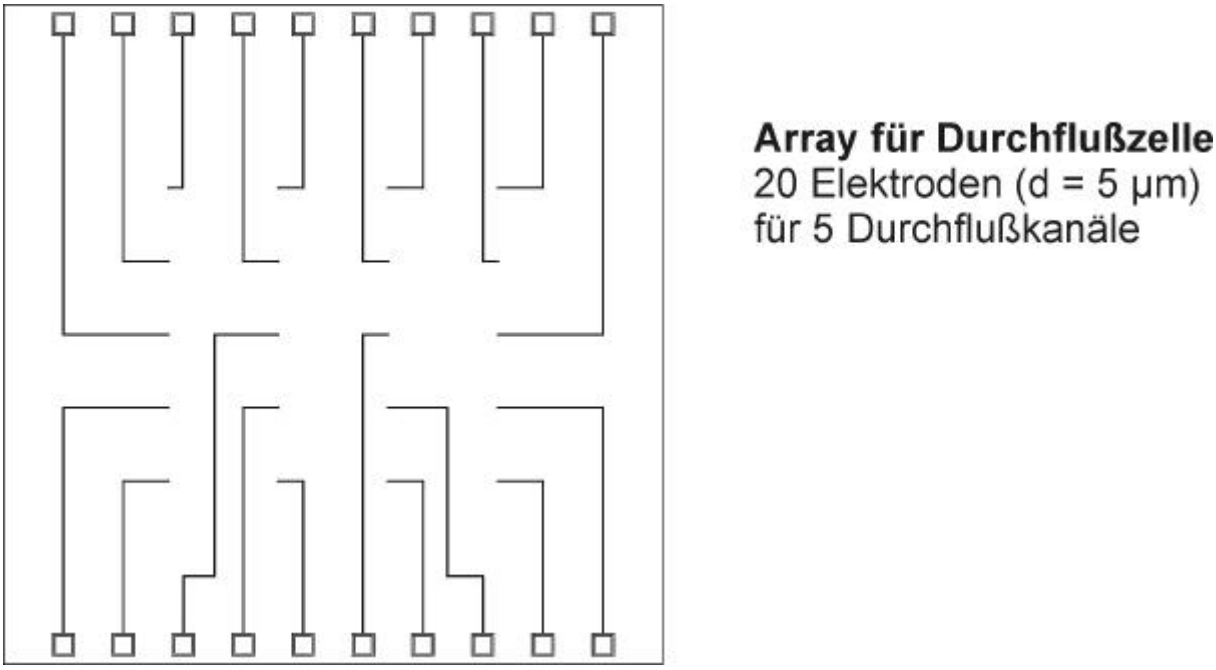


Abbildung 4-11: Graphische Darstellung eines Mikroelektrodenarrays für Strömungsmessungen in einer Durchflußzelle (Array 10).

Tabelle 4-7: Technische Daten zu Array 10.

Gesamtgröße des Arrays:	15 mm x 15 mm
Gesamtanzahl an Elektroden:	20
Größe der Mikroelektroden:	20 x ∅ = 5 µm
Abstand zwischen den Mirkoelektroden	2,5 mm (waagerecht) 1,667 mm (senkrecht)
Größe der Bondpads:	400 µm
Abstand zwischen den Bondpads:	964 µm

5 Herstellung der Mikroelektrodenarrays

Die in Kapitel 4 vorgestellten Mikroelektrodenarrays werden mit Hilfe der Siliziumplanartechnologie hergestellt. Als Substrat für die Arrays dienen n-Silizium Wafer mit einer <100>-Orientierung und einer Dicke von 380 µm. Die einzelnen Prozeßschritte, die zur Herstellung der Strukturen nötig sind, werden im folgenden besprochen. Abbildung 5-1 erläutert dem mit der Siliziumplanartechnologie vertrauten Leser schematisch die Herstellung, für die insgesamt zwei Photolithographieschritte notwendig sind.

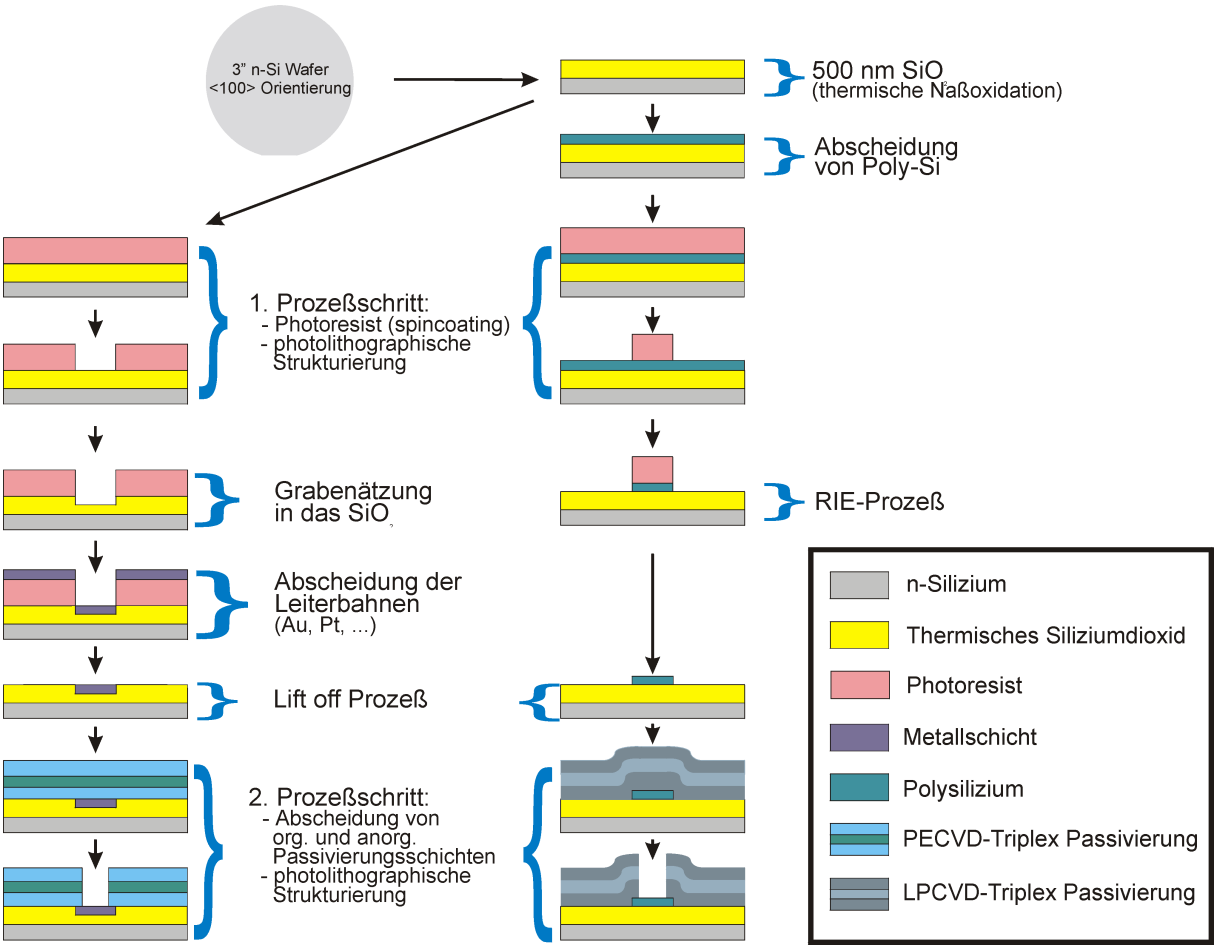


Abbildung 5-1: Herstellungsprozeß der Mikroelektrodenarrays auf Siliziumbasis mit vergrabenen Leiterbahnen.

5.1 Grundreinigung

Um eine möglichst reine Siliziumoberfläche zu erhalten, wird der n-Si-Wafer zuerst einer naßchemischen Reinigung unterzogen. Bei diesem Prozeß werden sowohl organische als auch anorganische Verunreinigungen entfernt. Die ausführliche Beschreibung des Grundreinigungsprozesses findet sich in Kapitel 11.2 auf Seite 118.

5.2 Thermische Oxidation

Im Anschluß an den Grundreinigungsprozeß wird der Si-Wafer in einem beheizten Oxidationsofen thermisch oxidiert (siehe auch Kapitel 3.1.1). Die hierdurch erzeugte dielektrische SiO_2-Schicht dient als Isolator zwischen den im Anschluß aufzubringenden Metallschichten, die als Leiterbahn und Elektroden fungieren, und dem halbleitenden Si-Wafer. Die Gefahr von Kurzschlüssen zwischen den Leiterbahnen über das Silizium wird so verhindert.

Die Oxidationstemperatur T_{Ox} beträgt bei diesem Prozeß (Oxidationsrezept „WETOX 1050“) 1050°C. Als Prozeßgase werden H_2 und O_2 im Verhältnis 2:1 bei Atmosphärendruck verwendet. Die Gesamtprozeßdauer für eine SiO_2-Schichtdicke von 500 nm beträgt 4 Stunden.

5.3 Leiterbahnen und Elektroden

Die eigentlichen Elektroden und zugehörigen Leiterbahnen werden in einer Schicht aufgebracht und durch einen Photolithographieschritt strukturiert. Nach diesem ersten Photolithographieschritt entstehen die eigentlichen Elektroden erst durch die anschließend aufgebrachte Passivierungsschicht, die an den Enden der Leiterbahnen in der Form der gewünschten Elektrode geöffnet wird. Diese selektive Öffnung der organischen oder anorganischen Schicht, durch die auch die Bondpads zur Kontaktierung der Elektroden erzeugt werden, erfolgt durch einen zweiten Lithographieschritt. Grundsätzlich läßt sich zwischen metallischen Leiterbahnen und solchen aus Polysilizium unterscheiden. Die Unterschiede in der Herstellung werden im folgenden erläutert.

5.3.1 Metallische Leiterbahnen

Im Falle der Verwendung von metallischen Leiterbahnen werden alle Metalle mittels Elektronenstrahlverdampfer (siehe 3.1.3) auf die Siliziumoxidschicht aufgebracht und photolithographisch strukturiert.

5.3.1.1 Photolithographieschritt 1

Nachdem der Wafer zur Entfernung etwaiger Staubreste mit Stickstoff abgeblasen wurde, wird der Photoresist AZ5214 mit einer Lackschleuder aufgebracht und anschließend auf der Hotplate getrocknet. Die so aufgebrachte Lackschicht ist 1,4 µm dick.

Im ersten Photolithographieschritt wird eine Maske verwendet, auf der sich die Strukturen für die Leiterbahnen befinden. Nach gründlicher Reinigung der Maske und des Wafers werden diese Strukturen im Belichter MA 6 der Firma Karl-Süss auf den Wafer übertragen. Im nächsten Prozeßschritt werden die Strukturen in MIF312-Entwickler entwickelt. Der

Entwicklungsstopp erfolgt anschließend in einer Spülkaskade mit deionisiertem Wasser, in der der Wafer 5 min verbleibt. Eine optische Kontrolle der so erzeugten Strukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop.

5.3.1.2 Grabenätzung

Die Leiterbahnen werden von der sogenannten Passivierungsschicht, die aus organischen oder anorganischen Materialien besteht, abgedeckt. Diese Schicht reagiert durch innere Zug- und Druckspannungen besonders anfällig auf komplizierte Topographien (mehr dazu in Kapitel 6 ab Seite 55). Bei der Grabenätzung werden mit einer Ammoniumfluoridlösung Gräben in die SiO_2-Schicht (siehe 5.2) geätzt, die später die Leiterbahnen und Elektroden aufnehmen und so die Oberfläche des Array glätten. Als Ätzmaske dient der zuvor strukturierte Photoresist. Die Ätzrate beträgt für das hier verwendete SiO_2 60 nm/min.

5.3.1.3 Metallisierung

Mittels Elektronenstrahlverdampfer werden nun die benötigten Metallschichten im Hochvakuum abgeschieden. Um die mangelnde Haftung von Au- oder Pt-Schichten auf der SiO_2-Schicht zu verbessern und eine Diffusion in diese Schicht zu verhindern, wird zuerst eine 5 nm dicke Cr-Schicht aufgedampft. Auf diese auch als Haftvermittler bezeichnete Schicht wird das gewünschte Leiterbahn- und Elektrodenmaterial aufgebracht.
Mittels lift-off Technik wird die Metallschicht strukturiert. Hierbei wird der Photoresist in einem Acetonbad gelöst. Der Vorgang wird durch Ultraschall unterstützt. Beim Entfernen der Lackschicht wird ein Teil der zu strukturierenden Schicht abgehoben und entfernt. Nur an den nicht vom Photolack bedeckten Stellen bleibt die Metallschicht erhalten. Im Anschluß wird die Probe mit n-Propanol gereinigt und mit Stickstoff trocken geblasen. Eine optische Kontrolle der Metallstrukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop.

5.3.1.4 Passivierung

Nachdem die Leiterbahnen auf den Wafer aufgebracht wurden, werden diese mit einer Passivierungsschicht bedeckt. Hierfür werden sowohl organische als auch anorganische Substanzen eingesetzt. Die organischen Passivierungsmaterialien werden mittels spin-coating aufgetragen. Da diese fotostrukturierbar sind, können sie direkt belichtet, entwickelt und ausgehärtet werden. Die anorganischen Materialien werden durch Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) abgeschieden [46] und über einen Photoresist strukturiert. Im folgenden werden die Prozeßschritte für die unterschiedlichen Passivierungsmaterialien dargestellt:

Anorganische Passivierungen

Alle verwendeten anorganischen Passivierungsschichten werden durch Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) abgeschieden. Als Substanzen wurden in dieser Arbeit SiO_2, Si_3N_4 und SiC sowie Schichtsysteme aus SiO_2 und Si_3N_4 verwendet. Um diese Schichten zu strukturieren, wird im zweiten Lithographieschritt ein Photoresist verwendet. Nachdem der Wafer mit Stickstoff abgeblasen wurde, um etwaige Staubreste zu entfernen, wird der Photoresist AZ5214 mit einer Lackschleuder aufgebracht und anschließend auf der Hotplate getrocknet. Die so aufgebrachte Lackschicht ist 1,4 µm dick.

Die nun verwendete Maske bildet die benötigten Elektrodenöffnungen und Bondpads auf der Maske ab. Hierzu wird der Photoresist belichtet. Anschließend wird ein Umkehrprozeß durchgeführt, bei dem der Photoresist auf der Hotplate gebacken und anschließend einer Flutbelichtung unterzogen wird. Im nächsten Prozeßschritt werden die Strukturen in MIF312-Entwickler entwickelt. Der Entwicklungsstopp erfolgt anschließend in einer Spülkaskade mit deionisiertem Wasser. Eine optische Kontrolle der so erzeugten Strukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop. Nun wird der Photolack auf der Hotplate ausgebacken, um ihn als Maske für den folgenden RIE-Prozeß (reaktive ion etching) zu härten. Der RIE-Prozeß teilt sich in drei Prozeßschritte. Im ersten Schritt werden Lackschleier, die vom zuvor erfolgten Lithographie-schritt übrig geblieben sind, mit einem Sauerstoffplasma entfernt. Im zweiten Schritt wird die anorganische Passivierungsschicht durch die Photolackmaske über den Bereichen der Elektroden und Bondpads geöffnet. Fluor dient bei diesem Prozeß als aktive Komponente zur Entfernung der Si-Atome von der Oberfläche [67]. Im dritten Schritt wird die Photolackmaske in einem Sauerstoffplasma entfernt. Eine optische Kontrolle der so erzeugten Strukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop.

Organische Passivierungen

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene organische Passivierungen verwendet. Bevor die organischen Systeme aufgebracht werden, wird der Si-Wafer auf der Hotplate ausgebacken. Hierdurch werden Reste von Wasser auf der Oberfläche entfernt. Anschließend wird der Wafer mit Stickstoff abgeblasen und der Haftvermittler HMDS mittels spin-coating auf-getragen und auf der Hotplate getrocknet.

Photoresist AZ5214 als Passivierungsmaterial wird nach Abblasen des Wafers auf der Lackschleuder aufgetragen und auf der Hotplate ausgehärtet. Die Schichtdicke des Lackes beträgt 1,4 µm. Die nun verwendete Maske bildet die benötigten Elektrodenöffnungen und Bondpads auf der Maske ab. Hierzu wird der Photoresist belichtet. Anschließend wird ein

Umkehrprozeß durchgeführt, bei dem der Photoresist auf der Hotplate gebacken und anschließend einer Flutbelichtung unterzogen wird. Im nächsten Prozeßschritt werden die Strukturen in MIF312-Entwickler entwickelt. Der Entwicklungsstopp erfolgt anschließend in einer Spülkaskade mit deionisiertem Wasser, in der der Wafer 5 min verbleibt. Eine optische Kontrolle der so erzeugten Strukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop. Zum Abschluß wird der Wafer auf der Hotplate getempert.

Polyimid vom Typ HTR 3-50 wird nach Abblasen des Wafers auf der Lackschleuder aufgetragen und auf der Hotplate ausgehärtet. Die Schichtdicke des Lackes beträgt 1,0 µm. Die nun verwendete Maske bildet die benötigten Elektrodenöffnungen und Bondpads auf der Maske ab. Hierzu wird der Photoresist belichtet. Zur Konditionierung der Polyimidschicht wird der Si-Wafer bei Raumtemperatur gelagert. Zur Entwicklung des Polyimid wird der Wafer auf der Lackschleuder mit Entwickler und zum Entwicklungsstopp mit Propanol abgespritzt. Eine optische Kontrolle der so erzeugten Strukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop.

Probimer 52®, ein organisches Passivierungsmaterial, das für den Einsatz als Korrosionsschutzbeschichtung und Lötstoplack von Leiterplatten entwickelt wurde, ist ein Negativ-Resist, der nach der Verarbeitungsvorschrift des Herstellers zwischen 30 und 50 µm dicke Schichten liefert. Es wurde zur Realisierung dünner Schichten für die Mikrostrukturierung entsprechend modifiziert. Das Material wird auf der Lackschleuder aufgebracht und anschließend auf der Hotplate getrocknet. Die Belichtung erfolgt mit der Maske 2. Die Belichtung wird im „vacuum-contact"-Modus durchgeführt. Für die Entwicklung der Strukturen wird auf der Lackschleuder ein spezieller Entwickler eingesetzt. Für den Entwicklungsstopp wird Propanol eingesetzt. Nach einer Trocknungszeit auf der Hotplate wird die Probe ebenfalls auf der Hotplate ausgehärtet. Rückstände von Probimer 52® auf den Elektroden oder Bondpads werden mittels RIE (5 – 10 s O_2-Plasma) entfernt. Eine optische Kontrolle der so erzeugten Strukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop.

5.3.2 Polysiliziumleiterbahnen

Für die Verwendung von Polysilizium als leitendes Material für die Leiterbahnen wird nach der thermischen Naßoxidation mittels LPCVD eine 600 nm dicke Polysiliziumschicht aufgebracht.

5.3.2.1 Photolithographieschritt 1

Zur Strukturierung des Poly-Si wird der Photoresist AZ5214 mit einer Lackschleuder aufgebracht und anschließend auf der Hotplate getrocknet. Die Lackschicht ist 1,4 µm dick. Der Photoresist wird belichtet. Anschließend wird ein Umkehrprozeß durchgeführt, bei dem der Photoresist auf der Hotplate gebacken und anschließend einer Flutbelichtung unterzogen wird. Im nächsten Prozeßschritt werden die Strukturen entwickelt. Der Entwicklungsstopp erfolgt anschließend in einer Spülkaskade mit deionisiertem Wasser, in der der Wafer 5 min verbleibt. Eine optische Kontrolle der so erzeugten Strukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop. Nun wird der Photolack auf der Hotplate ausgebacken, um ihn als Maske für den folgenden RIE-Prozeß zu härten.
Der RIE-Prozeß besteht aus zwei Prozeßschritten. Im ersten Schritt werden Lackschleier, die vom zuvor erfolgten Lithographieschritt übrig geblieben sind, mit einem Sauerstoffplasma entfernt. Im zweiten Schritt wird die Polysiliziumschicht an den nicht durch Photoresist maskierten Stellen entfernt. Der nach dem RIE-Prozeß nicht mehr benötigte Photoresist wird in Aceton im Ultraschallbad entfernt. Im Anschluß wird die Probe mit n-Propanol gereinigt und mit Stickstoff trocken geblasen. Eine optische Kontrolle der Metallstrukturen erfolgt mit dem Lichtmikroskop.

5.3.2.2 Passivierung

Als Passivierung für die Polysiliziumleiterbahnen können grundsätzlich alle schon unter 5.3.1.4 beschriebenen Materialen und Verfahren eingesetzt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit mittels LPCVD hergestellte anorganische Schichtsysteme als Passivierung zu verwenden.

5.3.2.3 Photolithographieschritt 2

Der zweite Photolithographieschritt, also das Öffnen der Elektroden und Bondpads in der Passivierungsschicht, erfolgt für anorganische Materialien so wie für die metallischen Leiterbahnen beschrieben. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Ätzmaske, also der Photoresist, nicht in der RIE entfernt wird. Die Maske wird im Anschluß verwendet, um die Elektroden und Bondpads im Elektronenstrahlverdampfer (siehe 3.1.3) mit dem entsprechend gewünschten Metall zu beschichten. Das überschüssige Metall wird mittels Lift-Off zusammen mit dem Photoresist entfernt (der Prozeß ist unter 5.3.1.3 beschrieben).

6 Charakterisierung der Mikroelektrodenarrays

Für Mikroelektrodenarrays auf Basis der Siliziumplanartechnologie lassen sich drei Kriterien definieren, die über die Eignung für den Einsatz in der Elektrochemie entscheiden:

- Haftung der verwendeten Schichten untereinander,
- Haltbarkeit der Passivierungsschicht,
- Haltbarkeit der Elektroden.

Da jedes dieser drei Kriterien von verschiedenen Faktoren abhängig ist und die Haltbarkeit der Elektroden und Passivierungsschichten zusätzlich noch von der Haftung der Schichten untereinander bestimmt wird, sich die Kriterien somit untereinander beeinflussen, ist eine systematische Optimierung der Mikroelektrodenarrays relativ schwierig. Einen Überblick über die verschiedenen Probleme, die im elektrochemischen Einsatz mit den Mikroelektrodenarrays auftreten können, zeigt Abbildung 6-1. Hier ist schematisch der Querschnitt einer Elektrode dargestellt.

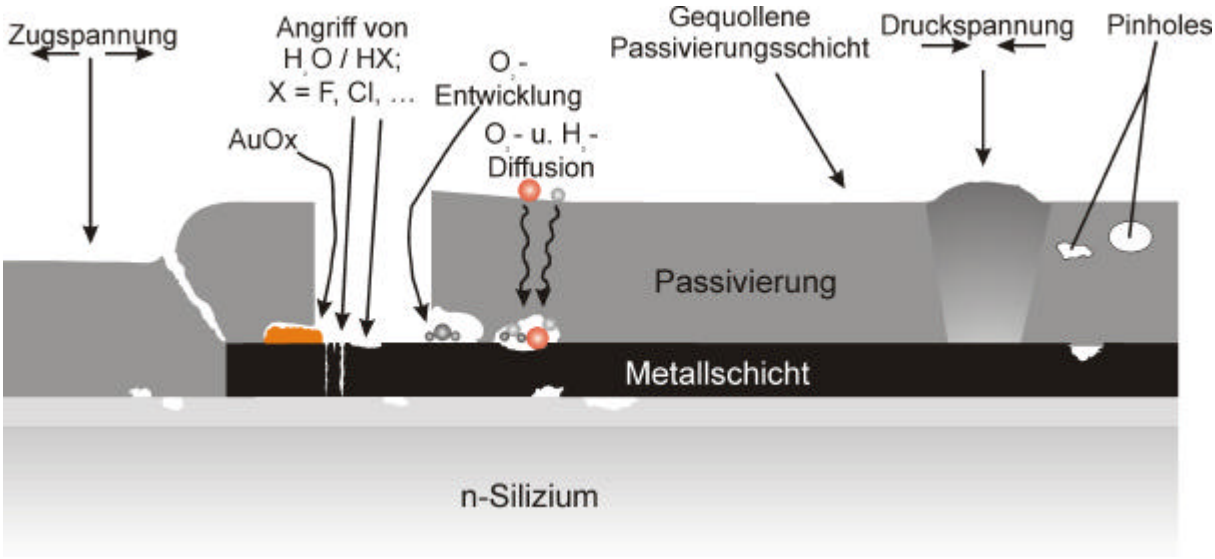


Abbildung 6-1: Schematisches Problemmodell; Querschnitt einer Elektrode auf Basis der Siliziumplanartechnologie.

Die Versagensmechanismen der verschiedenen Schichten lassen sich in drei Gruppen unterteilen [66]:

- Versagen durch mechanischen Streß und Fehler in den Schichten,
- Versagen durch chemische, physikochemische und elektrochemische Reaktion,
- Versagen durch die Kombination aus mechanischem Streß und chemischen Interaktionen.

Unter mechanischem Streß lassen sich Zug- und Druckspannungen sowie intrinsische Spannungen, die zum Beispiel durch anspruchsvolle Topographien oder Quellung von

Schichten entstehen können, zusammenfassen. Fehler in Schichten sind zum Beispiel Lufteinschlüsse, sogenannte Pinholes, und Einschlüsse von Partikeln jedweder Art.
In die Gruppe der chemischen, physikochemischen und elektrochemischen Reaktionen fallen Adsorptions- und Desorptionsprozesse, Korrosion an der Grenzfläche des Elektrolyten durch zum Beispiel Hydrolyse oder Oxidation, Adsorption oder Quellen, Diffusionsprozesse und Korrosion von verdeckten Schichten durch Einfluß des Elektrolyten.
Beispiele für die Kombination aus mechanischem Streß und chemischen Interaktionen sind zum Beispiel die Entstehung von Oxidationsprodukten oder Gasblasen, die anschließend mechanisch die Passivierung beschädigen.
Eine ausführliche Beschreibung der Versagensmechanismen der Passivierungsschichten findet sich bei Schmitt et al. [66].
Folgend werden zuerst die verschiedenen Grenzflächen innerhalb des Chipaufbaus besprochen. Anschließend werden die Eigenschaften der Passivierung und der Elektroden sowie deren Verhalten im Kontakt mit Elektrolytlösung dargestellt.

6.1 Grenzflächenbetrachtung

Abbildung 6-2 zeigt schematisch den Querschnitt eines Mikroelektrodenarrays. Innerhalb des Arrays sind sechs Grenzflächen zu betrachten (a – f), die folgend charakterisiert werden.

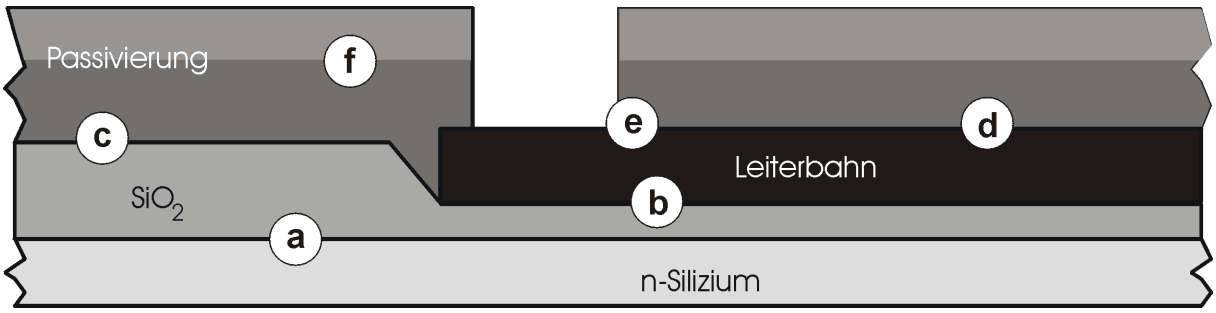


Abbildung 6-2: Schematischer Querschnitt eines Mikroelektrodenarrays. (a) Grenzfläche n-Si / SiO_2; (b) Grenzfläche SiO_2 / Leiterbahn; (c) Grenzfläche SiO_2 / Passivierungsschicht; (d) Grenzfläche Leiterbahn / Passivierungsschicht; (e) Dreiphasengrenze Leiterbahn / Passivierung / Elektrolyt; (f) Grenzfläche zwischen Passivierungsschichtmaterialien.

Bei der Problematik der Haftung der verschiedenen Schichten untereinander stellt die Grenzfläche n-Silizium / SiO_2 (Abbildung 6-2 a) kein besonderes Problem dar. Die SiO_2-Schicht weist eine sehr gute Haftung zum n-Si auf, da sie durch thermische Oxidation des n-Si erzeugt und nicht zum Beispiel aus der Gasphase mittels PECVD oder LPCVD aufgebracht wird. Siliziumdioxid spielt in der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik eine große Rolle. Es wird standardmäßig als Dielektrikum im Gate von Feldeffekttransistoren (FET´s), als

„trench isolation“, als Isolation zwischen Metallschichten oder als abschließende Passivierungsschicht verwendet [68]. Durch thermische Oxidation hergestellte SiO_2-Schichten weisen eine sehr stabile und kompakte Si-O Tetraederstruktur auf und die Grenzfläche Si-SiO_2 wurde in den letzten Jahrzehnten ausführlich studiert [69, 70, 71, 72]. Eine ganz andere Situation ergibt sich bei den für die Passivierungsschicht verwendeten SiO_2-Schichten. Die Eigenschaften dieser aus der Gasphase hergestellten Schichten werden weiter unten besprochen.

An der oberen Grenzfläche des SiO_2 sind zwei Systeme zu betrachten, nämlich SiO_2-Leiterbahn (Abbildung 6-2 b) und SiO_2-Passivierungsschicht (Abbildung 6-2 c).

Bei der Verwendung von metallischen Leiterbahnsystemen kommen Zweischichtsysteme zum Einsatz. Die sogenannte Haftschicht dient als Zwischenschicht zur besseren Haftung der eigentlichen niederohmigen Metallschicht, die als Leiterbahn fungiert. Gleichzeitig dient die Haftschicht, für die Ti, Ni oder Cr verwendet wird, als Diffusionsbarriere zwischen Leiterbahn und SiO_2. Probleme mit der Haftung innerhalb der Metallschichten sowie zwischen Haftschicht und SiO_2 treten unter normalen elektrochemischen Umständen nicht auf und sind somit vernachlässigbar. Unter extremen elektrochemischen Bedingungen, wie zum Beispiel der Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung an einer Mikroelektrode, kann aber auch diese Grenzschicht problematisch werden. Abbildung 6-3 zeigt ein Beispiel für ein solches Haftungsproblem. Diese lichtmikroskopische Aufnahme, die in-situ während einer potentiodynamischen Messung in 0,5 M H_2SO_4 entstanden ist, zeigt die zwei dreieckigen Makroelektroden des „IMST-Array“ (siehe auch 4.1). Die weißen Flecke auf der Aufnahme sind auf stark reflektierende Staubkörner auf der Oberfläche des Elektrolyten zurückzuführen. Die Elektrode 8 (auf der Aufnahme oben) fungierte bei dieser Messung als Meßelektrode. Bei einem Potential von 2 V, also während der Sauerstoffentwicklung, löste sich die Metallschicht beginnend am 90 °-Winkel der Elektrode von der SiO_2-Schicht (dunkle Fläche) ab und rollte sich, bedingt durch Zugspannungen innerhalb der Metallschicht, auf. Daß, wie auch in diesem Beispiel, insbesondere die Ecken und Kanten der Elektroden anfällig für Störungen sind, läßt sich an verschiedensten Beispielen beweisen und wird auch in diesem Kapitel noch mehrfach besprochen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben den metallischen Leiterbahnsystemen auch Polysilizium als – wenn auch vergleichsweise hochohmige – Leiterbahn verwendet, um die Elektroden des Array mit den Bondpads zu verbinden. Für die Verwendung von Polysilizium spricht neben der weitverbreiteten Anwendung in der MOS-Technik (Metal-Oxide-Semi

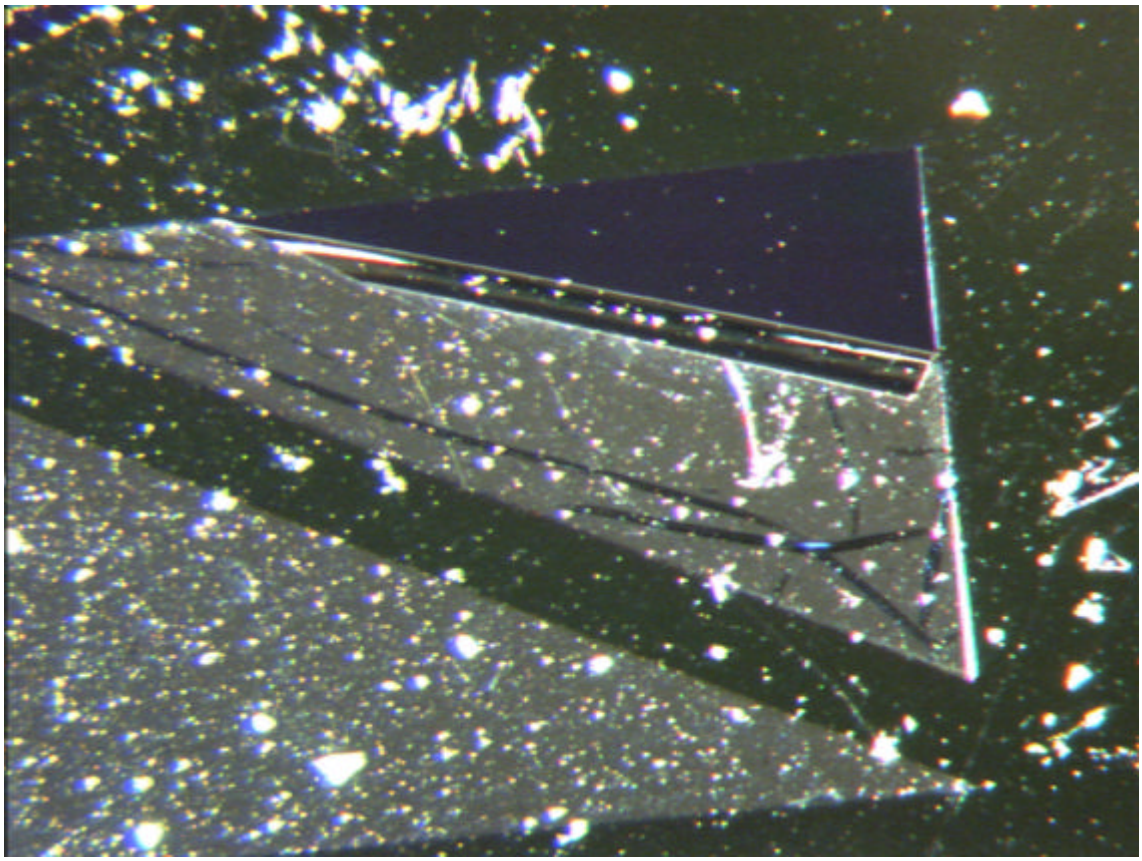
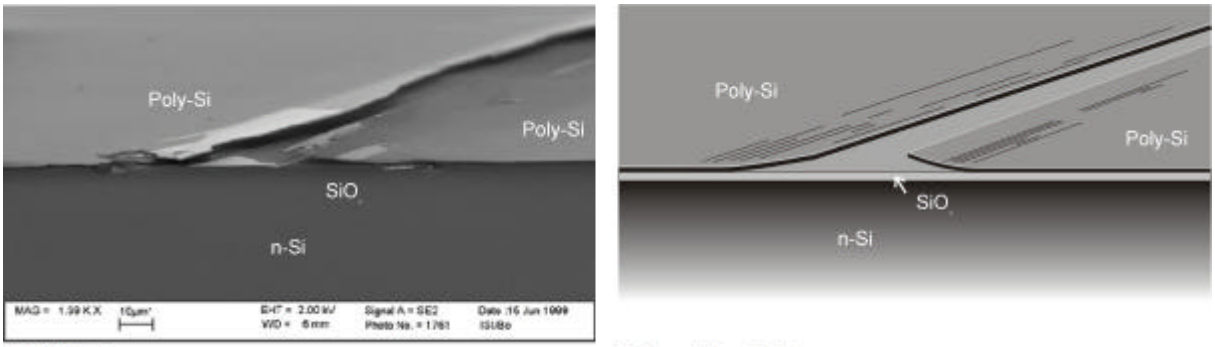


Abbildung 6-3: Lichtmikroskopische Aufnahme einer abgeplatzten Goldschicht einer Dreieckselektrode des „IMST-Array“ nach Sauerstoffentwicklung während einer potentiodynamischen Messung (O,5 M H_2SO_4 / dU/dt = 50 mVs^{-1} / pH = 0).

conductor) [73, 74] der Vorteil, daß im Anschluß aufgebrachte anorganische Passivierungsschichten mittels LPCVD aufgebracht werden können. Dieses Verfahren steht bei metallischen Leiterbahnen nicht zur Verfügung, da die Metalle aufgrund des niedrigen Druckes in der Anlage eben diese kontaminieren würden. Grundsätzlich ist die Haftung zwischen der Polysilizium- und der SiO_2-Schicht gut. Allerdings weisen Polysiliziumschichten nach der Herstellung mittels LPCVD hohe Zugspannungen auf, die sich aber durch einen RTA-Prozeß (Rapid-Thermal-Annealing) deutlich reduzieren lassen. Ausführliche Untersuchungen hierzu wurden von X. Zhang et al. durchgeführt [75]. Abbildung 6-4 zeigt die Bruchkante eines Mikroelektrodenarrays mit einer Polysilizium-Beschichtung. In der Abbildung ist deutlich ein Riß zu erkennen, der durch Zugspannungen innerhalb der Polysiliziumschicht entstanden ist.

Die Polysiliziumleiterbahnen werden bei der Herstellung der Mikroelektrodenarrays in den Bereichen der Elektroden und Bondpads mit den gewünschten Metallen beschichtet. Hier werden, wie beim Einsatz von metallischen Leiterbahnen auch, Haftvermittler eingesetzt, die die Haftung zwischen niederohmigem Elektrodenmaterial und Polysilizium verbessern sollen.



REM-Aufnahme Schematische Zeichnung

Abbildung 6-4: REM-Aufnahme (links) und schematische Zeichnung (rechts) der Bruchkante eines Mikroelektrodenarrays mit einer Polysilizium-Beschichtung. Die Polysiliziumschicht ist aufgrund von Zugspannungen beschädigt.

Die hier entstehenden Grenzflächen stellen kein Problem bei elektrochemischen Messungen dar.

Die Haftung an der Grenzschicht SiO_2 – Passivierungsschicht (Abbildung 6-2 c) ist bei den verwendeten Passivierungsmaterialien (siehe Tabelle 3-4) unterschiedlich.

Bei der Verwendung von anorganischen Passivierungsschichten treten keine Probleme auf. In diesem Bereich des Mikroelektrodenarrays, in dem die Schichten über große Flächen aneinander liegen, spielen insbesondere Zug- und Druckspannungen eine Rolle, die durch Optimierung der Abscheidungsparameter des PECVD-Prozesses stark reduziert werden können [76]. Organische Passivierungsmaterialien weisen hohe Zugspannungen auf, die insbesondere bei Langzeittests [66] zum schnellen Versagen der Schichten führen.

Im Vergleich zur Grenzschicht SiO_2 – Passivierung ist die Grenzschicht Leiterbahn –Passivierung (Abbildung 6-2 d) ungleich komplizierter. Gründe hierfür sind die anspruchsvolle Topographie und die schlechte Haftung der Passivierung auf der Leiterbahn. Abbildung 6-5 zeigt die schematischen Darstellungen und REM-Aufnahmen der Bruchkanten von Mikroelektrodenarrays mit nicht vergrabenen (a) und vergrabenen (b) Leiterbahnen. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme mit der nicht vergrabenen Leiterbahn zeigt einen Riß in der Passivierungsschicht an der Kante der Leiterbahn. Dieser Riß ist auf intrinsische Zugspannungen, also Zugspannungen innerhalb der Schicht, zurückzuführen. Die Beschädigung führt in diesem Stadium zwar nicht zu einer Delamination der Passivierung, sie bietet aber eine potentielle Versagensstelle im elektrochemischen Einsatz. Durch vergrabene Leiterbahnen läßt sich die Gefahr von Rissen durch eine weniger anspruchsvolle Topographie deutlich verringern. Abbildung 6-5 b zeigt den Bereich einer Elektrode (Metallschicht), die in einer Grabenstruktur des SiO_2 eingebettet ist. Die Abbildung verdeutlicht, daß Zugspannungen innerhalb der Passivierungsschicht bei dieser Struktur nicht zur Bildung von

Rissen führen. Die mangelhafte Haftung der Passivierungsschicht auf der Leiterbahn tritt selten von allein zum Vorschein. Auslöser, die Haftungsprobleme auftreten lassen, sind Störstellen wie Partikel oder Pinholes sowie elektrochemische Beanspruchungen der Problemzonen.

Die Problematik der Haftung wird im Bereich der Elektroden noch weiter verstärkt (Abbildung 6-2 e). Hier treffen drei Grenzschichten aufeinander: Elektrolyt, Elektrode (Leiterbahn) und Passivierungsschicht. Abbildung 6-6 zeigt die mikroskopische Aufnahme einer in der SiO_2-Schicht vergrabenen 100 µm x 100 µm Elektrode des „IMST-Array“ (Elektrode 6). Die Aufnahme, die während einer elektrochemischen Messung mit kurzzeitiger O_2-Entwicklung entstanden ist, zeigt einen typischen Schadensmechanismus von Si_3N_4-Passivierungsschichten. Im rechten Winkel der quadratischen Mikroelektrode werden die inneren Spannungen der Passivierungsschicht so hoch, daß die Passivierung im Bereich der Leiterbahn der Elektrode aufplatzt. Es entsteht ein Riß, der sich mit hoher Geschwindigkeit

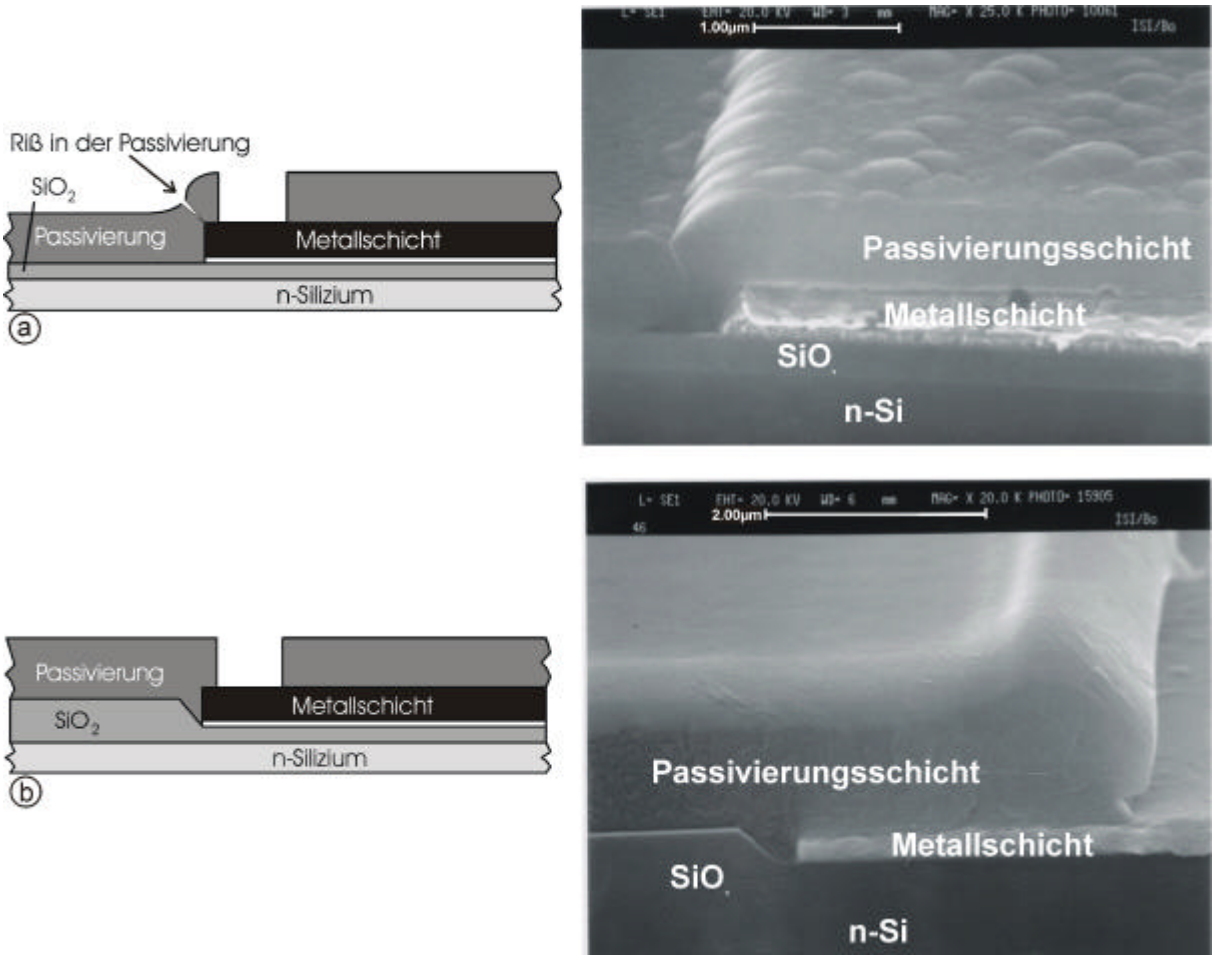


Abbildung 6-5: Schematische Darstellungen und REM-Querschnittsaufnahmen von Mikroelektrodenarrays. (a) Querschnitt einer nicht vergrabenen Metallschicht an der Kante einer Mikroelektrode mit Rißbildung in der Passivierungsschicht. (b) Der gleiche Bereich einer Elektrode mit einer Metallschicht, die in einer Grabenstruktur eingebettet ist.

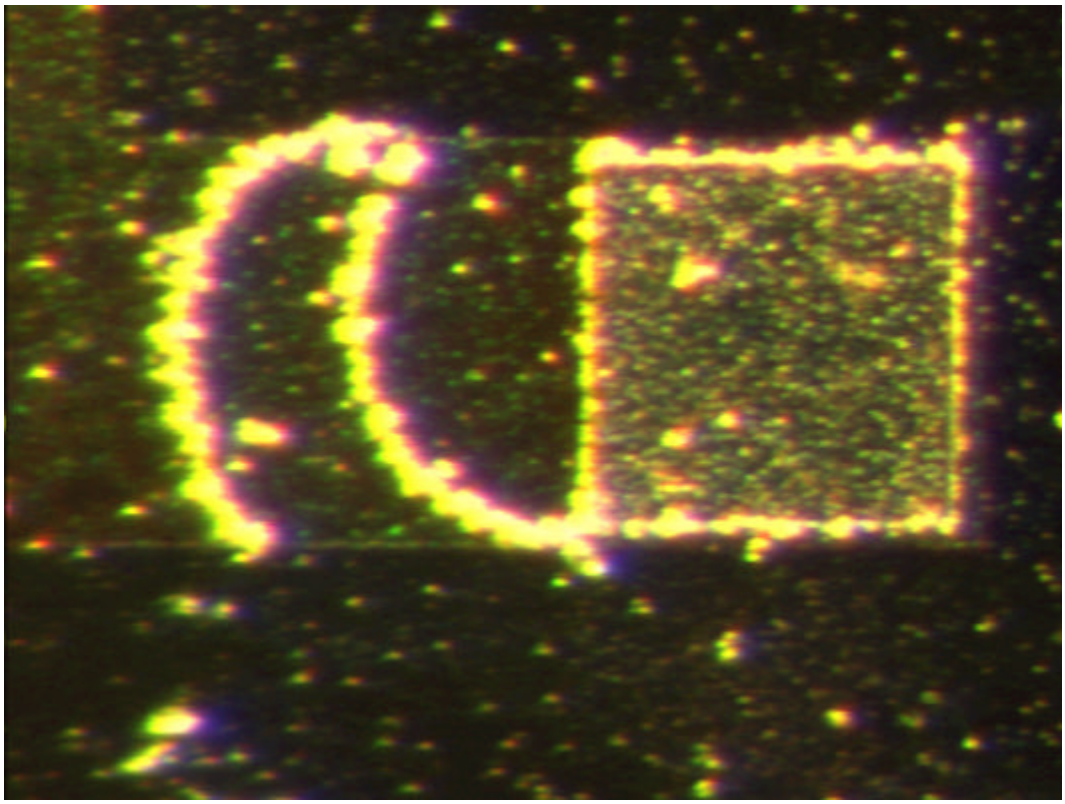


Abbildung 6-6: Mikroskopische Aufnahme einer 100 µm x 100 µm Elektrode mit vergrabener Leiterbahn (Si_3N_4-Passivierung) während einer elektrochemischen Messung mit kurzzeitiger O_2-Entwicklung.

entlang der Leiterbahn fortsetzt. Da die Leiterbahn dieser Elektrode vergraben ist, kann der Fehlermechanismus nicht auf anspruchsvolle Topographien an den Kanten der Metallschicht zurückgeführt werden. Aufgrund dieser Tatsache wird der Riß eher durch mechanischen Streß im Winkel der Elektrode ausgelöst. Der gesamte Streß σ_t in einem abgeschiedenen Film kann als

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_{th} \qquad \text{Gleichung 6-1}$$

beschrieben werden, wobei σ_i den intrinsischen Streß darstellt, der auf Wachstumsphänomene bei der Erzeugung der Schicht zurückzuführen ist und σ_{th} für den thermischen Streß der Beschichtung und des Substrates steht. Der Streß in Siliziumnitridschichten wird normalerweise durch die intrinsischen Anteile dominiert [94]. Mittels PECVD hergestellte Siliziumnitridschichten weisen je nach Abscheidungsparametern Druckspannungen von bis zu -12×10^8 Pa und Zugspannungen von bis zu 6×10^8 Pa auf [46]. Die Zugspannungen entstehen durch die Desorption von in der Schicht gebundenem Wasserstoff. Die freiwerdenden Bindungsstellen werden durch ein „cross-linking“ zwischen Silizium und Stickstoff geschlossen [46, 77]. In gewissen Grenzen läßt sich der Wasserstoffgehalt in der Schicht durch eine Erhöhung der Substrattemperatur während des Prozesses verringern. Die

so entstehenden Zugspannungen können durch zusätzliche mechanische Spannungen zu Rissen führen, wie sie auch in Abbildung 6-7 zu erkennen sind. Diese Abbildung zeigt die mikroskopische Aufnahme einer 50 µm x 50 µm Elektrode des „IMST-Array“ mit Leiterbahn nach einer elektrochemischen Messung mit kurzzeitiger O_2-Entwicklung. Auch hier wurde Si_3N_4 als Passivierungsschicht verwendet.

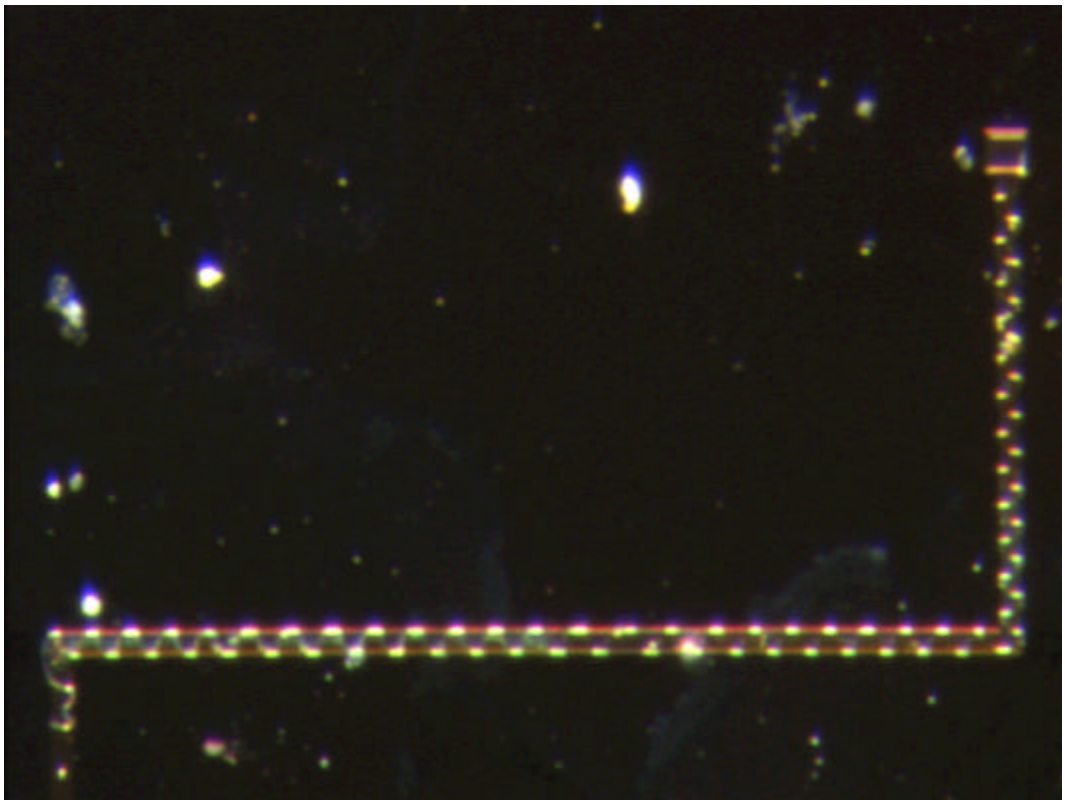


Abbildung 6-7: Mikroskopische Aufnahme einer 50 µm x 50 µm Elektrode mit vergrabener Leiterbahn (Si_3N_4-Passivierung) nach einer elektrochemischen Messung mit kurzzeitiger O_2-Entwicklung.

Es bestehen zwei Möglichkeiten, die Passivierungsschicht vor auftretenden Rissen an den Kanten von Elektroden zu schützen. Durch die Kombination von Si_3N_4 mit SiO_2 als Duplex- oder Triplexschichtsystem können die auftretenden Zugspannungen verringert werden. Hierdurch entsteht zwar eine neue Grenzschicht (Abbildung 6-2 f), diese stellt aber kein Problem dar. Eine ausführlichere Beschreibung hierzu findet sich unter 6.2. Die zweite Möglichkeit besteht im Verzicht auf anfällige Elektrodengeometrien. Durch die Verwendung von runden Elektroden und harmonischen, runden Leiterbahnen, wie sie im „ELMINOS-Array“ eingesetzt werden, ist die Passivierungsschicht weniger Streß ausgesetzt. Die Haltbarkeit nimmt hierdurch zu. Die Abbildung 6-8 zeigt eine REM-Aufnahme einer 10 µm breiten Au-Leiterbahn des „IMST-Array“. Die hier verwendete SiO_2-Passivierungsschicht hat sich, ausgehend vom Winkel der Leiterbahn, aufgrund von intrinsischen Spannungen von dieser gelöst.

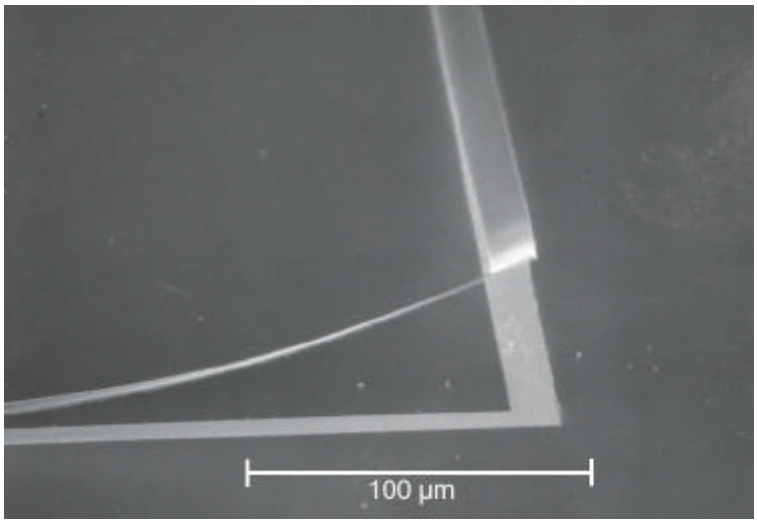


Abbildung 6-8: REM-Aufnahme einer 10 µm breiten Au-Leiterbahn des „IMST-Array“ mit einer über der Leiterbahn abgeplatzten SiO_2-Passivierung.

Nicht nur die mangelhafte Haftung von anorganischen, sondern auch die von organischen Passivierungsschichten kann im Bereich der Elektroden und Leiterbahnen zu Problemen führen. Abbildung 6-9 zeigt die mikroskopische Aufnahme der Spitze einer Dreieckselektrode des „IMST-Array“ (Elektrode 8) mit Leiterbahn. Im Bereich der Leiterbahn ist die hier verwendete Probimer®-Passivierung über eine größere Fläche im Anschlußbereich zur Elektrode abgeplatzt.

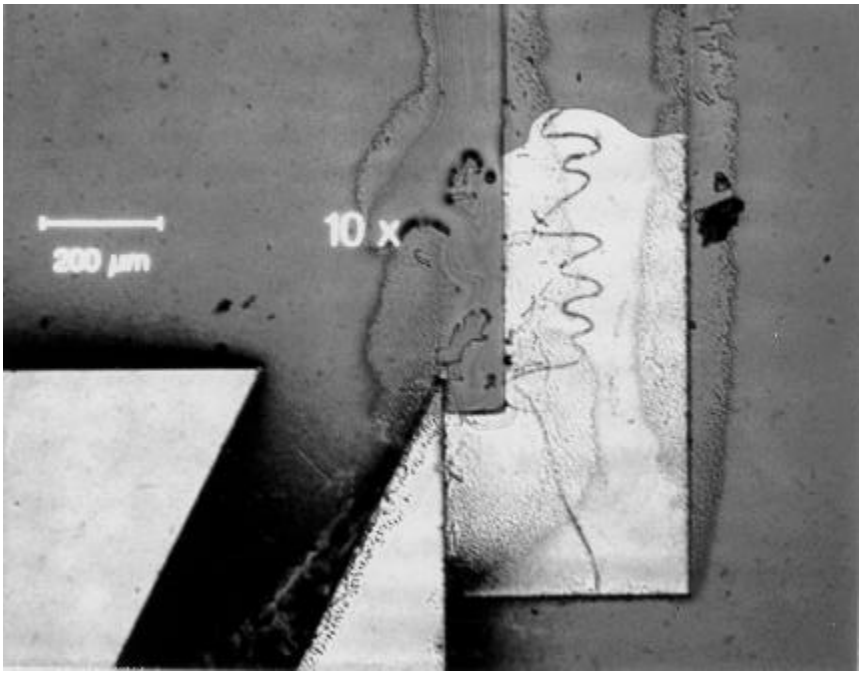


Abbildung 6-9: Mikroskopische Aufnahme der Spitze einer Dreieckselektrode des „IMST-Array“ mit Leiterbahn. Im Bereich der Leiterbahn abgeplatzte Probimer-Passivierung.

6.2 Die Passivierungsschicht

Neben der Haftung der einzelnen Schichten eines Mikroelektrodenarrays untereinander ist auch die Haltbarkeit der Passivierungsschicht grundlegend für die Einsatzfähigkeit der Elektroden verantwortlich. Im Rahmen der Dissertation von Faßbender [78] wurden die verschiedenen verwendeten organischen und anorganischen Passivierungsschichten Langzeithaltbarkeitstests unterzogen. Die Ergebnisse dieser Tests wurden auch unter [66] veröffentlicht. Insbesondere die organischen Passivierungsschichten (eine Liste der verwendeten Passivierungen findet sich in Tabelle 3-4) fielen durch schlechte Haltbarkeitszeiten von maximal 400 h auf. Der Abbildung 6-10 sind die Haltbarkeitszeiten der verschiedenen Schichten und Schichtsysteme in 1 M NaCl zu entnehmen. Aus diesen Messungen resultiert, daß die untersuchten organischen Materialien im elektrochemischen Einsatz einen nur unzureichenden Korrosionsschutz bieten. Nichtsdestotrotz sind die organischen Passivierungsschichten durch ihre, im Vergleich zu anorganischen Materialien, guten Korrosionseigenschaften gegenüber zum Beispiel HF sinnvoll, um als Ätzmasken poröses Silizium herzustellen [79, 80]. Bei den anorganischen Schichten bieten, wie unter 6.1 schon angesprochen, insbesondere Kombinationen aus SiO_2 und Si_3N_4 einen im Vergleich zu den einzeln verwendeten Schichten längeren Korrosionsschutz.

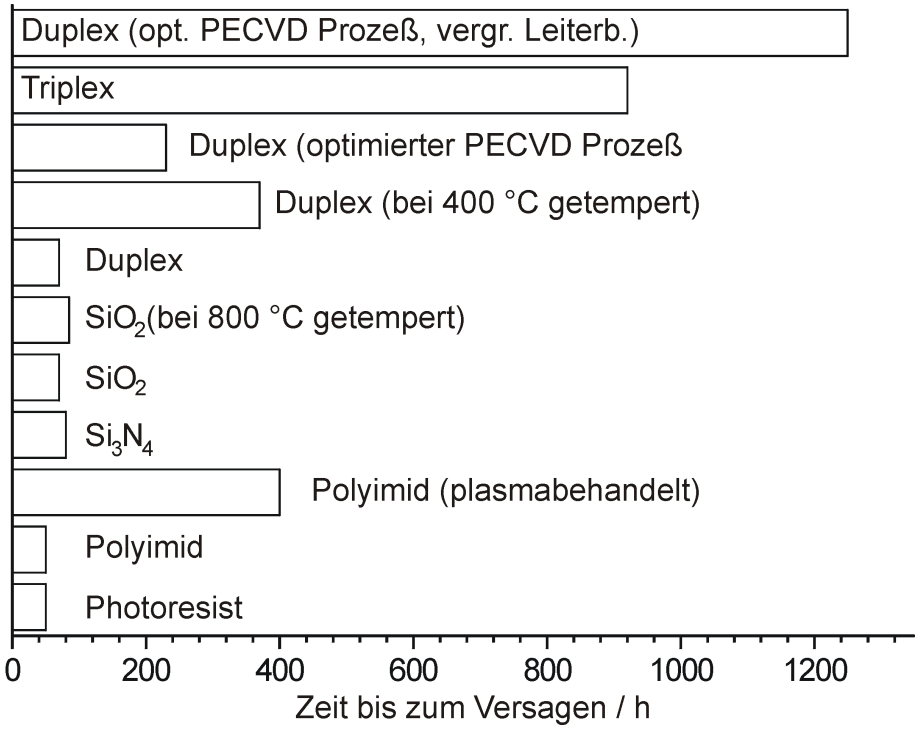


Abbildung 6-10: Korrosionseigenschaften der verwendeten Passivierungsschichten. Die Untersuchungen wurden als Langzeittests mit verschlossenen Elektroden des „IMST-Array“ in 1 M NaCl bei pH 7 und 25 °C durchgeführt. Ein Absinken des Passivierungsschichtwiderstandes um 75 % war als Versagenszeit definiert [66].

Mittels PECVD hergestellte SiO_2-Schichten weisen Druckspannungen im Bereich von 0,5 bis 5 x 10^8 Pa auf [81, 82, 83]. Berichte über Zugspannungen in diesen Schichten sind nicht bekannt [84]. Die Druckspannungen können durch Tempern der SiO_2-Schicht beeinflußt werden [85, 86]. Bei Temperaturen von über 250 °C reagieren benachbarte Silanol-Gruppen unter Freisetzung von Wasser zu Si-O-Si – Bindungen (siehe Abbildung 6-11) [87]. Die Schicht ist so belastbarer. Ebenfalls in Si_3N_4-Schichten läßt sich der Stress durch Tempern verringern [88]. Grund für die gute Korrosionsschutzwirkung der aus SiO_2 und Si_3N_4 kombinierten Schichten ist, daß sich die in den Schichten auftretenden intrinsischen Spannungen durch die Kombination der Materialien zu einer Duplex-Schicht (SiO_2 / Si_3N_4) oder einer Triplex-Schicht (SiO_2 / Si_3N_4 / SiO_2) gegenseitig aufheben.

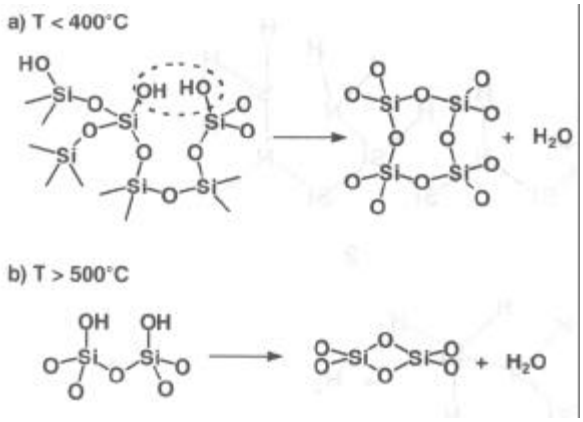


Abbildung 6-11: Dedydroxilierung eines Silikates zu (a) SiO_4-Tetraedern oder (b) zu einer Verbindung von zwei direkt benachbarten Si über zwei Sauerstoffmoleküle [89].

Wie in Kapitel 5 beschrieben, ist ein RIE-Prozeß notwendig, um die anorganischen Passivierungsschichten zu strukturieren und so die Bereiche der Elektroden und Bondpads zu öffnen. Um den Einfluß der beim RIE-Prozeß verwendeten Prozeßgase auf die PECVD-Siliziumnitridschichten sowie die Schicht in ihrer Zusammensetzung zu analysieren, wurde ein Mikroelektrodenarray mit einer $Si_xH_yN_z$-Passivierungsschicht mittels „small area"-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (small area XPS) untersucht. Abbildung 6-12 zeigt das Tiefenprofil dieser Probe. Die vorhandene Kohlenstoffverunreinigung der Probe wird in dieser Abbildung nicht dargestellt, da sie auf Fette in der Anlage zurückzuführen ist. Die Messungen ergaben einen Au-Gehalt von 0,5 %, der wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß ein kleiner Teil einer Au-Mikroelektrode im untersuchten Bereich der Probe gelegen hat. Des weiteren konnte in den oberen 5 nm der $Si_xH_yN_z$-Schicht ein Gehalt von ungefähr 3 % Fluor nachgewiesen werden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Verwendung von CHF_3 und CF_4 als reaktive Prozeßgase während des zur Strukturierung der Passivierungsschicht angewendeten RIE-Prozesses. Außerdem läßt sich eine Sauerstoffkontamination von

nahezu 47 % in den obersten Nanometern der Schicht detektieren, die bei 20 nm auf einen Wert von 4 % abfällt und diesen bis in die tieferen Schichten beibehält. Die hohe Sauerstoffkonzentration in den obersten Bereichen der Schicht kann auf die Verwendung des O_2-Plasmas als Reaktionsgas bei der Entfernung des Photolackes zurückgeführt werden. Der Photoresist dient bei der Herstellung der Mikroelektrodenarrays als Ätzmaske für die Siliziumnitridschicht bei der RIE-Ätzung. Aus dem Gehalt an Si, N und O in der Schicht folgt, daß eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration mit einem konstanten Anstieg der Silizium- und Stickstoffkonzentration korreliert. Ab einer Tiefe von 20 nm in der Passivierungsschicht stellt sich ein konstantes Si / N – Verhältnis von 1,37 ± 0,01 ein.

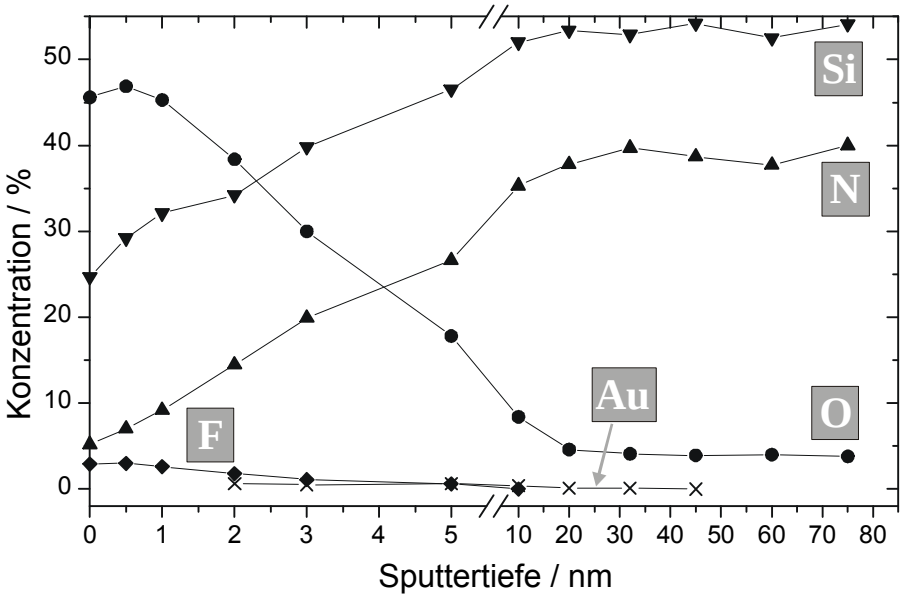


Abbildung 6-12: Sputtertiefenprofil einer $Si_xH_yN_z$ Passivierungsschicht eines Au-Mikroelektrodenarrays.

Abbildung 6-13 stellt die Spektren von Si und N dar und zeigt außerdem den Anstieg der Si- und N-Konzentrationen mit zunehmender Sputtertiefe. Die Peakflächen der verschiedenen Signale wurden durch den Photoionisationsquerschnitt korrigiert. Der Si 2 s Peak bei einer Tiefe von 0 nm hat eine Bindungsenergie E_B von Si(IV) (E_B = 153,5 eV) in SiO_2 [54]. Der gemessene O 1s Peak (E_B = 532,3 eV) kommt der Bindungsenergie von O^{2-} in SiO_2 (E_B = 532,4 eV) sehr nahe. Der ansteigende Siliziumgehalt innerhalb des anorganischen Systems bewirkt eine Veränderung der Schichtzusammensetzung und damit eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. Dies ist in einer steigenden Stickstoff- und einer fallenden Sauerstoffkonzentration begründet, die dazu führt, daß die Schicht hauptsächlich aus Si—N – Bindungen besteht. Der Peak des N 1s Spektrums in Abbildung 6-13 wird durch N^{3-} verursacht [90]. Im Gegensatz zum Si 2s Peak shiftet der N 1s Peak nicht. Der Grund

hierfür ist wahrscheinlich, daß der Stickstoff nicht mit in der Oberfläche vorhandenem Sauerstoff gebunden ist.

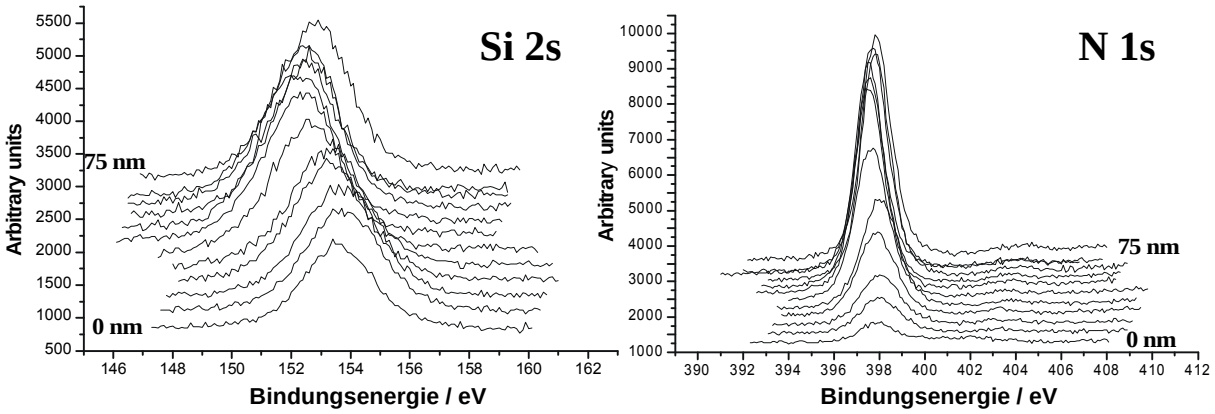


Abbildung 6-13: XPS Sputtertiefenprofil einer $Si_xH_yN_z$ Passivierungsschicht eines Au-Mikroelektrodenarrays.

Neben der Zusammensetzung der Passivierungsschichten beeinflußt die Reinheit der Schichten maßgeblich deren Haltbarkeit. Insbesondere Partikeleinschlüsse oder Pinholes können ein frühzeitiges Versagen der Passivierung zur Folge haben. Die Abbildung 6-14 zeigt exemplarisch zwei mikroskopische Aufnahmen von spiralförmigen Rissen in der hier verwendeten Si_3N_4-Passivierungsschicht. Die Entstehung dieser Risse ist entweder auf Partikeleinschlüsse oder auf Pinholes in der Schicht zurückzuführen.

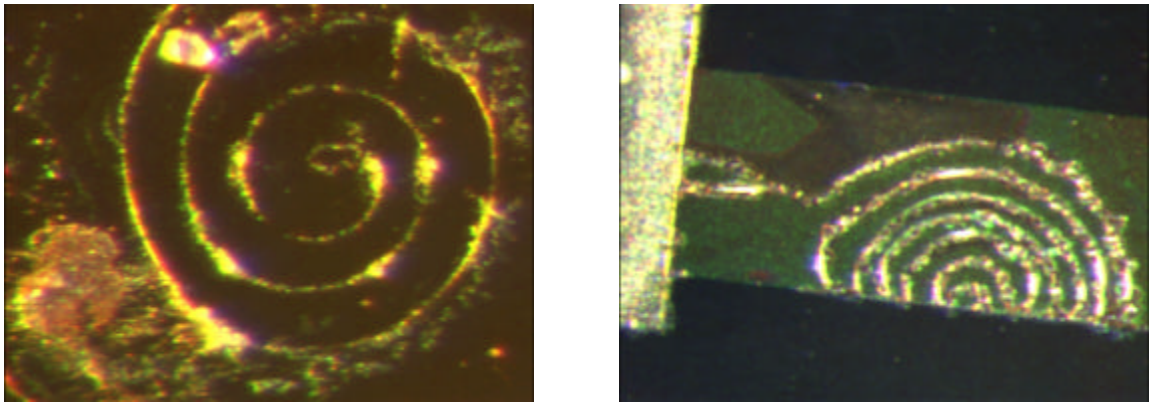


Abbildung 6-14: Mikroskopische Aufnahmen von spiralförmigen Rissen in einer Si_3N_4-Passivierungsschicht über einer Leiterbahn.

In den Langzeittests von Faßbender wurden nur anorganische Schichtsysteme getestet, die mittels PECVD aufgebracht wurden. Aus der Literatur ist aber bekannt, daß durch LPCVD aufgebrachte Schichten eine noch bessere Stabilität aufweisen. Dies ist hauptsächlich auf die

unterschiedlichen Prozeßtemperaturen zurückzuführen (PECVD ≈ 300 °C / LPCVD = 700 – 900 °C). Durch die hohen Temperaturen während des LPCVD-Prozesses ist der Wasserstoffgehalt der entstehenden Schicht im Vergleich zur PECVD-Schicht deutlich geringer (3-8 atom. % H für LPCVD / 10-40 atom. % H für PECVD) [46, 91, 92] und die Dichte höher (LPCVD: 2,9 – 3,1 gcm^{-3}; PECVD: 2,3 –3,1 gcm^{3}) [92, 93]. Ein ausführlicher Vergleich zwischen LPCVD und PECVD findet sich unter [94]. Ein Nachteil des LPCVD-Prozesses ist, daß durch die hohen Prozeßtemperaturen keine Metalle als Leiterbahnmaterialien verwendet werden können. Im Rahmen dieser Arbeit fanden die LPCVD-Siliziumnitridschichten in Kombination mit Polysilizium als Leiterbahnmaterial Verwendung. Abbildung 6-15 zeigt die REM-Aufnahme der Bruchkante einer Si_3N_4-passivierten Polysiliziumleiterbahn. Diese Aufnahme zeigt, daß selbst die anspruchsvolle Topographie einer nicht vergrabenen Leiterbahn mit einer Dicke von ca. 600 nm durch die ca. 800 nm dicke LPCVD-Si_3N_4-Schicht sauber bedeckt wird, ohne daß durch intrinsischen oder mechanischen Streß bedingte Risse an den Kanten der Leiterbahnen entstehen.

Die verwendeten Passivierungsschichten können nicht nur durch alle oben beschriebenen Einflüsse, sondern auch durch eine mechanische Beeinflussung von außen zu einem Versagen der Funktion der Elektrode führen. Abbildung 6-16 zeigt ein Beispiel für eine Beschädigung der Passivierungsschicht über einer Leiterbahn, die durch die Spitze der im elektrochemischen Experiment verwendeten Haber-Luggin-Kapillare verursacht wurde. Die Kratzer sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme (rechts) deutlich zu erkennen. Das Zyklovoltammogramm (links) der zugehörigen Au-Mikroelektrode (a = 2,5 µm) weist durch die beschädigte Passivierungsschicht eine um den Faktor 25 zu hohe Stromdichte auf (siehe auch Abbildung 6-23). Die Kratzer verursachen zusätzlich Durchbrucheffekte bei Potentialen von über 1,6 V.

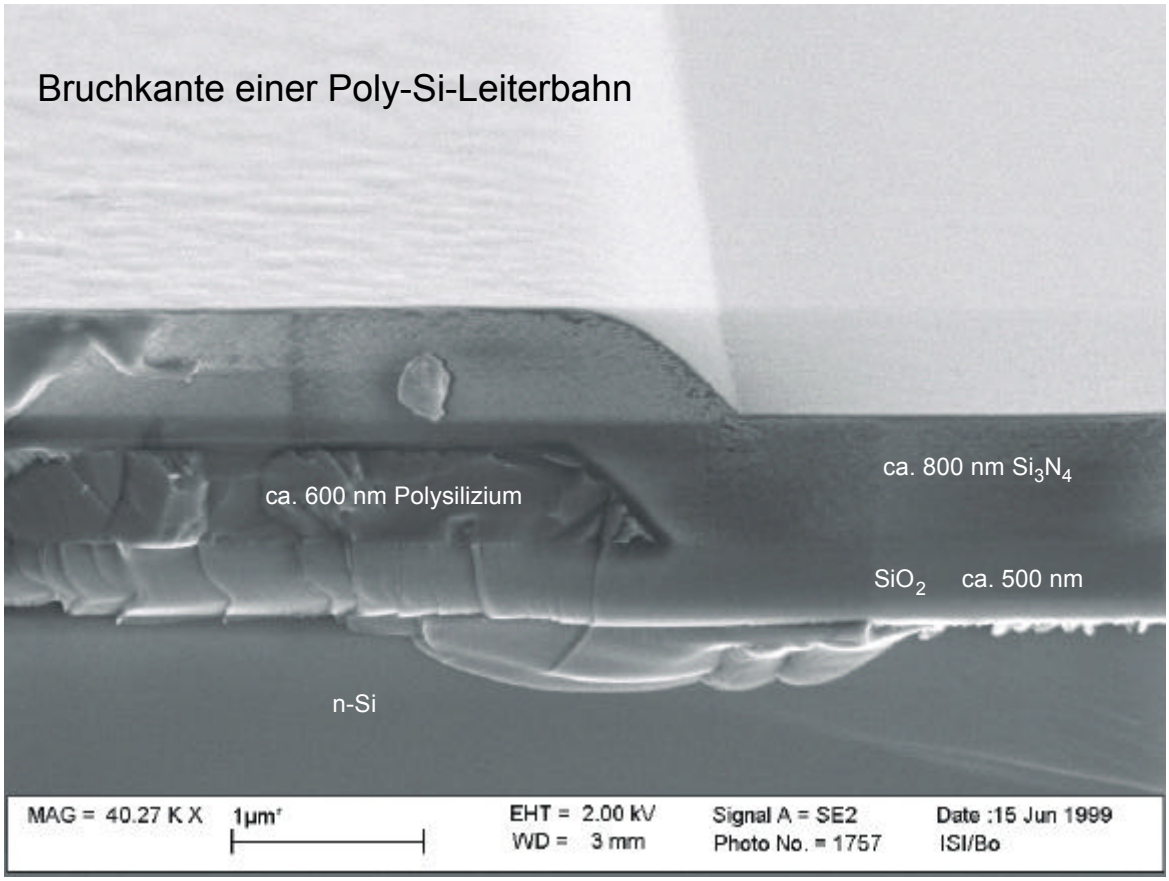


Abbildung 6-15: REM-Aufnahme der Bruchkante einer mit Si_3N_4-passivierten Polysilizium-Leiterbahn.

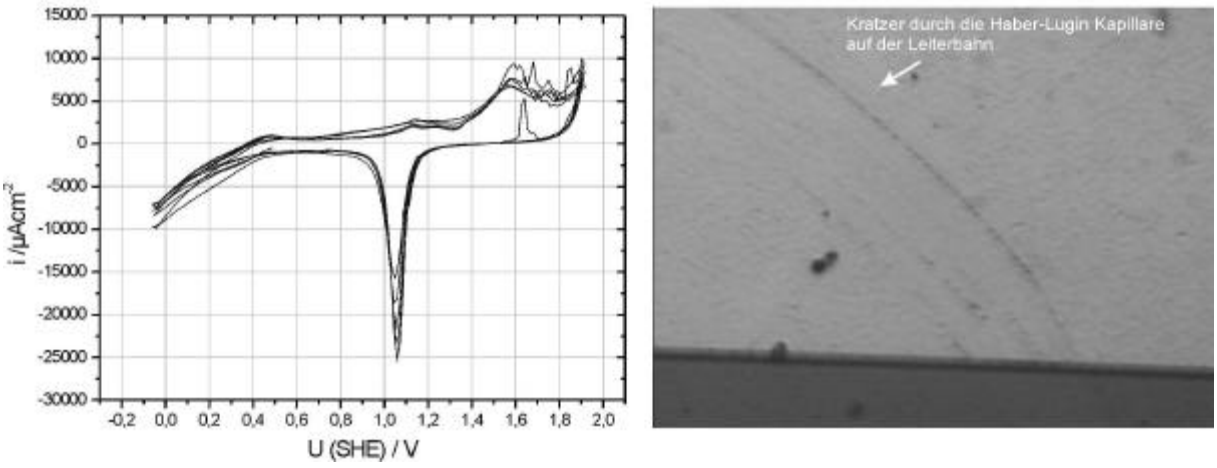


Abbildung 6-16: Zyklovoltammogramme (links) einer runden Au-Mikroelektrode (a = 2,5 µm) in 0,1 M H_2SO_4 ($|dU/dt| = 50\ mVs^{-1}$) und die lichtmikroskopische Aufnahme eines Teils der zugehörigen Triplex-Passivierungsschicht.

6.3 Die Elektroden

Für die Charakterisierung der Elektroden eines Mikroelektrodenarrays stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Zur Kontrolle der Prozeßschritte im Reinraum sowie zur abschließenden Prüfung der Strukturen sind insbesondere Dektak-Messungen geeignet. In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch verschiedene solcher Messungen dargestellt. Abbildung 6-17 zeigt eine Dektak-Messung eines mit „Triplex-Passivierung“ beschichteten Mikroelektrodenarrays mit Interdigitalstrukturen. Der Messung ist die Breite der Mikroelektroden (hier 10 µm) und der Abstand zwischen zwei Elektroden (hier 30 µm) zu entnehmen. Die Auflösung dieser Messung reicht allerdings nicht, um zum Beispiel das Aspektverhältnis der Strukturen zu bestimmen, da der Scanbereich der Messung

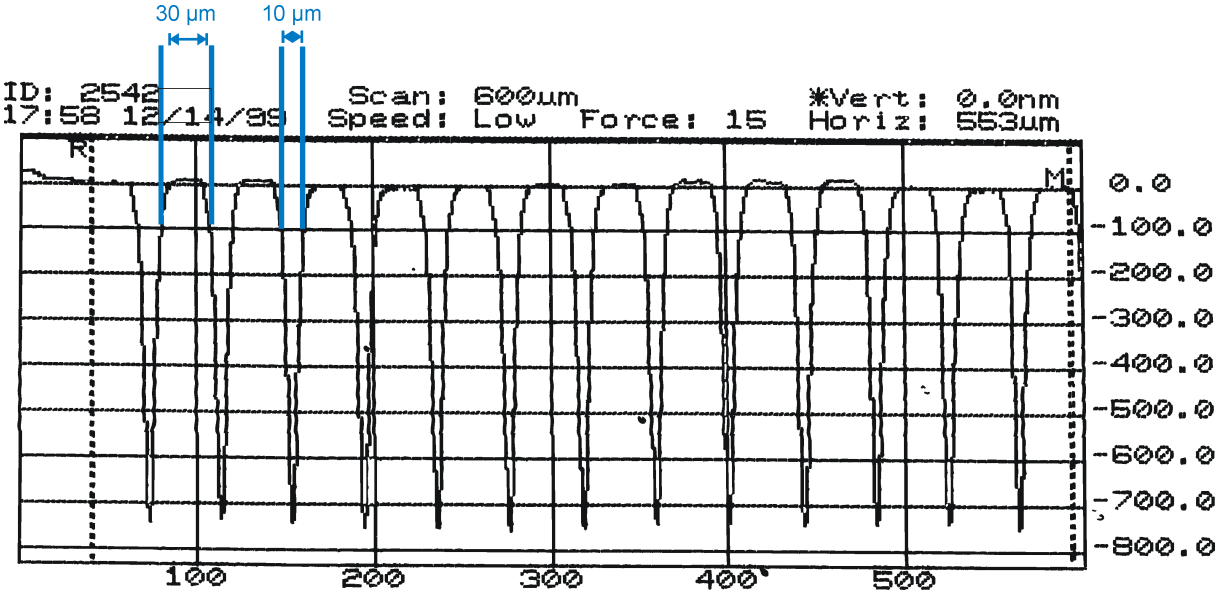


Abbildung 6-17: Dektak-Messung eines mit „Triplex-Passivierung“ beschichteten Mikroelektrodenarrays mit Interdigitalstrukturen. Abstand der Elektroden: 30 µm; Breite der Elektroden: 10 µm.

mit 600 µm zu groß ist. Abbildung 6-18 zeigt zwei 10 µm breite Mikroelektroden mit 30 µm Abstand zueinander. Auch wenn die Messung die Elektroden aufgrund einer zu geringen Auflösung noch nicht naturgetreu abbilden kann, läßt sich hier das exakte Aspektverhältnis der zurückgesetzten Elektroden mit A = 0,09 bestimmen. Die 100 nm tiefe Kante, die an den oberen Rändern der Elektroden auftaucht und in Abbildung 6-19 noch deutlicher zu erkennen ist, ist auf die Grabenätzung in das SiO_2 zurückzuführen (siehe 5.2). Der Graben im SiO_2 ist in diesen Beispielen 100 nm zu tief. In Abbildung 6-19, in der eine 400 µm breite Struktur eines mit „Triplex-Passivierung“ beschichteten Mikroelektrodenarrays mittels Dektak

vermessen wurde, lassen sich die unterschiedlichen Ätzkanten gut erkennen. Die oberen 100 nm, die bei der naßchemischen Grabenätzung entstanden sind, weisen den für isotrope Ätzverfahren typischen Winkel auf. Die unteren 868,2 nm besitzen senkrechte Flanken, die durch das anisotrope reaktive Ionenätzen erzeugt wurden.

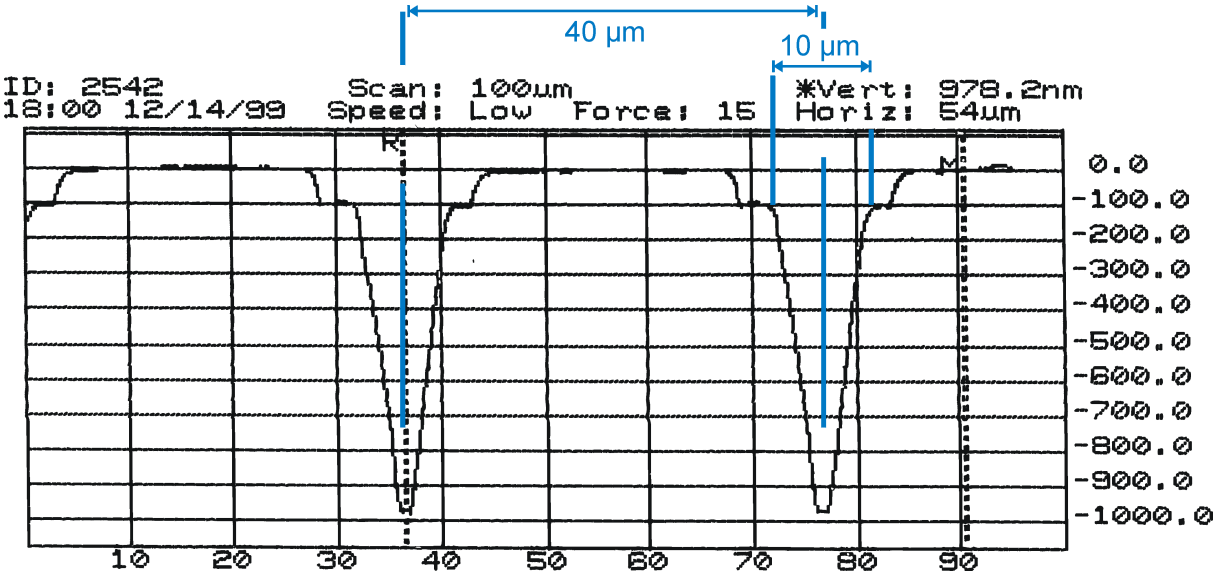


Abbildung 6-18: Dektak-Messung eines mit „Triplex-Passivierung“ beschichteten Mikroelektrodenarrays.

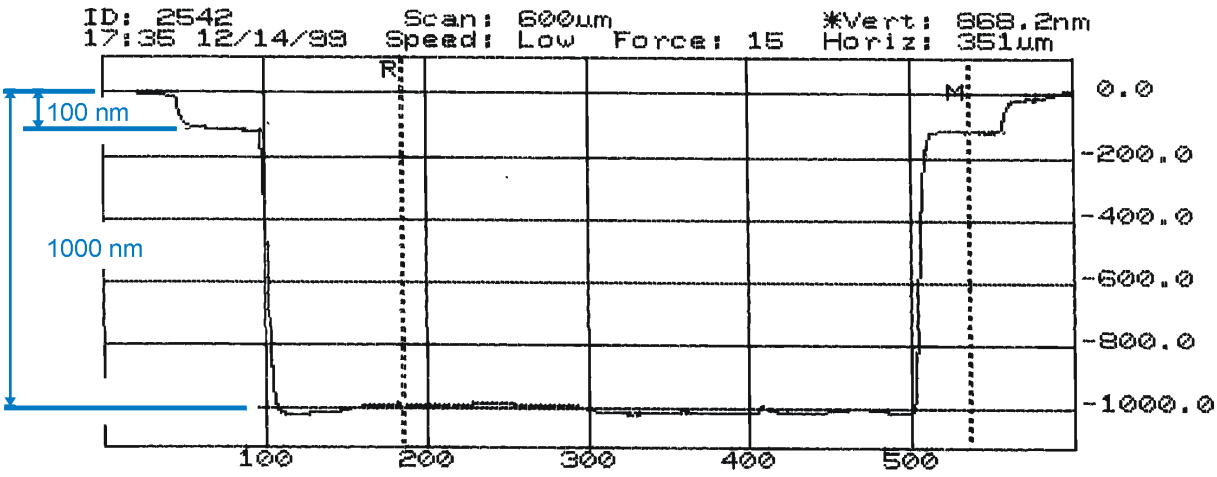


Abbildung 6-19: Dektak-Messung eines mit „Triplex-Passivierung“ beschichteten Mikroelektrodenarrays. Darstellung eines Bondpads mit einem Durchmesser von 400 µm.

Neben den Elektrodengeometrien und Abständen lassen sich auch Prozesse und deren Parameter kontrollieren. In Abbildung 6-20 sind die Dektak-Messung und die schematische Querschnittszeichnung einer Mikroelektrode mit einem Radius a = 50 µm nach der Öffnung der Siliziumnitridpassivierungsschicht mittels RIE dargestellt. Diese Struktur besitzt eine Polysiliziumleiterbahn. Die Si_3N_4-Schicht wurde mittels LPCVD abgeschieden. Der Dektak-

Messung ist zu entnehmen, daß die Struktur nach der RIE-Ätzung eine Tiefe von 928 nm besitzt. Bei einer mittels Ellipsometrie bestimmten Si_3N_4-Schichtdicke von 800 nm wurden somit ungefähr 130 nm des Polysiliziums bei der Öffnung der Strukturen abgetragen. Die Strukturierung von Siliziumnitrid über Polysilizium ist insofern problematisch, als die bei diesem Prozeß verwendeten Gase CHF_3 und CF_4 das Polysilizium ähnlich gut abtragen wie das Nitrid und die Ätzzeit damit exakt eingehalten werden muß.

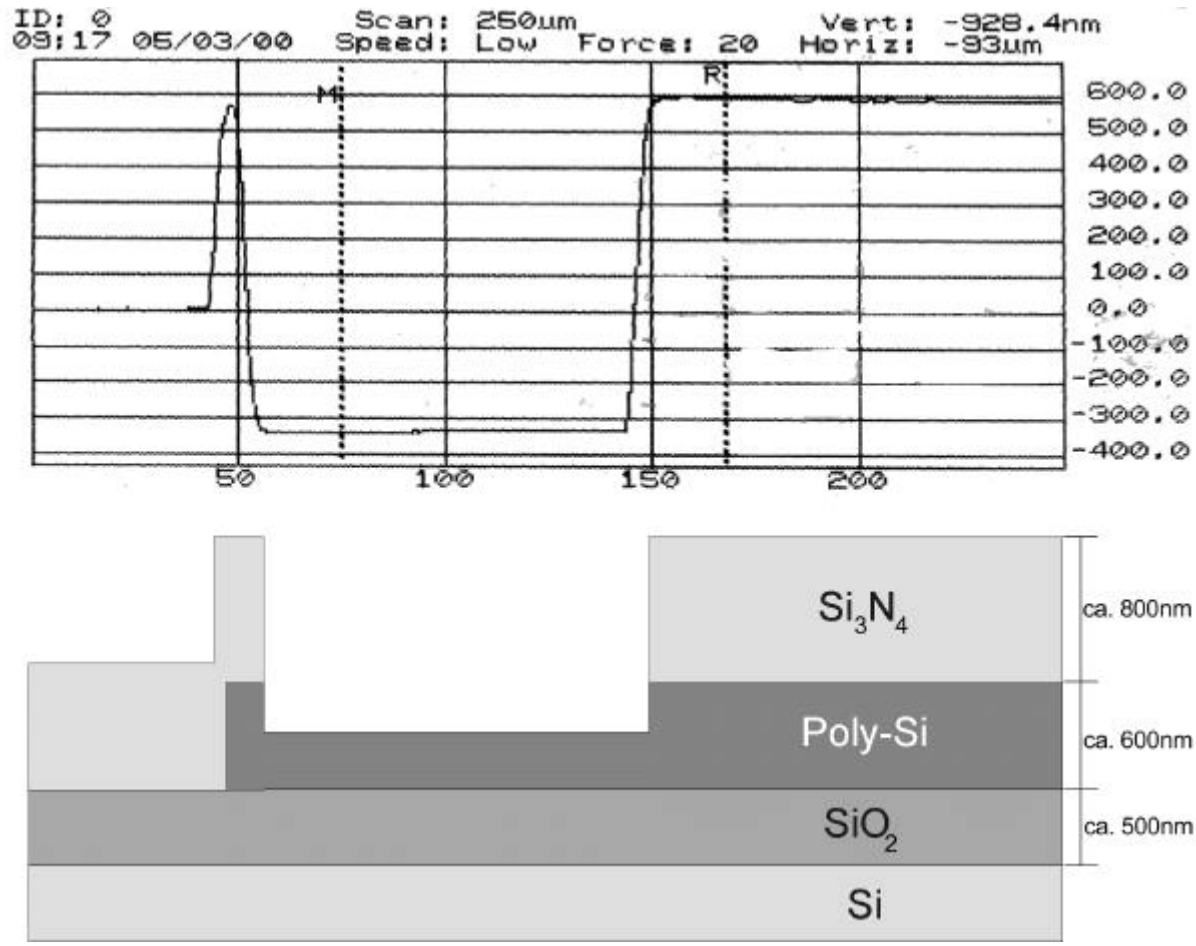


Abbildung 6-20: Dektak-Messung und schematische Zeichnung einer Mikroelektrode (r = 50 µm) mit Poly-Siliziumleiterbahn nach der Öffnung der Si_3N_4-Schicht mit RIE.

Wird anstatt einer Polysiliziumleiterbahn Au als Leiterbahn- und Elektrodenmaterial eingesetzt, können die Prozeßgase das Metall zwar nicht chemisch umsetzen, allerdings wird die Goldoberfläche durch den physikalischen Angriff des Plasmas angegriffen. Die Rauhigkeit der Oberfläche und somit auch die Größe der Elektrode nehmen zu. In der Abbildung 6-21 sind AFM-Aufnahmen einer Goldelektrode eines Mikroelektrodenarrays vor (a) und nach (b) der Behandlung mit einem CHF_3 / CF_4-Plasma (20 s) in der RIE Anlage dargestellt. In den Aufnahmen ist eine deutliche Aufrauhung der Goldoberfläche zu erkennen.

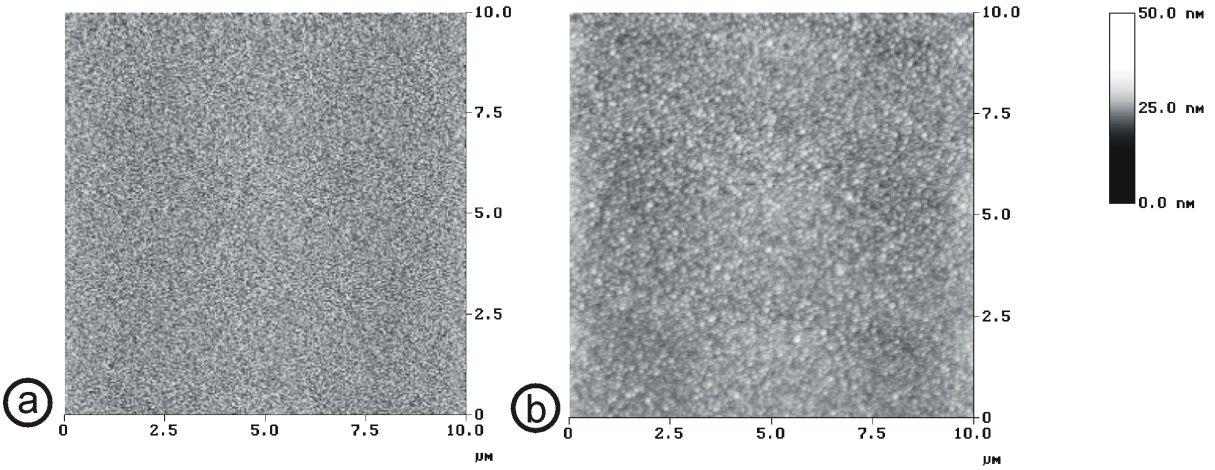


Abbildung 6-21: AFM-Aufnahmen einer Goldoberfläche eines Mikroelektrodenarrays vor (a) und nach (b) der Behandlung mit einem CHF_3 / CF_4-Plasma (20 s) in der RIE Anlage.

Rasterelektronischenmikroskopische Aufnahmen von den Bruchkanten eines Arrays eignen sich ebenfalls zur Charakterisierung der Elektroden. Abbildung 6-22 zeigt eine solche Aufnahme, in der die Bruchkante einer Dreieckselektrode des „IMST-Array“ dargestellt ist. In der Abbildung ist der Schichtaufbau des Arrays gut zu erkennen. Das Trägermaterial n-Si wird von einer 500 nm dicken, sehr homogenen SiO_2-Schicht bedeckt. Hierauf befindet sich die Polysiliziumschicht mit einer Dicke von ungefähr 600 nm. Das Poly-Si besitzt eine sehr grobe Struktur. Die Größe der einzelnen Körner variiert von 2 nm bis 500 nm. Im Elektrodenbereich, in dem das Poly-Si durch eine zu lange RIE-Ätzzeit etwas dünner ist, befinden sich ca. 5 nm Cr als Haftvermittler und ca. 200 nm Au als Elektrodenmaterial. Das Cr schließt sich sehr homogen an das Poly-Si an. Die Goldoberfläche ist ebenfalls relativ homogen. Als Passivierungsmaterial dient bei dieser Struktur mittels LPCVD hergestelltes Si_3N_4 mit einer Dicke von ca. 800 nm, welches eine gute Haftung zum Polysilizium aufweist und durch eine sehr homogene Oberfläche gekennzeichnet ist. Die raue Kante des Si_3N_4 im Elektrodenbereich ist auf den RIE-Prozeß zurückzuführen. Im oberen Bereich der Aufnahme ist die hintere Kante der Dreieckselektrode gut zu erkennen.

.

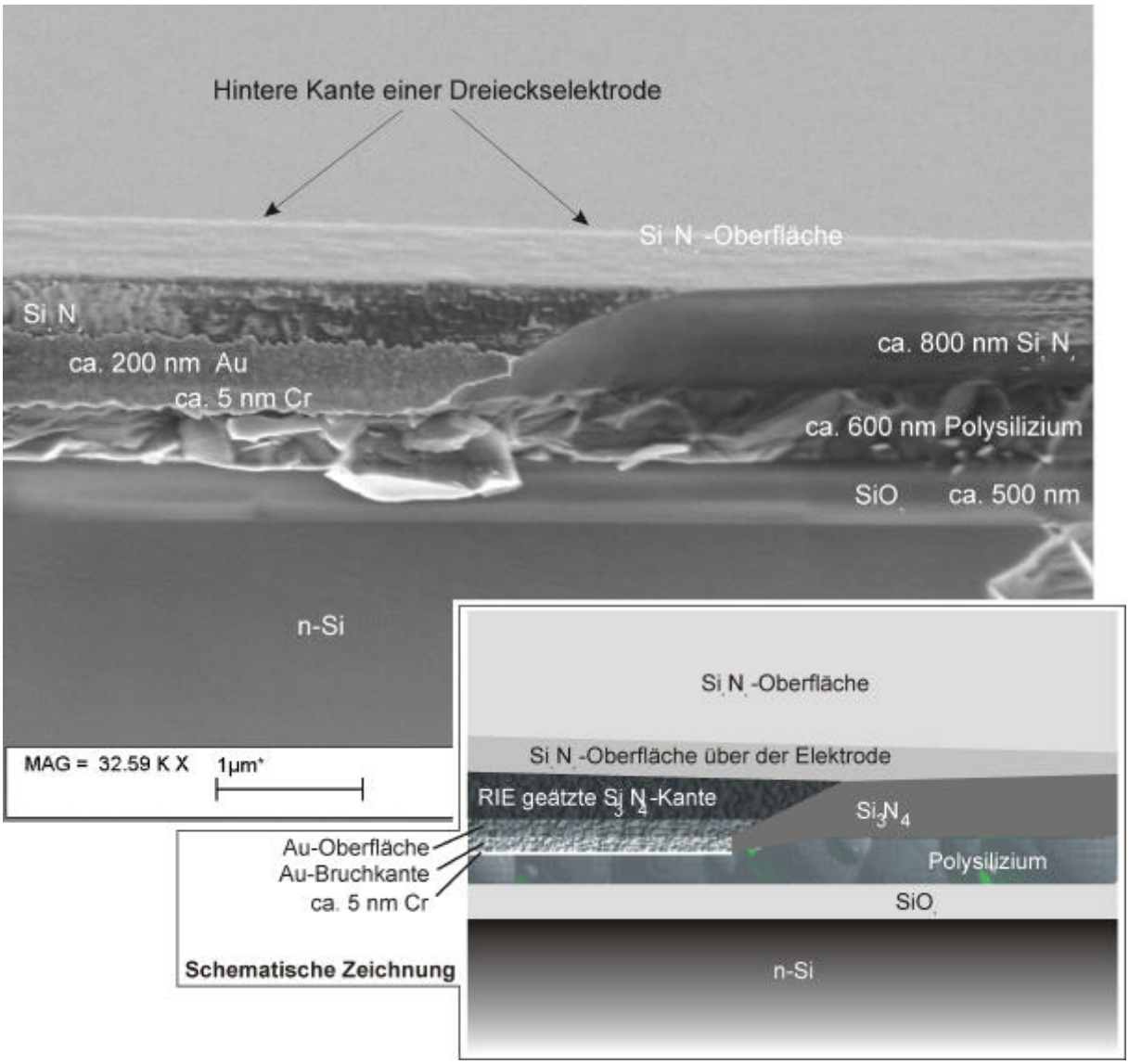


Abbildung 6-22: REM-Aufnahme und schematische Zeichnung der Bruchkante einer Dreieckselektrode („IMST-Array“) mit Polysiliziumleiterbahn, Au- und Si_3N_4-Beschichtung.

Coulometrische Messungen

Neben den oben beschriebenen Methoden sind elektrochemische Messungen gut geeignet, um die Elektroden der Mikroelektrodenarrays zu charakterisieren. Im folgenden werden unterschiedlich große Elektroden der Mikroelektrodenarrays mit verschiedenen elektrochemischen Methoden vermessen.

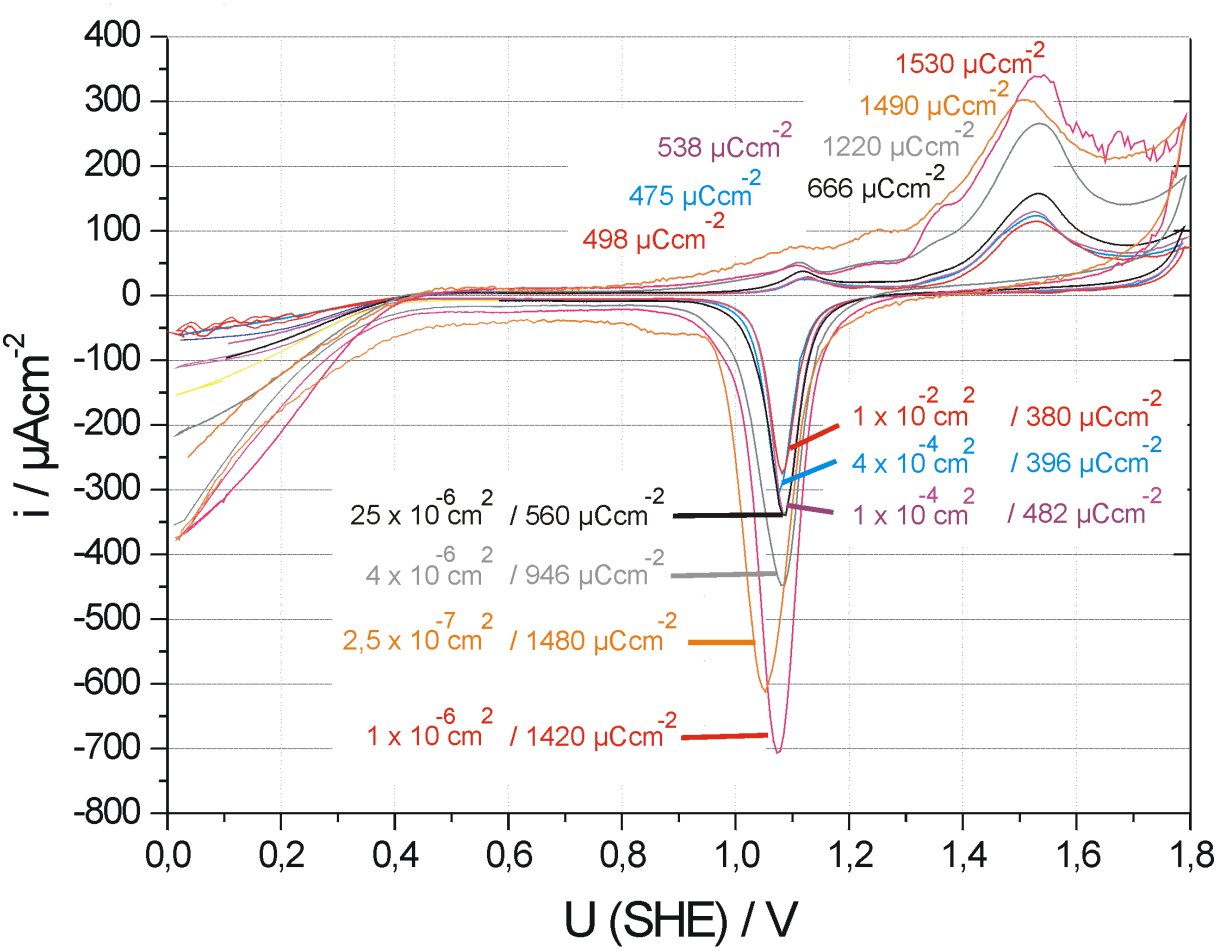


Abbildung 6-23: Zyklovoltammogramme unterschiedlich großer Au – Elektroden eines Triplex-passivierten Mikroelektrodenarrays (runde Elektroden des Array 8 („ELMINOS-Array“) in 0,5 M H_2SO_4; ($|dU / dt| = 50$ mV s^{-1}).

Abbildung 6-23 zeigt als erstes Beispiel die potentiodynamischen Strom-Spannungskurven unterschiedlich großer Au-Mikroelektroden des Array 8 (siehe „ELMINOS-Array“ auf S. 46) im Potentialbereich von 0,0 V bis 1,8 V gegen SHE in 0,5 M H_2SO_4 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $|dU / dt| = 50$ mV s^{-1}. Die Zyklovoltammogramme weisen die typischen Goldoxidations- und Goldreduktionspeaks auf und zeigen, daß die Elektroden frei liegen. Bei Potentialen größer 1,3 V, bezogen auf die Wasserstoffelektrode unter anodischem Stromfluß, wird eine Oxidschicht gemäß der Bruttogleichung

$$m\,Au + (x + n)\,H_2O \Leftrightarrow Au_mO_n \cdot (H_2O)_x + 2\,nH^+ + 2\,ne^- \qquad \text{Gleichung 6-2}$$

gebildet [95]. Die Schichtbildung kommt bei Potentialen kleiner 2 V bei wenigen Atomlagen nahezu zum Stillstand. Bei Potentialen kleiner 1,3 V wird die Schicht wieder kathodisch reduziert. Aufgrund der simultanen Sauerstoffbildung und Goldkorrosion im anodischen Scan liegt die Ladungsausbeute zwischen 0,78 und 0,91 [96]. Die Abbildung 6-23 zeigt außerdem, daß sich die Kanteneffekte an den Elektroden mit größer werdendem Verhältnis der

Kantenlänge l zur Fläche A der Elektroden vergrößern. In diesen Experimenten wurde der Potentialbereich auf U < 1,8 V begrenzt, da sonst die Gefahr besteht, daß die bei höheren Potentialen einsetzende Sauerstoffentwicklung die Passivierungsschicht an den Elektrodenkanten beschädigt. Abbildung 6-24 zeigt die potentiodynamische Messung an einer 10 µm x 10 µm großen Au-Elektrode, bei der im anodischen Scan bei 1,9 V die Passivierungsschicht abplatzt und sich die Stromdichte so dramatisch erhöht. Die gemessene

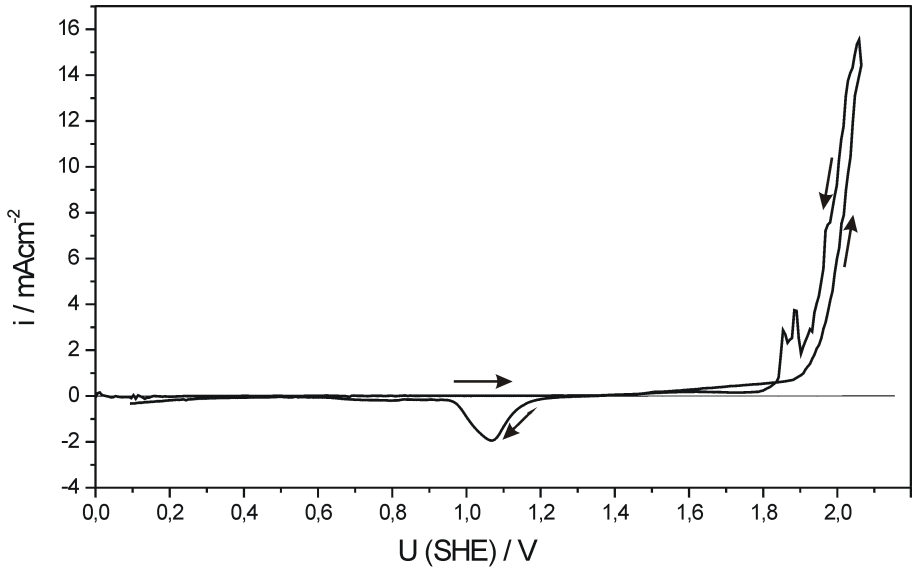


Abbildung 6-24: Zyklovoltammogramm einer 10 µm x 10 µm großen Au-Elektrode eines Si_3N_4-passivierten „IMST-Arrays“ in 0,5 M H_2SO_4; ($|dU / dt| = 50$ mV s^{-1}).

Stromdichte der Messungen in Abbildung 6-23 steigt mit kleiner werdender Mikroelektrodengröße um einen Faktor von 3,5. Für die 2,5 x 10^{-7} cm^2 große Elektrode sind im Bereich von 1,6 V schon kleine Durchbrüche zu erkennen. Bei einer Verkleinerung der Elektroden um fünf Größenordnungen ist ein „scaling-down“-Effekt von 3,5 nicht überraschend. Die Ursache dieses Effektes liegt nicht in der unterschiedlichen Rauhigkeit der Elektroden oder in Oberflächeneigenschaften, sondern ist auf den Unterschied zwischen der theoretischen und der realen Elektrodengröße und größer werdenden Kanteneffekten zurückzuführen. Eine Erklärung hierzu erfolgt weiter unten. Abbildung 6-25 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung der Ladung Q und der Ladungsmenge q unterschiedlich großer Elektroden des IMST-Arrays und des ELMINOS-Array 8 gegen deren Radius. Die Werte in der Abbildung entsprechen den Mittelwerten aus zehn (IMST-Array) beziehungsweise acht (ELMINOS-Array) potentiodynamischen Messungen einer Elektrodengröße. Mit größer werdender Elektrodengröße wird die theoretisch erwartete Steigung von +1, mit Ausnahme der großen Elektroden des ELMINOS-Array, mit einem

Wert von +1,7 leicht überschritten. Grund hierfür sind die oben schon erwähnten „scaling-down“-Effekte, die bei den kleinen Elektroden zu große Ladungen hervorrufen. Die Kurven für die Ladungsmengen zeigen erwartungsgemäß eine Steigung nahe 0. Auch hier wird noch einmal verdeutlicht, daß die kleinen Elektroden zu große Ladungen und somit auch zu große Ladungsmengen aufweisen.

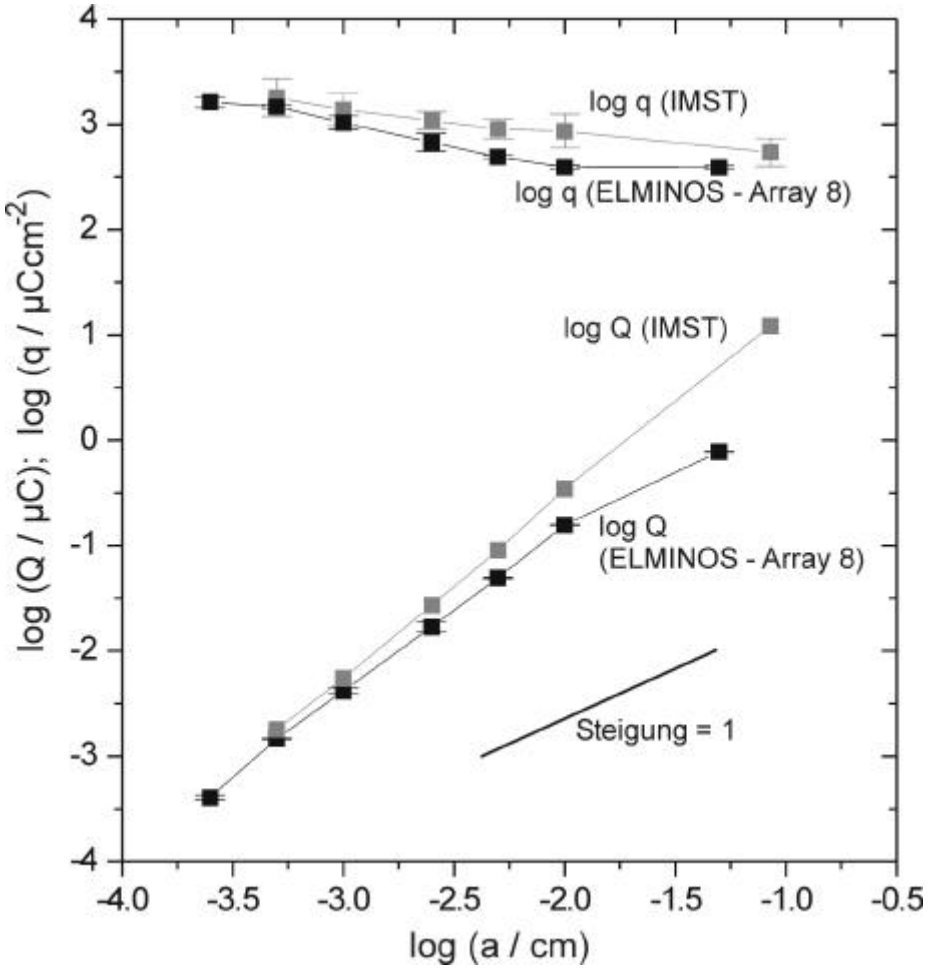


Abbildung 6-25: Doppeltlogarithmische Auftragung der Ladung Q und der Ladungsmenge q gegen den Radius a verschieden großer Elektroden des IMST-Arrays (Mittelwerte von jeweils 10 Elektroden einer Größe) und des ELMINOS - Array 8 (Mittelwerte von jeweils 6 Elektroden einer Größe).

Kapazitive Messungen

Parallel zu den zyklischen Voltammogrammen (Abbildung 6-23) wurden die Kapazitätskurven der Elektroden des Mikroelektrodenarrays aufgezeichnet, die in Abbildung 6-26 dargestellt sind. Im Potentialbereich von 0,5 V bis 0,6 V, bezogen auf SHE, sind die Doppelschichtkapazitäten mit Kapazitäten von 25 µFcm^{-2} bis 675 µFcm^{-2} annähernd konstant. Gegenüber einer glatten Elektrode mit einem zu erwartenden Wert von etwa 20 µFcm^{-2} [95] sind die Kapazitäten um den Faktor 1,25 bis 33,75, insbesondere bei Elektroden mit einem Durchmesser von 2,5 µm, stark erhöht. Bei dieser Elektrode fällt auch eine hohe Dynamik der Messung auf, da die Kapazität im Bereich von 0,0 V bis 1,8 V um 120 µFcm^{-2} steigt. Dieser sehr hohe Fehler wird im Anschluß besprochen.

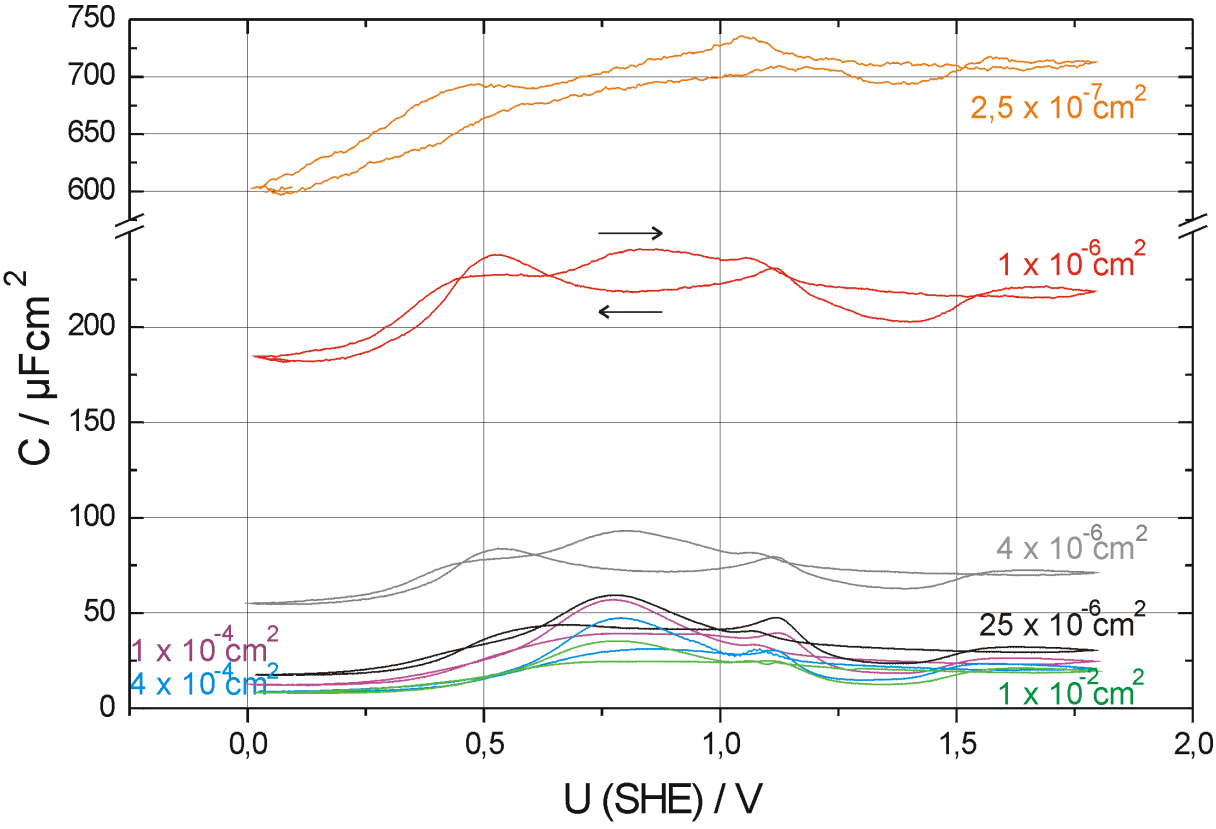


Abbildung 6-26: Potentiodynamisch aufgenommene Kapazitätskurven unterschiedlich großer Au-Elektroden eines triplex-passivierten Mikroelektrodenarrays in 0,5 M H_2SO_4; ($|dU / dt| = 50$ mV s^{-1}).

Sowohl in der Abbildung 6-23 als auch in der Abbildung 6-26 fällt auf, daß die größeren Elektroden bis zu der Größe von 4 x 10^{-6} cm^{-2} eine relativ gute Übereinstimmung zeigen und annähernd den theoretischen Werten entsprechen. Die kleineren Elektroden, also die Elektrode mit einer Fläche von 1 x 10^{-6} cm^2 und insbesondere die kleinste Elektrode mit einer Fläche von 2,5 x 10^{-7} cm^2, weisen aber stark erhöhte Stromdichten und Kapazitäten auf. Für

diese Abweichungen hin zu größeren Werten können verschiedene Faktoren verantwortlich sein.

Eine Fehlerquelle ist die Diskrepanz zwischen theoretischer und realer Elektrodenfläche. Zur Flächennormierung wurden die Elektrodenflächen verwendet, die durch die Maske zur Strukturierung der Elektroden bei der Herstellung vorgegeben sind. Der Fehler in der Fläche, der durch Über- oder Unterbelichtung sowie Über- oder Unterentwicklung während des Lithographieschrittes entstehen kann, macht sich mit sinkender Elektrodenfläche stärker bemerkbar. Wird bei einem Photolithographieschritt zum Beispiel die Entwicklung oder Belichtung soweit überschritten, daß sich die Kanten in allen Richtungen um 1,5 µm ausweiten, so hat dies bei einer eigentlichen Elektrodengröße von 2,5 x 10^{-7} cm^2 eine Vergrößerung der Fläche um 69 % zur Folge. Bei einer Elektrode mit 20 µm Kantenlänge ist der entstandene Fehler nur noch halb so groß. Eine Möglichkeit zur Korrektur dieses Fehlers ist, die Reduktionsladungen der nicht flächennormierten Kurven im kathodischen Lauf zu bestimmen und auf die Reduktionsladung einer großen flächennormierten Elektrode zu beziehen. Durch Anwendung dieses Verfahrens konnte der maximale Fehler bei potentiodynamischen Messungen mit den Mikroelektrodenarrays um 53 % reduziert werden [97].

Ersatzschaltbild und Modellrechnungen für Grenzfälle

Die großen Abweichungen der kleinen Elektroden in den Kapazitätsmessungen lassen sich durch eine genauere Betrachtung der Verhältnisse auf der zur Messung verwendeten Platine und dem Array selbst erklären. Abbildung 6-28 zeigt die graphische Darstellung einer Platine mit Mikroelektrodenarray sowie die verschiedenen Widerstände und Kapazitäten, die auf der Platine und dem Chip während einer Messung auftreten. In der Abbildung 6-29 ist das entsprechende Ersatzschaltbild dargestellt, welches durch den grau hinterlegten Bereich in den Teil der Platine und den des Mikroelektrodenarrays aufgeteilt ist. In dieser Abbildung findet sich auch eine Legende mit der Beschreibung der verschiedenen Kapazitäten und Widerstände. Die hier dargestellten Widerstände und Kapazitäten wurden sowohl an Luft als auch in 0,5 M H_2SO_4-Lösung vermessen und werden im folgenden besprochen. Der Meßaufbau für diese Messungen ist in Abbildung 6-27 schematisch dargestellt. Als Sinus-Generator wurde der TCE 7401 der Firma Toellner verwendet. Als Strom / Spannungswandler fungierte ein Hidyn, der von Dipl.-Ing. M. Schramm hergestellt wurde. Die Kapazität wurde über einen IBM-kompatiblen PC aus dem 2-Phasen Lock-In „5206 Two Phase Analyzer“ der Firma EG&G ausgelesen. Für die Messungen in Elektrolyten wurde zur Verhinderung von

elektrochemischen Reaktionen eine 0,22 µF-Kapazität zwischen Sinus-Generator und Strom / Spannungswandler geschaltet.

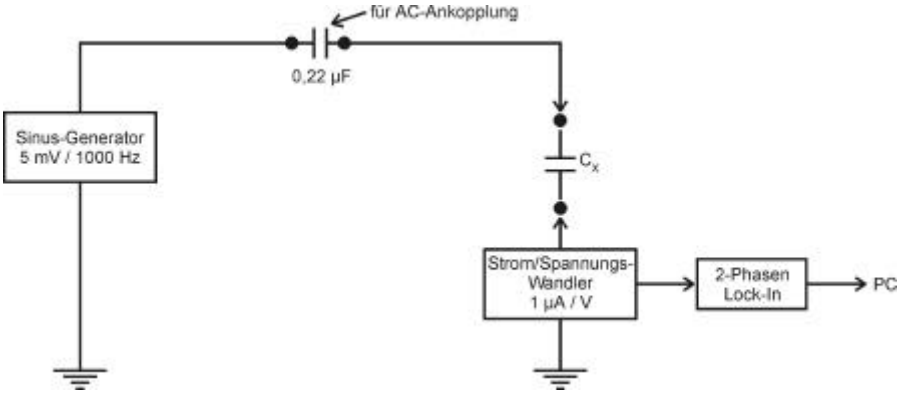


Abbildung 6-27: Schematische Darstellung des Meßaufbaus für die Kapazitätsmessungen auf dem Chip.

Die Platinen, auf denen die Mikroelektrodenarrays kontaktiert werden, sollen den Anforderungen als Tauchsensoren gerecht werden und haben aufgrund dieser Anforderungen ein möglichst schlankes Design. Dieses Design hat zur Folge, daß die 0,2 mm breiten, vergoldeten Kupferleiterbahnen, die die Steckkontakte mit den Bondpads verbinden, über Strecken von bis zu maximal 5 cm mit einem Abstand von minimal 0,4 mm parallel verlaufen und so einen Kondensator bilden, der nicht unerhebliche Kapazitäten C_{P1} (Platinenkapazitäten) von bis zu 3,2 pF aufweisen kann. Leiterbahnen auf der Platine, die nicht direkt nebeneinander liegen, weisen Kapazitäten von nur noch $1 - 2$ pF (C_{P2}) auf. Um die gemessenen Kapazitäten zu überprüfen, wird über Gleichung 6-3 die Kapazität eines Plattenkondensators für eine Fläche von 0,1 cm^2 und einen Abstand von 0,04 cm, unter der vereinfachenden Annahme, daß sich der Kondensator größtenteils über die Platine aufbaut, bestimmt. Die Dielektrizitätszahl D_Z für die Platine wird mit 4 abgeschätzt, die Dielektrizitätskonstante D_0 beträgt 8,85 x 10^{-14} Fcm^{-1}.

$$C_P = \frac{A \cdot D_Z \cdot D_0}{d} = \frac{(0{,}02\ \text{cm} \cdot 5\text{cm}) \cdot 4 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14}\,\text{Fcm}^{-1}}{0{,}04\ \text{cm}} = 0{,}885\text{pF} \qquad \text{Gleichung 6-3}$$

Mit 0,885 pF erreicht der theoretisch bestimmte nicht ganz den experimentell ermittelten Wert von 3,2 pF. Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß sich ein Ersatzschaltbild für zwei benachbarte Leiterbahnen auf der Platine eigentlich aus mehreren Kondensatoren zusammensetzt. In dieser Berechnung wurden die Kapazitäten, die sich über das Epoxidverkapselungsmaterial und die umgebende Luft aufbauen, nicht berücksichtigt. Da diese Kapazitäten aber additiv zu berücksichtigen wären, überrascht der zu niedrige Wert nicht.

Der Widerstand zwischen zwei benachbarten Leiterbahnen, im folgenden als Platinenwiderstand R_P bezeichnet, ist größer als 30 TΩ und hat somit keinen Einfluß auf die

Messungen in diesem Meßaufbau. In der Abbildung 6-29 wurde aus Übersichtsgründen und aufgrund des geringen Einflusses auf die Darstellung der Beeinflussung durch $C_{P(n+1)}$ und $R_{P(n+1)}$ verzichtet. Auch die Bonddrähte, die die Verbindung zwischen Platine und Chip herstellen (schwarze Quadrate in Abbildung 6-29), können aufgrund der sehr kleinen Fläche der Drähte (∅ = 25 µm) vernachlässigt werden.

Abbildung 6-28: Graphische Darstellung einer Platine mit Mikroelektrodenarray sowie den verschiedenen Widerständen und Kapazitäten, die auf Platine und Chip auftreten.

Im Bereich des Mikroelektrodenarrays verlaufen die Leiterbahnen, bedingt durch die große Anzahl der Elektroden, aus Platzgründen über größere Strecken parallel zueinander. Hierdurch bilden sich Kapazitäten zwischen zwei benachbarten Chipleiterbahnen (C_C), die mit 3 pF bis 7 pF bestimmt werden können. Zur Überprüfung dieses Wertes wird auch hier die Kapazität eines Plattenkondensators mit ähnlichen Abmessungen bestimmt (Gleichung 6-4). Als Fläche A wurde die Leiterbahn einer Bandelektrode des Array 1 (siehe S. 40) mit 9,3 x 10^{-3} cm^2 bestimmt. Die Dielektrizitätszahl einer Si_3N_4-Schicht beträgt 9 [98]. Hieraus ergibt sich bei einem durchschnittlichen Abstand von 5 x 10^{-3} cm^2 zu einer direkt benachbarten Elektrode eine theoretische C_C von 1,5 pF.

$$C_C = \frac{A \cdot D_Z \cdot D_0}{d} = \frac{9{,}3 \cdot 10^{-3}\,cm^2 \cdot 9 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14}\,Fcm^{-1}}{5 \cdot 10^{-3}\ cm} = 1{,}5\ pF \qquad \text{Gleichung 6-4}$$

Dieser Wert liegt im Bereich des experimentell bestimmten Wertes. Die Kapazität C_C zwischen zwei großen Gegenelektroden des gleichen Chips ergibt theoretisch

$$C_C = \frac{A \cdot D_Z \cdot D_0}{d} = \frac{5{,}68 \cdot 10^{-2}\,cm^2 \cdot 9 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14}\,Fcm^{-1}}{2{,}2 \cdot 10^{-1}\ cm} = 0{,}2\ pF \qquad \text{Gleichung 6-5}$$

und bestätigt die gemessenen Werte (siehe Tabelle 6-1).

Das RC-Glied, welches das Verhalten zwischen Leiterbahn und Elektrolyt beschreibt, ist durch den Isolationswiderstand R_I und die Streukapazität C_S gegeben. Der Isolationswiderstand R_I einer 800 nm dicken Triplexpassivierungsschicht wurde an der nicht geöffneten Leiterbahn der Elektrode 10 (Leiterbahn ohne Elektrodenöffnung) des Array 9 des „ELMINOS-Array“ bei einer Leiterbahnfläche von ca. 5 x 10^{-4} cm^{-2} mit $R_I > 30$ TΩ bestimmt und beeinflußt so weder das Verhalten zwischen zwei benachbarten Leiterbahnen noch stellt es einen Einfluß zwischen Leiterbahn und Elektrolyt dar. Zwischen Elektrolyt und Leiterbahn bildet sich allerdings ein Kondensator, der auf Streukapazitäten C_S zurückzuführen ist und dessen Größe von der Fläche der Leiterbahn abhängig ist. C_S kann mit 10 - 20 $nFcm^{-2}$ abgeschätzt werden und beträgt zum Beispiel für die Elektrode 10 des Array 9 („ELMINOS-Array“ Abbildung 4-10) ca. 4 pF. Die Kapazität eines Plattenkondensators mit der Fläche der Elektrode 9 und einem Abstand d von 800 nm (Dicke der Passivierungsschicht) ergibt 5 pF (siehe Gleichung 6-6) und die einer großen Gegenelektrode des Array 1 (siehe S. 40) 228 pF (Gleichung 6-7).

$$C_S = \frac{A \cdot D_Z \cdot D_0}{d} = \frac{5 \cdot 10^{-4}\ cm^2 \cdot 9 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14}\,Fcm^{-1}}{8 \cdot 10^{-5}\ cm} = 5{,}0\ pF \qquad \text{Gleichung 6-6}$$

$$C_S = \frac{A \cdot D_Z \cdot D_0}{d} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-2}\ \text{cm}^2 \cdot 9 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14}\,\text{Fcm}^{-1}}{8 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}} = 228\ \text{pF} \qquad \text{Gleichung 6-7}$$

Die größten Kapazitäten werden durch das Substrat n-Si erzeugt. Zwischen zwei Leiterbahnen bilden sich über die im Bereich der Leiterbahnen 300 nm dicke SiO_2-Schicht zwei Kondensatoren mit der Kapazität C_{Si}. C_{Si} ist direkt proportional zur Gesamtfläche der Metallschicht der Elektrode und ergibt sich somit aus der Summe der Flächen von Bondpad, Leiterbahn und Elektrodenfläche. C_{Si} beträgt für die größten, auf den Arrays untergebrachten Elektroden (Elektrodenfläche = 4 x 10^{-2} cm^2) bis zu 600 pF. Bei den kleinsten Elektroden wird die Fläche durch den Bondpad (Größe = 2,5 x 10^{-3} cm^2) bestimmt und hat somit einen unteren Grenzwert von ca. 40 pF. Die für eine Elektrode zu erwartende Kapazität C_{Si} läßt sich somit über Gleichung 6-8 berechnen.

$$C_{Si} = 40\ \text{pF} \cdot \left(\frac{A_{\text{Elektrode}} + A_{\text{Leiterbahn}} + A_{\text{Bondpad}}}{A_{\text{Bondpad}}} \right) \qquad \text{Gleichung 6-8}$$

Die Kapazität eines Plattenkondensators mit der Fläche eines Bondpads ergibt für 300 nm SiO_2 mit einer Dielektrizitätszahl von 4 [44] 30 pF (Gleichung 6-9) und bestätigt somit den experimentell bestimmten Wert. In Gleichung 6-10 wird der theoretische C_{Si}-Wert für eine große Gegenelektrode des Array 1 mit 670 pF berechnet.

$$C_{Si} = \frac{A \cdot D_Z \cdot D_0}{d} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2 \cdot 4 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14}\,\text{Fcm}^{-1}}{3 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}} = 30\ \text{pF} \qquad \text{Gleichung 6-9}$$

$$C_{Si} = \frac{A \cdot D_Z \cdot D_0}{d} = \frac{5{,}68 \cdot 10^{-2}\ \text{cm}^2 \cdot 4 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-14}\,\text{Fcm}^{-1}}{3 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}} = 670\ \text{pF} \qquad \text{Gleichung 6-10}$$

Zur Überprüfung wurden Kapazitätsmessungen mit einem auf Glas prozessierten „IMST-Array“ durchgeführt. Die Leiterbahnen und Elektroden auf diesem Array sind immer wenigstens 1 mm voneinander entfernt, somit können hier C_C - Kapazitäten ausgeschlossen werden. Kapazitätsmessungen zwischen den beiden dreieckigen Makroelektroden mit einer Metallfläche von jeweils 0,24 cm^2 ergaben an Luft Gesamtkapazitäten von unter 0,5 pF. An den gleichen Elektroden konnte bei Verwendung von n-Si als Substratmaterial eine Kapazität von 525 pF gemessen werden. Die Kapazität C_{Si}, die insbesondere bei Messungen mit schnellen Potentialänderungen wie Transientenmessungen, Kapazitätsmessungen, Einschaltmessungen, usw. störend wirkt, kann um ca. 99% gesenkt werden, indem das n-Si über einen Rückseitenkontakt an Masse gelegt wird. In Abbildung 6-29 ist diese Masse als * dargestellt.

Der Elektrolytwiderstand R_Ω ist nach Gleichung 2-19 entgegengesetzt proportional zur Größe einer Mikroelektrode und beträgt zum Beispiel für eine Elektrode mit einem Radius von 25 µm in 0,5 M H_2SO_4 370 Ωcm [99].

Abbildung 6-29: Ersatzschaltbild für die, auf der Platine und einem hierauf kontaktierten Mikroelektrodenarray auftretenden Kapazitäten und Widerstände.

Die Gesamtkapazität für eine Elektrode ergibt sich durch die Summe aller Einzelkapazitäten:

$$C_{Ges} = C_P + C_C + C_S + C_{Si} + C_D \qquad \text{Gleichung 6-11}$$

Nach Gleichung 6-11 ergibt sich zum Beispiel für kleine Elektroden ($\varnothing = 5\ \mu m$) eine Gesamtkapazität C_{Ges} von:

$$C_{Ges} \approx 3\ pF + 5\ pF + 5\ pF + 40\ pF + 10\ pF \approx 63\ pF \qquad \text{Gleichung 6-12}$$

Bei elektrochemischen Messungen soll eigentlich die Doppelschichtkapazität vermessen werden, die für eine Elektrode mit einem Radius a von 5 µm ungefähr 10 pF beträgt. Gleichung 6-12 macht deutlich, daß durch die verschiedenen anderen Kapazitäten eine solche Bestimmung schwierig ist. Durch den oben beschriebenen Rückseitenkontakt kann die größte störende Kapazität C_{Si} allerdings deutlich gesenkt werden.
In Tabelle 6-1 sind noch einmal alle gemessenen Kapazitäten zusammengefaßt.

Tabelle 6-1: Experimentell bestimmte Kapazitäten eines Tauchsensors, bestehend aus Platine und Mikroelektrodenarray.

Kapazitätsbezeichnung		Gemessene Werte
C_P = Platinenkapazität	benachbart	≈ 3,2 pF
	entfernt	≈ 2–3 pF
C_C = Kapazität zwischen Leiterbahnen	benachbart	≈ 3–7 pF
	entfernt	< 3 pF
C_S = Streukapazität		≈ 10-20 $nFcm^{-2}$
C_{Si} = Kapazität über das Substrat n-Si		≈ 40 pF–600 pF

Tabelle 6.2 faßt die theoretisch bestimmten minimalen und maximalen Kapazitäten zusammen.

Tabelle 6-2: Theoretisch bestimmte minimale und maximale Kapazitäten eines Tauchsensors, bestehend aus Platine und Mikroelektrodenarray.

Kapazitätsbezeichnung		Abstand d [cm]	Fläche A [cm^2]	Berechnete Werte [pF]
C_P = Platinenkapazität	benachbart	0,04	0,1	0,885
	entfernt	0,1	0,1	0,3
C_C = Kapazität zwischen Leiterbahnen	benachbart	5×10^{-3}	$9{,}3 \times 10^{-3}$	1,5
	entfernt	$2{,}2 \times 10^{-1}$	$5{,}68 \times 10^{-2}$	0,2
C_S = Streukapazität		8×10^{-5}	5×10^{-4}	5,0
		8×10^{-5}	$2{,}3 \times 10^{-2}$	228
C_{Si} = Kapazität über das Substrat n-Si		3×10^{-5}	$2{,}5 \times 10^{-3}$	30
		3×10^{-5}	$5{,}68 \times 10^{-2}$	670

Redoxsysteme

In einem weiteren Experiment wurden die anodischen Zyklovoltammogramme der gleichen Elektroden mit dem Redoxsystem $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ (c = 25 mM) in 0,5 M K_2SO_4-Lösung aufgenommen (Abbildung 6-30). Die Messungen zeigen den typischen Übergang von Makro- zu Mikroelektroden beziehungsweise von planarer zu hemisphärischer Diffusion. Die Zyklovoltammogramme der größeren Elektroden zeigen einen Strompeak bei + 50 mV, der typisch für das Ansteigen der Nernstschen Diffusionsschicht ist. Die kleinen Elektroden haben einen konstanten Diffusionsgrenzstrom i_{diff}. Des weiteren ist mit abnehmender Elektrodengröße ein Anstieg der Diffusionsgrenzströme zu beobachten. Die Form der Stromspannungskurven ist stark von der Potentialvorschubgeschwindigkeit v = |dU / dt| abhängig. Mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit v geht die bei „hohen“ v-Werten beobachtete charakteristische Wellenform in eine sigmoide Form der Stromspannungskurve über [2].

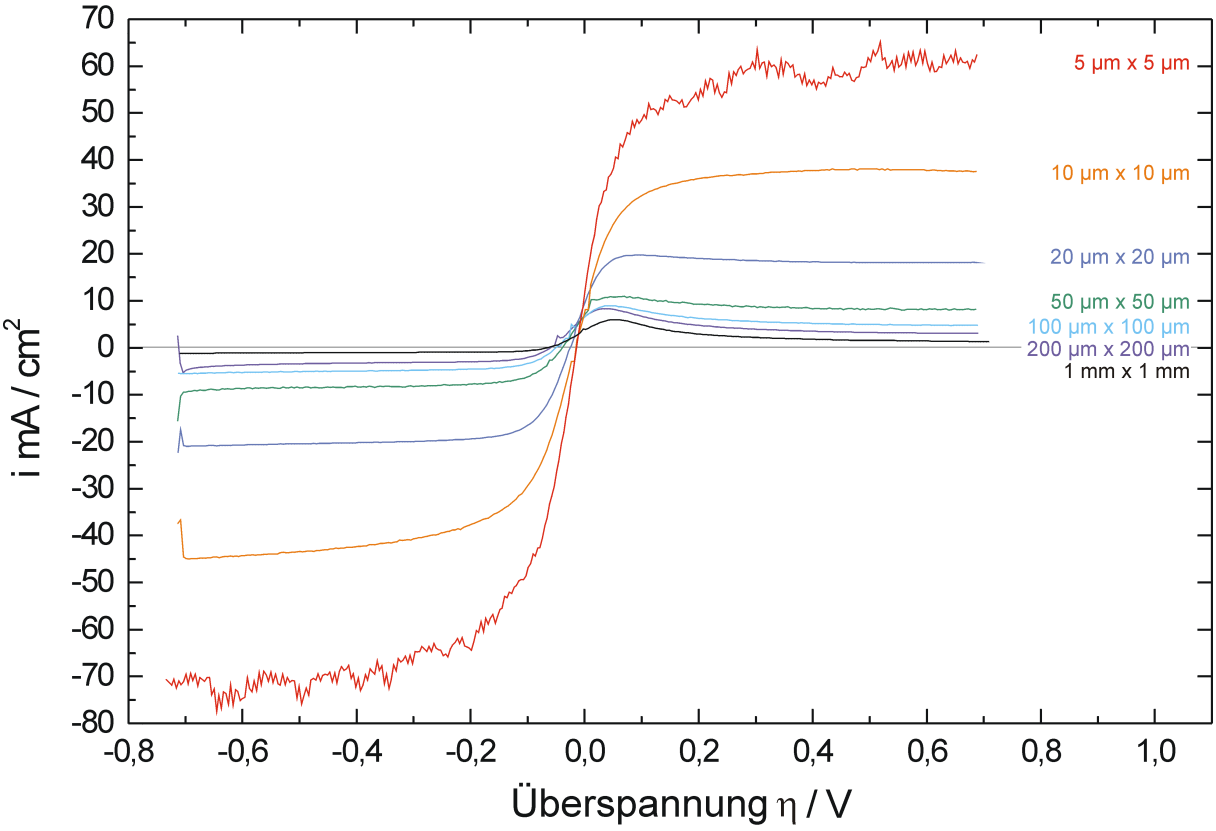


Abbildung 6-30: Hinlauf von Zyklovoltammogrammen verschieden großer runder Au – Elektroden eines Si_3N_4-passivierten Mikroelektrodenarrays (Array 8 des „ELMINOS-Array) mit dem Redoxsystem $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ (c = 25 mM) in 0,5 M K_2SO_4; (|dU / dt| = 50 mV s^{-1}) bei T = 25°C.

Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen

In Anlehnung an Abbildung 2-5 auf Seite 11, die anhand einer doppeltlogarithmischen Auftragung einen Überblick über das unterschiedliche Verhalten von Makro- und Mikroelektroden gibt, werden im folgenden der angelegte Strom, die Diffusionsgrenzstromdichte, der ohmsche Abfall, die Kapazität und das RC-Glied in doppeltlogarithmischen Auftragungen anhand von mit dem Array 8 (siehe Abbildung 4-9 und Tabelle 4-5 auf Seite 46) gemessenen Werten dargestellt. Die entsprechenden Meßwerte sind unter 11.3 auf Seite 119 dargestellt.

Abbildung 6-31 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung des Diffusionsgrenzstromes I_d, bestimmt aus den potentiodynamischen Messungen im Redoxsystem FeII / FeIII (Abbildung 6-30). Zusätzlich sind in der Abbildung die nach Gleichung 2-11 theoretisch bestimmten Grenzwerte aufgetragen. Die Kurve für die theoretischen Werte zeigt eine Steigung von 1. Die gemessenen Werte zeigen für die mittleren Elektrodengrößen eine relativ gute Übereinstimmung mit der Theorie. Die Abweichung des Messwertes der kleinen Elektrode ($A = 2{,}5 \times 10^{-7}\ cm^2$) ist wahrscheinlich auf eine falsch angenommene Elektrodengröße zurückzuführen. Der Meßwert deutet darauf hin, daß die reale Elektrodenfläche kleiner ist als die theoretisch angenommene. Eine weitere Fehlerquelle ist dadurch gegeben, daß die sehr kleinen Ströme an der Elektrode relativ viele Störungen beinhalten, so daß eine exakte Bestimmung des Diffusionsgrenzstromes schwierig ist. Die Abweichung der Meßwerte der großen Elektroden ist darauf zurückzuführen, daß die Elektroden nach 14 s bei einem Potential U (SHE) von 0,7 V noch nicht ihre Diffusionsgrenzströme erreicht hatten, beziehungsweise daß für die großen Elektroden noch ein zeitabhängiger Term (Gleichung 2-6) zur Bestimmung des Diffusionsgrenzstromes zu berücksichtigen ist.

In der Abbildung 6-32 ist die doppeltlogarithmische Auftragung der Diffusionsgrenzstromdichte i_d verschieden großer Mikroelektroden gegen deren Radius aufgetragen. Die Werte wurden ebenfalls aus Abbildung 6-30 bestimmt und zeigen somit für die kleinste sowie die beiden großen Elektroden die gleichen Abweichungen von der Theorie. Die Kurve zeigt im Bereich der Makroelektroden eine Steigung von -0,2 und im Mikroelektrodenbereich eine Steigung von -0,9. Nach Gleichung 2-7 ergibt sich für Mikroelektroden eine Steigung von -1. Somit liegen die gemessenen im Bereich der theoretischen Werte.

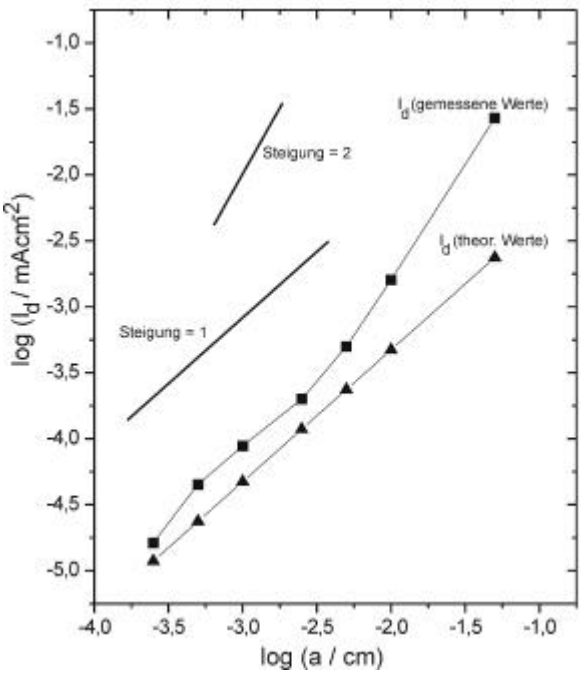


Abbildung 6-31: Doppeltlogarithmische Auftragung des Diffusionsgrenzstromes I_d, bestimmt aus Abbildung 6-30 (gemessene Werte), und des theoretisch berechneten Diffusionsgrenzstromes gegen den Radius verschieden großer Mikroelektroden des Array 8 des „ELMINOS-Arrays“.

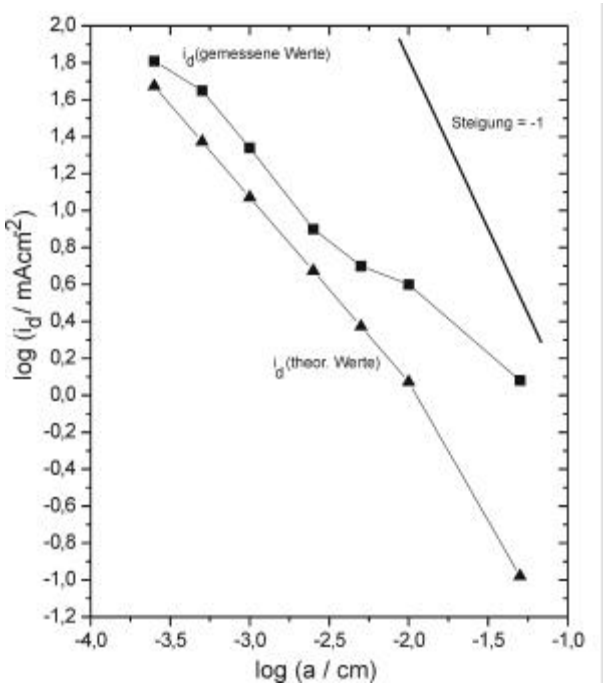


Abbildung 6-32: Doppeltlogarithmische Auftragung der Diffusionsgrenzstromdichte i_d, berechnet aus dem Diffusionsgrenzstrom I_d aus Abbildung 6-30, und der theoretisch berechneten Diffusionsgrenzstromdichte gegen den Radius verschieden großer Mikroelektroden des Array 8 des „ELMINOS-Arrays“.

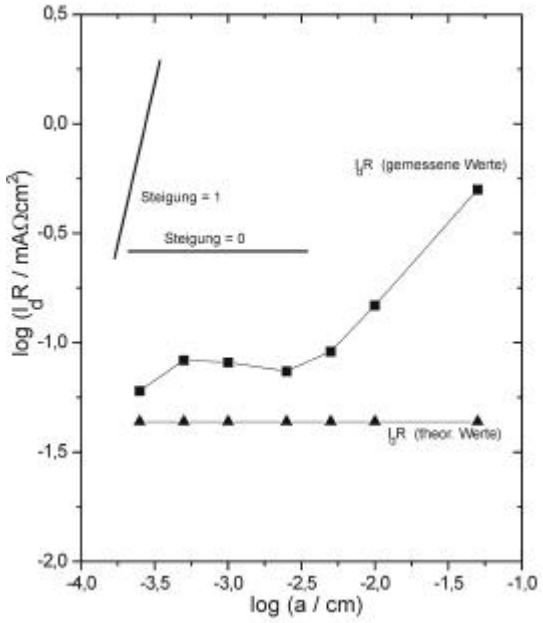


Abbildung 6-33: Doppeltlogarithmische Darstellung des ohmschen IR-Abfalls, berechnet aus dem Diffusionsgrenzstrom I_d aus Abbildung 6-30 und dem Elektrolytwiderstand (Gleichung 2-19) gegen den Radius verschieden großer Mikroelektroden des Array 8 des „ELMINOS-Arrays“.

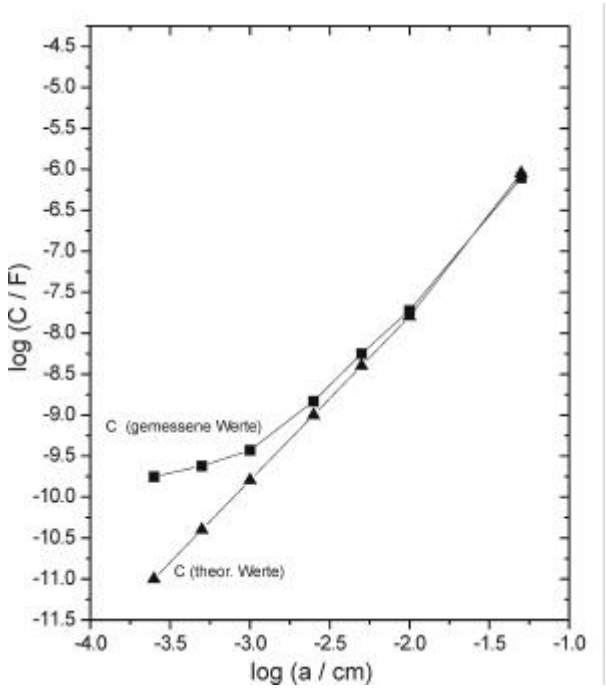


Abbildung 6-34: Doppeltlogarithmische Darstellung der Kapazität C, bestimmt aus den potentiodynamischen Kapazitätskurven (siehe Seite 78) bei 800 mV, gegen den Radius verschieden großer Mikroelektroden des Array 8 des „ELMINOS-Arrays“.

Abbildung 6-33 zeigt die doppeltlogarithmische Darstellung des ohmschen IR-Abfalls, berechnet aus dem Diffusionsgrenzstrom I_d aus Abbildung 6-30 und dem Elektrolytwiderstand, der mit $\sigma = 0271$ Scm^{-1} [99] über Gleichung 2-19 bestimmt wird, gegen den Radius verschieden großer Mikroelektroden des Array 8 des „ELMINOS-Arrays“. Wie unter 2.1.2 beschrieben, zeichnen sich Mikroelektroden dadurch aus, daß der ohmsche IR-Abfall unabhängig vom Radius der Mikroelektrode ist. Die Kurve in der Abbildung 6-33 sollte, wie die ebenfalls dargestellte Kurve aus theoretisch berechneten Werten, eine Steigung von 0 aufweisen. Für die Meßwerte gilt, wie auch für den Diffusionsgrenzstrom und die Diffusionsgrenzstromdichte, daß sie für die beiden großen Elektroden zu hoch sind. Für die kleinen Elektroden wird die erwartete Steigung von 0 nahezu erreicht.

Abbildung 6-34 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung der Kapazität C, die aus den potentiodynamischen Kapazitätsmessungen (siehe Seite 78) bei 800 mV bestimmt wurde.

Die gemessenen Kapazitäten weisen eine durchschnittliche Steigung von 2 auf und verhalten sich somit entsprechend der Literatur (siehe Abbildung 2-5). Die gemessenen Werte der kleineren Elektroden laufen im Gegensatz zur Theorie und den ebenfalls in Abbildung 6-34 dargestellten theoretischen Doppelschichtkapazitäten C_D gegen einen unteren Grenzwert von 100 pF. Für die theoretischen Berechnungen wurde ein C_D von 40 µFcm^{-2} angenommen. Die Abweichung von der Theorie ist auf die verschiedenen störenden Kapazitäten C_P, C_C, C_S und C_{Si} (siehe Abbildung 6-29) zurückzuführen. Der untere Grenzwert ist durch die Größe des Bondpad bestimmt. Dieses Verhalten ist, wie oben beschrieben, auf die Kapazität C_{Si} zurückzuführen, die durch die große Fläche des Bondpad gegeben ist.

Die doppeltlogarithmische Auftragung des RC-Gliedes weist für die Elektroden mit $r \geq 20$ µm eine Steigung von 1,2 auf (Abbildung 6-35). Die Abweichungen zur Kurve aus theoretisch bestimmten Werten (Gleichung 2-18) sind auf die gleiche Problematik zurückzuführen, die oben für die Kapazität C beschrieben ist.

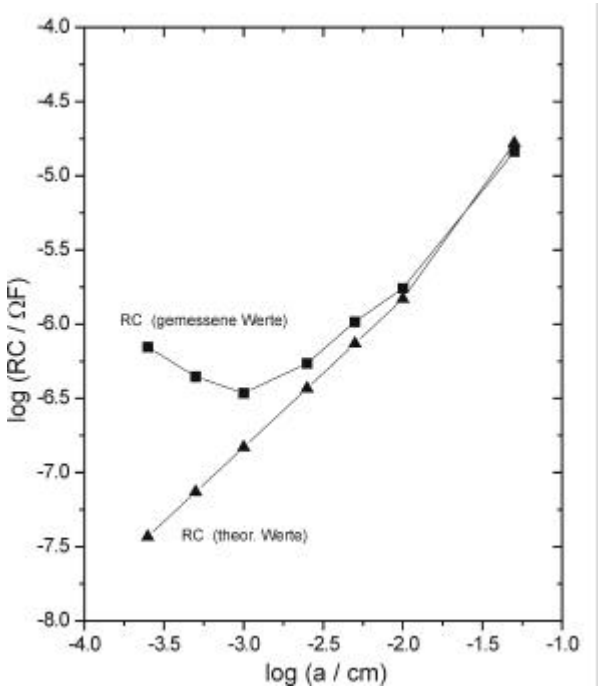


Abbildung 6-35: Doppeltlogarithmische Darstellung des RC-Gliedes gegen den Radius verschieden großer Mikroelektroden des Array 8 des „ELMINOS-Arrays“. C wurde aus den potentiodynamischen Kapazitätsmessungen, die auf Seite 78 abgebildet sind, bei 800 mV bestimmt. Der Elektrolytwiderstand wurde über Gleichung 2-19 bestimmt.

Neben den bisher beschriebenen Mikroelektrodenarrays mit Gold als Leiterbahn- und Elektrodenmaterial wird auch z.B. Platin bei der Herstellung verwendet. Abbildung 6-36 zeigt die potentiodynamische Messung einer 50 µm x 50 µm großen, Si_3N_4 passivierten Platinelektrode in einer 0,1 M H_2SO_4-Lösung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $|dU / dt| = 50\ mV\ s^{-1}$. Das Zyklovoltammogramm zeigt ein charakteristisches Deckschichtdiagramm von Platin. Im anodischen Bereich fließt zwischen + 300 mV und + 600 mV nur der zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht notwendige Strom. Im Anschluß bildet sich eine Sauerstoffchemisorptionsschicht nach:

$$Pt + OH^- \rightarrow Pt\text{-}OH + e^- \qquad \text{Gleichung 6-13}$$

$$2\ Pt\text{-}OH \rightarrow Pt\text{-}O + H_2O \qquad \text{Gleichung 6-14}$$

Bei etwa + 1350 mV ist ein großer Oxidationspeak zu erkennen. An Platin setzt die Sauerstoffentwicklung normalerweise ab 1,5 V ein [39, 100]. Eine Erklärung für diesen Peak ist in der Überlagerung von Deckschichtdiagrammen anderer Metalle zu suchen. Die Messung wurde, wie oben erwähnt, in der Plexiglasmeßzelle durchgeführt. Wie unter 3.2.2 beschrieben, ist es unmöglich, eine völlige Dichtigkeit der Meßzelle zu garantieren. Da in der Meßzelle die einzelnen Elektroden über Lötkontakte angeschlossen sind, in denen zum

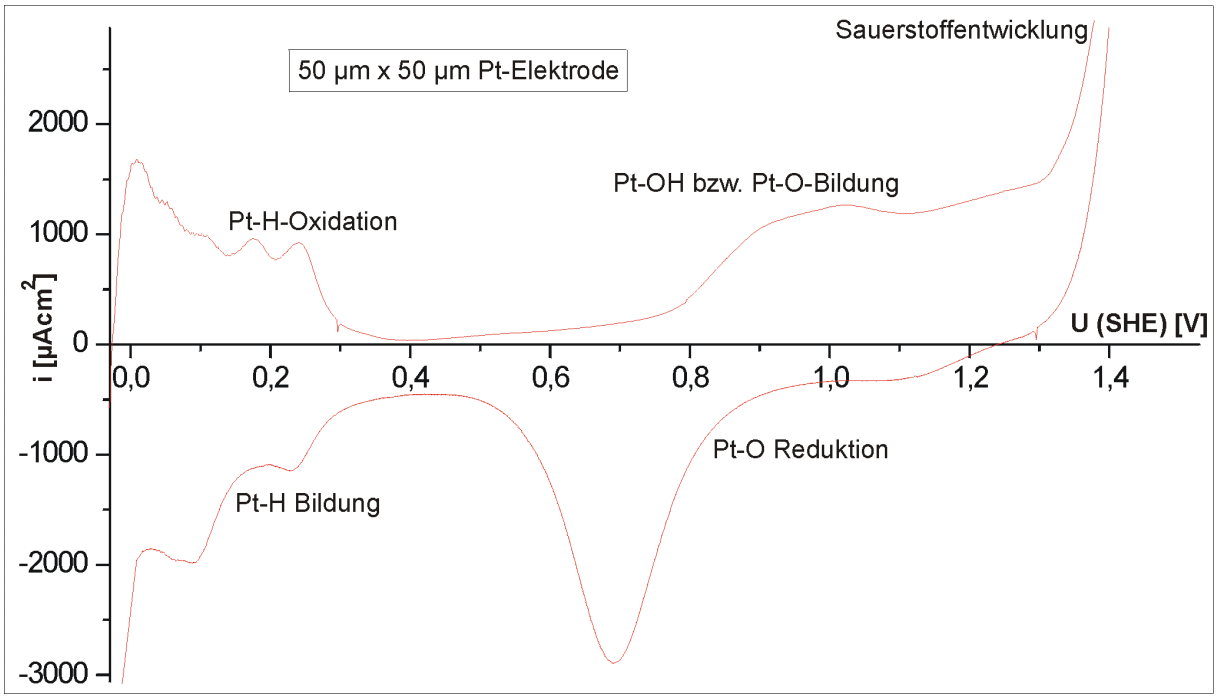


Abbildung 6-36: Zyklovoltammogramm einer 50 µm x 50 µm großen, Si_3N_4 passivierten Platinelektrode in einer 0,1 M H_2SO_4-Lösung ($|dU / dt| = 50$ mV s^{-1}).

Beispiel die Metalle Cd, Cu, Zn, Sn enthalten sein können, kann der Peak zum Beispiel durch Cu verursacht werden, das durch eine Undichtigkeit in der Zelle aus den Kontaktanschlüssen herausgelöst wird. Küpper [39] konnte die Cu-Auflösung an Pt-Mikroelektroden bis 1,0 V beobachten. Die hier auftretende Verschiebung der Auflösung ist auf die hohe Überspannung durch den sehr dünnen Elektrolytfilm im Bereich der Undichtigkeit zurückzuführen. Beim Potentiallauf in negativer Richtung wird die Sauerstoffbelegung mit einer Überspannung mit mehreren 100 mV wieder reduziert. Es folgen ein schmaler Doppelschichtbereich und ab 300 mV die Abscheidung von atomarem Wasserstoff:

$$Pt + H_2O + e^- \rightarrow Pt\text{-}H + OH^- \qquad \text{Gleichung 6-15}$$

Bei Erreichen des Wasserstoffpotentials steigt der kathodische Strom durch die H_2-Entwicklung stark an. Im nun wieder beginnenden Spannungshinlauf findet nacheinander die Oxidation des gebildeten molekularen und atomaren Wasserstoffs statt.

7 Modifizierung einzelner Mikroelektroden

7.1 Fremde Arbeiten

Laserabscheidung von Metallen und Polymeren in Si-Mikrostrukturen

Morgenstern [28] konnte die Strukturen des „IMST – Array“ nutzen, um durch neue Techniken der laserunterstützten Mikrostrukturierung das Polymer Polybithiophen und Ag auf n-Silizium abzuscheiden. Bei den verwendeten Strukturen wurde auf den ersten Lithographieschritt verzichtet (siehe Kapitel 5) und Si_3N_4 als Passivierungsschicht direkt auf das n-Si aufgebracht. Das Aspektverhältnis der mittels RIE hergestellten Strukturen wurde durch anisotropes Ätzen in 1 M KOH für 2h bei 60 °C von 1 µm auf 25 µm erhöht und diente so als Reservoir für die Abscheidungen.

Mikrostrukturierung von porösem Silizium

Ronkel [**79**, 101] konnte die Mikroelektrodenarrays in abgewandelter Form im Rahmen seiner Dissertation nutzen, um mikrostrukturiertes poröses Silizium für den Einsatz von Sensoren zu erzeugen. Um die benötigten Strukturen zu erstellen, wurde die Passivierungsschicht (organische, anorganische und metallische Schichten) direkt auf das Trägermaterial n-Si oder p-Si aufgebracht und mit entsprechenden Methoden (siehe Kapitel 5) strukturiert. Nach Aufbringen eines Rückseitenkontaktes konnte in einem HF-Bad in den Strukturen poröses Silizium für verschiedenste Anwendungen erzeugt werden. Hierbei wurden die organischen Passivierungsschichten Probimer® und Polyimid eingesetzt, die im Gegensatz zu den anorganischen Materialien eine ausreichende Beständigkeit gegen HF aufweisen.

7.2 Eigene Arbeiten

Au – Abscheidungen

Im Rahmen des Verbundprojektes „IMST“ [22] wurde versucht, Elektroden mit einem hohen Aspektverhältnis zu entwickeln, die im Bereich der Neurologie zur orts- und zeitabhängigen Potential- oder Konzentrationsmessung eingesetzt werden sollen [102, 103]. Um das von den Medizinern geforderte hohe Aspektverhältnis der Elektroden zu erreichen, wurde das organische Passivierungsmaterial Probimer® so modifiziert, daß es mit einer Dicke von bis zu 25 µm aufgetragen und strukturiert werden kann. Diese spezielle Passivierungsschicht kann so als Maske für mikrogalvanische Modifizierungen verwendet werden. Für die Ab-

scheidungen wurde der Elektrolyt auf 60 °C erwärmt und das Au mit einer Stromdichte von 2 $mAcm^{-2}$ für t = 1800 s (3,6 Ccm^{-2}) aus einem cyanidischen Elektrolyten in der Plexiglaszelle (siehe Abbildung 3-10 auf Seite 25) abgeschieden. Abbildung 7-1 zeigt potentiodynamische Messungen (1 N H_2SO_4 / $|dU/dt|$ = 50 mVs^{-1}) einer mit Probimer® passivierten 50 µm x 50 µm großen Goldmikroelektrode vor und nach der galvanischen Goldabscheidung. Für diese Messungen wurde der vermessene Potentialbereich auf U (SHE) = 1,95 V begrenzt, um eine Entwicklung von Sauerstoff, der die Passivierungsschicht beschädigen könnte, zu verhindern. Die CVs zeigen die typische Goldoxidation und Reduktion. Die Ladungsausbeute beträgt aufgrund der simultanen Sauerstoffentwicklung und Goldoxidation im anodischen Bereich 0,9. Die Ladungen der Zyklovoltammogramme ergeben eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche um den Faktor 3,5.

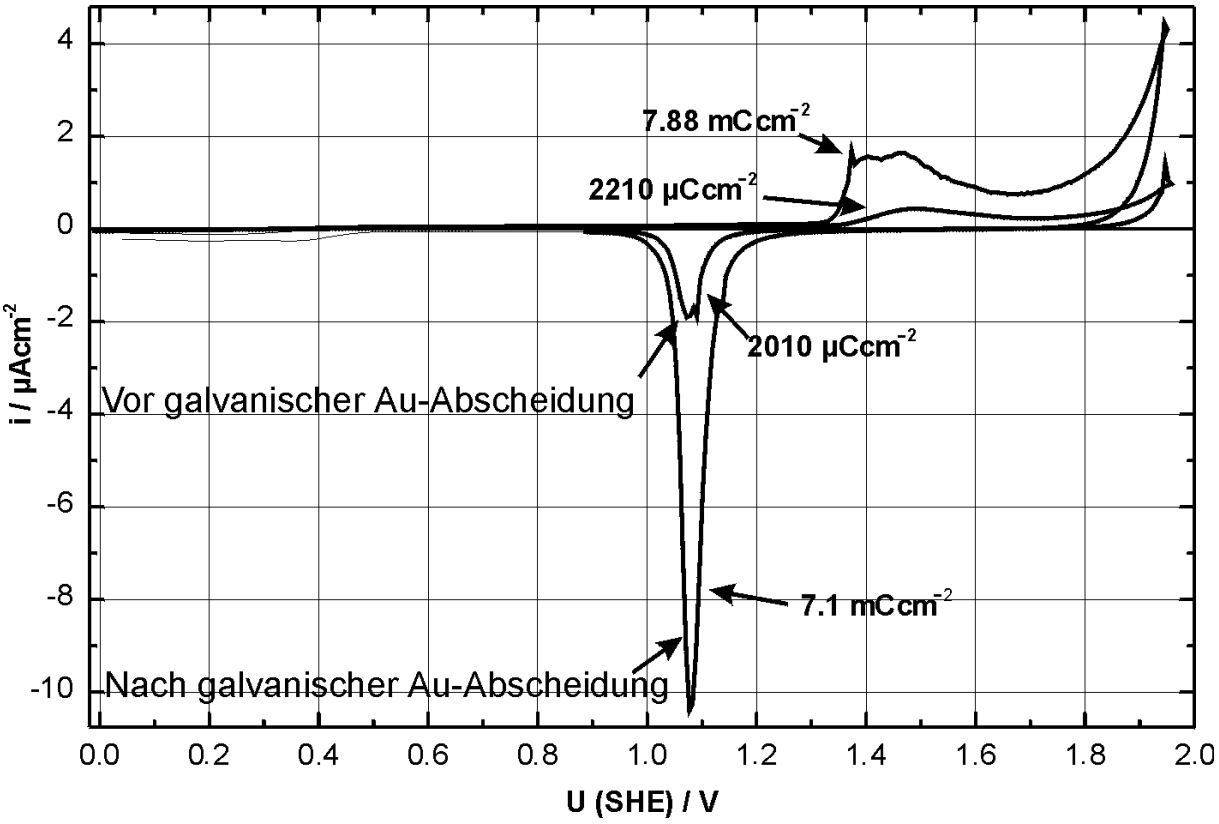


Abbildung 7-1: Zyklovoltammogramm einer Probimer-passivierten 50 µm x 50 µm Au-Elektrode vor und nach der galvanischen Au-Abscheidung (1 N H_2SO_4 / $|dU/dt|$ = 50 mVs^{-1}).

Zur Ermittlung der Topographie wurde die Mikroelektrode nach der Modifizierung mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung 7-2 links) und Laserprofilometrie (Abbildung 7-2 rechts) untersucht. Die Auswertung zeigt, daß das abgeschiedene Gold nach Auffüllen der negativen Struktur verstärkt an den Kanten der Elektrode abgeschieden wurde. Es ergibt sich ein Aspektverhältnis von 0,14 nach der Modifizierung. Durch Entfernung der als Maske

verwendeten Passivierungsschicht mit einer Dicke von 25 µm mittels reaktivem Ionenätzen ließe sich das Aspektverhältnis zwar noch deutlich erhöhen, würde aber immer noch nicht das von den Medizinern benötigte Aspektverhältnis erreichen. Abbildung 7-3 zeigt eine nach den Ergebnissen aus den REM- und laserprofilometrischen Untersuchungen erstellte schematische Darstellung der Au-Abscheidung. Die REM-Aufnahmen zeigen eine sehr homogene Oberfläche der galvanisch aufgebrachten Goldschicht.

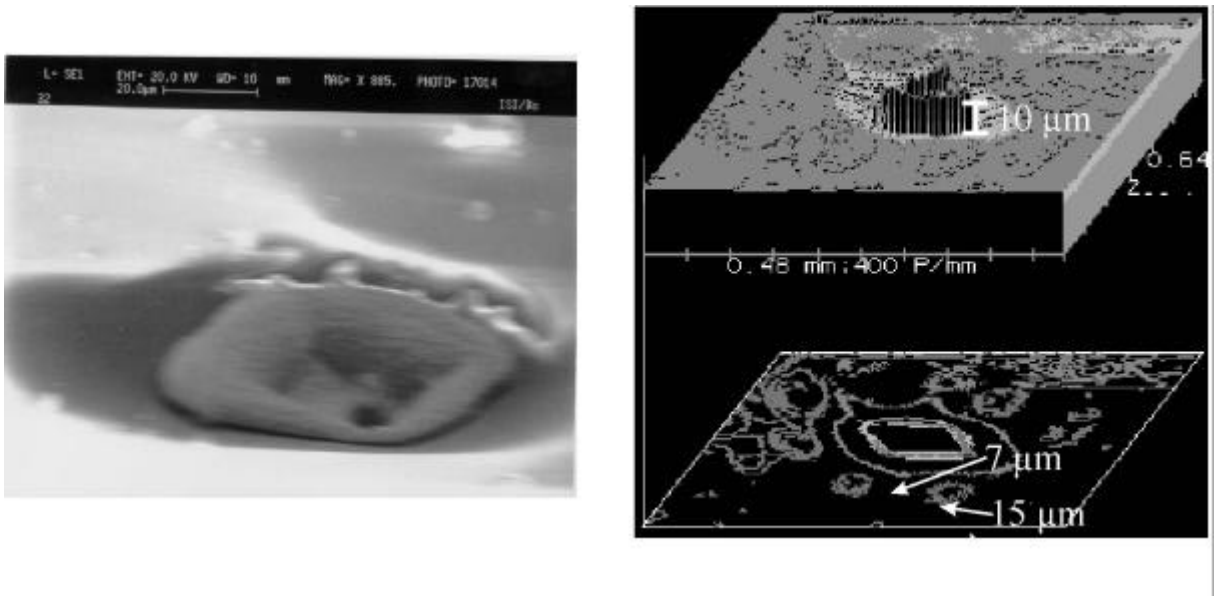


Abbildung 7-2: REM Aufnahme (links) und laserprofilometrische Aufnahme (rechts) einer Probimer-passivierten 50 x 50 µm Au-Elektrode nach einer galvanischen Au-Abscheidung.

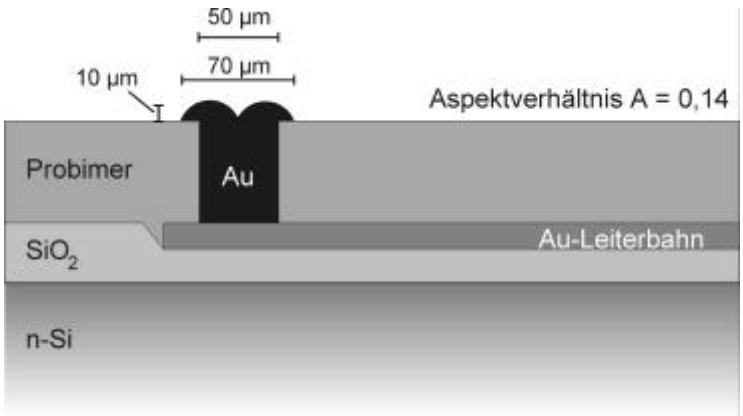


Abbildung 7-3: Schematische Darstellung der galvanischen Au-Abscheidung auf eine Probimer®-passivierte (Dicke d = 25 µm) Au-Elektrode. Das Aspektverhältnis beträgt nach der Abscheidung 0,14.

Pb und PbO_2 – Abscheidungen

Die in dieser Arbeit beschriebenen Mikroelektrodenarrays eignen sich durch die Siliziumplanartechnologie als verwendetes Herstellungsverfahren gut zur hybriden Kombination mit ebenfalls mittels Siliziumplanartechnologie hergestellten Sensoren, Aktoren usw. zu einem Mikrosystem. Die folgenden Ergebnisse sollen als Machbarkeitsstudie zeigen, daß sich durch die Verwendung des Systems Pb / PbO_2 als Bleiakkumulator eine wiederaufladbare Stromversorgung in einem hybriden Mikrosystem verwirklichen läßt.

Abbildung 7-4 zeigt die potentiodynamische Messung einer Goldelektrode (4×10^{-4} cm^{-2}) in einem bleihaltigen Elektrolyten (1×10^{-3} M $Pb(ClO_4)_2$; 0,5 M $HClO_4$) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $|dU/dt| = 50$ mVs^{-1}. Beginnend bei U (SHE) = 0,8 V im kathodischen Bereich startet der Pb-Unterpotentialbereich (UPD) bei U (SHE) = 0,3 V, gefolgt von der Pb Bulk Abscheidung bei U (SHE) □ -0,2 V. Die Wasserstoffentwicklung wird durch das adsorbierte Blei stark inhibiert [104]. Im anodischen Bereich beginnt die Pb-Auflösung bei U (SHE) = -0,2 V. Nach der Desorption des Bleis im Unterpotentialbereich findet die Bildung von PbO_2 im Bereich der Goldoxidbildung statt. Die Reduktion des PbO_2 erfolgt bei höheren Potentialen als die Goldoxidreduktion.

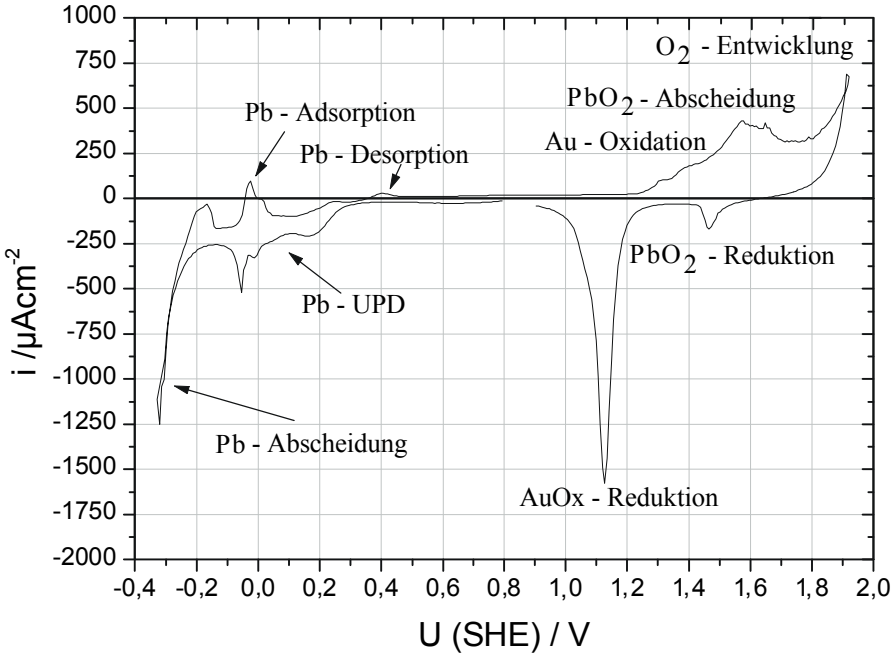


Abbildung 7-4: Zyklovoltammogramm einer 200 µm x 200 µm großen Au - Elektrode in bleihaltiger Perchlorsäure (1×10^{-3} M $Pb(ClO_4)_2$; 0,5 M $HClO_4$; $|dU/dt| = 50$ mVs^{-1}).

Beim Bleiakkumulator besteht die positive aktive Masse aus Bleidioxid PbO_2, die negative aktive Masse aus Blei, Elektrolyt ist normalerweise Schwefelsäure. Zur Umsetzung einer „on-chip"-Energieversorgung wurden zwei 200 µm x 200 µm Au-Elektroden eines Arrays mit

einer 25 µm Probimer®-Passivierung aus einem $1{,}7 \times 10^{-1}$ M $Pb(ClO_4)_2$ / 0,5 M $HClO_4$ Elektrolyten mit Pb und PbO_2 beschichtet. Für die galvanische Abscheidung wurde bei einer Stromdichte von 1 $mAcm^{-2}$ [105, 106] gleichzeitig kathodisch Pb sowie anodisch PbO_2 abgeschieden. Die hierbei ablaufenden Reaktionen lassen sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$Pb \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^- \qquad U_{Pb\,/\,Pb^{2+}}(SHE) = -0{,}20V \qquad \text{Gleichung 7-1}$$

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \qquad U_{PbO_2\,/\,Pb^{2+}}(SHE) = +1{,}44V \qquad \text{Gleichung 7-2}$$

Abbildung 7-5 zeigt einen laserprofilometrischen Flächenscan der PbO_2 beschichteten Au-Elektrode, Abbildung 7-6 einen laserprofilometrischen Linescan der Pb-beschichteten Au-Elektrode nach einer Abscheidungszeit von 20 h. Die Elektrodenhöhen lassen sich durch diese Messungen auf 80 µm bestimmen. Das Aspektverhältnis der Elektroden beträgt 0,27, da sich die Elektroden während der Abscheidung um 100 µm verbreitert haben. Durch die Verwendung der sehr dicken Passivierungsschicht kann das Probimer® als Reservoir zusätzlich Pb und PbO_2 aufnehmen.

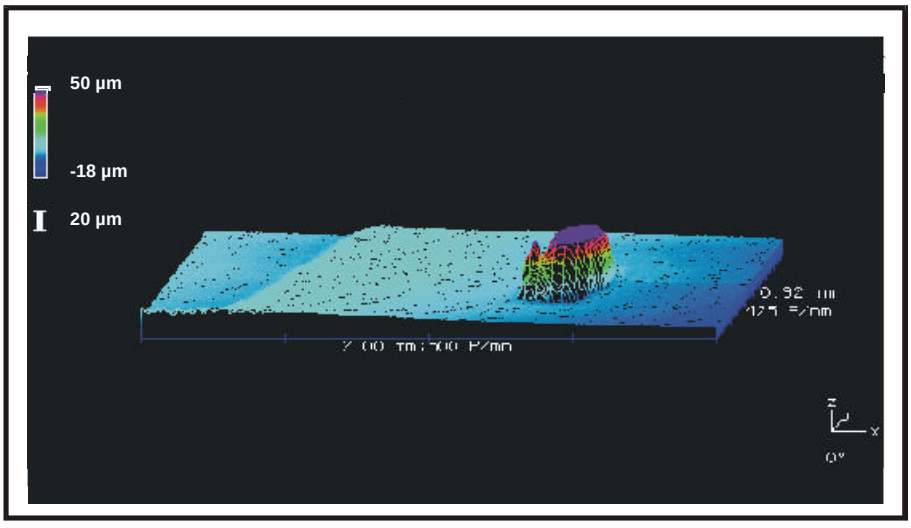


Abbildung 7-5: Laserprofilometrischer Flächenscan einer 200 µm x 200 µm Au-Elektrode nach der Abscheidung von PbO_2.

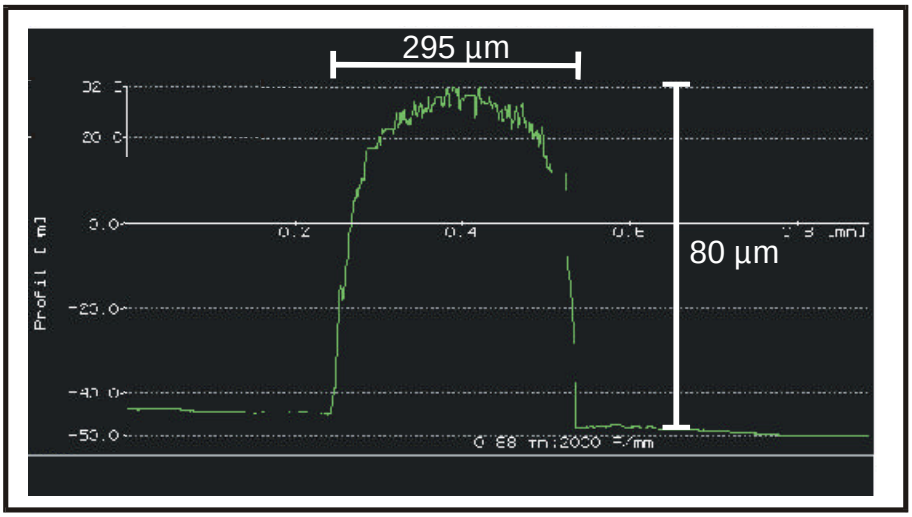


Abbildung 7-6: Laserprofilometrischer Linescan einer 200 µm x 200 µm Au-Elektrode nach der Abscheidung von Pb.

Da sich das PbO_2 in schwefelsaurer Lösung im Entladevorgang nach

$$PbO_2 + (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$ Gleichung 7-3

zu $PbSO_4$ umsetzt, und das $PbSO_4$ die Oberfläche der PbO_2-Elektrode auf dem Array als Isolator vollständig bedecken würde, wurde in diesem System 0,5 M $HClO_4$ als Elektrolyt verwendet. Abbildung 7-7 zeigt die Lade- und Entladekurve der zwei 200 µm x 200 µm großen mit Pb und PbO_2 beschichteten Au-Elektroden. Das System konnte als Energiespeicher mit 21,4 $mAhcm^{-2}$ aufgeladen werden. Innerhalb von 3 Lade / Entladezyklen wurde durchschnittlich 55 % der Ladung zurückgewonnen.

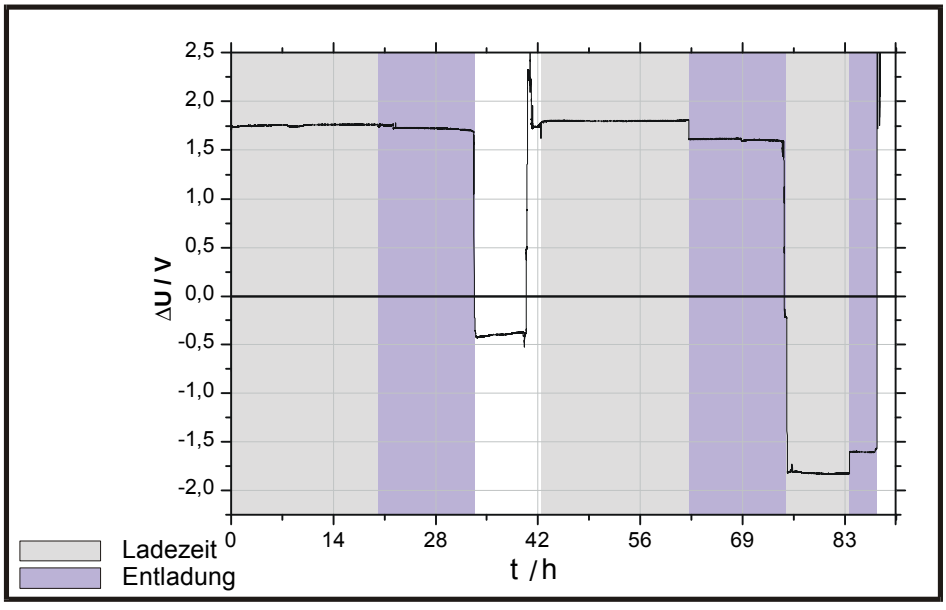


Abbildung 7-7: Lade- und Entladekurve zweier 200 µm x 200 µm mit Pb und PbO_2 beschichteter Au-Elektroden in bleihaltiger Perchlorsäure (1 x 10^{-3} M $Pb(ClO_4)_2$; 0,5 M $HClO_4$).

Ag – Abscheidungen

Die „on-chip“ Ag / AgCl-Elektrode als in einem Mikrosystem integrierte Referenzelektrode wird im Bereich der elektrochemischen Analytik häufig diskutiert. Die Integration wird über Siebdruck [107], Sputtern, thermische Bedampfung [108, 109, 110] oder eine galvanische Abscheidung erreicht [111, 112]. Um zu prüfen, ob sich Silber für die galvanische Abscheidung auf das entwickelte Mikroelektrodenarray eignet, wurden potentiodynamische und potentiostatische Messungen durchgeführt.

Abbildung 7-8 zeigt die Zyklovoltammogramme von Au – Elektroden mit verschiedenen Kantenlängen (20 µm x 20 µm; 50 µm x 50 µm; 200 µm x 200 µm) eines Polyimid – passivierten Arrays. Die Messungen wurden in einem silberhaltigen Elektrolyten (3×10^{-3} M Ag^+; 0,1 M $HClO_4$) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $|dU/dt| = 100\ mVs^{-1}$ durchgeführt. Startpunkt der Messung ist U (SHE) = +0,9 V im kathodischen Bereich. Das Nernstsche Gleichgewichtspotential der Messungen läßt sich mit U (SHE) = +0,64 V bestimmen. Die Ag-Abscheidung findet zwischen U (SHE) = 0,20 V und 0,64 V statt, die Ag-Auflösung liegt im Bereich von U (SHE) = 0,66 V bis 0,80 V des anodischen Zyklus. Wie erwartet, läßt sich mit abnehmender Elektrodengröße ein Anstieg der Stromdichte um den Faktor 2-3 beobachten. Die Messungen zeigen sowohl bei der Ag-Abscheidung als auch bei der Ag-Auflösung den typischen Übergang von Makro- zu Mikroelektroden beziehungsweise von planarer zu hemisphärischer Diffusion.

Um die „scaling-down“-Effekte zu verifizieren, wurden mit den gleichen Elektroden potentiostatische Strom-Zeit-Kurven in einem silberhaltigen Elektrolyten aufgenommen (3×10^{-6}M Ag^+; 0,1 M $HClO_4$) (Abbildung 7-9). Die Makroelektroden (200 µm x 200 µm; (1,5 mm x 3,0 mm)/2) zeigen ein nahezu konstantes Strom / Zeit-Verhältnis. Im Gegensatz hierzu läßt sich bei den zwei hier vermessenen Mikroelektroden (10 µm x 10 µm; 20 µm x 20 µm) ein langsamer Anstieg der Stromdichte erkennen. Dieser Effekt kann durch die Entstehung einer körnigen Silberoberfläche erklärt werden. Diese Ag-Körner vergrößern die Fläche der Mikroelektroden ohne hierbei den hemisphärischen Diffusionsprozeß zu verändern, der für die hohe Stromdichte verantwortlich ist.

Abbildung 7-10 zeigt die doppeltlogarithmische Darstellung der Diffusionsgrenzstromdichte i_d gegen den Radius a der in Abbildung 7-9 abgebildeten potentiostatischen Messungen. Wie nach Gleichung 2-10 zu erwarten war, steigt i_d mit kleiner werdendem Radius proportional an. Im Bereich der größten Elektrode ist der Übergang zum Makroelektrodenverhalten, das eine Steigung von 0 zeigen würde, zu erkennen.

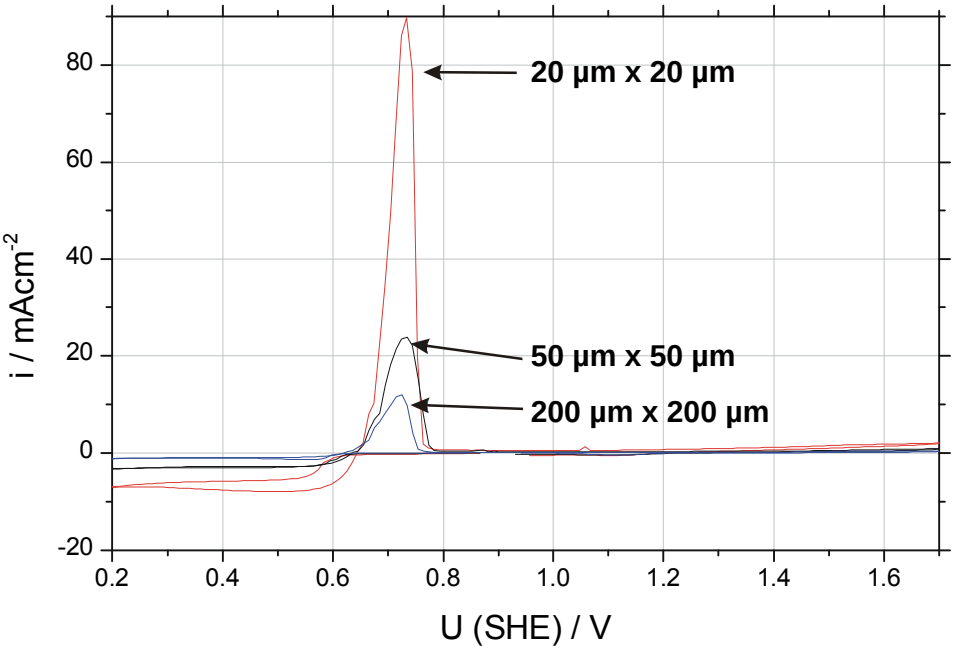


Abbildung 7-8: Zyklovoltammogramme von Au – Elektroden mit verschiedenen Kantenlängen eines Polyimid – passivierten Arrays in einem silberhaltigen Elektrolyten (3×10^{-3} M Ag^+; 0,1 M $HClO_4$; $|dU/dt| = 100$ mVs^{-1}).

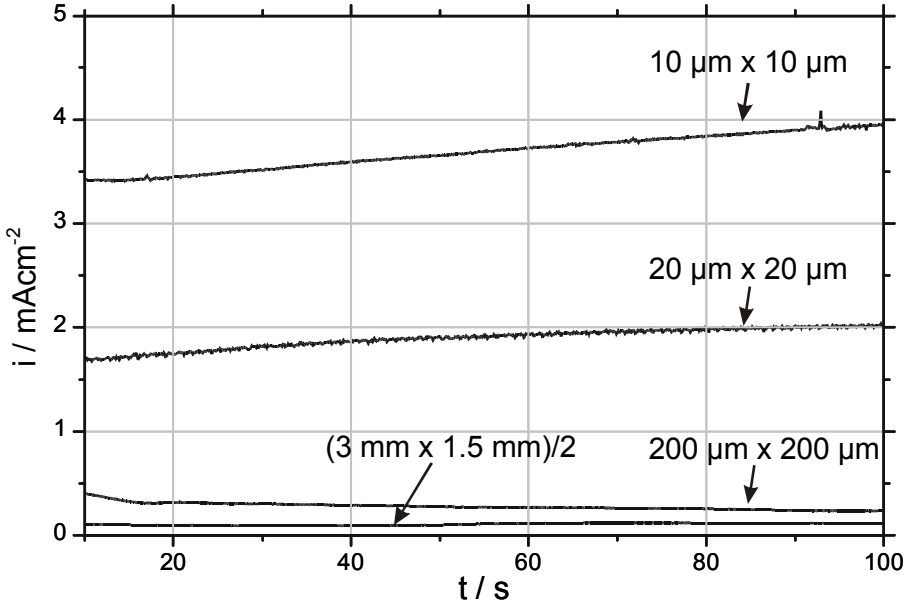


Abbildung 7-9: Potentiostatische Stromdichte / Zeit Messungen (U (SHE) = + 0,1 V). Au – Elektroden mit verschiedenen Kantenlängen in einem silberhaltigen Elektrolyten (3×10^{-3} M Ag^+; 0,1 M $HClO_4$).

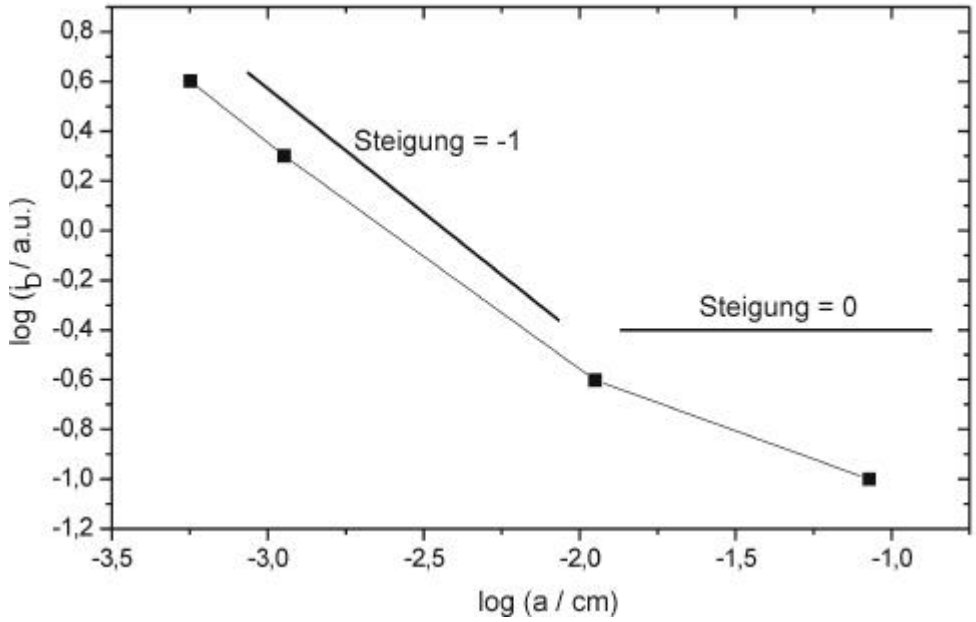


Abbildung 7-10: Doppeltlogarithmische Darstellung der Diffusionsgrenzstromdichte i_D gegen den Radius a der Messungen aus Abbildung 7-9.

Zur Herstellung einer Ag / AgCl-Referenzelektrode wird ein kommerziell erhältlicher Glanzsilberelektrolyt (Tabelle 3-2, S. 30) verwendet, der durch seine Zusätze eine glatte galvanische Beschichtung der Goldelektroden ermöglicht. Das Silber wird bei einer Temperatur von T = 25 °C und einem pH von 14 abgeschieden. Bei einer Abscheidungszeit von 38 Sekunden wird die in diesem Experiment verwendete Makroelektrode des „IMST-Array“ mit einer 800 nm dicken Si_3N_4-Schicht gleichmäßig bis zum Rand aufgefüllt. Um genauere Aussagen über die Qualität der abgeschiedenen Schichten machen zu können, werden Aufnahmen mit einem Atomkraftmikroskop angefertigt und eine Rauhigkeitsanalyse durchgeführt.

Abbildung 7-11 zeigt die AFM-Aufnahme und das Rauhigkeitsprofil der unbeschichteten Goldoberfläche eines Mikroelektrodenarrays. Die Rauhigkeit der Elektrodenoberfläche läßt sich über

$$R_a = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|z_i - \bar{z}\right| \qquad \text{Gleichung 7-4}$$

berechnen. Für die unbeschichtete Goldoberfläche ergibt sich ein R_A-Wert von 0,7 nm. Abbildung 7-12 zeigt die AFM-Aufnahme und das Rauhigkeitsprofil der gleichen Elektrode nach der galvanischen Ag-Beschichtung. Die Rauhigkeit der Glanzsilberschicht beträgt R_a = 14,3 nm. Die Rauhigkeit der Elektrode hat somit nach der Modifizierung deutlich zugenommen. Da die Elektrode als Ag / AgCl-Elektrode eingesetzt werden soll, ist diese Oberflächenvergrößerung aber eher als Vorteil zu bewerten.

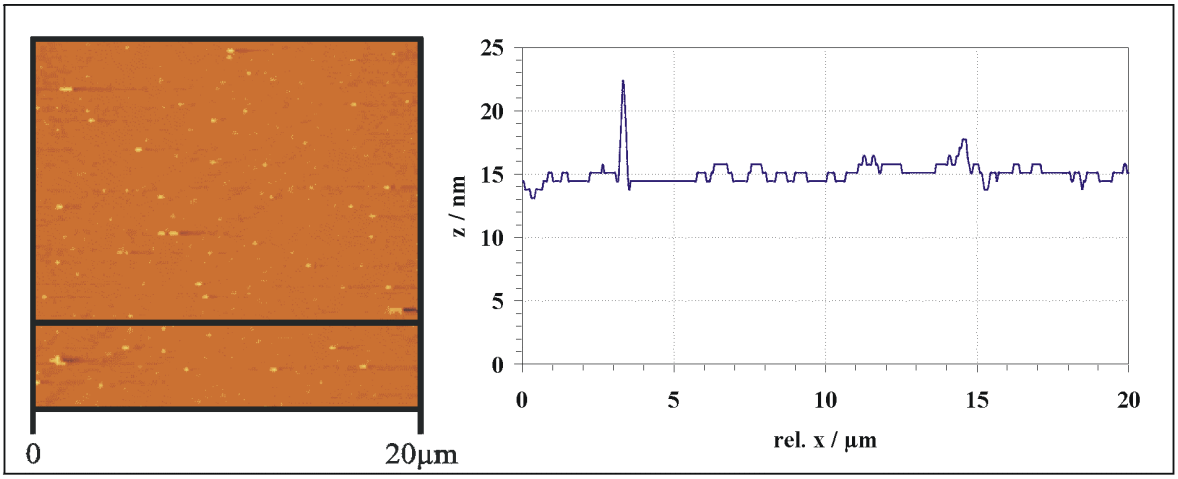


Abbildung 7-11: AFM-Aufnahme und Rauhigkeitsprofil (Linescan) einer unbeschichteten Goldoberfläche. Ra = 0,7 nm.

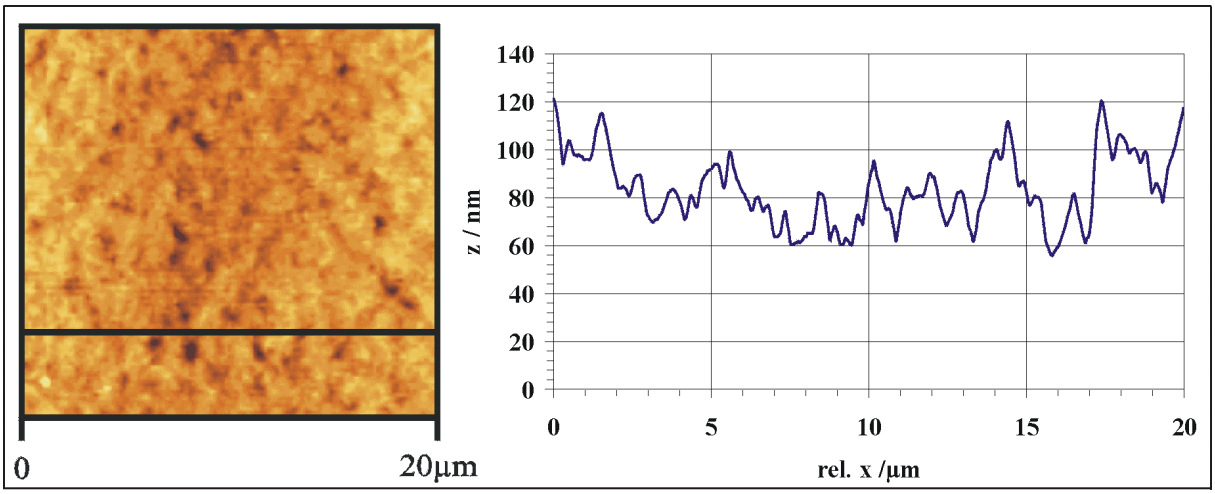


Abbildung 7-12: AFM-Aufnahme und Rauhigkeitsprofil (Linescan) einer Glanzsilberoberfläche (i_D = 20 mAcm^{-2}; Abscheidungszeit t = 48 s; Elektrolyt 1, T = 25°C; pH =14). Ra = 14,3 nm.

Mit der Silberelektrode wird nun eine anodische Oxidation der frisch präparierten Silberelektrode unter galvanostatischen Bedingungen in 0,1 M KCl-Lösung durchgeführt. Es wird eine Zweielektrodenanordnung mit einer Goldgegenelektrode verwendet. Die Oxidation erfolgt 30 Minuten mit einem Strom von 0,4 mAcm^{-2} (≅ 9 µA). Unter diesen Bedingungen wird ein rauher Überzug aus einer AgCl-Schicht erhalten. Dies ist bei Verwendung der Elektrode als Referenzelektrode wegen der größeren aktiven Oberfläche von Vorteil. Erst bei Verwendung von Stromstärken von 18 mA×cm^{-2} werden glatte Schichten erhalten [113]. Getestet wird die so erzeugte Ag/AgCl-Elektrode bei einer Langzeitpotentialmessung gegen

einen Ag/AgCl-Draht der Fläche 0,32 cm^2, der mit den gleichen Parametern erzeugt wurde. Die Messung erfolgt bei einer Temperatur von 25 °C. Eine Temperaturkonstanz ist wichtig, da sich pro 1 °C eine Abweichung von etwa 1 mV ergibt. Jedoch würden sich Temperaturschwankungen in dem verwendeten System ausgleichen, da zwei nahezu gleichwertige Elektroden benutzt werden.

Die Abbildung 7-13 zeigt das Ergebnis der Langzeitpotentialmessung (≈ 12 Stunden).

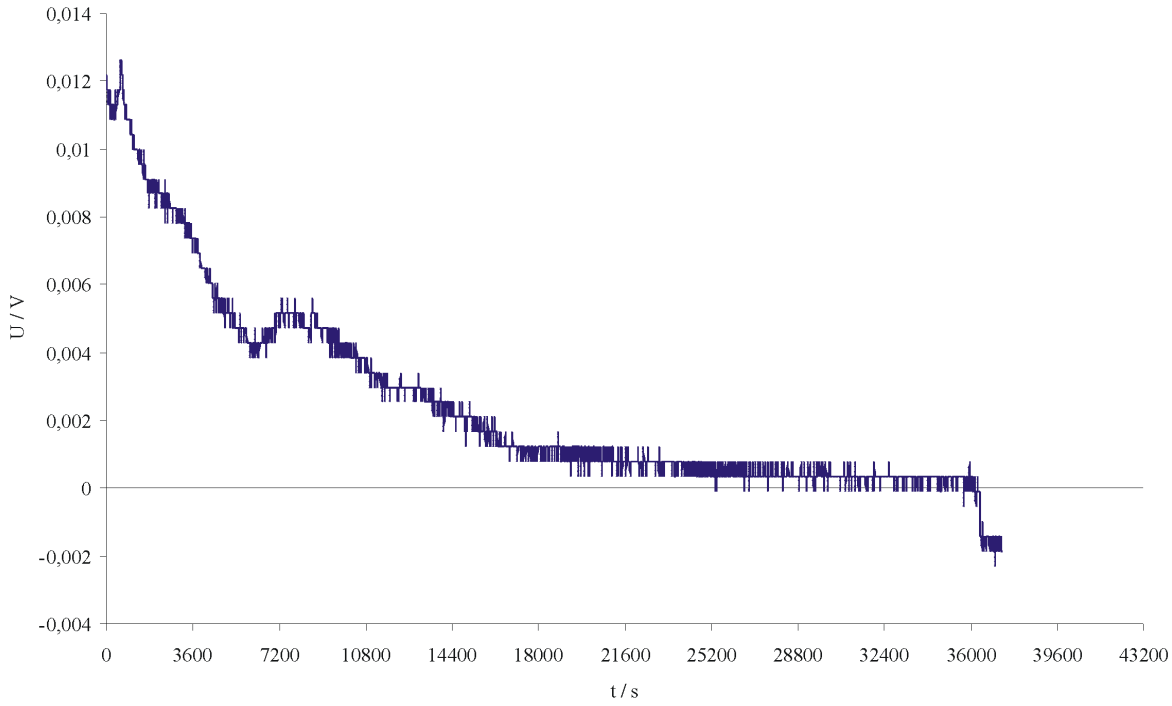


Abbildung 7-13: Langzeitpotentialmessung (T = 25°C) einer erzeugten Ag/AgCl-Elektrode in 0,1 M KCl-Lsg. gegen einen mit gleichen Parametern erzeugten Ag/AgCl-Draht. Oxidationszeit t = 30 min bei i = 0,4 mA×cm^2.

Bei der Aufnahme der Langzeitpotentialmessung wurde alle zehn Sekunden ein Meßwert aufgenommen. Der Abbildung ist eine Potentialdifferenz der beiden Ag/AgCl-Elektroden von etwa 12 mV zu Beginn der Messung zu entnehmen, die in den ersten fünf Stunden jedoch auf nahezu 0 mV abfällt. Es hat also eine Anpassung der beiden Elektrodenpotentiale stattgefunden. Danach bleibt die Potentialdifferenz für etwa sieben Stunden bei einem Wert von ca. –1 mV konstant, bevor ein erneuter Potentialabfall eintritt. Die Ag/AgCl-Elektrode des Mikroelektrodenarrays zeigt am Ende der Langzeitpotentialmessung gegenüber einer Hg/Hg_2Cl_2-Elektrode (U_0 (SHE) = +280 mV; 1 M KCl) eine Potentialdifferenz von etwa 4,8 mV. Dieser Wert weicht zwar deutlich vom zu erwartenden Wert ab (U_0 (SHE) von Ag/AgCl = +198 mV; 1 M KCl) [114], zeigt aber durch eine gewisse Konstanz des Potentials die Möglichkeit, eine Referenzelektrode „on-chip“ zu realisieren.

Durch die oben erwähnte Neigung zur Dendritenbildung konnte Ag im Rahmen von potentiodynamischen Messungen zur Charakterisierung von Passivierungsschichten verwendet werden. Bei Messungen in Ag-haltigen Elektrolyten bildeten sich in Pinholes und Haarrissen Ag-Dendrite und deckten diese Fehlstellen, die unter dem Mikroskop nicht sichtbar wären, auf.

Cu-Abscheidung

In Zusammenarbeit mit Ecken [97] konnten die Mikroelektroden galvanisch mit Silber, Kupfer, Nickel und Zink beschichtet werden. Ziel dieser Arbeiten war es unter anderem, die negativen Strukturen der Elektroden gleichmäßig mit den unterschiedlichen Metallen aufzufüllen und mit Elektrochemie, Laserprofilometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Atomkraftmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu untersuchen.
Beispielhaft soll hier die galvanische Modifizierung verschiedener Elektroden des „IMST-Array“ mit Kupfer dargestellt werden.

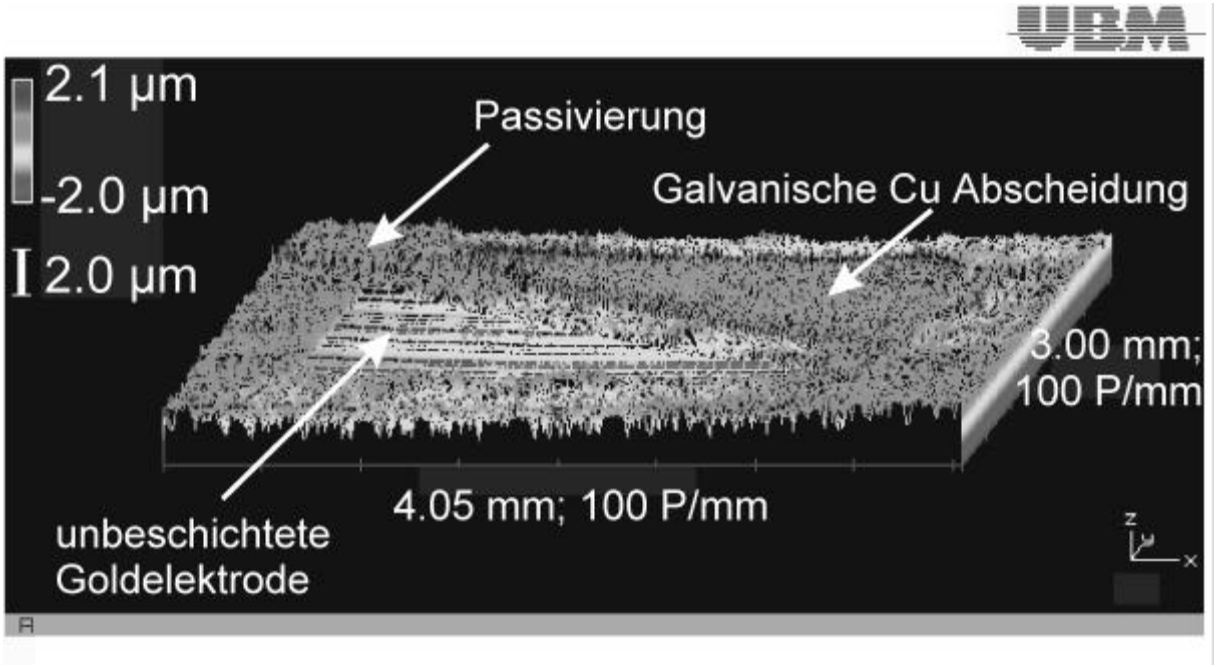


Abbildung 7-14: Laserprofilometeraufnahme einer Glanzkupferbeschichtung aus einem kommerziellen Glanzkupferelektrolyten. Die vordere Dreieckselektrode ist unbeschichtet, die hintere Elektrode ist galvanisch mit Cu beschichtet.

Abbildung 7-14 zeigt die Laserprofilometeraufnahme einer Glanzkupferbeschichtung, die mit Hilfe eines kommerziellen Glanzkupferelektrolyten (Tabelle 3-2, S. 30) hergestellt wurde. Die vordere Dreieckselektrode ist unbeschichtet, die hintere Elektrode ist galvanisch mit Cu beschichtet. Die Abscheidung wurde mit einer Stromdichte von 40 $mAcm^{-2}$ und einer

Abscheidungszeit von 48 s durchgeführt. Das für diese Versuche eingesetzte Mikroelektrodenarray besitzt eine Polyimid-Passivierungsschicht mit einer Dicke von 1 µm. Die Passivierung in Abbildung 7-14 weist eine dunkelgraue Färbung auf, die hier die Höhe von 0 µm darstellt. Dagegen wird die unbeschichtete Elektrode hellgrau dargestellt und hat somit eine Tiefe von –1 µm. Die mit Kupfer beschichtete Goldelektrode wird dunkelgrau dargestellt. Die Schichtdicke des galvanischen Überzuges beträgt daher 1 µm, das heißt die negative Struktur ist bis zur Höhe der Passivierungsschicht aufgefüllt. Zusätzlich geht aus der Abbildung hervor, daß die Beschichtung eine homogene Oberfläche besitzt, da nahezu die gesamte Oberfläche eine gleichmäßig dunkelgraue Farbe aufweist. Lediglich ein Teil der Elektrodenspitze ist schwarz gefärbt. Die Vermutung, an der Spitze der Elektrode könne während der galvanischen Abscheidung aufgrund der sehr engen Struktur ein verändertes Diffusionsfeld auftreten, wird sowohl durch lichtmikroskopische als auch durch REM-Untersuchungen nicht bestätigt.

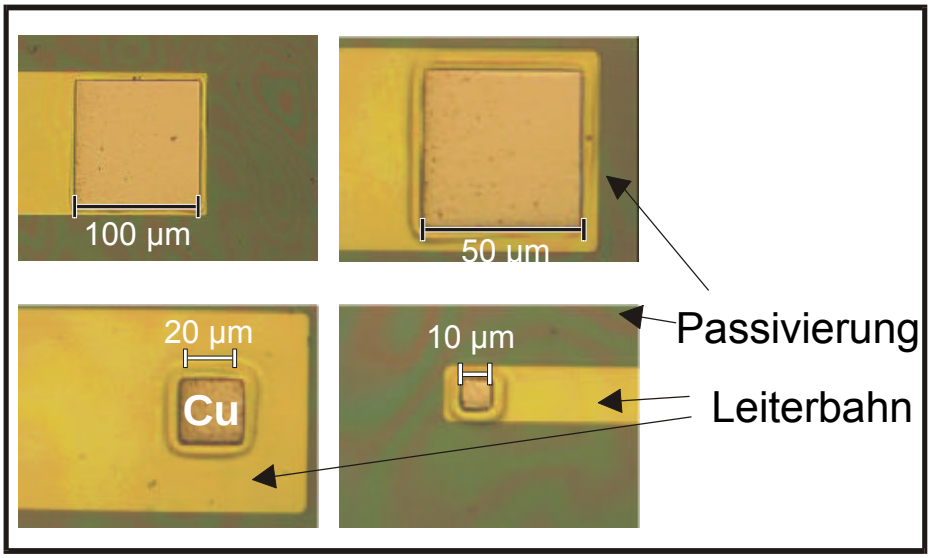


Abbildung 7-15: Lichtmikroskopische Aufnahme von mit Glanzkupfer beschichteten, unterschiedlich großen Elektroden eines Arrays [97].

Abbildung 7-15 zeigt exemplarisch die lichtmikroskopischen Aufnahmen verschieden großer Mikroelektroden nach der galvanischen Beschichtung aus einem Glanzkupferelektrolyten (Tabelle 3-2, S. 30). Die bei diesem Array verwendete Probimer®-Passivierungsschicht weist eine typische unregelmäßige Schichtdicke auf, die an den Schlieren auf den Aufnahmen zu erkennen ist. Die Aufnahmen zeigen weiterhin, daß die Randschlüsse zwischen Passivierung und galvanischem Überzug gut sind und daß die Cu-Schicht eine homogene Oberfläche besitzt.

Auf die Darstellung der REM-Aufnahmen wurde hier verzichtet, da selbst bei einer 28600-fachen Vergrößerung der Elektrodenoberfläche noch keine Cu-Kristallite zu erkennen sind. Um eine genaue Aussage über die Rauhigkeit der Oberfläche machen zu können, wurden AFM-Aufnahmen aufgenommen und eine Rauhigkeitsanalyse durchgeführt. Abbildung 7-16 zeigt diese AFM-Aufnahme und das Rauhigkeitsprofil (Linescan) der Glanzkupferoberfläche, erzeugt mit einer Stromdichte von i_D 40 mAcm^{-2} und einer Abscheidungszeit t von 68 s. Aus diesen Ergebnissen läßt sich über Gleichung 7-4 ein mittlerer Rauhigkeitswert von R_a = 4,2 nm bestimmen.

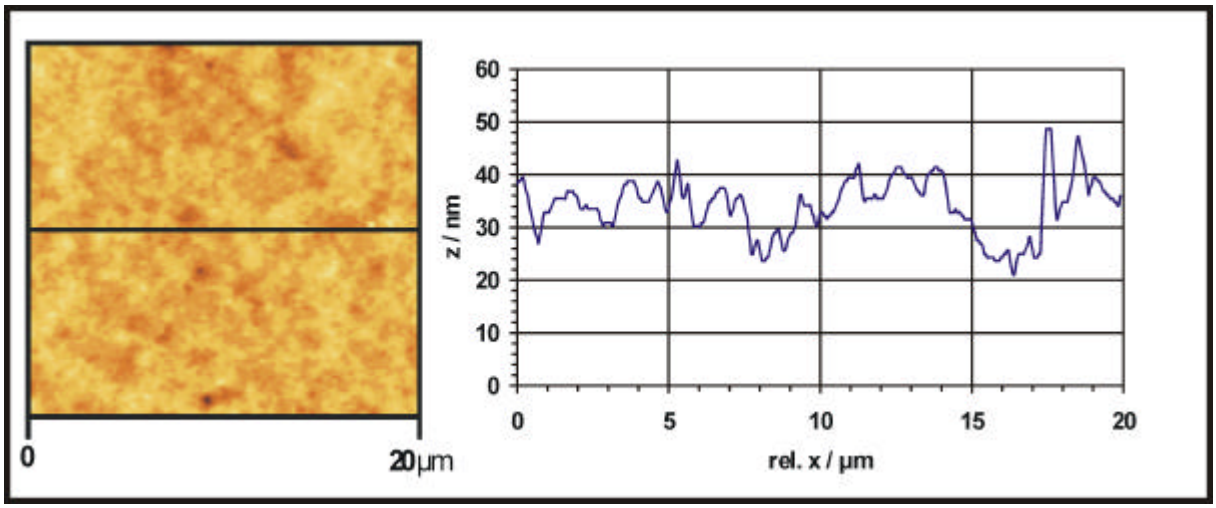


Abbildung 7-16: AFM-Aufnahme und Rauhigkeitsprofil (Linescan) einer Glanzkupferoberfläche, erzeugt mit einer Stromdichte von 40 mA cm^{-2} und einer Abscheidungszeit von 68 s. R_a = 4,2 nm.

8 Messungen an Mikroelektroden

8.1 Fremde Arbeiten

Nachweis von Kohlenwasserstoffen in Luft und Wasser durch die Adsorption an Pt – Elektroden

Herber [115] setzte die Mikroelektrodenarrays mit Pt-Elektroden ein, um Kohlenwasserstoffe in Luft und Wasser durch die Adsorption an diesen Elektroden zu detektieren. Für diese elektrochemischen Messungen wird die Änderung der Elektrodenkapazität während der Adsorption mit Hilfe von Impedanzmessungen verfolgt. Diese Sensoren können Toluen in Regenwasser bis hinunter zu einer Konzentration von $2{,}5 \times 10^{-6}$ Mol / l (0,25 ppm) kontinuierlich nachgewiesen werden.

8.2 Eigene Arbeiten

In-situ Leitfähigkeitsmessung von Polymer auf zwei Au-Mikrobandelektroden

Im Rahmen seiner Dissertation beschäftigte sich Winkels mit leitenden Polymeren [116]. Zur potentialabhängigen Messung der Leitfähigkeit von Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDT) konnten die Interdigitalstrukturen des Arrays 2 des „ELMINOS-Array“ mit einer Elektrodengröße von 10 µm x 200 µm und einem Abstand von 30 µm zwischen den Elektroden verwendet werden. Als Elektrodenmaterial wurde Au, als Passivierungsmaterial

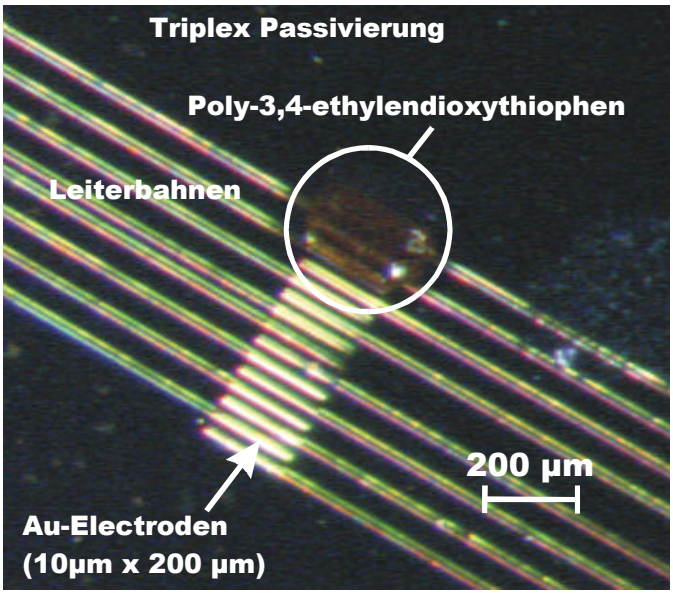


Abbildung 8-1: Mikroskopische Aufnahme der Abscheidung von Poly-3,4-ethylendioxythiophen auf zwei Au-Mikrobandelektroden (Elektrodengröße: 10 µm x 200 µm / Elektrodenabstand: 30 µm).

eine 800 nm dicke Triplexpassivierungsschicht verwendet. Die Leitfähigkeitsmessung wurde parallel über Lock-In Technik zur Potentialkontrolle mit einer klassischen Dreielektroden-anordnung durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des Meßaufbaus mit Ersatzschaltbild findet sich unter [117]. Das abgeschiedene PEDT, das für diese Versuche mit einer Schichtdicke von 2,8 µm abgeschieden wurde, ist in Abbildung 8-1 auf den obersten Bandelektroden als dunkle Schicht zu erkennen. Abbildung 8-2 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm (dunkle Kurve) von PEDT in 5 mM $LiClO_4$-Lösung bei einem Vorschub von $|dU/dt| = 5$ mV/s und die parallel aufgezeichnete Leitfähigkeit (helle Kurve).

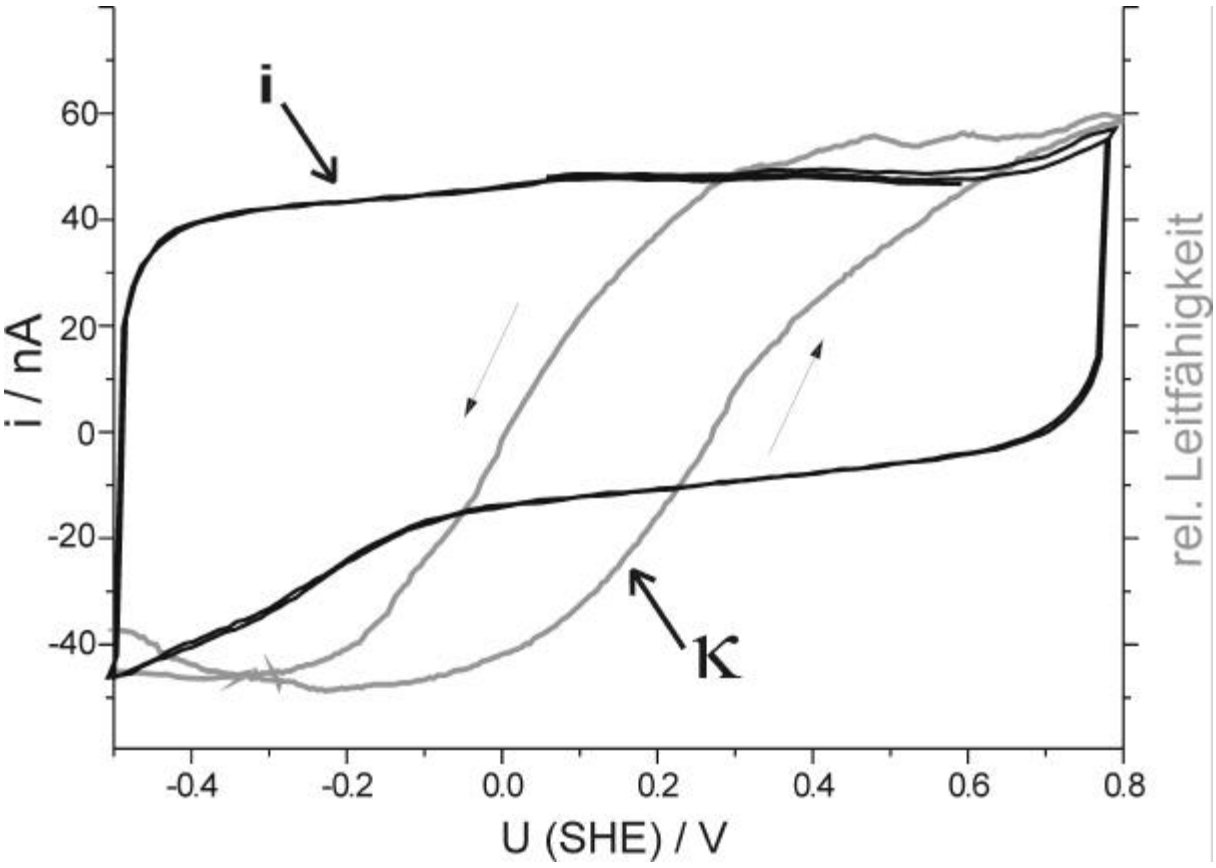


Abbildung 8-2: Zyklovoltammogramm (dunkle Kurve) und relative Leitfähigkeit für den Redoxzyklus einer PEDT-Schicht ($d_{PEDT} \approx 2{,}8$ µm) in 5 mM $LiClO_4$ mit $|dU/dt| = 5$ mV/s) [116].

Die Auswertung der Abbildung 8-2 ist unter [116] zu finden; eine ausführliche Diskussion der Ladungs- und Entladungsmechanismen von leitenden Polymeren wird unter [118] beschrieben.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im ersten Schritt ein Maskenlayout für multifunktionale Mikroelektrodenarrays entwickelt (das „IMST-Array“), welches durch unterschiedliche Geometrien der Elektroden und Leiterbahnen Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Mikroelektrodenarrays auf Basis der Siliziumplanartechnologie ermöglicht. Im zweiten Schritt wurden Masken mit 10 unterschiedlichen Layouts für monofunktionale Mikroelektronenarrays mit Ortsauflösung und multifunktionale Mikroelektrodenarrays entworfen (das „ELMINOS-Array“), welche auf die mit dem ersten Layout gemachten Erfahrungen aufbauen und für verschiedenste elektrochemische Messungen, als Sensoren und für die hybride Kombination mit anderen Mikrosystemen Verwendung finden sollen.

Das „IMST-Array“ wurde mit Hilfe verschiedenster Techniken der Siliziumplanartechnologie hergestellt. Durch die Verwendung verschiedener Substratmaterialien (n-Si, Glas), Metallschichtsysteme (Tabelle 3-3 auf Seite 32) und Passivierungsmaterialien (Tabelle 3-4 auf Seite 32) wurde eine hohe Flexibilität erreicht.
Durch eine systematische Optimierung der bei der Herstellung nötigen Prozessparameter konnte die anfangs mangelhafte Haltbarkeit der Arrays im elektrochemischen Einsatz so weit verbessert werden, daß selbst Messungen mit kurzzeitiger Gasentwicklung an den Elektroden nicht mehr zum Versagen führten. Zur Untersuchung und Optimierung der unterschiedlichen Bereiche eines Mikroelektrodenarrays konnten die verschiedenen Probleme in drei Versagensmechanismen eingeteilt und durch eine gezielte Analyse aufgeklärt werden. Im Rahmen einer Grenzschichtbetrachtung konnten die auftretenden Probleme isoliert und behoben werden.
Die unzureichende Adhäsion der als Leiterbahnen und Elektroden fungierenden Metallschichtsysteme zur isolierenden SiO_2-Schicht und damit deren Delamination wurde durch die Optimierung der Schichtdicken und die Untersuchung verschiedener Haftvermittler deutlich verbessert. Die besten Ergebnisse wurden mit einer nur 5 nm dicken Cr-Schicht als Haftvermittler in Kombination mit einer 200 nm dicken Au- oder 150 nm dicken Pt-Schicht erzielt.
Im Bereich der Passivierungsschichten wurden sowohl organische als auch mittels Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition (PECVD) hergestellte anorganische Materialien sowie die Kombination der anorganischen Materialien untersucht. Die Haltbarkeit der Passivierungsschichten wird durch die in den Schichten auftretenden intrinsischen

Spannungen, die sich in Zug- und Druckspannungen aufteilen lassen, die Anzahl der zum Beispiel während der Herstellung auftretenden Fehler durch Partikeleinschlüsse (Pinholes) und Risse sowie durch die Korrosionseigenschaften im Kontakt mit einem Elektrolyten bestimmt. Die Haltbarkeit aller in dieser Arbeit verwendeten Passivierungsmaterialien konnte durch das Vergraben der Leiterbahnen deutlich verbessert werden. Hierbei wurden die Leiterbahnen in naßchemisch geätzte Gräben eingelassen und somit die von den Passivierungsmaterialien zu bedeckende Topographie eingeebnet. Durch die anspruchsvolle Topographie an den Kanten traten bei unvergrabenen Leiterbahnen vermehrt Risse in den Passivierungsschichten auf, die durch die Einebnung verhindert werden konnten. Im Rahmen der Dissertation von Faßbender [78], die parallel zu dieser Arbeit durchgeführt wurde, wurden die verschiedenen Passivierungsschichten und Schichtsysteme Langzeittests unterzogen, deren Ergebnisse in dieser Arbeit berücksichtigt wurden (eine ausführliche Beschreibung findet sich unter 6.2 auf Seite 64). Die Ergebnisse bescheinigten einer ONO-Triplexschicht, das heißt einem Schichtsystem aus SiO_2 / Si_3N_4 / SiO_2, die besten Haltbarkeiten. Nichtsdestotrotz sind auch die organischen Passivierungsmaterialien in verschiedenen Einsatzbereichen zu bevorzugen. Dies gilt zum Beispiel bei der Verwendung von modifizierten Mikroelektrodenarrays für die Herstellung von negativen Si-Strukturen mittels HF. Hier zeigen die Polymere eine deutlich höhere Stabilität als die anorganischen Schichten. Auch für die Erzeugung von dicken Passivierungsschichtdicken (> 1 µm) kommen ausschließlich organische Materialien in Frage, da die anorganischen Materialen in diesen Dicken zu starke intrinsische Spannungen aufweisen.

Die unterschiedlichen Geometrien der Leiterbahnen und Elektroden des „IMST-Array“ führten des weiteren zu der Erkenntnis, daß Streßparameter in den Passivierungsschichten nicht nur durch vertikal anspruchsvolle Topographien zu einem Versagen der Schichten führen können, sondern auch anspruchsvolle Geometrien der Leiterbahnen und Elektroden in der Horizontale, insbesondere in Verbindung mit dem Kontakt zu einem Elektrolyten, Probleme verursachen können. Im Bereich von Elektrodenkanten, an denen durch Elektrolyt, Elektrode und Passivierungsschicht drei Grenzschichten zusammentreffen, tritt in den Ecken der Elektroden ein erhöhter mechanischer Streß auf, der zu einem Versagen der Passivierungen führen kann.

Das „IMST-Array“ ermöglicht durch seine hohe Flexibilität im Rahmen von potentiodynamischen und potentiostatischen Messungen die Untersuchung von „scaling-down“ Effekten. Zur Umsetzung der elektrochemischen Messungen wurden verschiedene Meßaufbauten entwickelt, die die Benutzung der ungebondeten und gebondeten Arrays

ermöglichen. In einer in Kooperation mit Herber [22] entwickelten Meßzelle aus Plexiglas konnten die Chips direkt eingebaut und sowohl im Durchfluß als auch im ruhenden Elektrolyten verwendet werden. Um die Arrays als Tauchsensoren verwenden zu können, wurden sie auf speziell entwickelten Platinen über Bonddrähte kontaktiert und im Bereich der Bondpads verkapselt. Zur Durchführung von Vorversuchen wurde eine Teflon-Aufsatzzelle mit integrierter Gegenelektrode entwickelt.

Einzelne Mikroelektroden des „IMST-Array“ konnten galvanisch mit Ag, Cu, Ni und Zn modifiziert werden. Hierbei wurden die negativen Strukturen der Elektroden bis zur oberen Kante der Passivierungen befüllt. Die Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten erfolgte mit elektrochemischen Untersuchungen, optischer Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Atomkraftmikroskopie (AFM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Au, Pb und PbO_2 wurden des weiteren für die Erzeugung von Elektroden mit hohen Aspektverhältnissen verwendet. Hierbei wiesen die Mikroelektrodenarrays allerdings Grenzen auf, da die galvanischen Abscheidungen zu einem Überwachsen der Elektrodenkanten neigten. Im Rahmen einer Kooperation sollten zur Messung von Gehirnströmen in neokortikalen Hirnschnitten Elektroden mit Aspektverhältnissen von $A \geq 10$ erzeugt werden. Das größte mittels Galvanik erzeugte Aspektverhältnis lag bei 0,27. Die Verwendung einer 25 µm dicken Probimer®-Passivierung als Reservoir für gleichzeitig galvanisch abgeschiedenes Pb und PbO_2 auf zwei 200 µm x 200 µm große Elektroden eines Mikroelektrodenarrays ermöglichte die Integration einer „on-chip“-Energieversorgung auf Basis eines Bleiakkumulators, der als Energiespeicher mit 21,4 $mAhcm^{-2}$ aufgeladen wurde. Innerhalb von 3 Lade / Entladezyklen wurde durchschnittlich 55 % der Ladung zurückgewonnen. Durch die galvanische Ag-Modifizierung einer Elektrode mit anschließender Chlorierung durch eine anodische Oxidation in KCl-Lösung konnte eine on-chip Referenzelektrode auf das Mikroelektrodenarray integriert werden. Durch die Neigung zur Dendritenbildung konnte Ag im Rahmen von potentiodynamischen Messungen zur Charakterisierung von Passivierungsschichten verwendet werden. Bei Messungen in Ag-haltigen Elektrolyten bildeten sich in kleinsten Pinholes und Haarrissen der Passivierungsschichten Ag-Dendrite. Diese Dendritbildung konnte verwendet werden um Fehlstellen aufzudecken, die selbst unter dem Mikroskop nicht sichtbar sind.

Neben den eigenen Untersuchungen wurde das „IMST-Array“ bei bisher sechs weiteren Dissertationen mit unterschiedlicher Zielsetzung weiter verwendet beziehungsweise in der Konzeption übernommen [39, 59, 62, 64, 65, 78].

Beim Design des im Anschluß entwickelten „ELMINOS-Array“ wurde insbesondere darauf geachtet, daß der oben beschriebene mechanische Streß an den Ecken der Elektroden und Leiterbahnen durch eine harmonische Leiterbahnführung und runde Elektrodengeometrien verringert und somit die Haltbarkeit der Elektroden unter elektrochemischen Streßbedingungen verlängert wird. Des weiteren bietet das Design 10 verschiedene Mikroelektrodenarraylayouts mit insgesamt 450 Elektroden, die in den Größen von 1 x 10^{-8} cm^2 bis 4 x 10^{-2} cm^2 variieren, sowie zwei unterschiedliche Gesamtabmessungen der Chips (10 mm x 10 mm und 15 mm x 15 mm). Der größere Chip ermöglicht die Kombination mit anderen Mikrosystemen wie zum Beispiel einer mittels Foturan®-Technik hergestellten Mikrozelle [57].

Als Materialen für die Herstellung des „ELMINOS-Array“ wurde neben den oben beschriebenen Metallschichtsystemen und den anorganischen Passivierungsschichten auch mit Polysilizium als Leiterbahnmaterial in Kombination mit mittels Low-Pressure-Chemical-Vapour-Deposition (LPCVD) hergestellten Si_3N_4-Schichten experimentiert. Die aus der Literatur bekannten guten Haftungseigenschaften des Polysiliziums an den Grenzflächen zum isolierenden SiO_2 und zur Si_3N_4-Schicht konnten durch REM-Aufnahmen bestätigt werden. Auch das mittels LPCVD hergestellte Si_3N_4 gilt in der Literatur durch die sehr hohen Temperaturen während des Abscheidungsprozesses als ausgesprochen stabil. Leider konnten die Abscheidungsparameter des LPCVD-Prozesses für Schichtdicken von ca. 800 nm aus zeitlichen Gründen nicht mehr optimiert werden. So wiesen die hergestellten Schichten Risse durch intrinsische Spannungen auf und waren für elektrochemische Messungen nicht zu verwenden. In Kombination mit PECVD-Schichten eigneten sich die Polysiliziumleiterbahnen, die im Bereich der Elektroden und Bondpads mit 5 nm Cr und 200 nm Au bedampft wurden, gut für elektrochemische Messungen.

Im Rahmen der mit dem „ELMINOS-Array“ durchgeführten elektrochemischen Messungen hat sich gezeigt, daß die oben beschriebene harmonische Leiterbahnführung in Kombination mit den runden Elektroden keine Rißbildung durch mechanischen Streß zeigte. Am Array 8, auf dem sowohl runde als auch quadratische Elektrodengeometrien untergebracht sind, zeigten die quadratischen Mikroelektroden während coulometrischen Messungen im Vergleich zu den runden Elektroden häufiger zu hohe Stromdichten. Die Verwendung von harmonischen Geometrien ist somit als äußerst sinnvolle Optimierung zu bewerten.

Im Rahmen von elektrochemischen Messungen konnten die Mikroelektroden des „ELMINOS-Array“ durch ihren großen Elektrodengrößenbereich für weitergehende „scaling-down“ Untersuchungen eingesetzt werden. Die Theorie der Mikroelektroden konnte mit Hilfe

der Elektroden nachvollzogen und bestätigt werden. Des weiteren konnte in Zusammenarbeit mit Winkels die Funktionalität eines Chips mit Interdigitalstrukturen getestet werden, indem Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDT) auf zwei benachbarten Bandelektroden abgeschieden und dessen Leitfähigkeit gemessen wurde.

Als die elektrochemischen Messungen einschränkender Faktor haben sich verschiedene in den Mikroelektrodenarrays vorhandene Kapazitäten herausgestellt. Diese Kapazitäten sind so hoch, daß Messungen mit schnellen Potentialänderungen, zum Beispiel Einschalt- und Transientenmessungen, aber auch die Aufnahme von Impedanzspektren unmöglich werden. Der größte Kapazitätsanteil baut sich über das Substrat n-Si und das unter den Leiterbahnen 300 nm dicke SiO_2 auf. Diese Kapazität, die durch die Größe der Bondpads selbst bei den kleinsten Elektroden nicht unter 40 pF sinken kann, läßt sich auf 1 % reduzieren, indem das n-Si über einen Rückseitenkontakt an Masse gelegt wird. Weitere Kapazitäten bei den „ELMINOS-Arrays“ entstehen dadurch, daß eine große Zahl an Mikroelektroden auf engstem Raum untergebracht werden mußte. Durch diesen eingeschränkten Raum liegen die zugehörigen Leiterbahnen sehr dicht beieinander und bilden während der Messungen Streukapazitäten.

Nichtsdestotrotz stellen die verschiedenen Mikroelektrodenarrays des „ELMINOS-Array“ eine Erweiterung des Einsatzspektrums dar und haben durch ihre große Vielfalt an Strukturen bei mehreren Arbeitsgruppen großes Interesse hervorgerufen. Sie werden wahrscheinlich in verschiedensten Bereichen der Elektrochemie für Untersuchungen verwendet werden können.

10 Ausblick

Im Rahmen des Verbundprojektes ELMINOS sollen die Mikroelektrodenarrays mit ionensensitiven Feldeffektstrukturen auf einer Platine hybrid kombiniert werden, um während einer Messung gleichzeitig äußere Störgrößen wie Temperatur, Drift, pH-Wert, die Flußgeschwindigkeit des Elektrolyten, Korrosionseinflüsse und die Konzentrationen verschiedener chemischer Substanzen zu untersuchen beziehungsweise zu eliminieren.
Am Forschungszentrum Jülich ist geplant mittels Interdigitalstrukturen des „ELMINOS-Array“ Durchflußanalytik durchzuführen.
An der Fachhochschule Iserlohn sollen mit einem der Chips Strömungsmessungen durchgeführt werden.
Am IPCEC in Düsseldorf sollen an einem Array von 5 x 5 Au-Mikroelektroden Potentialmessungen an Biofilmkolonien durchgeführt werden, um deren Wachstumsverhalten zu untersuchen. Abbildung 10-1 zeigt erste SLCM-Messungen am ELMINOS-Array 2 vor und nach der Besiedlung mit Biofilmen.

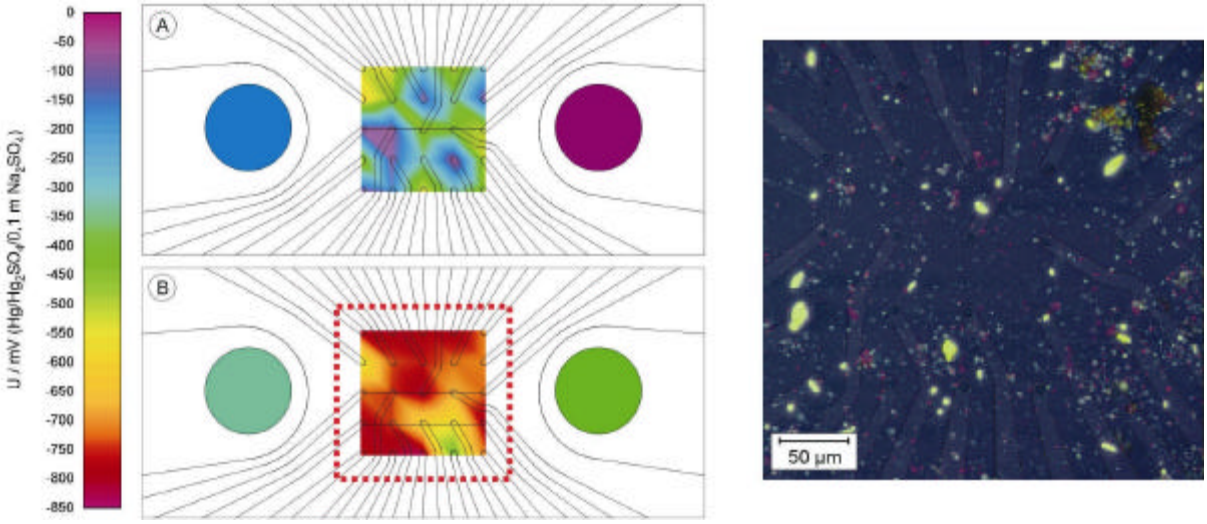


Abbildung 10-1: Potentialmessungen (links) auf einem Array von 5 x 5 Mikroelektroden (r = 2,5 µm) vor (oben) und nach der Besiedlung mit Biofilmen. Die SLCM-Aufnahme (rechts) zeigt die Besiedlung der Elektroden mit Biofilmkolonien (grüne Flecken).

Die Kombination der Mikroelektrodenarrays mit einer mittels FOTURAN®-Technik hergestellten Mikrozelle zu einem Mikroreaktor (siehe Abbildung 10-2) könnte weitere interessante Ergebnisse versprechen.

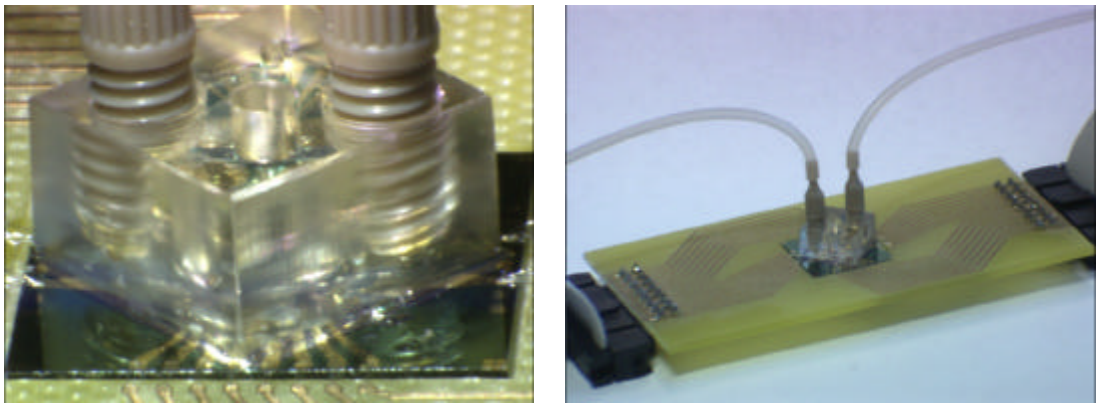


Abbildung 10-2: Fotographische Detailaufnahme (links) und Gesamtaufnahme (rechts) der Kombination eines 15 mm x 15 mm großen Mikroelektrodenarrays und einer mittels FOTURAN®-Technik hergestellten Mikrozelle (10 x 10 10 mm^3).

Neben der zur Zeit schon möglichen Bandbreite an Einsatzgebieten könnten die Mikroelektrodenarrays durch geringfügige Modifizierungen weiteren Bereichen der Elektrochemie zugänglich gemacht werden. Durch einen weiteren Maskenschritt könnte eine Leiterbahn integriert werden, die durch eine partielle Entfernung des SiO_2 direkt auf das Substrat aufgebracht wird. Über diese Leiterbahn könnte das Substrat auf Masse gelegt und so würden störende Kapazitäten weitestgehend eliminiert werden. Durch die Integration einer durch die Passivierungsschicht vollständig geschlossenen Metallschicht in den nicht durch Leiterbahnen genutzten Bereichen des Arrays, die über einen Bondpad kontaktiert und auf Masse gelegt werden kann, könnten störende Streukapazitäten deutlich verringert werden. Dieses Verfahren ist aus messtechnischen Gründen allerdings nicht mehr sinnvoll, wenn mehr als eine Elektrode des Arrays gleichzeitig zum Beispiel über einen Bipotentiostaten vermessen werden soll.

Nachdem sich die Elektrochemie an Mikroelektroden in den letzten Jahrzehnten durchgesetzt hat, wird die Herstellung von Mikroelektrodenarrays mittels Siliziumplanartechnologie weiter an Bedeutung gewinnen und aufwendige Herstellungsverfahren für einzelne Mikroelektroden ablösen.

11 Anhang

11.1 Liste der hergestellten Mikroelektrodenarrays

Nr.	Substrat	therm. Oxid	Metall	Passivierung
1	n-Si 100	270nm	Ti 100nm Al 300nm	SiO_2 800nm
2	n-Si 100	270nm	Ti 100nm Al 300nm	Si_3N_4 800nm
3	n-Si 100	270nm	Cr 30nm Au 370nm	SiO_2 800nm
4	n-Si 100	270nm	Cr 30nm Au 370nm	Si_3N_4 800nm
5	n-Si 100	270nm	Ni 30nm Au 370nm	Si_3N_4 800nm
6	n-Si 100	270nm	Ni 30nm Au 370nm	SiO_2 800nm
7	n-Si 100	270nm	Ni 30nm Au 370nm	SiC 1050nm
8	n-Si 100	270nm	Ni 30nm Au 370nm	Photolack AZ5214
9	n-Si 100	270nm	Ni 30nm Au 370nm	SiO_2 400nm Si_3N_4 400mn
10	n-Si 100	270nm	Ni 30nm Au 370nm	Polyimid 800nm
11	n-Si 100	270nm	Ni 30nm Au 370nm	
12	n-Si 100	270nm	Cr 25nm Au 150nm Cr 25nm	SiC 1µm
13	n-Si 100	270nm	Cr 25nm Au 150nm Cr 25nm	SiO_2 800nm
14	n-Si 100	270nm	Cr 25nm Au 150nm Cr 25nm	800nm SiO_2
15	n-Si 100	270nm	Cr 25nm Au 150nm Cr 25nm	AZ5214 mit HMDS
16	n-Si 100	270nm	Cr 25nm Au 150nm Cr 25nm	200nm Cr
17	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	SiO_2 verschiedene Schichtdicken
18	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	400nm SiO_2 400nm Si_3N_4
19	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	800nm Si_3N_4
20	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	Polyimid mit HMDS
21	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	Polyimid ohne HMDS
22	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm	AZ5214 mit HMDS
23	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm	Polyimid mit HMDS
24	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	400nm SiO_2
25	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	400nm Si_3N_4
26	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 10nm	800nm Si_3N_4 nach neuem Rezept
27	Glas 700µm	270nm	Cr 25 nm Au 200nm	800nm Si_3N_4 nach neuem Rezept
28	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm	ca. 1µm Probimer 52
29	n-Si 100	270nm	Cr 25 nm Au 200nm	ca. 20µm Probimer 52
30	n-Si 100	500nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 25 nm	
31	n-Si 100	500nm	Cr 25 nm Au 200nm	
32	n-Si 100	500nm	Cr 25 nm Au 200nm	ca. 20µm Probimer 52
33	p-Si 100	500nm	Cr 25nm Au 200nm	Probimer 52 1µm
34	p-Si 100	500nm	Cr 25nm Au 200nm	800nm Si_3N_4 (neues Rez.)
35	p-Si 100	500nm	Cr 25nm Au 200nm	800nm Si_3N_4 (neues Rez.)
36	p-Si 100	500nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 25 nm	ca. 2 µm Polyimid mit QZ 3285
37				
38				
39	p-Si 100	500nm	Cr 25nm Au 200nm	800nm Si_3N_4 (neues Rez.)
40	p-Si 100	500nm	Cr 25nm Au 200nm	Probimer 52 1µm
41		0	Au 150nm	Polyimid
42		0	Au 150nm	Polyimid
43		500nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 25 nm	Probimer 52 1µm
44		500nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 25 nm	Polyimid
45		500nm	Cr 25 nm Au 200nm Cr 25 nm	800nm Si_3N_4 ganz neues Rezept

46		500nm	Cr 25nm Au 200nm	Polyimid
47		500nm	Cr 25nm Au 200nm	Probimer 52 1µm
48		500nm	Cr 25nm Au 200nm	Probimer 52 1µm
49		500nm	Cr 25nm Au 200nm	Probimer 52 1µm
50	n-Si 100	500nm	Ti 150nm	800nm Si_3N_4 ganz neues Rezept
51	n-Si 100	500nm	Cr 25nm Ti 200nm	800nm Si_3N_4 ganz neues Rezept
52	n-Si 100	500nm	Cr 25nm Pt 150nm	800nm Si_3N_4 ganz neues Rezept
53	n-Si 100	500nm	Cr 25nm Pt 150nm	
54	n-Si 100	500nm	Cr 25nm Pt 150nm	800nm Si_3N_4 ganz neues Rezept
55	n-Si 100	500nm		
56	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au 500nm Au	800nm Si_3N_4 ganz neues Rezept
57	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	800nm Si_3N_4 ganz neues Rezept
58	n-Si 100	500nm	Poly-Si 600 nm Cr 5nm 200nm Au	800nm Si_3N_4 mit LPCVD
59	n-Si 100	500nm	Poly-Si 600nm	800nm Si_3N_4 mit LPCVD
60	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
61	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
62	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
63	n-Si 100	500nm	Poly-Si 500nm	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
64	n-Si 100	500nm	Poly-Si 500nm	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
65	n-Si 100	500nm	Poly-Si 500nm	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
66	n-Si 100	500nm	Poly-Si 500nm	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
67	n-Si 100	500nm	Poly-Si 500nm	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
68	n-Si 100	500nm	Poly-Si 500nm	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
69	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
70	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
71	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
72	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
73	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
74	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
75	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
76	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
77	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
78	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2
79	n-Si 100	500nm	Cr 5nm 200nm Au	130 nm SiO_2 530 nm Si_3N_4 140 nm SiO_2

11.2 Naßchemische Reinigung

- 10 Minuten in einer H_2O / H_2O_2 / H_2SO_4-Mischung im Verhältnis 5:1:1 im Ultraschallbad bei 80°C
- 5 Minuten in deionisiertem Wasser
- 10 Sekunden in einer AF-91-09-HF Ätzlösung
- 5 Minuten in deionisiertem Wasser
- 10 Minuten in einer H_2O / H_2O_2 / NH_4OH-Mischung im Verhältnis 5:1:1 im Ultraschallbad bei 80 °C
- 5 Minuten in deionisiertem Wasser
- 10 Sekunden in einer AF-91-09-HF Ätzlösung
- 5 Minuten in deionisiertem Wasser
- 10 Minuten in einer H_2O / H_2O_2 / HCl-Mischung im Verhältnis 5:1:1 im Ultraschallbad bei 80 °C
- 5 Minuten in deionisiertem Wasser
- 10 Sekunden in einer AF-91-09-HF Ätzlösung
- 5 Minuten in deionisiertem Wasser
- Trockenschleudern des Wafers im „Rinser-Dryer“ der Firma Semitool

11.3 Meßwerte zum „scaling-down“ Verhalten der Mikroelektrodenarrays

Tabelle 11-1: Meßwerte und deren Logarithmen zu den Auswertungen auf Seite 87.

r / cm	a / cm^2	id $mAcm^{-2}$	Id / mA	R / Ω	C / F	RC / ΩF	IdR / mAΩ
0,00025	2,50E-07	65	1,63E-05	3690,04	1,77E-10	7,00E-07	5,95E-03
0,0005	1,00E-06	45	4,50E-05	1845,02	2,40E-10	4,43E-07	8,24E-03
0,001	4,00E-06	22	8,80E-05	922,51	3,72E-10	3,43E-07	8,05E-03
0,0025	2,50E-05	8	2,00E-04	369,00	1,47E-09	5,43E-07	7,32E-03
0,005	1,00E-04	5	5,00E-04	184,50	5,61E-09	1,04E-06	9,15E-03
0,01	4,00E-04	4	1,60E-03	92,25	1,89E-08	1,75E-06	1,46E-02
5,00E-02	2,25E-02	1,2	2,70E-02	18,45	7,90E-07	1,46E-05	4,94E-02

log (a / cm^2)	log (id / $mAcm^{-2}$)	log (Id / mA)	log (C / F)	log (RC / ΩF)	log (IdR / mAΩ)
-3,60	1,81	-4,79	-9,75	-6,15	-2,23
-3,30	1,65	-4,35	-9,62	-6,35	-2,08
-3,00	1,34	-4,06	-9,43	-6,46	-2,09
-2,60	0,90	-3,70	-8,83	-6,26	-2,14
-2,30	0,70	-3,30	-8,25	-5,98	-2,04
-2,00	0,60	-2,80	-7,72	-5,76	-1,83
-1,30	0,08	-1,57	-6,10	-4,84	-1,31

11.4 Verzeichnis der verwendeten Gleichungen

Liste der verwendeten Gleichungen

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2D}{r}\frac{\partial c}{\partial r}$$ Gleichung 2-1

$t = 0$ und $r > r_s$, $c = c^{\infty}$ Gleichung 2-2

bei $r = \infty$, $c = c^{\infty}$ Gleichung 2-3

bei $r = r_s$, $c = 0$. Gleichung 2-4

$$i_d = \frac{nFDc^{\infty}}{r_s} + \frac{nFD^{1/2}c^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$ Gleichung 2-5

$$i_d = \frac{nFD^{1/2}c^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$ Gleichung 2-6

$$i_d = \frac{nFDc^{\infty}}{r_s}$$ Gleichung 2-7

$r_s = \pi a/4$ Gleichung 2-8

$$i_d = \frac{4nFDc^{\infty}}{\pi a} + \frac{nFD^{1/2}c^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$ Gleichung 2-9

$$i_d = \frac{4nFDc^{\infty}}{\pi a}$$ Gleichung 2-10

$I_d = 4anFDc^{\infty}$ Gleichung 2-11

$I_d = 2dnFDc^{\infty}$ Gleichung 2-12

$I_d = 4\pi anFDc^{\infty}$ Gleichung 2-13

$I_d = 2\pi anFDc^{\infty}$ Gleichung 2-14

$I_d = 4anFDc^{\infty}$ Gleichung 2-15

$$I_d = 2nFADc^{\infty}\left(\ln\left[4\left(Dt\right)/r_0^2\right)\right]\right)^{-1}$$ Gleichung 2-16

$$I_d = 2nFDc^{\infty}l\left(\ln\left[4\left(Dt\right)/r_0^2\right)\right]\right)^{-1}$$ Gleichung 2-17

$$i_c = \frac{\Delta E}{R_u}\exp(-\frac{t}{R_u C_d})$$ Gleichung 2-17

$$R_u C_d \approx r_s^2 \cdot \frac{1}{r_s} \approx r_s$$ Gleichung 2-18

$$R = (4\sigma a)^{-1}$$ Gleichung 2-19

$$Me^{n+} + z \cdot e^{-} \Leftrightarrow Me$$ Gleichung 2-20

$$W_A = \frac{R_P}{R_E} = \frac{\kappa}{d} \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right) \cong \frac{\kappa}{d} \cdot \frac{b}{i}$$ Gleichung 2-21

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \nabla^2 E = -\frac{4\pi F}{\varepsilon} \sum_i n_i c_i \exp\left(-\frac{n_i F}{RT} \cdot \Delta E \right)$$ Gleichung 2-22

$$\nabla^2 E = 0$$ Gleichung 2-23

$$\text{Ätzrate } r = \frac{\text{Ätzabtrag } \Delta z}{\text{Ätzzeit } \Delta t}$$ Gleichung 3-1

$$\text{Anisotropiefaktor } f = \frac{\text{vertikale Ätzrate } r_v - \text{horizontale Ätzrate } r_h}{\text{vertikaleÄtzrate } r_v}$$ Gleichung 3-2

$$\text{Selektivität } S_{12} = \frac{\text{Ätzrate } r_1 \text{ von Material 1}}{\text{Ätzrate } r_2 \text{ von Material 2}}$$ Gleichung 3-3

$$SiO_2 + 4F \rightarrow SiF_4 + O_2$$ Gleichung 3-5

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_{th}$$ Gleichung 6-1

$$m\,Au + (x + n)\,H_2O \Leftrightarrow Au_mO_n \cdot (H_2O)_x + 2\,nH^+ + 2\,ne^-$$ Gleichung 6-2

$$Pt + OH^- \rightarrow Pt\text{-}OH + e^-$$ Gleichung 6-13

$$2\,Pt\text{-}OH \rightarrow Pt\text{-}O + H_2O$$ Gleichung 6-14

$$Pt + H_2O + e^- \rightarrow Pt\text{-}H + OH^-$$ Gleichung 6-15

$$Pb \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$$ Gleichung 7-1

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$ Gleichung 7-2

$$PbO_2 + (2H^+ + SO_4^{2-}) + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$ Gleichung 7-3

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} |z_i - \bar{z}|$$ Gleichung 7-4

11.5 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

Liste der verwendeten Symbole

Konstanten

D_0	Dielektrizitätskonstante = 8,85 x 10^{-14} C/Vcm
F	Faradaykonstante = 96485 C/mol

Größen

Größe	*Bedeutung*
η	Überspannung
∇	Nabla-Operator
φ	Galvanipotential
σ	spezifische Leitfähigkeit
ΔE	Potentialdifferenz
σ_i	intrinsischer Streß
σ_t	der gesamte Streß in einer Schicht
σ_{th}	thermischer Streß
a	Elektrodenradius
A	Fläche
ä	Ätzrate
c	Konzentration
C_C	Kapazität zwischen zwei Leiterbahnen auf einem Array
C_d	Doppelschichtkapazität
C_P	Platinenkapazität
C_S	Streukapazität
C_{Si}	Kapazität einer Elektrode über das Substrat Silizium
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
D_Z	Dielektrizitätszahl
f	Anisotropiefaktor
i	Stromdichte
I	Strom
I_c	kapazitiver Strom
i_d	Diffusionsgrenzstromdichte
I_d	Diffusionsgrenzstrom

l	Länge
Me	Metall
n	Anzahl der pro Elektrodenreaktion umgesetzten Ladungen
q	Ladungsmenge
Q	Ladung
r	Abstand vom Zentrum einer Sphäre
r_s	Sphärenradius
R	Ohmscher Widerstand
R_a	Oberflächenrauhigkeit
R_D	Durchtrittswiderstand
R_I	Isolationswiderstand
R_p	Polarisationswiderstand
R_P	Platinenwiderstand
R_u	Lösungsmittelwiderstand
R_U	Elektrolytwiderstand
S	Selektivität
t	Zeit in Sekunden
U	Potential
V	Volumen
W_A	Wagner-Zahl
x, y, z	Ortskoordinaten

Liste der verwendeten Abkürzungen

Me	Metall
AFM	Atomkraftmikroskopie
CE	Gegenelektrode
CVD	Chemical-Vapour-Deposition
ELMINOS	Verbundprojekt „Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme ELMINOS“
FET	Feldeffekttransistor
IMST	Verbundprojekt „Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest / Flüssig Systeme IMST“
LPCVD	Low-Pressure-Chemical-Vapour-Deposition
MOS	Metal-Oxide-Semiconductor
ONO	Oxid-Nitrid-Oxid
PECVD	Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIE	Reaktives Ionenätzen
RTA	Rapid-Thermal-Annealing
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
WE	Arbeitselektrode
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

11.6 Literatur

1 U. Wollenberger, R. Hintsche, F. Scheller, *Microsystem Technologies* **1** (1995) 7

2 J. Heinze, *Angew. Chem.* **105** (1993) 1327

3 H.P. Wu, *Anal Chem*. **65** (1993) 1643-1646

4 R.M. Wightman, *Anal. Chem.* **53** (1981) 1125

5 M. Wittkampf, K. Cammann, M. Amrein, R. Reichelt, *Sensors and Actuators* B **40** (1997) 79-84

6 A. Mohr, W. Finger, K.J. Föhr, W. Göpel, H. Hämmerle, W. Nisch, *Sensors and Acuators* B **34** (1996) 265

7 G.W. Groß, B.K. Rhoades, *Biosensors and Bioelectronics* **10** (1995) 553

8 M. Taketani, Proceedings of Fifth World Congress on Biosensors, 3-5 June, Berlin (1998) 34

9 E. Neher, *Angew. Chem*. **104** (1992) 837

10 B. Sakmann, *Angew. Chemie* **104** (1992) 844

11 A. Manz, N. Graber, H.M. Wildmer, *Sensors and Actuators B* **1** (1990) 244

12 E.Dempsey, D.Diamond, M.R.Smyth, G.Urban, G.Jobst, I.Moser, E.M.J.Verpoorte, A.Manz, H.M.Widmer, K.Rabenstein, R.Freaney, *Anal. Chim. Acta* **346** (1997) 341

13 K. Petersen, *Sensors and Actuators A* **56** (1996) 143

14 J.W. Schultze, V. Tsakova, *Electrochim Acta* **42** (1999) 3605-3627

15 M.I. Montenegro, M. A. Queiros, J.L. Daschbach, "Microelectrodes: Theorie and Applications", NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London (1990)

16 J. Heyrovsky, Chem. Listy **16** (1992) 256

17 W. Nisch, J. Böck, U. Egert, H. Hämmerle, A. Mohr, *Biosensors & Bioelectronics* **9** (1994) 737

18 K. Reimer, C. Köhler, T. Lisec, U. Schnakenberg, G. Fuhr, R. Hintsche, B. Wagner, *Sensors and Actuators A* **46-47** (1995) 66

19 A. Uhlig, M. Paeschke, U. Schnakenberg, R. Hintsche, H.-J. Diederich, F. Scholz, *Sensors and Actuators B* **24-25** (1995) 899

20 H. Frebel, G.-C. Chemnitius, K. Cammann, R. Kakerow, M. Rospert, M. Mokwa, *Sensors and Actuators B* **43** (1997) 87

21 B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem*. **240** (1988) 61

22 Abschlußbericht für das Verbundprojekt „Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest / Flüssigsysteme“, AGEF e.V., Düsseldorf, 1998

23 A. Shulga, B. Ahlers, K. Cammann, *J. Electroanal. Chem.* **395** (1995) 305

24 D. Günzel, W.-R. Schlue, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3207

25 G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, J.W. Schöning, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3899

26 E. Klusmann, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3123

27 M.J. Schöning, F. Ronkel, M. Crott, M. Thust, J.W. Schultze, P. Kordos, H. Lüth, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3185

28 T. Morgenstern, J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3057

29 G. Schmitt, J.W. Schultze, F. Faßbender, G. Buß, M.J. Schöning, H. Lüth, *Electrochim Acta* **42** (1999) 3865

30 C. Hanewinkel, H. Winkes, D. Schumacher, A. Otto, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3345

31 M.J. Schöning, O. Glück, P. Schroth, M. Thust et al., *Biocybernetics and Biomedical Engineering*, im Druck

32 K. Holthoff, O.W. Witte, *Electrochim Acta* **42** (1999) 3241

33 M. Küpper: Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1992

34 J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.*, **15** (1981) 73

35 Y. Saito, *Rev. Polarogr., Japan* **15** (1981) 1

36 K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem*. **122** (1981) 1

37 K.B. Oldham, C.G. Zoski, *J. Electroanal. Chem*. **256** (1988) 11

38 C.G. Zoski, A.M. Bond, E.T. Allinson, K.B. Oldham, *Anal. Chem.* **62** (1990) 37

39 M. Küpper, Dissertation, Düsseldorf, 1997

40 T.C. Halsey. M. Leibig, *J. Chem. Phys*. **92** (1990) 3756

41 K.J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, (1961)

42 J.A. Klingert, S. Lynn, C.W. Tobias, *Electrochim. Acta* **9** (1964) 297

43 W. Lang, *Mat. Sci. and Eng.***17** (1996) 1

44 H. Schaumburg, Halbleiter, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1991

45 U. Malkoc, Diplomarbeit, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1997

46 W.A.P. Claassen, W.G.J.N. Valkenburg, M.F.C. Willemsen, W.M. v.d. Wijgert, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 893

47 D. Widmann, H. Mader, H. Friedrich, „Technologie integrierter Schaltungen“, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/Tokio (1988)

48 D.J. Monk, D.S. Soane, R.T. Howe, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2339

49 H. Poschke, G. Nagorsen, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 521

50 H. Kikujama, M. Waki, I. Kawanabe, M. Miyashita, T. Yabune, N. Miki, J. Takano, T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2239

51 Y. Kunii, S. Nakayama, M. Maeda, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 3510

52 J. Bühler, F.-P. Steiner, H. Baltes, *J. Miromech. Miroeng*. **7** (1997) R1

53 W.E. Kline, H.S. Fogler, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20** (1981) 155

54 C. Schmidt, H-H.Strehblow, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 834

55 D.A. Shirley, *Phys. Rev*. **B5** (1972) 4709

56 M.M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, Fresenius Journal of Anal. Chem., in Druck

57 A. Vogel, J.W. Schultze, *Electrochim Acta* **42** (1999) 3751

58 Antrag für das Verbundprojekt „Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme ELMINOS“, AGEF e.V., Düsseldorf, 1999

59 F. Ronkel, Dissertation, Düsseldorf, 1999

60 Merck-Chemikalienkatalog, Darmstadt, 1993

61 D.J.G. Ives, J. Janz, Reference Electroe, Academic Press, New York, 1961

62 R. Herber, Dissertation, Bonn, 1999

63 M. Morgenstern, Dissertation, Düsseldorf, 1998

64 N. Müller, Dissertation, Düsseldorf, 2000

65 A. Vogel, Dissertation, Düsseldorf, 2000

66 G. Schmitt, J.W: Schultze, F. Faßbender, G. Buß, H. Lüth, M.J. Schöning, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 3865

67 P.J. French, P.M. Sarro, R. Mallée, E.J.M. Fakkeldij, R.F. Wolffenbuttel, *Sensors and Actuators A* **58** (1997) 149

68 P. Lange, U. Schnakenberg, S. Ullerich, H.-J. Schliwinski, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 3532

69 E.A. Lewis, E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol*. *A* **4** (1986) 916

70 W.A. Pliskin, H.S. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 1013

71 F.J. Grunthaner, P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, B.F. Lewis, J. Maserjian, *Phys. Rev. Lett.* **43** 1979) 1683

72 F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Irahimi, J. Yarmoff, G. Holinger, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 6084

73 R.T. Howe, B.E. Boser, A.P. Pisano, *Sensors and Actuators A* **56** (1996) 167

74 S. Sundararajan, B. Bhushan, *Wear* **217** (1998) 251

75 X. Zhang, T.-Y. Zhang, M. Wong, Y. Zohar, *Sensors and Actuators A* **64** (1998) 109

76 D.C.H. Yu, J.A. Taylor, Mater. *Res. Soc. Symp. Proc.* **188** (1990) 1202

77 D.L. Smith, A.S. Alimonda, C.C. Chen, S.E. Ready, B. Wacker, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 614

78 F. Faßbender, Dissertation, Aachen, 2000

79 M.J. Schöning, F. Ronkel, M. Crott, M. Thust, J.W. Schultze, P. Kordos, H. Lüth, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 3185

80 M.J. Schöning, F. Ronkel, M. Thust, J.W. Schultze, P. Kordos, H. Lüth, *ITG-Fachbericht* **148** (1998) 33

81 R. Srinivasan, B.C. Nguyen, A.P. Short, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **188** (1990) 101

82 W. Kern, G.L. Svchnable, A.W. Taylor, *RCA Rev*. **37** (1976) 3

83 P.M. Schiable, R. Glang, in F. Vratny (Ed.), Thin Film Dielectrics, Electrochem. Soc., New York, 1969

84 R. Lathlaen, D.A. Diehl, *J. Electrochem. Soc*. **116** (1969) 620

85 W. Kern *RCA Rev*. **37** (1976) 55

86 M.S. Haque, H.A. Naseem, W.D. Brown, *Thin Solid Films* **308-309** (1997) 68-73

87 J.N. Cox, in V.J. Kappoor, W.D. Brown (EDS.), Silicon Nitride and Silicon Oxide Thin Insulating Films, Proc, **14-16**, ECS, Pennington, NJ (1994) 117

88 P.V. Pavlow, E.V. Shitova, E.I. Zorin, N.A. Genkina, *Sov. Phys.-Crystallogr*. **18** (1973) 381

89 T. Michalske, B.C. Bunker, *J. Appl. Phys*. **56** (1984) 2686

90 D.C. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Minnesota, USA, 1978

91 D.L. Smith, A.S. Alimonda, C.-C. Chen, S.E. Ready, B. Wacker, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 614

92 S.M. Sze, VLSI Technology 2nd edn., New York, 1988

93 C.H. Mastrangelo, Y.-C. Tai, R.S. Muller, Sensors and Actuators A, 21-23 (1990) 856

94 A. Stoffel, A. Kovács, W. Kronast, B. Müller, *J. Micomech. Microeng.* **6** (1996) 1

95 J.W. Schultze, K.J. Vetter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** (5) (1971) 470

96 D. Dickertmann, J.W. Schultze, K.J. Vetter, *J. Electroanal. Chem*. **55** (1974) 429

97 H. Ecken, Diplomarbeit, Betreuer: G. Buß, Düsseldorf, 1999

98 K. Allaert, A. van Calster, H. Loos, A. Lequesue, *J. Electrochem. Soc*. **132** (1985) 1763

99 D`Ans-Lax, Taschenbuch für Chemie und Physik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, Göttingen, 1993

100 J.W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74** (7) (1970) 705

101 F. Ronkel, J.W. Schultze, R. Arens-Fischer, *Thin Solid Films* **276** (1996) 40

102 K. Holthoff, O.W. Witte, *J. Neurosci.* **16** (1996) 2740

103 K. Holthoff, O.W. Witte, *Biochimica Acta* **42** (1997) 3241

104 J.W. Schultze, D. Dickertmann, *Surface Science* **54** (1976) 489

105 G. Wranglen, *Electrochim. Acta* **2** (1960) 130

106 R. Weiner, *Z. Electrochem.* **41** (1935) 635

107 D. Desmond, B. Lane, J. Aldermann, G. Hall, M. Alvarez-Icaza, A. Garde, J. Ryan, L. Barry, G. Svehla, D.W.M. Arrigan, L. Schiffner, *Sensors and Actuators B* **34** (1996) 466

108 U. Schnakenberg, T. Lisec, R. Hintsche, I. Kuna, A. Uhlig, B. Wagner, *Sensors and Actuators B* **34** (1996) 476

109 A. Uhlig, E. Lindner, C. Teutloff, U. Schnakenberg, R. Hintsche, *Anal. Chem*. **69** (1997) 4032

110 R. Kakerow, Y. Manoli, W. Mokwa, M. Rospert, H. Meyer, H. Drewer, J. Krause, K. Cammann, *Sensors and Actuators A* **43** (1994) 296

111 R.J. Reay, A.F. Flannery, C.W. Stroment, S.P. Kounaves, G.T.A. Kovacs, *Sensors and Actuators B* **34** (1996) 450

112 N.V. Cosofret, M. Erdösy, T.A. Johnson, R.P. Buck, R.B. Ash, M.R. Neumann, *Anal. Chem.* **67** (1995) 1647

113 Ives, D.J. Gibbs: Reference electrodes: theory and practice, New York, Acad. Press (1962)

114 Milazo, Table of Standard Electrode Potentials, New York, Wiley (1977)

115 R. Herber, S. Ernst, G. Buß, M.J. Schöning, H. Baltruschat, Electrochemical Society Proceedings Vol. 99-5, 168-177

116 S. Winkels, Dissertation, Düsseldorf, 2000

117 G. Buß, H. Ecken, S. Winkels, M.J. Schöning, H. Lüth, S. Schultze, *The Electrochem. Soc.* Proc. Vol. PV **99-27** (1999) 94

118 G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta, in print.*