

# **Untersuchungen zur Entwicklung einer feldeffektbasierten Biosensoranordnung mit integriertem Referenzsystem**

**Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des  
akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften genehmigte  
Dissertation**

**vorgelegt von  
Diplom-Physikerin**

**Anette Simonis**

**aus Kaltenkirchen in Schleswig-Holstein**

**Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Hans Lüth  
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Andreas Offenhäusser**

**Tag der mündlichen Prüfung: 29. August 2006**

**Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online  
verfügbar.**



# Inhalt

|          |                                                                                                      |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                                    | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>                                                                       | <b>5</b>  |
| 2.1      | Elektrochemische Grundlagen . . . . .                                                                | 5         |
| 2.1.1    | Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt . . . . .                                                          | 5         |
| 2.1.2    | Nernst- und Nikolsky-Gleichung . . . . .                                                             | 8         |
| 2.1.3    | Site-Binding-Modell . . . . .                                                                        | 9         |
| 2.1.4    | Phasengrenze Elektrolyt/Elektrolyt . . . . .                                                         | 10        |
| 2.1.5    | Elektrodenarten . . . . .                                                                            | 12        |
| 2.2      | Feldeffektstrukturen . . . . .                                                                       | 15        |
| 2.2.1    | Metall-Isolator-Halbleiterstrukturen . . . . .                                                       | 15        |
| 2.2.2    | Elektrolyt-Isolator-Halbleiterstrukturen . . . . .                                                   | 22        |
| 2.2.3    | Potentiometrischer Biosensor . . . . .                                                               | 24        |
| 2.2.4    | Penicillinsensor . . . . .                                                                           | 25        |
| 2.2.5    | Sensoren aus porösem Silizium . . . . .                                                              | 28        |
| <b>3</b> | <b>Experimentelle Methoden und Techniken</b>                                                         | <b>33</b> |
| 3.1      | Präparation der Referenzelektroden . . . . .                                                         | 33        |
| 3.1.1    | Quasi-Referenzelektrode . . . . .                                                                    | 33        |
| 3.1.2    | Referenzelektrode mit Membran und Schutzschichten . . . . .                                          | 39        |
| 3.2      | Präparation der porösen Strukturen . . . . .                                                         | 43        |
| 3.3      | Präparation der kapazitiven Feldeffektstrukturen . . . . .                                           | 45        |
| 3.3.1    | pH-Sensor . . . . .                                                                                  | 45        |
| 3.3.2    | Penicillinsensor . . . . .                                                                           | 46        |
| 3.3.3    | „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode) . . . . .                                            | 47        |
| 3.4      | Physikalische Charakterisierungsverfahren . . . . .                                                  | 49        |
| 3.4.1    | Raster-Elektronen-Mikroskopie . . . . .                                                              | 50        |
| 3.4.2    | Rutherford-Backscattering-Spektrometrie . . . . .                                                    | 50        |
| 3.5      | Elektrochemische Charakterisierungsverfahren . . . . .                                               | 51        |
| 3.5.1    | Potentialmessungen von Referenzelektroden . . . . .                                                  | 51        |
| 3.5.2    | Capacitance-Voltage ( $C(V)$ )- und Constant-Capacitance (Concap)-<br>Messung von Sensoren . . . . . | 53        |
| 3.5.3    | Fließinjektionsanalyse . . . . .                                                                     | 56        |

|          |                                                                      |            |
|----------|----------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                                     | <b>59</b>  |
| 4.1      | Miniaturisierte Referenzstrukturen in Silizium-Technologie . . . . . | 59         |
| 4.1.1    | Stand der Technik . . . . .                                          | 59         |
| 4.1.2    | Ag/AgCl-Quasi-Referenzelektroden . . . . .                           | 66         |
| 4.1.3    | Ag/AgCl-Referenzelektroden mit Innenelektrolyt . . . . .             | 86         |
| 4.2      | Ankopplung der Referenzelektrode an Messsysteme . . . . .            | 102        |
| 4.2.1    | Stand der Technik: Ankopplung der Referenzelektrode an Messsysteme . | 102        |
| 4.2.2    | Stand der Technik: Poröse Sensoren . . . . .                         | 103        |
| 4.2.3    | Sensoren auf der Basis von porösem Silizium . . . . .                | 105        |
| 4.2.4    | „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode) . . . . .            | 120        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                  | <b>127</b> |

## Anhang

|          |                                                                                                                                       |            |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>A</b> | <b>Verwendete Parameter bei der photolithographischen Strukturierung der Wafer für die Herstellung von (Quasi-)Referenzelektroden</b> | <b>131</b> |
| <b>B</b> | <b>Ablauf einer RCA-Reinigung</b>                                                                                                     | <b>133</b> |
| <b>C</b> | <b>Herstellung der Polymix-Puffer und Penicillinlösungen</b>                                                                          | <b>135</b> |
| <b>D</b> | <b>Ablauf einer typischen pH- bzw. Penicillinmessung</b>                                                                              | <b>137</b> |

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| <b>Literaturverzeichnis</b> | <b>139</b> |
|-----------------------------|------------|

## Danksagung

## Lebenslauf

# Abbildungen

|      |                                                                                                            |    |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | Elektrochemische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt . . .                              | 6  |
| 2.2  | Ersatzschaltbild zur elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze<br>Elektrode/Elektrolyt . . . . . | 7  |
| 2.3  | Dialysepotential über einer Kationen-Austauschermembran . . . . .                                          | 12 |
| 2.4  | Ideale MIS-Struktur . . . . .                                                                              | 16 |
| 2.5  | Bänderschema einer idealen MIS-Struktur ohne angelegte Vorspannung . . . . .                               | 17 |
| 2.6  | Bänderschema einer idealen MIS-Struktur mit angelegter Vorspannung . . . . .                               | 18 |
| 2.7  | Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen $Q_S$ und $\psi_S$ bei einem<br>p-Halbleiter . . . . .   | 20 |
| 2.8  | Kapazitäts-Spannungskurven ( $C(V)$ -Kurven) einer idealen MIS-Struktur . . . . .                          | 21 |
| 2.9  | Ideale EIS-Struktur . . . . .                                                                              | 23 |
| 2.10 | Verschiebung der $C(V)$ -Kurve . . . . .                                                                   | 24 |
| 2.11 | Enzymkatalysierte Umsetzung von Penicillin in Penicilloinsäure. . . . .                                    | 26 |
| 2.12 | Graphische Darstellung der Michaelis-Menten-Kinetik . . . . .                                              | 28 |
| 3.1  | Prinzip der optischen Lithographie . . . . .                                                               | 35 |
| 3.2  | Anordnung zum Chlorieren von Ag zu AgCl . . . . .                                                          | 36 |
| 3.3  | Schematische Darstellung der PLD ( <u>P</u> ulsed- <u>L</u> aser- <u>D</u> eposition)-Anlage. . . . .      | 37 |
| 3.4  | Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens. . . . .                                                  | 38 |
| 3.5  | Quasi-Referenzelektroden. . . . .                                                                          | 39 |
| 3.6  | Referenzelektroden. . . . .                                                                                | 42 |
| 3.7  | Schematische Darstellung der senkrechten Ätzzelle zur Herstellung der porösen<br>Schicht. . . . .          | 44 |
| 3.8  | pH-Sensor mit integrierter Referenzelektrode. . . . .                                                      | 48 |
| 3.9  | Ersatzschaltbild zum „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode). . . . .                              | 49 |
| 3.10 | Aufbau zur potentiometrischen Messung. . . . .                                                             | 52 |
| 3.11 | Prinzip der Impedanzmessung zur Durchführung der $C(V)$ - und ConCap-<br>Messungen . . . . .               | 54 |
| 3.12 | Schematische Darstellung eines FIA (Fließinjektionsanalyse)-Systems . . . . .                              | 57 |
| 4.1  | Aufbau einer Dünnschicht-Bezugselektrode mit Flüssig-Verbindung von<br>Suzuki et al. . . . .               | 64 |
| 4.2  | Aufbau einer Dickschicht-Bezugselektrode von Cranny et al. . . . .                                         | 65 |
| 4.3  | REM-Aufnahmen der AgCl-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1<br>(Aufdampfen/Chlorieren). . . . . | 67 |

|      |                                                                                                                                                                              |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4  | Dicke der AgCl-Schicht einer Referenzelektrode vom Typ 1<br>(Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der Chlorierungszeit. . . . .                                        | 69  |
| 4.5  | Durchmesser der AgCl-Körner einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1<br>(Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der Chlorierungszeit. . . . .                             | 70  |
| 4.6  | REM-Aufnahmen der AgCl-Ag <sub>2</sub> S-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom<br>Typ 2 (Aufdampfen/PLD). . . . .                                                        | 72  |
| 4.7  | RBS-Messung und Simulation der Ag/AgCl-Ag <sub>2</sub> S-Schicht einer Quasi-<br>Referenzelektrode vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD). . . . .                                       | 74  |
| 4.8  | RBS-Messungen der Ag/AgCl-Ag <sub>2</sub> S-Schichten einer Quasi-Referenzelektrode<br>vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD). . . . .                                                   | 74  |
| 4.9  | Dicke der AgCl-Ag <sub>2</sub> S-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 2<br>(Aufdampfen/PLD) in Abhängigkeit von der Depositionsdauer. . . . .                       | 75  |
| 4.10 | REM-Aufnahmen der Ag-AgCl-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom<br>Typ 3 (Dickschichttechnik). . . . .                                                                   | 76  |
| 4.11 | Potentialverlauf der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1<br>(Aufdampfen/Chlorieren). . . . .                                                                                  | 77  |
| 4.12 | Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1<br>(Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der Chlorierungszeit. . . . .                                      | 78  |
| 4.13 | Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1<br>(Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der Dicke der AgCl-Schicht. . .                                    | 79  |
| 4.14 | Potentialverlauf der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2<br>(Aufdampfen/PLD). . . . .                                                                                         | 82  |
| 4.15 | Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2<br>(Aufdampfen/PLD) in Abhängigkeit von der Depositionsdauer. . . . .                                             | 82  |
| 4.16 | Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2<br>(Aufdampfen/PLD) in Abhängigkeit von der Dicke der Ag/AgCl-Ag <sub>2</sub> S-Schicht. .                        | 83  |
| 4.17 | Potentialverlauf der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3<br>(Dickschichttechnik). . . . .                                                                                     | 85  |
| 4.18 | Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3<br>(Dickschichttechnik) in Abhängigkeit von der Dicke der Ag-AgCl-Schicht. . . .                                  | 85  |
| 4.19 | Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik)<br>mit einer KCl-haltigen Agar-Membran. . . . .                                                       | 87  |
| 4.20 | Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik)<br>mit einer KCl-haltigen pHEMA-Membran. . . . .                                                      | 92  |
| 4.21 | Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 mit einer KCl-haltigen Agar-<br>Membran und verschiedenen Schutzschichten. . . . .                                         | 95  |
| 4.22 | Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 mit einer KCl-haltigen Agar-<br>Membran und verschiedenen Schutzschichten im Bereich um das maximale<br>Potential. . . . . | 96  |
| 4.23 | Maximales Potential der Referenzelektroden vom Typ 3 mit einer KCl-haltigen<br>Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten. . . . .                                       | 97  |
| 4.24 | Zeit bis zum Erreichen des maximalen Potentials bei Referenzelektroden vom<br>Typ 3 mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten. .                 | 97  |
| 4.25 | Startpotential der Referenzelektroden vom Typ 3 mit einer KCl-haltigen Agar-<br>Membran und verschiedenen Schutzschichten. . . . .                                           | 99  |
| 4.26 | Endpotential der Referenzelektroden vom Typ 3 mit einer KCl-haltigen Agar-<br>Membran und verschiedenen Schutzschichten. . . . .                                             | 100 |

|                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.27 REM-Aufnahmen poröser Substrate von oben in Abhängigkeit von der Stromdichte. . . . .                     | 106 |
| 4.28 REM-Aufnahmen poröser Substrate von der Seite in Abhängigkeit von der Stromdichte. . . . .                | 107 |
| 4.29 $C(V)$ -Kurven poröser pH-Sensoren in Abhängigkeit von der Messfrequenz. . . .                            | 108 |
| 4.30 Ersatzschaltbild einer MIS-Struktur mit Störstellen. . . . .                                              | 111 |
| 4.31 Berechnete und gemessene $C(V)$ -Kurven poröser pH-Sensoren. . . . .                                      | 112 |
| 4.32 ConCap-Kurven poröser pH-Sensoren in Abhängigkeit von der Messfrequenz. . .                               | 114 |
| 4.33 $C(V)$ -Kurven poröser pH-Sensoren in Abhängigkeit von der beim Ätzen verwendeten Stromdichte. . . . .    | 116 |
| 4.34 ConCap-Kurve und zugehörige Kalibrierkurve eines porösen pH-Sensors ( $i = 30 \text{ mA/cm}^2$ ). . . . . | 117 |
| 4.35 $C(V)$ -Kurve und ConCap-Kurve eines porösen Penicillinsensors ( $i = 22 \text{ mA/cm}^2$ ). .            | 119 |
| 4.36 Kalibrierkurven eines Penicillinsensors ( $i = 22 \text{ mA/cm}^2$ ). . . . .                             | 119 |
| 4.37 $C(V)$ -Kurven des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). . . . .                              | 121 |
| 4.38 ConCap-Kurve des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). . . . .                                | 122 |
| 4.39 Kalibrierkurven des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). . . . .                             | 123 |
| 4.40 $C(V)$ -Kurve der FIA-Messung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). . . . .               | 124 |
| 4.41 ConCap-Kurve der FIA-Messung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). . . . .                | 124 |
| 4.42 Kalibrierkurven der FIA-Messung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). . . . .             | 125 |



# Tabellen

|      |                                                                                                                  |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1  | Wafer zur Herstellung miniaturisierter Referenzelektroden. . . . .                                               | 34  |
| 3.2  | Herstellungsparameter für Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 . . . . .                                           | 37  |
| 3.3  | Herstellungsparameter beim PLD ( <u>P</u> ulsed- <u>L</u> aser- <u>D</u> eposition)-Prozess . . . . .            | 38  |
| 3.4  | Übersicht über Quasi-Referenzelektroden und Referenzelektroden. . . . .                                          | 41  |
| 3.5  | Wafer zur Herstellung poröser Schichtstrukturen. . . . .                                                         | 43  |
| 3.6  | Prozessparameter bei der thermischen Oxidation von Si zu SiO <sub>2</sub> . . . . .                              | 45  |
| 3.7  | Prozessparameter beim LPCVD-Prozess zur Abscheidung von Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . .                 | 46  |
| 3.8  | Prozessparameter beim RIE-Prozess zur Entfernung der LPCVD-Schicht. . . .                                        | 46  |
| 3.9  | Prozessparameter beim PECVD-Prozess zur Abscheidung von SiO <sub>2</sub> . . . . .                               | 48  |
| 4.1  | Optische Charakterisierung der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1. . . . .                                       | 70  |
| 4.2  | Optische Charakterisierung der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2. . . . .                                       | 73  |
| 4.3  | Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1. . . . .                                              | 79  |
| 4.4  | Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2. . . . .                                              | 83  |
| 4.5  | Diffusionskoeffizient von Chlorid-Ionen in Agar. . . . .                                                         | 91  |
| 4.6  | Diffusionskoeffizient von Chlorid-Ionen in pHEMA. . . . .                                                        | 94  |
| 4.7  | Potentialstabilität von Referenzelektroden vom Typ 3 mit verschiedenen<br>Systemen Agar/Schutzschicht. . . . .   | 96  |
| 4.8  | Diffusionskoeffizienten von Chlorid-Ionen in verschiedenen Systemen<br>Agar/Schutzschicht. . . . .               | 100 |
| 4.9  | Langzeituntersuchte poröse EIS-Sensoren mit der jeweiligen Stromdichte. . . .                                    | 115 |
| 4.10 | Mittlere pH-Sensitivität und mittlerer quadratischer Korrelationskoeffizient<br>der porösen pH-Sensoren. . . . . | 117 |
| 4.11 | Bei der Immobilisierung von porösen EIS-Strukturen verwendete<br>Enzymkonzentrationen. . . . .                   | 118 |
| A.1  | Parameter bei der Photolithographie . . . . .                                                                    | 132 |



# Kapitel 1

## Einleitung

In vielen Bereichen der Lebensmittelüberwachung, der industriellen Prozesskontrolle und der Medizin ist die Konzentrationsbestimmung chemischer Verbindungen und Elemente eine wichtige Aufgabe. Zu diesem Zweck kommen Standardmethoden der instrumentellen Analytik, wie die Gaschromatographie, die Hochdruckflüssigkeitschromatographie, die Massenspektrometrie und die Atomabsorptionsspektroskopie zum Einsatz. Sie finden Verwendung in der Biotechnologie, in der Umweltüberwachung, im Gesundheitswesen, in der industriellen Prozesskontrolle und überall dort, wo kleinste Mengen an Analytmolekülen mit einer hohen Genauigkeit und Selektivität nachgewiesen werden müssen. Damit verbunden ist jedoch ein hoher apparativer Aufwand, der mit einem großen Zeitaufwand und hohen Kosten verbunden ist. Oft müssen die Proben an Speziallaboratorien verschickt werden. Mit den oben beschriebenen Verfahren sind in der Regel weder Feldmessungen an Ort und Stelle noch im Online-Betrieb möglich.

Einen völlig neuen Ansatz zur schnellen und spezifischen Bestimmung von kleinen Analytkonzentrationen lässt sich in Kombination mit der Halbleitertechnologie realisieren. In den letzten 30 Jahren hat die Halbleitertechnologie in unserem Leben zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es konnten immer schnellere Bauelemente in immer kleineren Dimensionen bei steigender Leistung immer kostengünstiger hergestellt werden. Eine Möglichkeit, die Vorteile der Halbleitertechnologie für die instrumentelle Analytik zu nutzen, stellen so genannte Chemo- und Biosensoren dar [1, 2, 3, 4]. Bei einem Chemosensor handelt es sich nach einer Definition der IUPAC<sup>1</sup> um einen miniaturisierten Messwertfühler, der Ionen oder chemische Verbindungen über eine sensitive Membran selektiv und reversibel erfasst und dabei konzentrationsabhängige elektrische oder optische Signale liefert [5]. Biosensoren bilden eine Untergruppe der chemischen Sensoren und nutzen zur Detektion biologische Erkennungsmechanismen oder -prinzipien. Im allgemeinen besteht ein Chemo- bzw. Biosensor aus einem Rezeptor, der den Analyten empfindlich und selektiv nachweist, einem Transducer, der die Information über den Nachweis des Analyten in ein messtechnisch zugängliches Signal umwandelt, sowie einer Auswerteschaltung, die eine erste Datenverarbeitung vornimmt und die Messsignale ausgibt oder speichert.

In den vergangenen 30 Jahren sind eine Vielzahl von Publikationen über halbleiterbasierte Chemo- und Biosensoren veröffentlicht worden. Sie lassen sich je nach verwendetem Messprinzip (gravimetrisch, thermisch, optisch, elektrochemisch, elektrisch, magnetisch) in Gruppen

---

<sup>1</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

einteilen, wobei sich wiederum je nach Messgröße (z.B. elektrochemisch: Strom, Potential oder Leitfähigkeit) Untergruppen bilden lassen [6, 7, 8, 9, 10]. Verschiedene Transducerprinzipien wurden zum Nachweis von Substanzen in wässrigen Lösungen mittels elektrochemischer Methoden entwickelt [5], wie beispielsweise der ionensensitive Feldeffekttransistor (ISFET) von Bergfeld [11], der Elektrolyt-Isolator-Silizium (EIS)-Sensor [12, 13] oder die ionenselektive Elektrode (ISE) [14].

Trotz der seit etwa 30 Jahren wachsenden Zahl an Publikationen auf dem Gebiet der Chemo- und Biosensorik ist die Zahl der kommerziell erhältlichen Produkte noch sehr gering. Es sind bisher lediglich amperometrische Enzymelektroden für Glucose und Lactat, die auf einem Sauerstoff- oder Wasserstoffperoxidnachweis basieren [15], sowie ISFETs für die pH-Messung erfolgreich vermarktet worden [16]. Dies lässt sich unter anderem dadurch erklären, dass bis zur Markteinführung eine lange technische Entwicklung notwendig ist, die bis zu 25 Jahren betragen kann. Andererseits wurde inzwischen die Fabrikation, die Technologie und die Eigenschaften einer Vielzahl von miniaturisierten elektrochemischen Sensoren und Mikrosystemen genügend verbessert, um eine Kommerzialisierung zu ermöglichen. Einer der verbleibenden Probleme, die ihre industrielle oder biomedizinische Anwendung jedoch bisher häufig verhindert, ist die Nicht-Verfügbarkeit einer verlässlichen, stabilen und miniaturisierten Referenzelektrode.

Referenzelektroden stellen einen wesentlichen Bestandteil einer amperometrischen und potentiometrischen Messkette für den Einsatz in flüssigen Medien dar. Besonders nachteilig wirkt sich eine instabile Referenzelektrode bei einer potentiometrischen Messung aus, da in diesem Fall die Referenzelektrode und der potentiometrische Sensor im Wesentlichen die Verursacher von Messfehlern sind. Daher ist es sehr erstaunlich, dass neben einer Vielzahl von Veröffentlichungen über miniaturisierte Sensoren nur eine vergleichsweise geringe Zahl von Arbeiten über die Entwicklung und Optimierung von miniaturisierten Referenzelektroden existiert. Trotz intensiver Bemühungen, halbleiterbasierte Referenzelektroden mit vergleichbar guten Eigenschaften zu entwickeln, wie sie beispielsweise kommerzielle makroskopische Ag/AgCl-Referenzelektroden aufweisen, sind die bis heute erzielten Ergebnisse noch sehr unbefriedigend [17]. Es ist bisher lediglich gelungen, für spezielle Systeme Referenzelektroden zu verwirklichen, die jedoch nur für kurze Zeit einsetzbar sind und deren Potential sich nicht unabhängig von der Umgebung verhält. Darüber hinaus sind auch erste Arbeiten veröffentlicht worden, die Referenzelektroden gemeinsam mit Sensoren auf einem Chip integrieren, um so das gesamte elektrochemische Messsystem miniaturisieren zu können.

Das Thema dieser Arbeit ist die Entwicklung einer feldeffektbasierten Biosensoranordnung mit integriertem Referenzsystem sowie deren physikalische und elektrochemische Charakterisierung. Die einzelnen Unterpunkte sollen im Folgenden genauer erläutert werden:

1. Aufgrund des Fehlens einer geeigneten miniaturisierten Referenzelektrode bildet ein Schwerpunkt dieser Arbeit, wie oben beschrieben, mittels unterschiedlicher Methoden wie Dünnschicht- und Dickschichttechnik miniaturisierte Referenzelektroden zu entwickeln und zu charakterisieren. Da die Ag/AgCl-Referenzelektrode heutzutage mit am häufigsten in Industrie und Forschung im Einsatz ist, sollen sich in Anlehnung daran die Aktivitäten dieser Arbeit auf die Realisierung von halbleiterbasierten Ag/AgCl-Referenzelektroden zur Anwendung in wässrigen Systemen beschränken. Die Motivation für die Entwicklung von Referenzelektroden

mittels gängiger Verfahren der Halbleiterprozessierung ist die Möglichkeit einer Miniaturisierung, um elektrochemische Messsysteme (bestehend aus Biosensor und Referenzelektrode) z.B. auch für die Mikroanalytik nutzen zu können, bei der nur geringe Probenvolumina zur Verfügung stehen.

2. Um eine feldeffektbasierte Biosensoranordnung aufbauen zu können, benötigt man zusätzlich zu der Referenzelektrode noch einen Sensor. In dieser Arbeit kamen pH-Sensoren und Enzymsensoren - bestehend aus einer EIS-Struktur - zum Einsatz, um die Erfahrung aus vergangenen Aktivitäten innerhalb der Arbeitsgruppe nutzen zu können. Aus diesem Grund wurde auch das Enzym Penicillinase als Modellenzym zum Nachweis von Penicillin eingesetzt. Im Hinblick auf eine weitere Miniaturisierung kapazitiver Sensoren wurde in dieser Arbeit poröses Silizium als Basismaterial verwendet. Es sind bereits seit 1995 einige Publikationen zu diesem Thema veröffentlicht worden [18, 19, 20, 21]. Ziel dieser Arbeit war es in diesem Zusammenhang, die porösen pH- und Biosensoren weiter zu optimieren und insbesondere die Langzeitstabilität zu verbessern.

3. Ein abschließendes Ziel stellt schließlich die Kombination einer solchen miniaturisierten Referenzelektrode und eines Chemo- bzw. Biosensors, bestehend aus einer EIS-Struktur, zusammen auf einem Chip dar. Dieses System aus Sensor und Referenzelektrode soll im statischen Messbetrieb getestet werden und auch im Durchfluss zu betreiben sein. Ein wichtiger Aspekt zur Integration der Referenzelektrode des Sensors auf einem Chip ist die Fabrikation von Referenzelektrode und Sensor. Beide sollten unter Verwendung identischer Technologien zu realisieren sein. In dieser Arbeit wurde daher in einem ersten Schritt exemplarisch ein Dünnschicht-pH-Sensor zusammen mit einer Dickschicht-Referenzelektrode auf einem Chip entwickelt.



## Kapitel 2

# Theoretische Grundlagen

Das Kapitel gliedert sich in zwei Teilabschnitte. Im ersten Teil werden die elektrochemischen Grundlagen beschrieben, die für das Verständnis der ionenselektiven Elektroden und der Referenzelektroden notwendig sind. Im zweiten Teil werden die physikalischen Grundlagen von feldeffektbasierten Sensoren näher erläutert und speziell auf den Bildungsmechanismus von porösem Silizium eingegangen.

### 2.1 Elektrochemische Grundlagen

Die ionenselektive Potentiometrie bestimmt Potentialdifferenzen, die an der Phasengrenze zwischen Elektronenleitern und Ionenleitern in Abhängigkeit von der Aktivität eines bestimmten Ions in wässriger Lösung auftreten. In der Regel werden Elektroden verwendet, um die an Phasengrenzflächen entstehenden Ladungsverschiebungen und Ladungstrennungen bzw. deren Erzeugung oder Veränderung mit Hilfe eines von außen aufgeprägten Stromes zu bestimmen [14]. Die potentiometrische Messung hingegen erfolgt stromlos und gemessen wird lediglich die Potentialdifferenz, die sich im Gleichgewichtszustand über der Phasengrenze einstellt. Liegt ein Ion sowohl in der Lösungsphase als auch in der Elektrodenphase vor, so ist die Potentialdifferenz vor allem von der Aktivität dieses Ions abhängig. Mit Hilfe von ionenselektiven Elektroden (ISE) kann aufgrund dieses Prinzips die Konzentration bestimmter Ionen selektiv in Gegenwart anderer Ionen bestimmt werden.

#### 2.1.1 Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt

Die potentialbildenden Vorgänge an einer Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt können durch ein atomistisches Modell nach Helmholtz beschrieben werden [22]. Demnach ist im Innern der Elektrode und des Elektrolyten die Summe aller Wechselwirkungen gleich Null und es herrscht Elektroneutralität. An der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt hingegen haben die geladenen oder polaren Teilchen einseitigen Kontakt zu der anderen Phase und dadurch kommt es in dem Moment, wenn die beiden Phasen in Kontakt treten, aufgrund einer Störung des Gleichgewichtszustands zu einer Umlagerung von Ionen und Molekülen. Ein Beispiel dafür sind Dipolorientierungen unmittelbar an der Grenzfläche liegender Wassermoleküle, die wiederum auf der Elektrodenoberfläche eine ebenso große Gegenladung induzieren. Es entsteht

eine elektrochemische Doppelschicht [23], die im Ersatzschaltbild durch einen Kondensator mit Doppelschichtkapazität beschrieben werden kann. Abb. 2.1 (a) zeigt schematisch den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht. Außer den dargestellten elektrostatischen Vorgängen finden auch Übergänge von geladenen Teilchen von einer Phase in die andere Phase statt. Diese werden im Ersatzschaltbild in Abb. 2.2 durch den Transferwiderstand symbolisiert, der mit der Doppelschichtkapazität parallelgeschaltet ist.

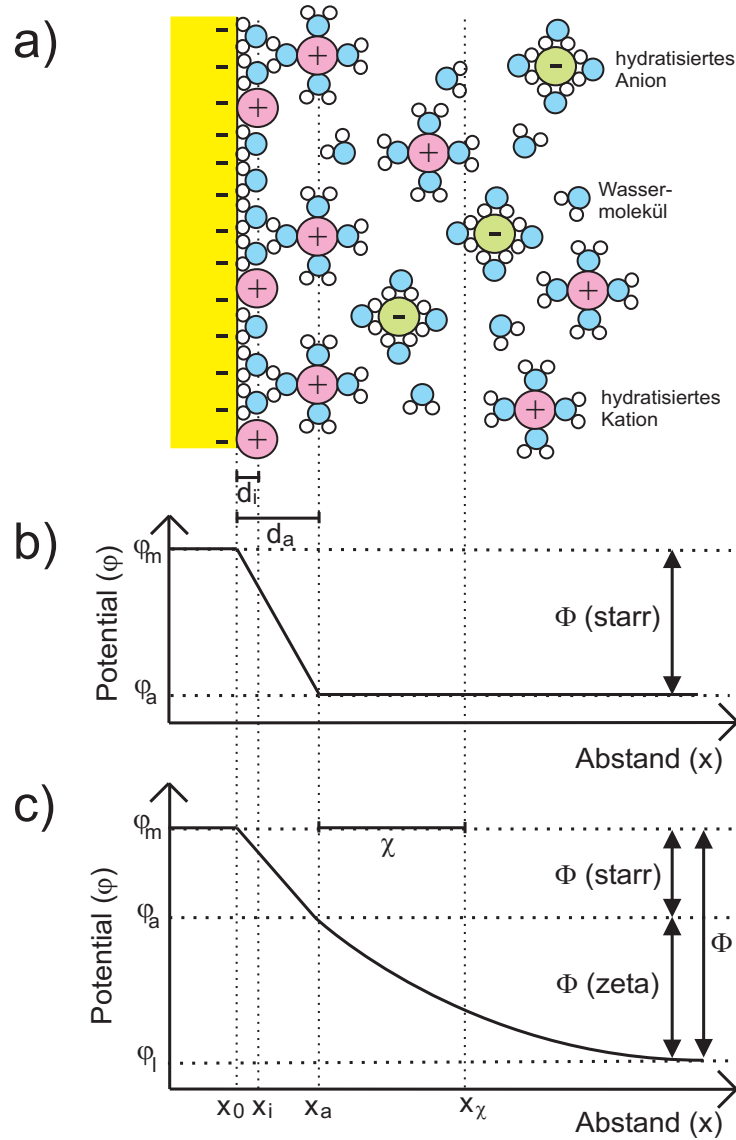


Abbildung 2.1: Elektrochemische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt (a), sowie Potentialverlauf zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche nach dem Modell der „starr“en Doppelschicht (b) und Potentialverlauf zwischen Elektrode und Lösungsinnen nach dem Modell der „diffusen“ Doppelschicht nach Stern (c) (siehe u.a. [24]).

Beispielsweise werden Elektronen zwischen der Oberfläche von Metallelektroden und der Elektrolyt-Lösung ausgetauscht. Je nachdem, welche Reaktion unter den gegebenen Bedingun-

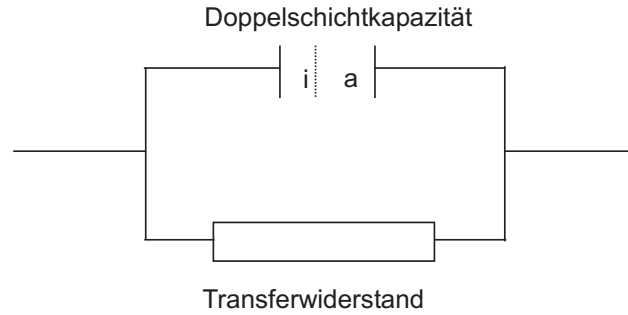


Abbildung 2.2: Ersatzschaltbild zur elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Die elektrochemische Doppelschicht wird im Ersatzschaltbild durch einen Kondensator mit Doppelschichtkapazität symbolisiert, welcher mit einem Transferwiderstand parallelgeschaltet ist.

gen energetisch bevorzugt ist, überwiegt dabei entweder die Elektronenaufnahme oder -abgabe, so dass sich an der Elektrodenoberfläche entweder eine negative oder positive Ladung aufbaut. Der Ladungszustand der Elektrodenoberfläche bewirkt eine Anlagerung entgegengesetzt geladener Teilchen an der Elektrodenoberfläche, wobei die Ebene durch die Schwerpunkte der adsorbierten Ladungen als innere Helmholtz-Fläche bezeichnet wird [24]. Zudem kann die Konzentration bestimmter Ionen im Phasengrenzbereich gegenüber der mittleren Konzentration der Ionen im Elektrolyten angehoben oder verringert sein. Die durch die Ladungsschwerpunkte der lösungsseitigen Raumladung dargestellte Ebene wird als äußere Helmholtz-Fläche bezeichnet.

Mit Hilfe dieses einfachen Modells der elektrolytischen oder auch „starren“ Doppelschicht lässt sich der Potentialverlauf zwischen Elektrode und äußerer Helmholtz-Fläche mathematisch ermitteln. Er ist in Abb. 2.1 (b) dargestellt, wobei  $d_a$  dem Abstand der äußeren Helmholtz-Fläche von der Elektrodenoberfläche entspricht ( $d_a = x_a - x_0$ ) und  $d_i$  den Abstand der inneren Helmholtz-Fläche von der Elektrodenoberfläche bezeichnet ( $d_i = x_i - x_0$ ). Die Galvanispannung  $\Phi(starr)$  ergibt sich bei diesem Modell aus der Differenz des Elektrodenpotentials  $\varphi_m$  und dem Potential der äußeren Helmholtz-Fläche  $\varphi_a$ . Das Modell der „starren“ Doppelschicht beschreibt die tatsächliche Raumladungsverteilung jedoch nur unvollkommen und so erhalten Gouy, Chapman und Stern unter Berücksichtigung der Wärmebewegung der Ladungen das Modell der „diffusen“ Doppelschicht, wobei Stern den elektrodennahen Teil wiederum als starr bezeichnet. In Abb. 2.1 (c) ist der Potentialverlauf zwischen Elektrode und Lösungsinnenen nach der Theorie von Stern dargestellt. Man erhält außerhalb der äußeren Helmholtz-Fläche eine so genannte „ionische Überschussladung“ die sich aus dem Kationenüberschuss und dem Anionenmangel (oder umgekehrt) zusammensetzt. Die Potentialdifferenz  $\varphi_a - \varphi_l$  zwischen der äußeren Helmholtz-Fläche und dem Lösungsinnenen, in dem keine Überschussladung mehr vorhanden ist, wird auch Zeta-Potential  $\Phi(zeta)$  genannt. In diesem Modell ergibt sich das Galvanipotential als Summe aus der Potentialdifferenz durch die „starre“ Doppelschicht  $\Phi(starr)$  und der Potentialdifferenz durch die „diffuse“ Doppelschicht  $\Phi(zeta)$ . Die Entfernung  $\chi$  von der äußeren Helmholtz-Fläche, bei der die Potentialdifferenz zwischen äußerer Helmholtz-Fläche und dem Lösungsinnenen auf  $1/e$  ihres Gesamtbetrags abgesunken ist, kann als Maß für die Dicke der „diffusen“ Doppelschicht gedeutet werden ( $\chi = x_\chi - x_a$ ).

### 2.1.2 Nernst- und Nikolsky-Gleichung

Die Potentialdifferenz, die durch Ladungstrennung über einer Phasengrenze Fest/Flüssig, wie beispielsweise zwischen Elektrode und Elektrolyt entsteht, ist von der Aktivität der durchtrittsfähigen Ionen abhängig. Der mathematische Zusammenhang zwischen Potentialdifferenz und Aktivität ist von Nernst in der nach ihm benannten Gleichung beschrieben worden [25]. Die Nikolsky-Gleichung berücksichtigt zusätzlich die Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Ionen.

Das System Elektrode/Elektrolyt wird thermodynamisch als ein 2-Phasensystem mit einer festen und einer flüssigen Phase beschrieben, zwischen denen die Komponente  $i$  ausgetauscht werden kann. Es gilt die Zusatzbedingung, dass Druck  $p$  und Temperatur  $T$  in beiden Phasen gleich sind ( $p_1 = p_2$ ,  $T_1 = T_2$ ). Aus thermodynamischen Betrachtungen geht hervor, dass bei konstantem  $T$  und  $p$ , d.h. für  $dp = 0$  und  $dT = 0$ , die Gibbsche freie Energie  $G$  bezüglich der extensiven Größen im Gleichgewicht ein Minimum hat.

Daraus folgt die Stetigkeitsbedingung für das chemische Potential  $\mu = \left(\frac{dG}{dN}\right)_{p,T}$  ( $N$  bezeichnet die Teilchenzahl):

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \quad (2.1)$$

Das chemische Potential in einer Phase ist bei konstanter Temperatur von der Aktivität  $a_i$  der zugeordneten Komponente  $i$  abhängig:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet  $\mu_i^0$  das chemische Standardpotential und  $R$  die allgemeine Gaskonstante. Zwischen Aktivität und Konzentration der Komponente  $i$  besteht folgender Zusammenhang:

$$a_i = f \cdot c_i \quad \text{mit} \quad f \leq 1 \quad (2.3)$$

Die Aktivität  $a_i$  berücksichtigt die Abweichung vom idealen Verhalten aufgrund von intermolekularen oder interionischen Wechselwirkungen in stark konzentrierten Lösungen durch einen Korrekturfaktor  $f$  (Aktivitätskoeffizient). Die Aktivität eines Festkörpers beträgt per Definition Eins.

An der Phasengrenze Festkörper/Elektrolyt entsteht durch Ladungstrennung eine Potentialdifferenz, die so genannte Galvanispannung  $\Phi$  (siehe hierzu auch Kap. 2.1.1). Bringt man geladene Teilchen in ein System mit dem elektrischen Potential  $\Phi$ , so ist die damit verbundene Arbeit verschieden von der, die in einem System mit dem Potential Null zu leisten wäre [26]. Ist das Teilchen ein Ion mit der Ladung  $z_i e$ , so ist pro Mol Ionen, die aus unendlicher Entfernung dem System zugeführt werden, die Arbeit  $N_A z_i e \Phi$  aufzuwenden. Deshalb besteht zwischen der partiellen molaren Freien Enthalpie der Ionen in der geladenen Phase, dem so genannten elektrochemischen Potential  $\bar{\mu}_i$ , und dem chemischen Potential derselben ungeladenen Phase  $\mu_i$  die folgende Beziehung:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i N_A e \Phi = \mu_i + z_i F \Phi \quad (2.4)$$

mit der Faradaykonstanten  $F$ . Die für chemische Potentiale hergeleitete Stetigkeitsbedingung an Phasengrenzen gilt auch für elektrochemische Potentiale.

Durch Gleichsetzen der elektrochemischen Potentiale für Elektrolyt ( $\mu_i^1$ ) und Elektrode ( $\mu_i^2$ ) und Umformen der Gleichung erhält man den Ausdruck für die Galvani-Potentialdifferenz:

$$\Delta\Phi = \Phi^2 - \Phi^1 = \frac{\mu_i^{0,1} - \mu_i^{0,2}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i^1}{a_i^2}\right) \quad (2.5)$$

Der erste Term ist konstant und lässt sich somit als Standard-Gleichgewichts-Galvani-Spannung  $\Delta\Phi_{Gl,i}^0$  zusammenfassen. Da die Aktivität des Festkörpers per Definition gerade Eins beträgt ( $a_i^2 = 1$ ), erhält man schließlich als Nernst-Gleichung die gesuchte Abhängigkeit der Galvani-Potentialdifferenz von der Aktivität der diffundierenden Ionen. Für den Fall der Messung von  $H^+$ -Ionen, d.h. für  $z_i = 1$  ergibt sich z.B. folgender Zusammenhang:

$$\Delta\Phi_{H^+} = \Delta\Phi_{Gl,H^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+}) \quad (2.6)$$

Mit Hilfe von potentiometrischen Messungen ist es nun möglich, die Aktivität von Ionen über die gemessene Galvani-Potentialdifferenz bezogen auf eine Referenzelektrode zu bestimmen. Der Absolutwert der Galvani-Potentialdifferenz ist dagegen nicht zugänglich. Die Galvani-Potentialdifferenz der Referenzelektrode sollte möglichst konstant, d.h. von der Konzentration der Messionen unabhängig sein. Man erhält somit folgendes Messsignal:

$$E = \Delta\Phi_{H^+} - \Delta\Phi_{ref} = \underbrace{(\Delta\mu_{H^+}^0 - \Delta\Phi_{ref})}_{E^0} + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+}) \quad (2.7)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} 2,3pH \quad (2.8)$$

Bei der Herleitung der Nernst-Gleichung wurde die Wechselwirkung mehrerer Ionen untereinander und die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Ionen nicht betrachtet. Die Nikolsky-Gleichung ist eine erweiterte Form der Nernst-Gleichung, die für den Fall der Messung von  $H^+$ -Ionen folgende Form hat:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(a_{H^+} + \sum_i K_{H^+,i}^{pot} a_i^{z_i}\right) \quad (2.9)$$

Sie berücksichtigt den Einfluss von Störionen  $i$  auf das Messsignal, indem zur Aktivität der  $H^+$ -Ionen die Aktivitäten aller Störionen, gewichtet mit den zugehörigen  $K_{H^+,i}^{pot}$ , addiert werden. Der potentiometrische Selektivitätskoeffizient  $K_{H^+,i}^{pot}$  des Störions  $i$  gibt den Faktor an, um den die Lösung an Störionen im Vergleich zu den Messionen reicher sein muss, um denselben Spannungswert zu erzeugen.

### 2.1.3 Site-Binding-Modell

Die Nernst- bzw. Nikolsky-Gleichung beschreibt die Potentialdifferenz an einer Phasengrenze Fest/Flüssig in Abhängigkeit von der Aktivität des zu untersuchenden Ions. Bei einer Temperatur von 25 °C beträgt die Nernst-Empfindlichkeit für einwertige Ionen 59,16 mV pro

Konzentrationsdekade. Dieser Sachverhalt gilt unabhängig von den speziellen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Bei einigen pH-sensitiven Materialien, die als Sensoroberfläche Verwendung finden, beobachtet man jedoch Abweichungen vom Nernstverhalten. Das hierzu entwickelte Site-Binding-Modell [27, 28, 29] für solche Materialien, die in Kontakt mit wässrigen Lösungen Oberflächengruppen (engl. sites) ausbilden, beschreibt dieses Verhalten. Zu den verwendeten Dünnschichtmaterialien zählen einige Metalloxide, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , aber auch Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Diese Oberflächengruppen können je nach pH-Wert der Lösung protoniert oder deprotoniert werden, was mit einer Änderung der Oberflächenladung einhergeht.

Beispielsweise bilden sich an der Oberfläche von Siliziumnitrid in wässriger Lösung zum Einen Hydroxylgruppen ( $-\text{OH}$ ) aus, die sowohl protoniert ( $-\text{OH}_2^+$ ) als auch deprotoniert ( $-\text{O}^-$ ) werden können, und zum Anderen bilden sich Aminogruppen ( $-\text{NH}_2$ ), die jedoch nur  $\text{H}^+$ -Ionen aufnehmen ( $-\text{NH}_3^+$ ). Oberflächen von Metalloxiden, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bilden in wässrigen Lösungen lediglich Hydroxylgruppen aus.

In basischen Elektrolyten ist der Anteil an protonierten Sites geringer, er wächst jedoch mit steigender  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration der Lösung an. Der Anteil an deprotonierten Oberflächengruppen wird hingegen mit sinkendem pH-Wert geringer. Den pH-Wert der Lösung, bei dem die Zahl der negativ und der positiv geladenen Oberflächengruppen gleich groß ist, bezeichnet man als  $\text{pH}_{pzc}$  (pH at the point of zero charge). In diesem Fall ist die Isolatorfläche ungeladen. Dabei ist zu beachten, dass der  $\text{pH}_{pzc}$ -Wert von der Art der Oberflächengruppen abhängt. Für  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist  $\text{pH}_{pzc} = 5,2$  und für  $\text{SiO}_2$  ist  $\text{pH}_{pzc} = 2$  [30]. Mit Hilfe des Site-Binding-Modells und der Theorien von Gouy, Chapman und Stern gelangt man zu einem detaillierteren Modell zur Bestimmung der pH-Sensitivität, d.h. der Änderung des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert des Elektrolyten. Die Sensitivität eines Sensors hängt demnach im Wesentlichen von der intrinsischen Pufferkapazität der Sensoroberfläche und der differentiellen Kapazität des Elektrolyten ab. Erstere ist ein Maß für die Änderung der Zahl der geladenen Oberflächengruppen aufgrund der Änderung des pH-Werts an der Oberfläche und lässt sich mit dem Site-Binding-Modell herleiten. Die differentielle Kapazität erhält man nach dem Modell von Gouy, Chapman und Stern unter der Annahme, dass, in einem bestimmten Abstand von der Sensoroberfläche beginnend, sich eine diffuse Ladungsschicht im Elektrolyten bildet (siehe hierzu auch Kap. 2.1.1). Diese hat denselben Betrag, aber umgekehrtes Vorzeichen wie die Oberflächenladungen an der Sensoroberfläche. Es hat sich gezeigt, dass der Einfluss der Pufferkapazität gegenüber der differentiellen Kapazität des Elektrolyten überwiegt. Aufgrund der großen Dichte vorhandener Oberflächensites ist beispielsweise die pH-Sensitivität von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nahe dem Nernst'schen Idealwert.

#### 2.1.4 Phasengrenze Elektrolyt/Elektrolyt

**Diffusionspotentiale:** Es treten Potentiale an Flüssig/Flüssig-Phasengrenzen zwischen unterschiedlichen Lösungen auf, wobei im einfachen Fall die Stoffzusammensetzung der Lösungen identisch ist und sie sich nur in den Konzentrationen der Stoffe unterscheiden. Dabei kann die Phasengrenze durch ein Diaphragma stabilisiert sein, das für sämtliche Lösungsbestandteile gleichmäßig durchlässig ist. Bei Betrachtung einer Phasengrenze zwischen einer konzentrierten Lösung und einer verdünnten Lösung bestehen zu beiden Seiten der Phasengrenze jeweils

unterschiedliche chemische Potentiale der gelösten Stoffe:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln f_i \quad (2.10)$$

Damit setzt ein Diffusionsvorgang von der konzentrierten Lösung in Richtung verdünnter Lösung ein:

$$J_i = - \frac{D_i c_i}{RT} \text{grad } \mu_i \quad (2.11)$$

$J_i$  bezeichnet die pro Sekunde durch eine Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  transportierte Stoffmenge und  $D_i$  den Diffusionskoeffizienten des  $i$ -ten Stoffes. Aus der Annahme, dass die Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  beiderseits der Phasengrenze gleich groß sind, folgt unmittelbar das 1. Fick'sche Gesetz:

$$J_i = -D_i \text{grad } c_i \quad (2.12)$$

Die Diffusionskoeffizienten sind nach der Nernst-Einstein-Beziehung abhängig von der Temperatur und den individuellen Eigenschaften, wie der Größe und damit verbunden der Beweglichkeit der Ionen. Kationen und Anionen driften unterschiedlich schnell, und so entsteht entlang der Diffusionsrichtung ein elektrisches Feld, verbunden mit einem Potentialsprung über der Phasengrenze. Dieses Potential hat wiederum Einfluss auf die Driftgeschwindigkeit der Ionen, so dass sich letztlich ein Gleichgewichtszustand, verbunden mit einem Diffusionspotential einstellt, bei dem beide Ionensorten wieder gleich schnell durch die Phasengrenze transportiert werden. Diffusionspotentiale sind demnach umso größer, je mehr sich Anionen und Kationen in ihren Diffusionskoeffizienten voneinander unterscheiden. Sie können bis zu einigen 10 mV betragen [24].

**Membranpotentiale:** Zwischen zwei Phasen, die durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind, entsteht durch das Einstellen eines (elektro)chemischen Gleichgewichts ein Potentialsprung, das so genannte Donnan-Potential. Im Gegensatz zum Diffusionspotential, das aufgrund eines stetigen Stofftransportes entsteht, handelt es sich beim Donnan-Potential um einen Gleichgewichtseffekt [24]. Als Beispiel sei eine NaCl-Lösung (Phase I) durch eine semipermeable Membran von einer  $\text{Na}^+$ -Ionen enthaltenden Lösung (Phase II) getrennt, wobei die Membran für die Anionen der Phase II undurchlässig sei. Die Chlorid-Ionen driften nun von Phase I in Phase II und die Natrium-Ionen in Richtung des für die Ionen bestehenden Konzentrationsgradienten. Die Anionen aus Phase II können nach Voraussetzung die Membran nicht passieren. Im Gleichgewichtszustand ist das chemische und elektrochemische Potential für alle durchgelassenen Komponenten in Phase I und Phase II gleich. Aufgrund der Anwesenheit der gesperrten Anionen bilden sich im Gleichgewichtszustand in beiden Phasen unterschiedliche Konzentrationen in Verbindung mit Raumladungsschichten links und rechts der Membran aus. Unter der Voraussetzung, dass die Aktivitätskoeffizienten in beiden Phasen gleich sind, ergibt sich folgendes Donnan-Potential:

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{\text{Na}^+}^{\text{I}}}{a_{\text{Na}^+}^{\text{II}}}\right) = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{a_{\text{Cl}^-}^{\text{II}}}{a_{\text{Cl}^-}^{\text{I}}}\right) \quad (2.13)$$

Dabei beschreibt  $z$  die Wertigkeit der gesperrten Ionen und im Fall von gesperrten Kationen kehrt sich die Richtung des Potentialsprungs um.

Die Anionen können nicht nur durch eine semipermeable Membran am Passieren gehindert werden, sondern auch dadurch, dass sie fest in das Gerüst einer Ionenaustauschermembran (z.B. Nafion) eingebaut sind. In diesem Fall entsteht an der Phasengrenze Lösung/Austauschermembran ebenfalls ein Donnan-Potential.

In Abb. 2.3 sind die Potentialverhältnisse zwischen zwei Lösungen dargestellt, die durch eine Kationen-Austauschermembran voneinander getrennt sind. Das Dialysepotential beschreibt die Potentialdifferenz zwischen den Außenphasen bei unterschiedlicher Lösungskonzentration. Es setzt sich aus den Donnan-Potentialen zwischen den beiden Phasengrenzen Lösung/Austauschermembran und dem Diffusionspotential zusammen und ist daher, wie das Diffusionspotential, kein reines Gleichgewichtspotential.

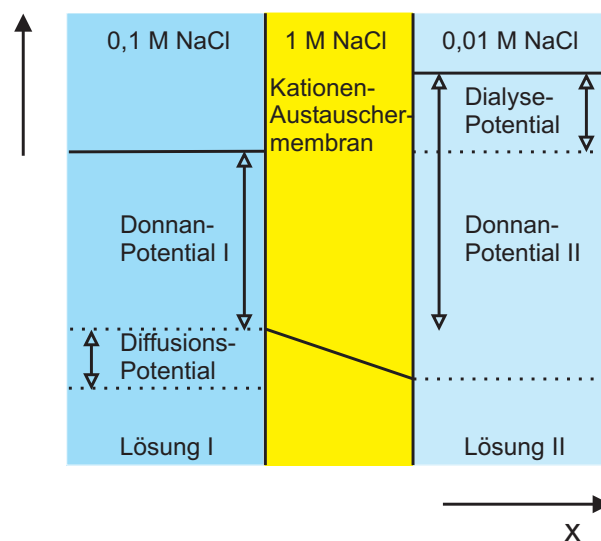
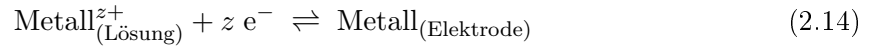


Abbildung 2.3: Dialysepotential über einer Kationen-Austauschermembran nach [24].

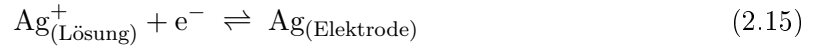
### 2.1.5 Elektrodenarten

In der Potentiometrie unterscheidet man zwischen Bezugselektroden (Referenzelektroden), deren Potential ein von den Messbedingungen unabhängiges und konstantes Potential haben sollte, und Indikatorelektroden, die idealerweise schnell und reproduzierbar auf Aktivitätsänderungen des zu bestimmenden Ions reagieren. Es wird zwischen Metall- und Membranelektroden als Indikatorelektroden unterschieden [31]. Die Metallindikatorelektroden lassen sich wiederum je nach der Anzahl der an der Potentialbildung beteiligten Gleichgewichtsreaktionen in Elektroden erster Art, zweiter Art, dritter Art und in Redoxelektroden unterteilen.

**Metallelektroden:** Metallelektroden erster Art dienen zur Aktivitätsbestimmung des Kations, das mit der entsprechenden Elektrode ein Redoxpaar bildet. Es ist in diesem Fall nur eine Gleichgewichtsreaktion potentialbestimmend:



Als Beispiel sei eine Ag-Elektrode zur Bestimmung von Ag(I)-Ionen erwähnt:

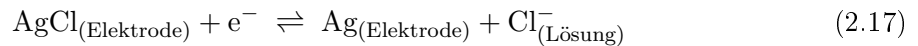


In diesem Fall hat die Nernst-Gleichung folgende Form:

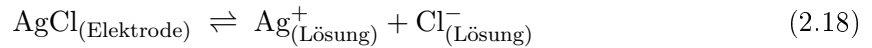
$$\Delta\Phi_{\text{Ag}^{+}} = \Delta\Phi_{\text{Gl,Ag}^{+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Ag}^{+}}) \quad (2.16)$$

Andere gebräuchliche Metallelektroden mit einem reversiblen Redoxverhalten sind Kupfer-, Quecksilber-, Cadmium-, Zink- und Bleielektroden.

Es gibt Metallindikatorelektroden, deren Potential nicht nur durch die Gleichgewichtsreaktion des Metalls, sondern zusätzlich durch die Aktivität eines Anions bestimmt wird, das mit dem entsprechenden Kation einen schwerlöslichen Niederschlag oder einen stabilen Komplex bildet. Beispielsweise wirkt Ag als eine Elektrode zweiter Art für Halogenide und Pseudohalogenide:



Alternativ taucht ein Metall mit der Deckschicht eines schwerlöslichen Salzes in die Lösung, die das Anion dieses Salzes enthält:



Das zweite Gleichgewicht wird durch das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  von AgCl bestimmt und die Nernst-Gleichung hat daher folgende Form:

$$\Delta\Phi_{\text{AgCl}} = \Delta\Phi_{\text{Gl,AgCl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(K_L(\text{AgCl})) - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^{-}}) \quad (2.19)$$

Bei der Elektrode dritter Art enthält eine schwerlösliche Metallverbindungsschicht noch ein zweites Kation, das mit dem gemeinsamen Anion eine Verbindung eingeht. Als Beispiel sei hier das System Ag/Ag<sub>2</sub>S + PbS/S<sup>2-</sup> genannt. Drei Gleichgewichtsreaktionen tragen in diesem Fall zur Potentialbildung bei.

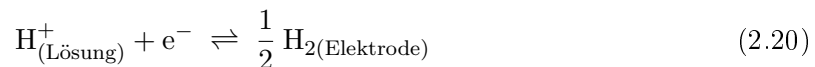
Elektroden aus Platin, Gold, Palladium oder einem anderen inerten Metall dienen häufig als Indikatorelektroden für Redoxsysteme [31]. Die Potentialeinstellung erfolgt durch Redoxpartner wie z.B. Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oder Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>, die durch Elektronenaufnahme bzw. -abgabe an der Elektrode ineinander überführt werden. Hier muss allerdings erwähnt werden, dass die Elektronenaustauschprozesse an inerten Elektroden häufig nicht reversibel sind.

**Membranelektroden (Ionenselektive Elektroden (ISE)):** Membranelektroden erlauben eine schnelle und selektive Bestimmung zahlreicher Kationen und Anionen durch direkte potentiometrische Messungen und werden wegen ihrer hohen Selektivität auch als ionenselektive Elektroden (ISE) bezeichnet. Unterschieden wird zwischen kristallinen Membranelektroden (einkristallin, polykristallin oder Mischkristall) und nichtkristallinen Membranelektroden.

Die nichtkristallinen Membranelektroden werden wiederum unterteilt in solche mit einer Glasmembran, mit einer Flüssigmembran und mit einer immobilisierten Flüssigkeit in einem festen Polymergerüst [31]. Die Membran ist auf einer inneren Ableitung wie beispielsweise Ag/AgCl aufgebracht.

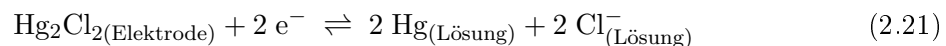
**Referenzelektroden:** Im Gegensatz zu der Indikatorelektrode, die möglichst selektiv auf Aktivitätsänderungen eines Ions reagieren sollten, erwartet man von Referenzelektroden ein konstantes und von der Zusammensetzung der Messlösung unabhängiges Potential. Basisanforderungen an Referenzelektroden sind Stabilität, Reversibilität und Reproduzierbarkeit [5]. Entsprechend diesen hohen Anforderungen sind unterschiedliche Typen von Referenzelektroden entwickelt worden, die im Folgenden vorgestellt werden.

Le Blancs machte die Entdeckung, dass einige Metalle (vor allem Platin und Palladium) in einem bestimmten Maß Wasserstoff lösen und im Kontakt mit  $H_2$  als Wasserstoffelektrode wirken [32]. Nach einem Vorschlag von Nernst wurde die Standardgalvanispannung der von Wasserstoff mit dem Druck  $p(H_2) = 101,3 \text{ kPa}$  umspülten Wasserstoffelektrode, die sich in einer Lösung mit der Wasserstoffionenaktivität  $a_{H^+} = 1 \text{ mol/l}$  befindet, als Bezugspunkt für Einzelelektrodenpotentialsprünge verwendet [33]. Ihre Spannung wurde für alle Temperaturen willkürlich gleich Null Volt gesetzt. Es handelt sich um eine Elektrode 1. Art mit folgender Gleichgewichtsreaktion:



Aufgrund ihrer aufwändigen Herstellung und unbequemen Handhabung wird sie jedoch nur noch zu Zwecken der Kalibrierung bzw. Eichung von elektrochemischen Systemen benutzt.

Im Jahr 1893 entwickelte W. Ostwald [34] die so genannte Kalomelektrode. Sie besteht aus Quecksilber, das mit einer an Quecksilber(I)chlorid (Kalomel) gesättigten  $x \text{ M}$  Kaliumchloridlösung in Kontakt steht ( $x = 0,1$  bzw.  $3,5$  bzw. gesättigt, d.h. etwa  $4,6$ ). Unter den Kalomelektroden wird die mit KCl gesättigte Kalomelektrode SCE (saturated calomel electrode) in der Analytik am häufigsten verwendet [31]. Bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt ihr Potential  $E_0 = 0,2444 \text{ V (vs.) SHE}$  ((versus) standard hydrogen electrode). Die Halbzelle hat den Aufbau  $Hg | Hg_2Cl_2 | KCl (x \text{ M}) ||$  und das Elektrodenpotential dieser Halbzelle wird durch folgende Gleichgewichtsreaktion festgelegt:



Unter den verschiedenen Typen von Referenzelektroden ist heute jedoch die Ag/AgCl-Referenzelektrode am häufigsten in Gebrauch, da sie beispielsweise im Gegensatz zu Hg-haltigen Bezugselektroden keine giftigen Bestandteile enthält. Sie besteht aus einem mit AgCl beschichteten Silberdraht, der in eine mit AgCl gesättigte  $x \text{ M}$  KCl-Lösung eintaucht. In der Regel wird eine gesättigte oder  $3,5 \text{ M}$  KCl-Lösung verwendet. Die Halbzelle hat den Aufbau

$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl} (x \text{ M}) \parallel$  und somit wird das Elektrodenpotential dieser Halbzelle durch die in Gl. 2.17 beschriebene Gleichgewichtsreaktion festgelegt.

Ag/AgCl-Elektroden haben den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu Kalomelektroden bei Temperaturen über 60 °C verwendet werden können. Andererseits kann die Verbindung zwischen dem Innenelektrolyt der Referenzelektrode und der Messlösung, das so genannte Diaphragma, bei Ag/AgCl-Elektroden schneller verstopfen, da die Ag(I)-Ionen häufiger als die Hg(II)-Ionen mit Probenkomponenten reagieren.

Ebenfalls kommerziell erhältlich sind Referenzelektroden mit einem gelförmigen Bezugselektrolyten [35]. Als Verfestigungsmittel dienen beispielsweise Agar, Gelatine, Polyacrylamid oder Polyvinylalkohol [17]. Der Vorteil dieser polymerverfestigten Referenzelektroden liegt in einer erhöhten Druckfestigkeit und in der Tatsache begründet, dass sich der Elektrolytverbrauch wesentlich reduziert. Allerdings können Bestandteile der Messlösung in den Elektrolyten diffundieren.

Eine Feststoff-Bezugselektrode besteht aus einem Material, das im direkten Kontakt mit einer Testlösung, unabhängig von ihrer Zusammensetzung und Konzentration ein konstantes elektrisches Potential aufweist. Für einige ionenselektive Elektroden, wie z.B. die pH-Glaselektrode [36], werden Feststoffe als inneres Bezugssystem verwendet. Beispielsweise werden in der Dissertation von Vonau Metalle als innere Feststoffableitung für pH-Elektroden untersucht [36]. Bei bestimmten Messungen reicht es auch aus, sich während der Messzeit auf ein konstantes Vergleichspotential einer so genannten Quasi-Referenzelektrode zu beziehen. Das sich ausbildende Mischpotential [37] hat allerdings den Nachteil, dass es störanfälliger gegenüber äußeren Einflüssen ist und daher nur bei definierten und konstanten Versuchsbedingungen als Vergleichspotential verwendet werden kann. Als Quasi-Referenzelektroden werden meistens Edelmetallelektroden eingesetzt.

## 2.2 Feldeffektstrukturen

In diesem Kapitel werden zunächst die festkörperphysikalischen Grundlagen der MIS (Metal-Insulator-Semiconductor)-Diode erläutert, die am häufigsten von allen Bauelementen zur Untersuchung von Halbleiteroberflächen verwendet wird. Anschließend wird die Theorie der Elektrolyt-Isolator-Grenzfläche behandelt und darauf aufbauend das Funktionsprinzip von potentiometrischen pH- und Biosensoren beschrieben. In diesem Zusammenhang soll dann auch speziell auf den Bildungsmechanismus von porösem Silizium eingegangen werden.

### 2.2.1 Metall-Isolator-Halbleiterstrukturen

Die MIS (Metal-Insulator-Semiconductor)-Struktur wurde zuerst 1959 von Moll [38] und von Pfann und Garrett [39] als spannungsvariabler Kondensator vorgestellt. Sie besteht aus einem dotierten Siliziumsubstrat (n- oder p-dotiert), auf das eine dünne Isolatorschicht aufgebracht ist. Sowohl das Silizium als auch der Isolator werden je mit einer Metallelektrode kontaktiert. Abb. 2.4 zeigt die schematische Darstellung einer solchen MIS-Struktur. Als Substrat dient in diesem Fall p-dotiertes Silizium, dessen Oberflächenpotential durch die Metallelektrode gesteuert werden kann. Von allen MIS-Dioden spielt die Metall-SiO<sub>2</sub>-Si (MOS)-Diode

die bedeutendste Rolle. Silizium ist immer noch der kostengünstigste und am besten zu verarbeitende Halbleiter, der zudem bei geeigneter Präparation eine stabile und störstellenarme Grenzschicht zu seinem Oxid ( $\text{Si-SiO}_2$ ) bildet. Die MOS-Diode ist bereits intensiv untersucht und beschrieben worden, da sie in direktem Zusammenhang zu den meisten planaren Bauelementen und integrierten Schaltungen steht. Beispielsweise kann die Gatestruktur eines Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistors (MOSFET) durch eine MOS-Struktur beschrieben werden.

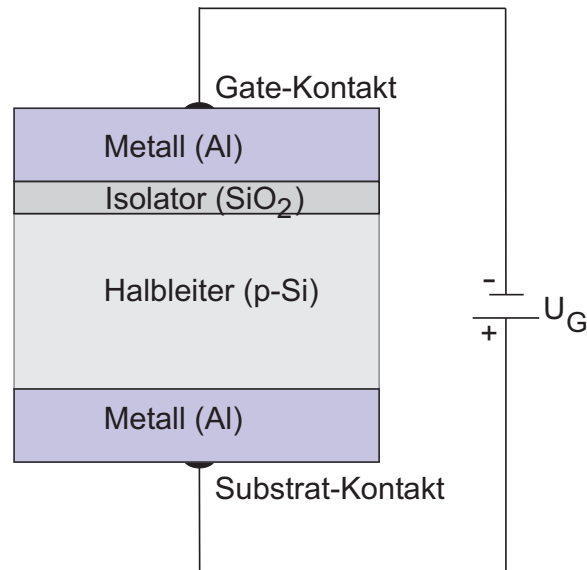


Abbildung 2.4: Ideale MIS-Struktur mit angelegter Gleichspannung  $U_G$ .

Eine ideale MIS-Struktur ist wie folgt definiert [40]:

- Die Austrittspotentiale von Metall und Halbleiter sind ohne angelegte äußere Spannung gleich groß.
- Unabhängig von der angelegten Spannung existieren Ladungen nur im Halbleiter und mit gleicher Größe, aber entgegengesetztem Vorzeichen, im Metall.
- Der Isolator zeigt ideales Verhalten, d.h. es findet kein Ladungstransport durch das  $\text{SiO}_2$  statt. Der Widerstand ist demnach unendlich groß.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man ohne Anlegen einer äußeren Spannung zwischen Metall und Substratkontakt das Bändermodell eines ungestörten Halbleiters [40]. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass überall im Halbleiter Ladungsneutralität herrscht ( $n = p$ ). Im so genannten Flachbandfall sind an der Grenzschicht zum Isolator die Bänder nicht nach oben oder unten gekrümmt. Abb. 2.5 zeigt das Bändermodell einer MIS-Struktur im Flachbandfall für einen p-Typ-Halbleiter (a) und einen n-Typ-Halbleiter (b). Dabei beschreiben  $q\Phi_m$  und  $q\Phi_B$  die Austrittsarbeiten des Metalls bzw. des Siliziums,  $\chi$  die Elektronenaffinität des Halbleiters,  $E_g$  die Bandlücke des Halbleiters und  $q\psi_B$  die Potentialdifferenz zwischen dem Fermi-niveau  $E_F$  im dotierten Halbleiter und dem intrinsischen Fermi-niveau  $E_i$ .

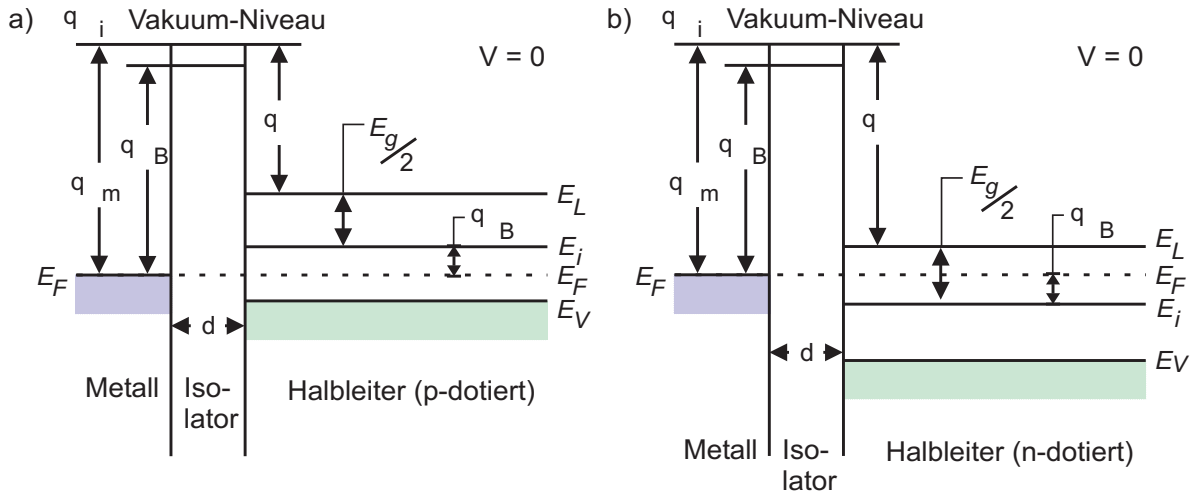


Abbildung 2.5: Bänderschema einer idealen MIS-Struktur ohne angelegte Vorspannung für einen p-Typ-Halbleiter (a) und einen n-Typ-Halbleiter (b) [40].

Bei Anlegen einer positiven oder negativen Vorspannung an eine ideale MIS-Struktur erhält man eine Verbiegung der Bänder in Abhängigkeit von der Dotierung des Halbleiters. In Abb. 2.6 ist die Bandverbiegung an der Grenzfläche zum Oxid in Abhängigkeit von der angelegten Spannung ( $U_i$ ) für einen p-dotierten Halbleiter (links) und einen n-dotierten Halbleiter (rechts) dargestellt. Es wird zwischen drei verschiedenen Fällen (a, b, c) unterschieden, die im Folgenden am Beispiel eines p-dotierten Halbleiters näher erläutert werden sollen [40]:

(a) Legt man eine negative Spannung an die Metallelektrode gegenüber dem Halbleiter an, so wird das Leitungsband und das Valenzband nahe der Halbleiter-Isolatorgrenzfläche nach oben gekrümmt. Damit wird der Abstand von Valenzband und Fermi-niveau an der Grenzschicht im Vergleich zum Halbleiterinneren geringer, der des Leitungsbandes zum Fermi-niveau dagegen erhöht. Die Lage des Fermi-niveaus bleibt dabei unverändert, da in der idealen MIS-Struktur kein Strom über den Isolator fließt. Da die Ladungsträgerdichte exponentiell von der Energiedifferenz  $E_F - E_V$  abhängt, wird durch die Bandverbiegung die Zahl der Löcher (Majoritätsladungsträger) in der Randzone des Halbleiters an der Grenzschicht zum Isolator im Vergleich zum Halbleiterinneren erhöht. Dies ist der so genannte Anreicherungsfall (siehe Abb. 2.6 (a, linke Seite)).

(b) Wird eine kleine positive Spannung angelegt, so biegen sich die Bänder nach unten. Dies hat zur Folge, dass sich eine Verarmungszone an der Grenzschicht zum Isolator ausbildet. Die Majoritätsladungsträger (Löcher) werden in das Innere des Halbleiters hineingedrückt. Die löcherfreie Raumladungsschicht reicht um so tiefer in den Halbleiter hinein, je größer die positive Spannung ist. Hierbei handelt es sich um den so genannten Verarmungsfall (siehe Abb. 2.6 (b, linke Seite)). Im Gegensatz zum Anreicherungsfall, teilt sich die Spannung der MIS-Struktur auf in einen Spannungsabfall am Isolator und einen an der Raumladungsschicht.

Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung biegen sich die Bänder an der Grenzschicht zum Isolator noch weiter nach unten, so dass das intrinsische Fermi-niveau  $E_i$  das Fermi-niveau  $E_F$  an

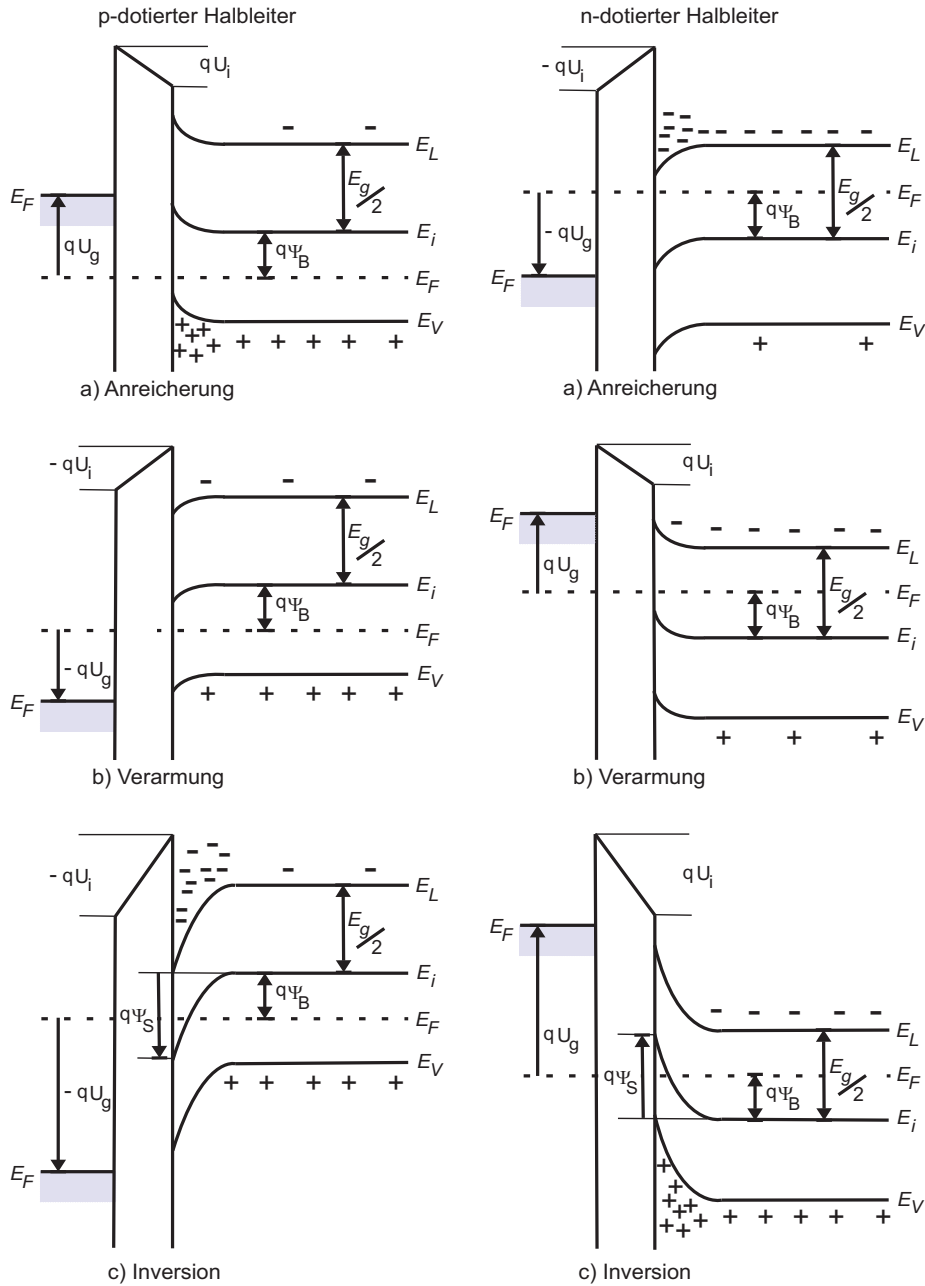


Abbildung 2.6: Bänderschema einer idealen MIS-Struktur mit angelegter Vorspannung für einen p-Typ-Halbleiter (links) und einen n-Typ-Halbleiter (rechts). Es sind folgende Fälle dargestellt: (a) Anreicherungsfall, (b) Verarmungsfall, (c) Inversionsfall [40].

der Oberfläche schneidet (siehe Abb. 2.6 (c, linke Seite)). In diesem Fall werden in der Raumladungszone Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die Elektronen (Minoritätsladungsträger) sammeln sich an der Grenzfläche zum Oxid, während die Löcher (Majoritätsladungsträger) in das Innere des Halbleiters diffundieren. Dadurch ist die Zahl der Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche zum Oxid größer als die Zahl der Majoritätsladungsträger, d.h. die Verhältnisse an der Si-Oberfläche haben sich invertiert. Dies ist der so genannte Inversionsfall. Die obigen

Betrachtungen gelten entsprechend für MIS-Strukturen mit n-dotiertem Silizium, wenn man die Polarität der Spannung umkehrt (siehe Abb. 2.6 (a, b, c, rechte Seite)).

Die soeben beschriebene spannungsabhängige Verschiebung der Ladungsträger im Halbleiter einer idealen MIS-Struktur hat auch Einfluss auf die Gestalt der so genannten Kapazitäts-Spannungs-Kurven ( $C(V)$ -Kurven). Im Folgenden soll dieser Zusammenhang für eine ideale MIS-Struktur mit p-dotiertem Silizium als Substrat mathematisch hergeleitet werden.

Für die Bestimmung der im Silizium an der Grenzfläche zum Oxid befindlichen Ladungen geht man von der eindimensionalen Poisson-Gleichung aus:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.22)$$

Dabei beschreibt  $\psi$  die Abweichung des Potentials in der Nähe zum Oxid gegenüber dem neutralen Halbleiterinneren fern der Grenzfläche zum Oxid,  $\varepsilon$  die Dielektrizitätszahl im Halbleiter,  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante und  $\rho(x)$  die gesamte Raumladungsdichte. Diese ist gegeben durch:

$$\rho(x) = q(N_D^+ - N_A^- + p - n) \quad (2.23)$$

wobei  $N_D^+$  und  $N_A^-$  die Dichten der ionisierten Donatoren und Akzeptoren sind und  $n$  sowie  $p$  die Konzentrationen der Ladungsträger ( $p$ : Löcher und  $n$ : Elektronen). Die Konzentrationen der Ladungsträger sind abhängig vom Potential  $\psi$ :

$$n = n_0 \cdot e^{\beta\psi} \quad p = p_0 \cdot e^{-\beta\psi} \quad (2.24)$$

Dabei sind  $n_0$  und  $p_0$  die Gleichgewichtsladungsträgerdichten der Elektronen und Löcher weit entfernt von der Grenzfläche zum Oxid, und  $\beta = \frac{q}{kT}$  mit der Boltzmannkonstante  $k$  und der Temperatur  $T$ .

Unter der Berücksichtigung, dass weit im Inneren des Halbleiters Ladungsneutralität besteht, d.h.  $\rho = 0$ ,  $\psi = 0$  sowie  $N_D^+ = N_A^- = n_0 - p_0$ , liefert die Lösung der Poisson-Gleichung den Zusammenhang zwischen der Oberflächenladungsdichte  $Q_S$  und dem Oberflächenpotential  $\psi_S$  (eine detaillierte Rechnung findet sich z.B. in [40]):

$$Q_S = \mp \frac{\sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0}}{\beta L_D} F\left(\beta\psi_S, \frac{n_0}{p_0}\right) \quad (2.25)$$

Die so genannte Debye-Länge  $L_D$  für Löcher ist ein Maß für die Ausdehnung der Raumladungszone im Halbleiter. Sie gibt an, auf welcher Skala das elektrische Feld der Oberflächenladungen abgeschirmt wird:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{qp_0\beta}} \quad (2.26)$$

Die so genannte F-Funktion der Halbleiteroberfläche beschreibt die Mitwirkung beweglicher und ortsfester Ladungsträger und ist gegeben durch:

$$F\left(\beta\psi_S, \frac{n_0}{p_0}\right) = \sqrt{(e^{-\beta\psi_S} + \beta\psi_S - 1) + \frac{n_0}{p_0} (e^{\beta\psi_S} - \beta\psi_S - 1)} \quad (2.27)$$

In Abb. 2.7 ist der durch Gleichung 2.25 gegebene Zusammenhang zwischen der Oberflächenladungsdichte  $Q_S$  und dem Oberflächenpotential  $\psi_S$  graphisch dargestellt.

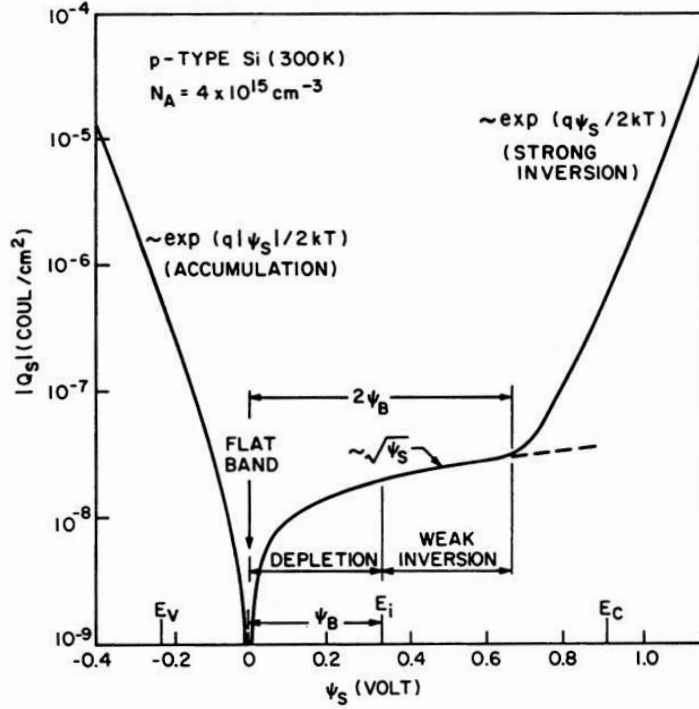


Abbildung 2.7: Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen  $Q_S$  und  $\psi_S$  für einen p-Halbleiter bei Raumtemperatur [40].

Die differentielle Kapazität der Raumladungszone im Halbleiter erhält man durch die partielle Ableitung der Oberflächenladungsdichte  $Q_S$  nach dem Oberflächenpotential  $\psi_S$ :

$$C_D \equiv \frac{\partial Q_S}{\partial \psi_S} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sqrt{2} L_D} \frac{[1 - e^{-\beta \psi_S} + (n_0/p_0)(e^{\beta \psi_S} - 1)]}{F(\beta \psi_S, n_0/p_0)} \quad (2.28)$$

Unter Berücksichtigung der Ladungsbilanz fällt ein Teil der an die MIS-Struktur angelegten Spannung  $U_G$  über dem Dielektrikum  $U_i$  und der andere Teil über der Verarmungszone  $\psi_S$  ab:

$$U_G = U_i + \psi_S \quad (2.29)$$

Die Gesamtkapazität der MIS-Struktur pro Einheitsfläche ergibt sich demnach aus einer Reihenschaltung der Kapazität des Dielektrikums  $C_i = \varepsilon_i \varepsilon_0 / d$  und der Kapazität  $C_D$  der Verarmungszone:

$$C = \frac{C_i \cdot C_D}{C_i + C_D} \quad (2.30)$$

Die Kapazität des Isolators ist dabei konstant, während die Kapazität der Verarmungszone, wie oben beschrieben, von der äußeren Spannung abhängt. Abb. 2.8 (a) zeigt die auf die Isolatorkapazität normierte Gesamtkapazität einer idealen MIS-Struktur (bestehend aus p-dotiertem Silizium) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung  $U_G$ .

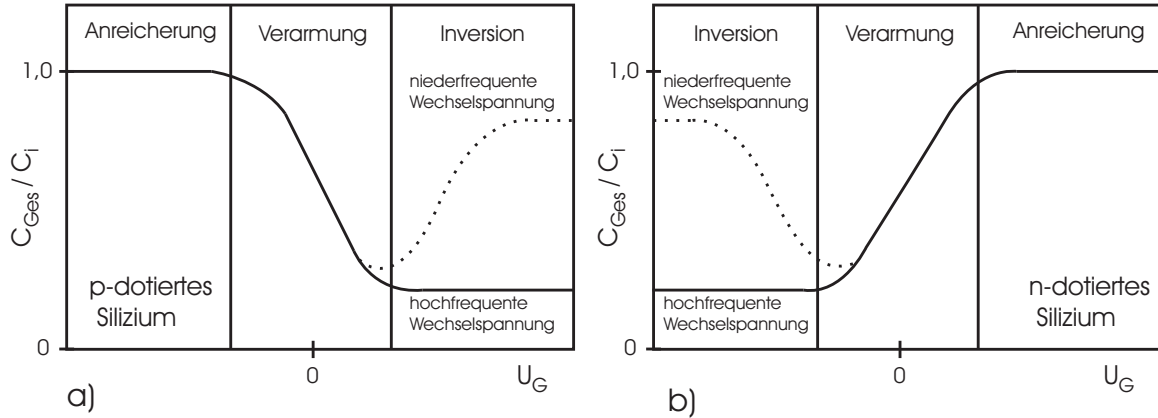


Abbildung 2.8: Kapazitäts-Spannungskurven ( $C(V)$ -Kurven) einer idealen MIS-Struktur mit p-dotiertem Si als Substrat (a) und n-dotiertem Si als Substrat (b). Die Gesamtkapazität wurde auf die Isolatorkapazität  $C_i$  normiert und gegen die Vorspannung  $U_G$  aufgetragen.

Bei Anlegen einer hohen negativen Spannung erfolgt, wie oben beschrieben, eine Anreicherung von Majoritätsladungsträgern (Löchern) an der Oberfläche des Siliziums. Es bildet sich keine Raumladungszone aus, und die Gesamtkapazität wird lediglich aus der Kapazität des Dielektrikums gebildet. In diesem Fall erreicht die Gesamtkapazität der MIS-Struktur zugleich ihr Maximum.

Verringert man nun die angelegte negative Spannung betragsmäßig in ausreichendem Maße, so bildet sich allmählich eine Raumladungszone aus. Die Gesamtkapazität setzt sich nun aus der Kapazität des Dielektrikums und der Kapazität der Verarmungszone zusammen. Sie wird daher mit wachsender Spannung in dem Maße geringer, in dem die Dicke der Raumladungszone zunimmt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Spannung wird das Verhalten der  $C(V)$ -Kurve abhängig von der Frequenz der angelegten Wechselspannung, welche der Gleichspannung überlagert wird. Ist die Frequenz der überlagerten Wechselspannung gering, so werden die Elektronen bei der Diffusion an die Halbleiteroberfläche nicht gestört. Dadurch kann die Kapazität des Systems wieder bis zu der Maximalkapazität  $C_i$  ansteigen. Ab einer bestimmten Frequenz (bei dem System Metall/SiO<sub>2</sub>/Si ab ca. 100 Hz) ist jedoch kein Austausch der Elektronen und Löcher über die Raumladungszone mehr möglich. Die Elektronen gelangen nicht mehr an die Grenzschicht zum Oxid und tragen nicht zur Gesamtkapazität bei. In diesem Fall ist das Verhalten der  $C(V)$ -Kurve zusätzlich noch von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher der Gleichspannungsbereich durchfahren wird. Ist die Geschwindigkeit gering, so bleibt die Kapazität bei einer weiteren Erhöhung der Spannung nach Erreichen der Minimalkapazität konstant, bei hoher Geschwindigkeit hingegen sinkt die Kapazität weiter ab [40]. Die obigen

Betrachtungen lassen sich auf den Fall von n-dotiertem Si als Substrat übertragen, wenn die Polarität der angelegten Gleichspannung vertauscht wird. Abb. 2.8 (b) zeigt den Verlauf einer  $C(V)$ -Kurve für n-dotiertes Si als Substrat.

Die bisher beschriebenen Sachverhalte gelten allerdings nur für ideale MIS-Strukturen. Eine reale MIS-Struktur unterscheidet sich von einer idealen Struktur, wie folgt:

- Ungleiche Austrittspotentiale von Metall und Halbleiter bei  $U_G = 0$  haben einen Einfluss auf das Silizium-Oberflächenpotential. Der Flachbandfall liegt somit nicht bei  $U_G = 0$ , sondern man erhält eine Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve entlang der Spannungsachse.
- Im Siliziumdioxid befinden sich nahe der Grenzfläche zum Si fixierte geladene Störstellen  $Q_{it}$  aufgrund einer Unterbrechung des periodischen Gitters. Ihre Energieniveaus liegen in der Bandlücke vom Si. Ladungsaustausch mit dem Silizium ist innerhalb einer kurzen Zeit möglich. Die Ladungen dieser Störstellen können durch Tempern bei 450 °C weitestgehend neutralisiert und die Ladungsdichte auf  $10^{10}$  Atome pro  $\text{cm}^2$  reduziert werden. Diese geladenen Störstellen bewirken sowohl eine Verschiebung als auch eine Verformung der  $C(V)$ -Kurve entlang der Spannungsachse. Im Siliziumdioxid existieren zudem nahe der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche fixierte positive Ladungen  $Q_f$ , geladene Störstellen  $Q_{ot}$  sowie mobile ionische Ladungen  $Q_m$ . Die im Siliziumdioxid fixierten Ladungen  $Q_f$  können über einen weiten Spannungsbereich nicht geladen oder entladen werden. Sie befinden sich innerhalb eines Bereichs bis zu 3 nm Entfernung von der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche. In diesem Bereich ist das Si nur unvollständig oxidiert (SiO<sub>x</sub>, mit  $1 < x < 2$ ). Die geladenen Störstellen  $Q_{ot}$  entstehen an Defekten im SiO<sub>2</sub>, die zunächst elektrisch neutral sind, sich aber durch Einführen von Elektronen oder Löchern aufladen. Bei den mobilen ionischen Ladungen  $Q_m$  handelt es sich meist um in das Siliziumdioxid eindiffundierte Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Ionen. Die beschriebenen Ladungen  $Q_f$ ,  $Q_{ot}$  und  $Q_m$  bewirken eine zusätzliche Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve entlang der Spannungsachse.
- SiO<sub>2</sub> ist kein idealer Isolator, d.h. bei genügend hoher positiver oder negativer Spannung findet durch ihn ein Ladungstransport statt. Die Folge ist auch hier eine Abweichung der  $C(V)$ -Kurve von ihrem idealen Verhalten.

### 2.2.2 Elektrolyt-Isolator-Halbleiterstrukturen

Bergveld kam 1970 erstmalig auf die Idee, den metallischen Kontakt zum Isolator einer MIS-Struktur durch eine in eine Elektrolytlösung getauchte Referenzelektrode zu ersetzen [11]. Er verwendete dazu so genannte MOSFETs (Metall-Oxid-Silizium-Feldeffekttransistor), deren Gate aus einer MOS-Struktur besteht. Bei diesen Bauelementen, deren Entwicklung im Wesentlichen auf Shockley zurückgeht [41], wird mit Hilfe des am Gate-Kontakt anliegenden Potentials über den Feldeffekt stromlos der Ladungstransport zwischen Source und Drain gesteuert. Bergveld gelang es nun, die Leitfähigkeit zwischen Source und Drain durch die Aktivität der Ionen in der Elektrolytlösung zu modulieren, indem er den metallischen Gate-Kontakt des MOSFETs durch Elektrolyt und Referenzelektrode ersetzte und somit erstmalig einen ISFET (Ionensensitiver Feldeffekttransistor) schuf. Analog der MOS-Struktur, die den Gatebereich des MOSFETs repräsentiert, entspricht die so genannte EIS (Elektrolyt-Isolator Silizium)-Struktur dem Gateaufbau eines ISFETs. Eine schematische Abbildung einer solchen

EIS-Struktur mit Kontaktierung ist in Abb. 2.9 dargestellt.

Alle für die MIS-Struktur getroffenen Überlegungen lassen sich auch auf dieses Schichtsystem der EIS-Struktur übertragen. Bei Anlegen einer variablen Gleichspannung ergibt sich ein der MIS-Struktur entsprechender  $C(V)$ -Kurvenverlauf. Es bleibt jedoch zu beachten, dass, abgesehen vom Spannungsabfall an der Isolatorschicht und über der Raumladungszone unmittelbar unter der Halbleiteroberfläche, zusätzlich noch an der Grenzfläche zwischen Isolator und Elektrolyt ein Potential  $U_{EC}$  entsteht:

$$U_G = U_i + \psi_S + U_{EC} \quad (2.31)$$

Dieses zusätzliche Potential  $U_{EC}$  macht sich durch eine horizontale Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve bemerkbar. Bei geeigneter Wahl des Isolatormaterials bzw. der zusätzlich darauf abgeschiedenen sensitiven Schicht, ist dieses zusätzliche Grenzflächenpotential von der Konzentration bestimmter Ionen in der Elektrolytlösung abhängig und somit auch die horizontale Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve.

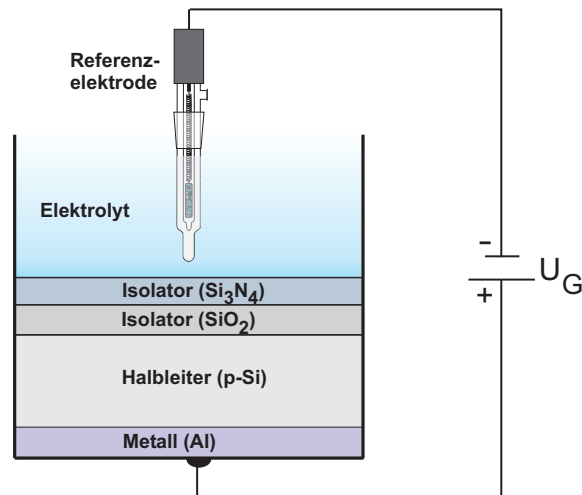


Abbildung 2.9: Ideale EIS-Struktur mit angelegter Gleichspannung  $U_G$ .

Die Abhängigkeit des Grenzflächenpotentials einer EIS-Struktur von der Konzentration bestimmter Ionen in der Lösung kann wiederum zur Konzentrationsbestimmung genutzt werden. Beispielsweise erhält man bei einer Änderung des pH-Werts eine Änderung der Oberflächenladung an der pH-sensitiven Schicht einer EIS-Struktur und damit verbunden eine Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve entlang der Spannungsachse. Die Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve in Abhängigkeit vom pH-Wert ist für EIS-Strukturen mit p-dotiertem (links) sowie n-dotiertem Silizium (rechts) als Substrat in Abb. 2.10 schematisch dargestellt.

Die Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve entlang der Spannungsachse wird im Bereich der Flachbandspannung gemessen, d.h. in dem Bereich, in dem die Kapazität bei einer Zunahme der angelegten Gleichspannung linear abnimmt (bei p-dotiertem Silizium) bzw. linear zunimmt (bei n-dotiertem Silizium). Die Verschiebung wird zudem bei einem konstanten Kapazitätswert im Bereich der Flachbandspannung betrachtet. Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen

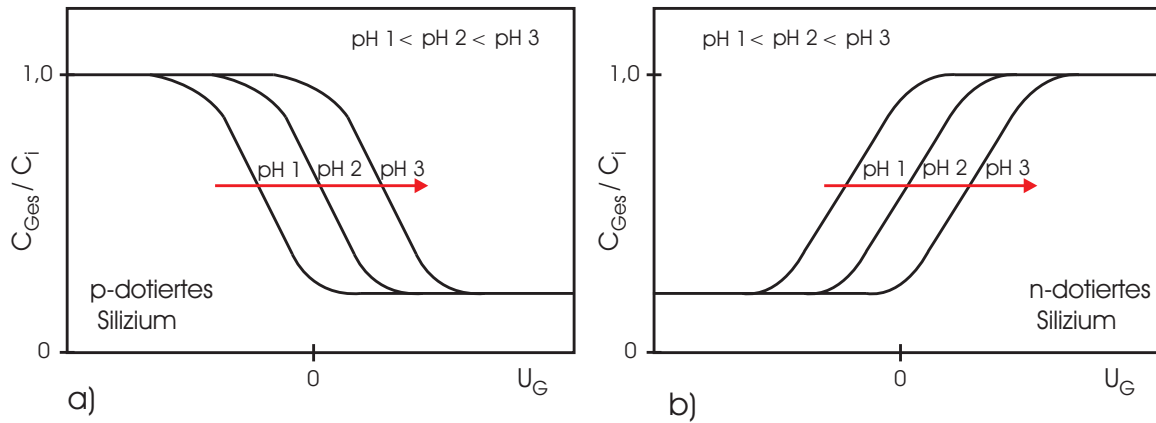


Abbildung 2.10: Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve bei Änderung des pH-Werts der Messlösung.

der Änderung des pH-Werts und der Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve entlang der Spannungsachse kann nach einer 2-Punkt-Kalibrierung, die jeweils zwei Lösungen mit bekanntem pH-Wert einen Spannungswert zuordnet, der pH-Wert einer beliebigen Lösung durch die Messung des zu der gewählten Kapazität gehörigen Spannungswerts bestimmt werden.

### 2.2.3 Potentiometrischer Biosensor

Als der erste Biosensor 1962 von Clark und Lyons entwickelt wurde, war dieser Begriff noch völlig unbekannt. Der Biosensor bestand aus einer amperometrischen Sauerstoffelektrode als Transducer und dem Enzym Glukoseoxidase als sensitivem Material für den Nachweis von Glukose [42]. In den folgenden 10 Jahren wurden viele Anstrengungen unternommen, Bio-konjugate für Immunoassays zu erhalten [43]. Zudem wurden in der Literatur eine Vielzahl von Immobilisierungsmethoden, wie beispielsweise das kovalente Binden, der Einschluss, das „Cross-linking“ oder die Adsorption beschrieben. Im Jahr 1967 tauchte der Begriff der Enzymelektrode zum ersten Mal bei Updike und Hicks auf [44]. Der entwickelte Sensor bestand aus einer Sauerstoffelektrode, die mit einem Polyacrylamid-Gel mit eingeschlossener Glukoseoxidase beschichtet war. Außer den beschriebenen amperometrischen Biosensoren erschien in dieser Zeit auch der erste potentiometrische Biosensor. Im Jahr 1969 präsentierten Guilbault und Montalvo eine Elektrode zum Nachweis von Harnstoff [45]. Seitdem sind in der Literatur allein über 100 verschiedene potentiometrische Enzym-Elektroden diskutiert worden, bei denen ionen-selektive Elektroden (ISE) als physikalische Transducer eingesetzt wurden. Ein weiterer Impuls auf dem Gebiet der potentiometrischen Biosensoren kam in den frühen 80er Jahren von Caras und Janata durch die Einführung eines Enzym-Feldeffekttransistors, der sich sensitiv gegenüber Penicillin verhielt [46]. Außer dem Feldeffekt-Transistor und der ionen-selektiven Elektrode werden beispielsweise auch Elektrolyt-Isolator-Silizium-Strukturen als Transducer in Kombination mit unterschiedlichen Biomaterialien in der Literatur beschrieben [47, 48, 49]. Bei einigen Biosensoren erfolgt der Nachweis des Analyten mit Hilfe einer enzymatisch katalysierten Reaktion (so genannte Enzymsensoren, z.B. [50, 51, 52, 53]), andere wiederum nutzen eine Antigen-Antikörper-Reaktion (Immunosensoren, z.B. [54]), es werden Proteine nachgewiesen (DNA-Chip, z.B. [55] oder Lysin [56]) oder Zellen auf Transducern immobili-

siert, wie beispielsweise beschrieben in [57, 58, 59]. Eine mögliche Anwendung dieser Zellen besteht beispielsweise im Pharmascreening, wobei der Einfluss bestimmter Medikamente auf die Zellaktivität gemessen wird [60]. Auch in der Umweltüberwachung können Biosensoren eingesetzt werden. Zu nennen ist in diesem Zusammenhang die Detektion von Pestiziden (Organophosphaten) [61, 62, 63, 64], von Schwermetallionen [65] oder die Qualitätskontrolle von Trinkwasser im Hinblick auf einen Bakterienbefall mit *Escherichia coli* [66]. In der Lebensmittelüberwachung verwendeten Kim et al. zum Nachweis von Isocitrat in Fruchtsäften eine CO<sub>2</sub>-selektive Enzym-Elektrode in einem FIA (Fließinjektionsanalyse)-System [67]. Fernandes et al. bestimmten mit ihren potentiometrischen Sensoren den Vitamin-C-Gehalt [68]. Der Nachweis von Cyanid oder Aliin erfolgt bei Keusgen et al. mittels einer Ammoniak-Elektrode und zum Vergleich dazu mit einem pH-Sensor, bestehend aus einer EIS-Struktur. Zu diesem Zweck wird auf beide Systeme das Enzym Cyanidase bzw. Aliinase immobilisiert [69, 70]. Mikrobiologische Biosensoren, wie beispielsweise immobilisierte Hefezellen, werden ebenfalls zur Lebensmittelüberwachung eingesetzt, um die Konzentration von Ethanol in alkoholischen Getränken zu bestimmen [71]. Im Zusammenhang mit der Gesundheitsfürsorge sind Biosensoren vor allem bei der Untersuchung von Blut zu finden. Beispielsweise werden sie gebraucht zur Bestimmung von Glukose, Harnstoff und Laktat mittels einer ISE [72], zum Nachweis von Triglyzeriden im Blut als Hinweis für spätere Herzkrankheiten [48, 49], aber auch zur Bestimmung der menschlichen Metabolite, wie beispielsweise Creatinin, dessen Kontrolle wichtig ist zur Untersuchung von Niere, Schilddrüse und Muskelstörungen, sowie bei der Dialyse mit externem Blut [73, 74]. Liu et al. verwendeten wegen der porösen Struktur eine Ammoniak-elektrode aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit immobilisierter Urease zum Nachweis von Harnstoff im Urin [75]. Durch das poröse Material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelingt eine stabilere Einbindung der Enzyme an das Substrat. Ein Beispiel für einen möglichen Einsatz von Biosensoren in der Prozesskontrolle ist die Überwachung des Fermentationsprozesses von Penicillin G durch einen pH-Sensor, auf den das Enzym Penicillinase immobilisiert wurde [76, 47].

#### 2.2.4 Penicillinsensor

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Penicillinsensor handelt es sich um einen potentiometrischen Biosensor, mit dem der Penicillingehalt einer wässrigen Lösung bestimmt werden kann [77]. Zu diesem Zweck wird auf der Sensoroberfläche einer EIS-Struktur zusätzlich das Enzym Penicillinase immobilisiert. Das Enzym katalysiert die Umsetzung von Penicillin in wässrigen Lösungen zur Penicilloinsäure. Die entsprechende Reaktionsgleichung ist in Abb. 2.11 dargestellt. Die Säure dissoziiert und nach dem Site-Binding-Modell erhält man eine Abhängigkeit der Oberflächenladungen bzw. des Oberflächenpotentials vom pH-Wert der Lösung. Dieser korreliert wiederum mit der Penicillinkonzentration. Jede Änderung des Oberflächenpotentials geht einher mit einer horizontalen Verschiebung der C(V)-Kurve.

Das Enzym Penicillinase gehört zu der Gruppe der  $\beta$ -Lactamasen. Den Stoffen dieser Gruppe ist das Vermögen gemeinsam, Substanzen mit einem  $\beta$ -Lactamring umsetzen zu können. Zu diesen  $\beta$ -Lactamen gehören unter anderem Antibiotika, wie beispielsweise die Penicilline (z.B. Penicillin G, Penicillin V, Ampicillin, Piperacillin) oder auch die Cephalosporine. In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Penicillin G verwendet, auch Benzylpenicillin genannt. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es einen Benzylrest besitzt (Abb. 2.11: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-). Bei der enzymkatalysierten Umsetzung von Penicillin wird durch Hydrolyse die C-N-Bindung

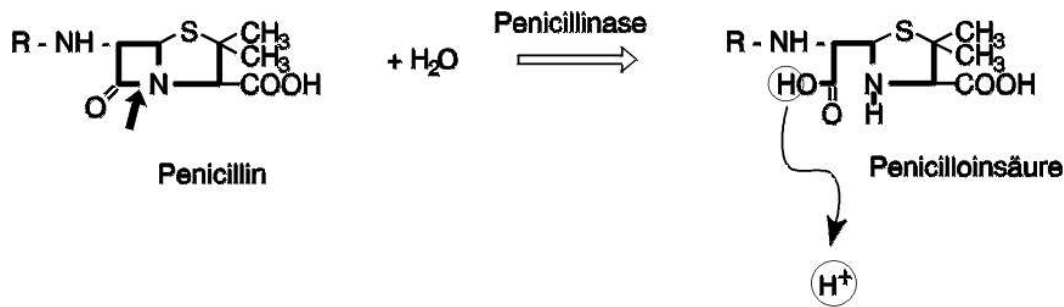
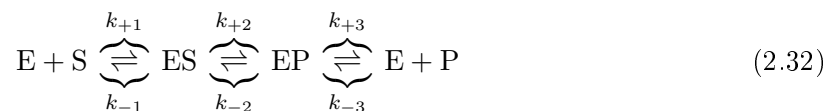


Abbildung 2.11: Enzymkatalysierte Umsetzung von Penicillin in Penicilloinsäure. Die Spaltung des  $\beta$ -Lactamrings erfolgt an der mit dem Pfeil bezeichneten Stelle [78].

des Lactamrings gespalten (siehe Pfeil in Abb. 2.11) und so eine zusätzliche Säuregruppe gebildet. Das bei dieser Reaktion entstandene Produkt bezeichnet man als Penicilloinsäure.

Proteine, auch Eiweiße genannt, bestehen aus langen, unverzweigten Ketten polykondensierter Aminosäuren. Als Enzyme bezeichnet man nun spezielle Proteine, die in der Lage sind, biochemische Reaktionen zu katalysieren, die ansonsten nur sehr langsam oder gar nicht ablaufen würden. Auf diese Weise können Reaktionen um mehrere Zehnerpotenzen beschleunigt werden. Der Mechanismus einer solchen enzymkatalysierten Reaktion soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die Substanz, die mit Hilfe des Enzyms (E) in das Produkt (P) umgesetzt werden soll, bezeichnet man als Substrat (S). Das Enzym ist in der Lage, diese Umsetzung zu beschleunigen, indem es sich an das Substrat bindet. Durch die gegenseitige Wechselwirkung zwischen Substrat und Enzym wird die Aktivierungsenergie für die nachfolgende Umsetzung des Substrats in das Produkt herabgesetzt, denn die Eigenschaften des Substrats werden durch die Anbindung des Enzyms verändert. Es ist weniger beweglich und deshalb destabilisiert. Enzyme verhalten sich hochselektiv, denn jedes Enzym bindet ausschließlich an ein ganz bestimmtes Substrat. Das hängt damit zusammen, dass ihr aktives Zentrum aus einer zu der spezifischen Gruppe des Substrats komplementären Bindungsstelle besteht. Der Enzym-Substratkomplex (ES) reagiert zum Enzym-Produktkomplex (EP), und dieser zerfällt im Anschluss an die Reaktion wieder in Produkt und Enzym. Das Enzym wird demnach nicht verbraucht und steht zur weiteren Katalyse zur Verfügung:



Bei der enzymkatalysierten Umsetzung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Die Konstanten  $k_{\pm i}$ , mit  $i = 1, 2, 3$  bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen. Das Enzym beschleunigt sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion, so dass der Gleichgewichtszustand schneller erreicht wird. Die Lage des Gleichgewichtszustands wird durch die katalytische Wirkung des Enzyms nicht beeinflusst. Bildung und Zerfall des Enzym-Substratkomplexes ( $k_{+1}$  und  $k_{-1}$ ) sowie die Reaktion zum Produkt ( $k_{+2}$ ) verlaufen wesentlich langsamer als alle anderen Teilreaktionen und sind deshalb nach Michaelis und Menten [79]

geschwindigkeitsbestimmend. Man erhält somit für die Konzentrationsänderung von ES:

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_{+1}[E][S] - k_{-1}[ES] - k_{+2}[ES] \quad (2.33)$$

Im stationären Zustand ändern sich alle Konzentrationen zeitlich nicht mehr:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 \quad (2.34)$$

Durch Umformung von Gleichung 2.33 ergibt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_M$ , auch Michaelis-Konstante genannt zu:

$$\frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} = K_M \quad (2.35)$$

$E_0$  sei die Gesamtmenge an Enzymen. Dann gilt aufgrund von Enzymerhaltung:

$$[E_0] = [E] + [ES] \quad (2.36)$$

Die Geschwindigkeit  $V$  des Substratumsatzes ist gegeben durch:

$$V = k_{+2}[ES] \quad (2.37)$$

Im Fall extrem hoher Substratkonzentration im Vergleich zum vorhandenen Enzym  $S \gg E_0$  wird das gesamte Enzym am Substrat gebunden sein:

$$[E_0] = [ES] \quad (2.38)$$

In diesem Fall erhält man die maximale Umsatzgeschwindigkeit:

$$V_{max} = k_{+2}[E_0] \quad (2.39)$$

Unter Berücksichtigung dieser Gleichungen folgt für die Michaelis-Konstante:

$$\frac{[S](V_{max} - V)}{V} = K_M \quad (2.40)$$

Und durch Auflösen nach  $V$  erhält man die sogenannte Michaelis-Menten-Kinetik:

$$V = \frac{[S] \cdot V_{max}}{K_M + [S]} \quad (2.41)$$

In Abb. 2.12 ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $V$  von der Substratkonzentration  $[S]$  graphisch dargestellt. Für kleine Konzentrationen besteht in erster Näherung ein linearer Zusammenhang. Die Michaelis-Konstante entspricht der Konzentration, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit gerade die Hälfte des Maximalwertes erreicht. Bei höheren Konzentrationen wird  $V$  schließlich maximal und bleibt auch bei einer weiteren Zunahme von  $[S]$  konstant.

Die Schwierigkeit bei der Enzymgewinnung besteht oft darin, einen möglichst hohen Reinheitsgrad an Enzym zu erhalten. Die gleiche Enzymmenge kann, je nach Verunreinigungsgrad,

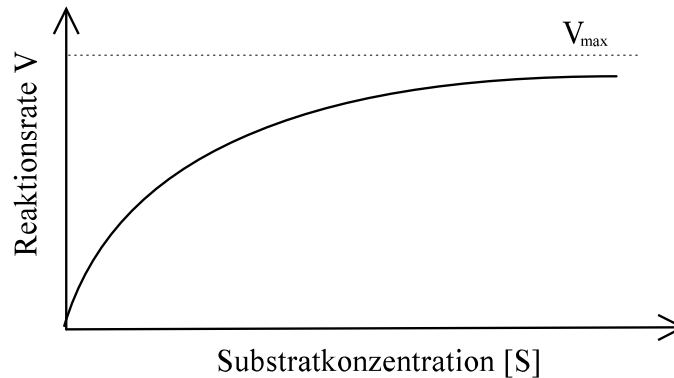


Abbildung 2.12: Graphische Darstellung der Michaelis-Menten-Kinetik nach [79].

ein unterschiedliches Verhalten der Michaelis-Menten-Kinetik bewirken. Aus diesem Grund wurde die Aktivität eines Enzyms definiert, welche angibt, wie viel Substrat pro Enzymmenge und Zeiteinheit umgesetzt wird. Die spezifische Aktivität wird auf 1 mg Enzym bezogen. Als ein Unit bezeichnet man diejenige Enzymmenge, die pro Minute ein  $\mu\text{Mol}$  Substrat umsetzt. Die Enzymaktivität ist außer vom Reinheitsgrad des Enzyms auch noch von einer Reihe äußerer Bedingungen abhängig, wie beispielsweise dem pH-Wert der Enzymlösung und der Temperatur.

### 2.2.5 Sensoren aus porösem Silizium

Poröses Silizium wurde bereits im Jahre 1956 zufällig durch Uhler entdeckt, als er an einer Methode arbeitete, die Oberfläche von Silizium- und Germaniumwafern zu polieren, um das Anbringen elektrischer Kontakte zu erleichtern [80]. Bei seinen Untersuchungen zum Elektropolieren verwendete er meist erfolgreich Flusssäure zum elektrochemischen Ätzen der Halbleiteroberflächen, doch gelegentlich zeigte sich statt der erwarteten glatten Waferoberfläche ein dicker, rötlich-brauner Film.

Erst in den 70er Jahren stellte Watanabe fest, dass der rötlich-braune Film aus einer Unzahl mikroskopisch kleiner Poren besteht (poröses Silizium). Durch einen elektrochemischen Ätzprozess werden in den Siliziumwafer mikroskopisch kleine Ätzkanäle mit einem Durchmesser von wenigen nm bis zu einigen  $\mu\text{m}$  geätzt. Der Abstand benachbarter Ätzkanäle liegt in der Größenordnung des Porendurchmessers. Nach dem Ätzprozess erhält man ein Skelett aus vernetztem, einkristallinem Silizium, dessen Aussehen mit einer Schwammstruktur verglichen werden kann. Watanabe erkannte, dass sich dieses poröse Silizium für die so genannte „Silicon on Insulator“ (SOI) Technologie eignen würde [81]. Hierbei werden Störeffekte durch benachbarte Transistoren, die bei den üblichen hohen Integrationsdichten in der Mikroelektronik vorkommen können, durch Isolatorschichten unter dem Silizium vermieden. Die Herstellung derartiger Bauelemente mittels der als „FIPOS“ (Full Insulation by Porous Oxidized Silicon) bezeichneten Methode gelang Imai im Jahre 1981 [82]. Dabei macht man sich zunutze, dass bedingt durch die Herstellung des porösen Siliziums, die kristalline Struktur erhalten bleibt, und sich daher auf die poröse Schicht epitaktisch kristallines Silizium abscheiden lässt. Allerdings konnte sich diese Methode technologisch nicht durchsetzen.

Große Bedeutung erlangte poröses Silizium erst 1990 durch die Entdeckung von Canham, dass bei der Beleuchtung von bestimmten Proben (Porendurchmessern von nur 1 nm bis 2 nm) mit ultraviolettem Licht die poröse Schicht rot aufleuchtet [83]. Aufgrund dieser starken, sichtbaren Photolumineszenz bei Raumtemperatur wurde poröses Silizium plötzlich für Anwendungen auf dem Gebiet der Optoelektronik als Alternative zu den III-V-Halbleitern interessant [84, 85]. Das Interesse an porösem Silizium verstärkte sich noch einmal, als bald darauf 1991 die für optoelektronische Anwendungen entscheidende Elektrolumineszenz nachgewiesen wurde.

Eine weitere für eine Vielzahl von Anwendungen interessante Eigenschaft von porösem Silizium ist die vergrößerte Oberfläche, die je nach Ätzprozess von  $100 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$  bis zu  $1000 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$  betragen kann [86, 87, 88]. Lehmann et al. kamen daher auf die Idee, poröses Silizium zur Entwicklung neuartiger Kondensatoren zu verwenden [89, 18]. Herkömmliche Kondensatoren haben nämlich einige entscheidende Nachteile [90]: Qualitativ hochwertige Dielektrika wie Polystyren oder Siliziumdioxid haben ein niedriges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, wogegen eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche durch Ätzen oder Sinterung den Nachteil von anodisch geformten Oxiden mit sich bringt, wie beispielsweise bei Kondensatoren aus Aluminium oder Tantal. Die aus diesem Grund entwickelten keramischen Dielektrika nutzen eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante, haben jedoch den Nachteil, dass die Dielektrizitätskonstante deutlich von der Temperatur und der elektrischen Feldstärke abhängt. Bei der Verwendung von makropörosem Silizium als Substrat hingegen können qualitativ hochwertige Dielektrika wie Siliziumdioxid aufgrund der vergrößerten Oberfläche verwendet werden.

Aufgrund der bei Raumtemperatur sichtbaren Photolumineszenz und der großen spezifischen Oberfläche wurde poröses Silizium auch für die Gassensorik entdeckt [91, 92] und als Ausgangsmaterial zur Entwicklung von Feuchtesensoren eingesetzt [93, 94]. Viele verschiedene Transducermechanismen kamen dabei zum Einsatz, basierend auf einer Veränderung der Kapazität [95], des Widerstands [96] oder der optischen Eigenschaften wie der Photolumineszenz [97] oder von Reflektivitätsspektren [98], wenn Moleküle an der Oberfläche adsorbiert wurden. Beispielsweise wird Ethanol mittels optischer Verfahren detektiert [99] oder alternativ unter Verwendung elektrischer Messverfahren [100] nachgewiesen. Litovchenko et al. bestimmten die Konzentration von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser u.a. durch Messung von Strom-/Spannungskennlinien von MIS-Strukturen auf der Basis von porösem Silizium [101]. Auch der Einfluss anderer gasförmiger Substanzen wie Wasser, Benzol und Methanol [102] sowie Aceton, Benzol und Cyclohexan [96] auf die Gleichstrom-Eigenschaften wurden untersucht. Baratto et al. berichteten von Sensoren aus porösem Silizium zum Nachweis von  $\text{NO}_2$  im unteren ppm-Bereich [103], und in [104] wird eine untere Nachweisgrenze von 12 ppb durch Leitfähigkeitsmessungen erreicht. Andere Gruppen hingegen nutzen eine Änderung der Intensität der Photolumineszenz von porösem Silizium beispielsweise zum Nachweis von Alkoholen von Methanol bis hin zu Hexanol [105, 106] oder zur Detektion von Sauerstoff [107]. Außerdem wird poröses Silizium für die Entwicklung von Sensoren verwendet, die mit herkömmlichen Sensoren im Zusammenhang mit einer elektronischen Nase untersucht werden und dabei vergleichbar gute Eigenschaften wie die kommerziellen Metalloxid-Sensoren aufweisen [108]. Weiterhin wird ein FET auf der Basis von porösem Silizium, ein so genannter APSFET, als Gassensor diskutiert [109].

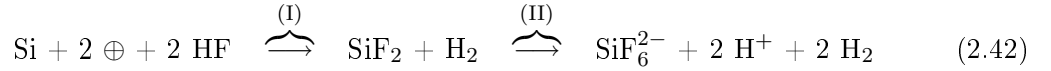
Es gibt auch einige, wenn auch nicht so zahlreiche Arbeiten, die poröses Silizium zur Bestimmung der Konzentration von Ionen oder organischen Analyten in wässrigen Systemen verwenden [110]. 1996 wurde erstmals ein poröser pH-Sensor mit einer EIS-Struktur präsentiert [19]. Aufgrund der Vergrößerung der Sensoroberfläche ist es bei einem kapazitiven Messprinzip nun möglich, die Basisfläche des porösen pH-Sensors zu verringern. Der in [20] vorgestellte Mikrosensor zur pH-Messung hat dabei vergleichbar gute Sensoreigenschaften wie der nicht miniaturisierte pH-Sensor. Auch Zairi et al. verwenden die Verschiebung von Kapazitäts(Spannungs)-Kurven von porösen EIS-Strukturen in Abhängigkeit von der Konzentration von Natriumionen in wässriger Lösung als Messprinzip [111]. Um die Sensitivität gegenüber Natriumionen zu erhöhen, erfolgt dabei ein Funktionalisieren der Siliziumdioxid-Oberfläche mittels p-tert-butylcalix[4]aren. Van den Berg et al. nutzten poröses Silizium als Membran für miniaturisierte Referenzelektroden in Zusammenhang mit pH-ISFETs, um das Ausfließen der Elektrolytlösung aus der Referenzelektrode zu reduzieren [112]. Allerdings war diese Methode wenig erfolgreich. Eine andere Möglichkeit, poröses Silizium zur Herstellung von Referenzelektroden zu nutzen, ist in [21] beschrieben. Hierbei wurde eine Schichtfolge aus Ag-AgCl-KCl in die Poren eingebracht und die Poren wurden im Anschluss daran mit Nafion abgedeckt. Die so entwickelte Referenzelektrode war nach einer gewissen Inkubationszeit über einen Zeitraum von mehr als einer Woche stabil.

In der Literatur werden darüber hinaus noch Arbeiten zur Detektion von organischen Analyten in wässrigen Lösungen mittels optischer Methoden vorgestellt: Es wird beispielsweise die Änderung der Intensität der Photolumineszenz von porösem Silizium zum Nachweis von Alkoholen (Methanol bis hin zu Hexanol) genutzt [105, 106]. In [99] wird ein optisches Verfahren präsentiert, mit dem sich extrem niedrige Konzentrationen von Ethanol bis zu einer Minimalkonzentration von  $10^{-14}$  M bestimmen lassen. Andere Arbeiten werden in der Literatur beschrieben, bei denen Pestizide im Wasser und der Huminsäure über Änderungen des Brechungskoeffizienten bestimmt werden [113].

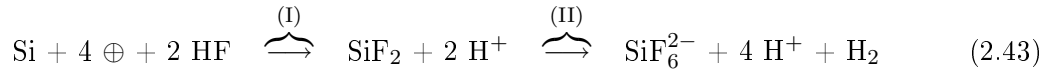
Zum ersten Mal wird 1996 von einem Biosensor berichtet, der poröses Silizium als Substrat verwendet [19, 114]. Bei diesem Sensor wird die raue Oberfläche von porösem Silizium genutzt, um das Enzym Penizillinase mittels der adsorptiven Methode stabiler auf die Sensoroberfläche zu immobilisieren. Durch die bessere Haftung des Enzyms wird im Vergleich zu planaren Sensoren mit gleichem Aufbau die Langzeitstabilität wesentlich verbessert. Auf diese Art und Weise lassen sich beliebige Enzyme in die Porenstruktur von porösem Silizium einlagern. So wird beispielsweise das Enzym Lipase zur Bestimmung von Triglyzeriden eingesetzt [48] oder poröses Silizium als Einschlussmatrix für die Immobilisierung von Urease verwendet [115]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Poren als Reaktoren für Enzyme, z.B. in Glukose-Überwachungssystemen [116], zu nutzen. Inzwischen sind eine Vielzahl von entwickelten Biosensoren unter Verwendung von porösem Silizium in der Literatur beschrieben worden [117, 118, 119, 110], wobei außer elektrischen Charakterisierungsmethoden [19, 120] sehr häufig auch optische Methoden wie die Interferometrie oder Ellipsometrie als Transducerprinzip verwendet werden [121]. Tantra et al. präsentieren in [122] den Nutzen von porösem Silizium zur Detektion von Glukose mittels Intensitäts-modulierter Photostromspektroskopie. Die Möglichkeit, Biomaterialien in die poröse Struktur einzubinden, wurde dabei nicht nur für Enzyme genutzt [123], sondern beispielsweise auch für Antikörper [124] oder DNA-Fragmente [121, 125, 126]. Es wird z.B. die Bindung von IgG an ein Protein [127], die Adsorption von Proteinen [128] oder die Hybridisierungsreaktion einer DNA [129] detektiert.

Andere Arbeitsgruppen wiederum nutzen poröses Silizium für die Identifikation von Bakterien [130]. In [131] wird poröses Silizium zum Nachweis von *Escherichia coli*-Bakterien mittels optischer Methoden verwendet. Die Autoren nutzen dabei die Chemolumineszenz bei der Reaktion von  $\beta$ -Galactosidase mit Dioxetan, welches zuvor an die Oberfläche eines porösen Si-Substrats gebunden wurde.

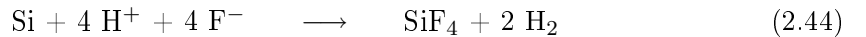
**Bildungsprozess** Poröses Silizium wird in einem elektrochemischen Ätzprozess in flusssäurehaltiger (HF-) Lösung hergestellt, wobei während der Ätzzeit ein konstanter Strom bzw. eine konstante Spannung benötigt wird. Dabei bildet das Si-Substrat die Anode und ein im Elektrolyten befindliches Platinnetz die Kathode. Gelangt Silizium mit Flusssäure in Kontakt, so findet eine Absättigung der freien Si-Bindungen (*Dangling bonds*) durch Wasserstoffatome statt. Beim Ätzprozess werden unter Beteiligung von Löchern ( $\oplus$ ) mit Hilfe von  $F^-$ -Ionen lokal Silizium-Atome aus dem Substrat gelöst [132]. Die Bildung von porösem Silizium kann durch die folgenden elektrochemischen Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



bzw.



Es treten zwei miteinander konkurrierende Auflösungsprozesse auf, die sich durch die Anzahl der benötigten Löcher voneinander unterscheiden [132, 133, 134]. Beide Reaktionsgleichungen des rein divalenten (Gleichung 2.42) und des rein tetravalenten (Gleichung 2.43) Prozesses treten immer gemeinsam auf, wobei die Gewichtung von den Herstellungsparametern abhängig ist. Somit liegt die resultierende Valenz bevorzugt zwischen 2 und 4. Der Reaktionsteil (I) beschreibt jeweils den elektrochemischen Anteil der Reaktion, da für diesen Schritt der Umsetzung eine Zufuhr von Ladungsträgern (in diesem Fall von Löchern) notwendig ist, während der zweite Reaktionsschritt (II) den rein chemischen Prozess darstellt. In beiden Fällen geht als stabiles Endprodukt  $SiF_6^{2-}$  in Lösung und es findet eine Wasserstoffentwicklung statt, so dass  $H_2$  in Form von Blasen aus der Lösung emporsteigt. Aufgrund der großen Oberfläche von porösem Silizium tritt neben den beiden beschriebenen elektrochemischen Reaktionen auch eine rein chemische Reaktion auf, die allerdings wesentlich langsamer abläuft [135]:



Die oben beschriebenen Reaktionen zum Bildungsprozess von porösem Silizium geben die tatsächlichen Abläufe nur sehr vereinfacht wieder. So konnten mittlerweile Beobachtungen zeigen, dass der Ätzprozess bevorzugt an Dotierungsatomen ansetzt. Dadurch ist eine Verarmung von Dotierungsatomen in der Porenschicht zu erwarten [136]. Eine differenziertere Darstellung der Porenbildung ist z.B. in [137, 138] und [136, 139] diskutiert, wobei der Bildungsmechanismus noch immer nicht vollständig verstanden ist.



## Kapitel 3

# Experimentelle Methoden und Techniken

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Technologien zur Herstellung der Referenzelektroden und Sensoren vorgestellt. Im Anschluss daran erfolgt eine Beschreibung der Charakterisierungsmethoden für Referenzelektroden und für Sensoren mit einer kapazitiven Schichtstruktur.

### 3.1 Präparation der Referenzelektroden

Die Herstellung der siliziumbasierten Referenzelektroden lässt sich in zwei Prozessschritte unterteilen:

- Präparation der Ag/AgCl-Schicht,
- Aufbringen der KCl-haltigen Membran und der Schutzschichten.

Referenzelektroden mit einer Ag/AgCl-Schicht und ohne KCl-haltiger Membran als Innenelektrolyt werden Quasi-Referenzelektroden genannt. Sie können in Lösungen mit konstanter Chlorid-Konzentration als Referenzelektroden verwendet werden. Im Folgenden wird ihre Herstellung beschrieben.

#### 3.1.1 Quasi-Referenzelektrode

Es wurden drei unterschiedliche technologische Ansätze verfolgt, um die Ag/AgCl-Schicht der miniaturisierbaren Referenzelektrode zu realisieren:

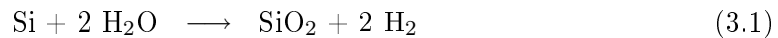
- Aufdampfen von Ag und anschließendes Chlorieren der Ag-Oberfläche zu AgCl mittels elektrochemischer Methoden (Typ 1),
- Aufdampfen von Ag und anschließendes Aufbringen von AgCl-Ag<sub>2</sub>S mittels Pulsed Laser Deposition (PLD, Typ 2),
- Herstellung der Ag-AgCl-Schicht mittels Dickschichttechnik (Typ 3).

Die Wafer zur Realisierung der Referenzelektroden hatten nach den Herstellerangaben die Eigenschaften laut Tab. 3.1.

Tabelle 3.1: Verwendete Wafer zur Herstellung miniaturisierter Referenzelektroden. Das Herstellungsverfahren CZ bedeutet Czochralsky-Verfahren.

|                             |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Typ                         | p-Si                              |
| Dotierung                   | Bohr                              |
| Durchmesser                 | 3 Zoll                            |
| Herstellungsverfahren       | CZ-Verfahren                      |
| Orientierung der Oberfläche | $\langle 100 \rangle$             |
| Spezif. Widerstand          | $R = (1 - 10) \, \Omega\text{cm}$ |
| Dicke                       | $d = (381 \pm 25) \, \mu\text{m}$ |

Zur Reinigung werden die Wafer eine Minute in Ammoniumfluoridlösung (AF 91-09, Fa. Riedel de Haën) getaucht und danach 10 Minuten unter Reinstwasser gespült. Im Anschluss daran werden sie im „Rinser-Dryer“ (Fa. Semitool) getrocknet. Nach der Reinigung erfolgt eine thermische Nassoxidation der Si-Oberfläche zu  $\text{SiO}_2$  (Oxidationsofen, Fa. Tempress) bei einer Temperatur von  $1100 \, ^\circ\text{C}$  (Dicke des Feldoxids:  $500 \, \text{nm}$ , Oxidationsdauer: 40 Minuten):



Um Referenzelektroden vom Typ 1 oder Typ 2 mit einer definierten Fläche zu erhalten, wird der Wafer mittels Photolithographie strukturiert. Man unterscheidet hier zwischen Positiv- und Negativ-Prozessen. Bei beiden Prozessen erfolgt zunächst das gleichmäßige Auftragen eines lichtempfindlichen Photolacks (je nach Prozess wird ein so genannter Positiv- oder Negativ-Resist verwendet) auf den rotierenden Wafer („Spin-Coating“). Durch die Wahl des verwendeten Photolacks und der Rotationsgeschwindigkeit lässt sich die Dicke der Lack-schicht einstellen. Nach dem Belacken wird bei der Belichtung des Wafers durch eine Maske die gewünschte Struktur auf den Wafer übertragen. Diese Maske besteht aus einer Quarz-glasplatte mit Strukturen aus einer Chromschicht. Das UV-Licht des Belichters (MA 6, Fa. Karl Suess) trifft demnach nur an diejenigen Stellen auf den Wafer, an denen sich auf der Quarzglasplatte keine Chromschicht befindet. Bei dem so genannten Positiv-Prozess werden nun diese Bereiche auf dem Wafer belichtet, die in dem folgenden Entwicklungsschritt durch das Auflösen des Lacks durch die Entwicklerflüssigkeit wieder freigelegt werden. Bei dem entsprechenden Negativ-Prozess werden hingegen diejenigen Bereiche belichtet, wo der Lack zunächst auf dem Wafer bleiben soll. D.h. in diesem Fall löst der Entwickler den Photolack an den Stellen auf, die nicht belichtet wurden. Die einzelnen Parameter für den photolithographischen Prozess müssen der gewünschten Dicke der aufzudampfenden Metallschichten angepasst werden. In Abb. 3.1 sind die einzelnen Schritte bei der Photolithographie für einen Positiv- und einen Negativ-Prozess graphisch dargestellt. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Materialien, Rotationsgeschwindigkeiten des Wafers beim „Spin-Coating“, Belichtungs- und Entwicklungszeiten und anderer Parameter findet sich in Anhang A. Bei der Herstellung der Referenzelektroden vom Typ 3 entfällt der photolithographische Strukturierungsprozess, und

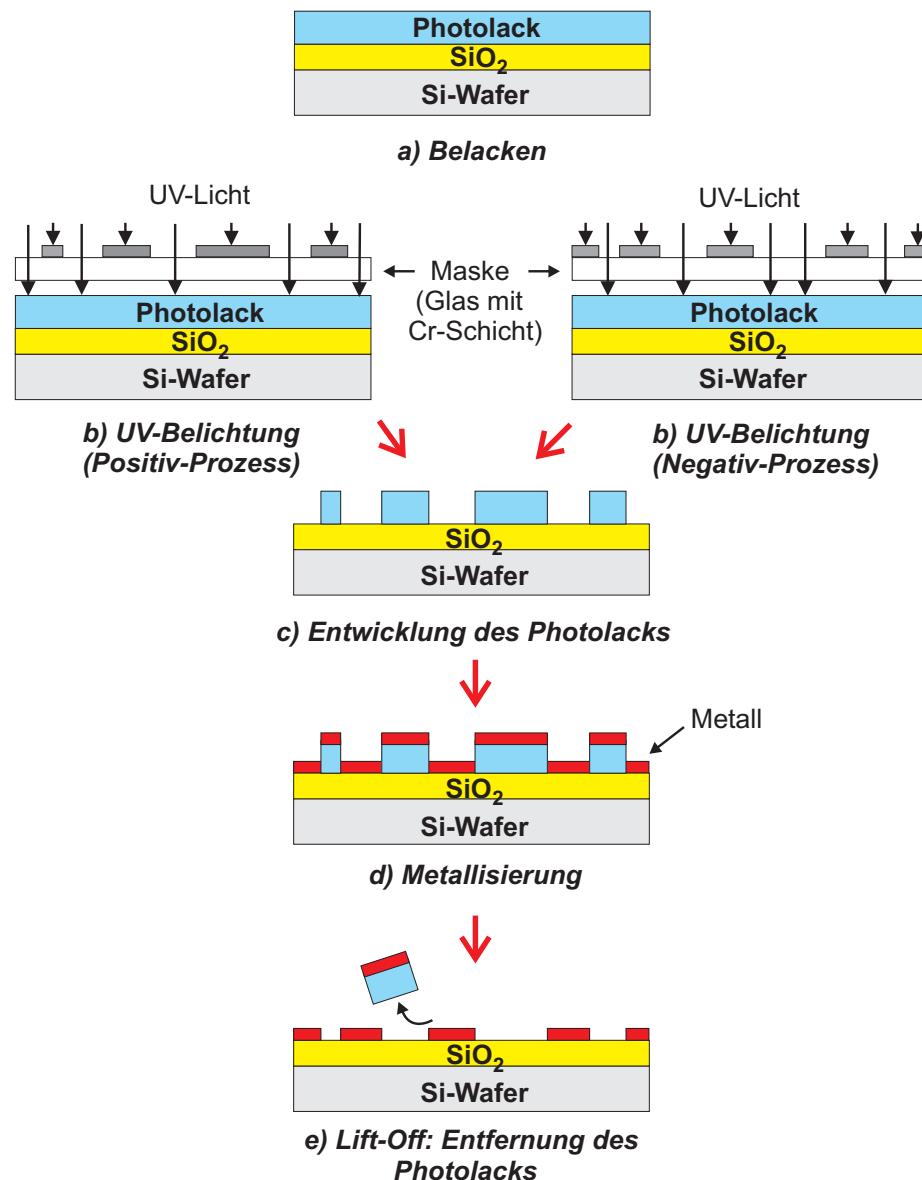


Abbildung 3.1: Prinzip der optischen Lithographie mit einem sog. Positiv-Prozess (b, linkes Bild), sowie einem Negativ-Prozess (b, rechtes Bild). Der Prozess besteht aus den einzelnen Schritten: Belacken (a), Belichten (b), Entwickeln (c), Metallisierung (d) und „Lift-Off“ (e).

die Ag-AgCl-Schicht wird direkt auf den oxidierten Wafer aufgebracht.

Im Anschluss an die Strukturierung des Wafers wird eine metallische Schichtfolge, bestehend aus Ti (10 nm)/Pt (50 nm)/Ag (300 nm, 1  $\mu\text{m}$  bzw. 3  $\mu\text{m}$ ) mittels Elektronenstrahlverdampfer (L 560, Fa. Leybold AG) aufgedampft. Dabei dient Ti als Haftvermittler und Pt verhindert als Diffusionsbarriere das Eindiffundieren von Ti in das Ag. Beim abschließenden „Lift-Off“-Prozess wird der Photolack mit den darüberliegenden Metallschichten wieder entfernt. Zur weiteren Bearbeitung wird der Wafer nun noch in Chips der Größe 1 cm  $\times$  2 cm

vereinzelt (Automatic dicing saw DAD-2H/6, Fa. Disco Abrasive Systems Ltd.). Auch das Aufdampfen der Metallschichten entfällt bei der Herstellung der Referenzelektroden vom Typ 3.

**Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren)** Das Chlorieren der Ag-Oberfläche zu AgCl erfolgt mittels elektrochemischer Verfahren. Dazu wird zunächst eine 1 M KCl-Lösung hergestellt und der pH-Wert mit HCl auf pH 1 eingestellt. Die entsprechende Menge AgNO<sub>3</sub> (101512.0100, Fa. Merck) wird der Lösung zugefügt, um eine (1 M AgNO<sub>3</sub>/1 M KCl)-Lösung zu erhalten. Nach einigen Stunden hat sich das entstandene AgCl auf dem Grund des Becherglases abgesetzt, und die Lösung enthält nun während der Chlorierung entsprechend den Löslichkeitsprodukten immer Silber- und Chlorid-Ionen in einem konstanten Verhältnis. Wie in der Literatur beschrieben, erhält man bei der Chlorierung von Ag zu AgCl bessere Resultate, wenn bei der Chlorierung der Strom nicht zu groß ist und konstant gehalten wird [140]. Die Stromdichte beträgt 0,5 mA/cm<sup>2</sup> (Digistant 6705, Fa. Burster), das entspricht in etwa einem konstanten Strom von 200 µA bei einer zu chlorierenden Fläche von  $A = 38,5 \text{ mm}^2$ . Da es von Vorteil ist, wenn sich während der Chlorierung zwischen den Elektroden ein möglichst homogenes elektrisches Feld bildet, werden die Gegenelektroden mit einer entsprechenden Struktur und einer Schichtfolge von Ti (10 nm)/Pt (300 nm) in etwa 1 cm Abstand von der zu chlorierenden Probe angebracht. Um den Einfluss der Dicke der AgCl-Schicht auf die Charakteristik der Quasi-Referenzelektrode zu untersuchen, wurde die Chlorierungszeit zwischen 1 Minute und 60 Minuten variiert. Eine schematische Darstellung der Anordnung zum Chlorieren von Ag zu AgCl zeigt Abb. 3.2. Tab. 3.2 liefert eine Übersicht über die verwendeten Parameter bei der Herstellung der Referenzelektroden vom Typ 1.

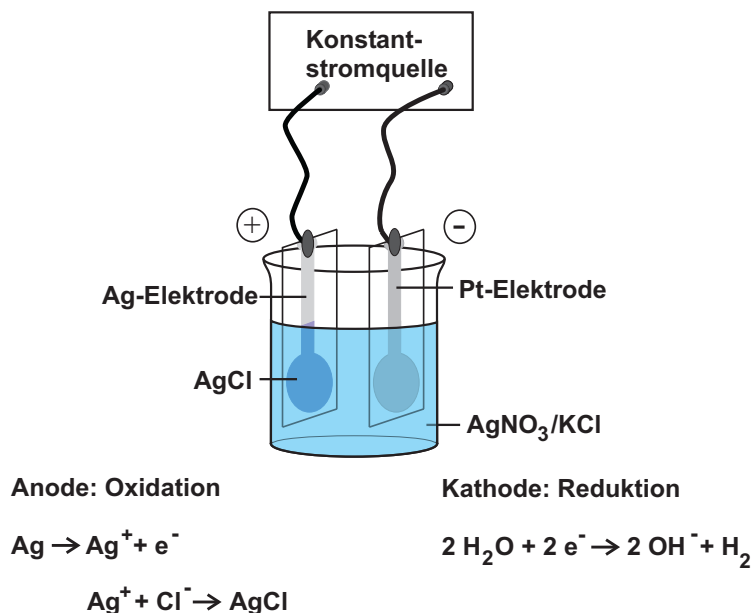


Abbildung 3.2: Anordnung zum Chlorieren von Ag zu AgCl. Mit diesem elektrochemischen Verfahren wurde die Oberfläche der Ag-Schicht zu AgCl chloriert (Typ 1).

Tabelle 3.2: Übersicht über die verwendeten Parameter bei der Herstellung der Referenzelektroden vom Typ 1.

| Dicke Ag        | Chlorierungszeit (min) |    |    |    |    |
|-----------------|------------------------|----|----|----|----|
| 300 nm          | 1                      | 3  | 5  | 7  | 10 |
| 1 $\mu\text{m}$ | 3                      | 5  | 7  | 10 | 15 |
| 3 $\mu\text{m}$ | 5                      | 10 | 15 | 30 | 60 |

**Typ 2 (Aufdampfen/PLD)** Hier wird zur weiteren Verarbeitung der strukturierten Proben eine zusätzliche Schicht aus AgCl und Ag<sub>2</sub>S (AgCl-Ag<sub>2</sub>S) auf die 300 nm dicke Ag-Schicht mittels Pulsed-Laser-Deposition (PLD) aufgebracht. Dazu muss zunächst ein so genanntes Target mit dem abzuscheidenden Material hergestellt werden. In einem ersten Schritt wird dazu eine aus gleichen molaren Anteilen bestehende AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Mischung hergestellt, aus der dann unter Flüssigkeitsentzug ein zylindrisches Target zu pressen ist, welches im Anschluss daran in die PLD-Anlage eingebaut werden kann. Eine schematische Darstellung der PLD (Pulsed-Laser-Deposition)-Anlage zeigt Abb. 3.3.

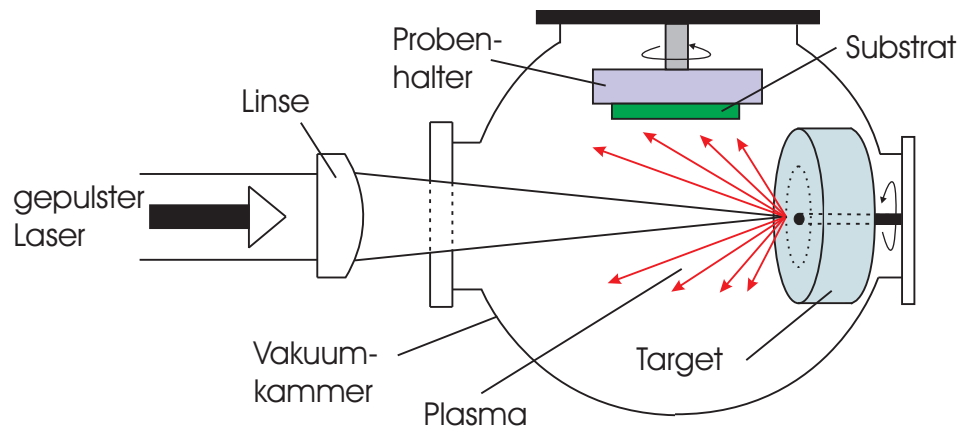


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der PLD (Pulsed-Laser-Deposition)-Anlage. Sie wurde verwendet, um die AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht auf der Ag-Schicht abzuscheiden (Typ 2).

Bei diesem Verfahren trifft ein fokussierter Laserstrahl mit gepulstem Licht auf ein rotierendes Zylindertarget, welches, wie oben beschrieben, hergestellt wurde. Es bildet sich eine Plasmawolke aus, in deren Bereich das zu beschichtende Substrat positioniert ist. Es handelt sich hier um eine so genannte „off-axis“-Kammer. Die Abscheidung findet zur Verhinderung von Oxidation unter Stickstoffatmosphäre statt. Die Laserablation zeichnet sich durch eine stöchiometrische Übereinstimmung von Ausgangsmaterial und abgeschiedener Schicht und sehr glatte Oberflächen aus [141, 142]. Es wurden die in Tab. 3.3 beschriebenen Prozessparameter bei der Laserablation verwendet.

Tabelle 3.3: Übersicht über die verwendeten Parameter beim PLD (Pulsed-Laser-Deposition)-Prozess für die Herstellung der Referenzelektroden vom Typ 2.

|                    |                                           |
|--------------------|-------------------------------------------|
| Energie            | (650 – 850) mJ                            |
| Energiedichte      | (3,25 – 4,25) J/cm <sup>2</sup>           |
| Wellenlänge        | 248 nm (KrF-Eximer)                       |
| Pulsdauer          | 30 nsec                                   |
| Pulsfrequenz       | 10 Hz                                     |
| Abscheiderate      | (22 – 36) nm/min                          |
| Prozessdruck       | (0,14 – 0,20) mbar (20 % N <sub>2</sub> ) |
| Substrattemperatur | Raumtemperatur                            |
| Depositionsdauer   | 10 min, 20 min, 40 min bzw. 50 min        |

**Typ 3 (Dickschichttechnik)** Das zur Realisierung der Ag/AgCl-Referenzelektrode vom Typ 3 benötigte Ag ist bereits zusammen mit dem AgCl in Form einer Paste (R-414(DPM-68)1.25 Silver/Silver Chloride Ink, Fa. Ercon Inc.) kommerziell erhältlich und kann mittels Siebdruckverfahren direkt mit der gewünschten Struktur auf den oxidierten Wafer aufgetragen werden. Eine schematische Darstellung dieses Prinzips zeigt Abb. 3.4.

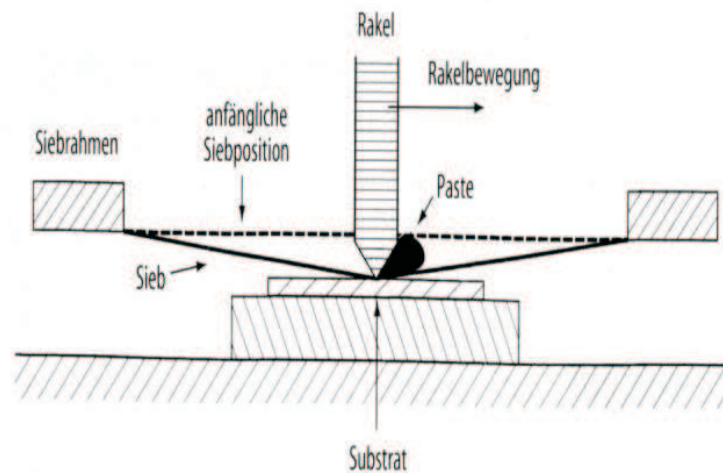


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Siebdruckverfahrens. Es wurde verwendet, um die Ag-AgCl-Schicht mit einer beliebigen Struktur auf die Oberfläche des oxidierten Wafers aufzubringen (Typ 3) [143].

Die Paste enthält außer Ag (0,1 mg/m<sup>3</sup>) und AgCl auch Dipropylenglykoldimethylether (100 ppm) und ein Polyester/Polymer-System. Bei der Herstellung der Referenzelektroden mittels Dickschichttechnik entfällt somit die aufwändige Photostrukturierung und das Auf-

dampfen der Metallschichten, so dass die Prozessierung im Vergleich zu den vorherigen Methoden aus weniger Schritten besteht. Bei diesem Verfahren wird die Ag-AgCl-Paste mit Hilfe eines so genannten Rakels manuell über eine strukturierte Schablone verteilt, unter der sich der zu beschichtende Wafer befindet. In dieser Arbeit wurde eine Aluminiummaske (Fa. Jotek) verwendet. Somit lassen sich entsprechende Strukturen wie bei den Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 und Typ 2 ohne Photostrukturierung direkt auf den Wafer übertragen. Anschließend erfolgt ein Aushärten der Paste für 2 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C (Ofen VTR 5036, Fa. Heraeus Instruments). Das Vereinzeln des Wafers in einzelne Chips geschieht manuell mit einem Diamantritzer (HR 100, Fa. Karl Suess). Die Dicke der Ag-AgCl-Schicht der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3 betrug 60  $\mu\text{m}$ , 110  $\mu\text{m}$ , 180  $\mu\text{m}$ , 240  $\mu\text{m}$  oder 290  $\mu\text{m}$ .

Einige exemplarische Fotos der, wie oben beschrieben, hergestellten Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1, Typ 2 und Typ 3 sind in Abb. 3.5 dargestellt. Die Quasi-Referenzelektroden werden nun zur elektrochemischen Charakterisierung noch kontaktiert, indem sie auf eigens dazu entworfene Leiterplattensubstrate aus Epoxy aufgeklebt und der Steg der Probe mit Hilfe von Leitsilberlack (Fa. Conrad Electronics) und einem Aluminiumstreifen mit der vergoldeten Kupferableitung auf dem Leiterplattensubstrat verbunden wird. Im Anschluss daran müssen die Proben noch mit einem chemikalienbeständigen Polymerharz (Scandiplast, Fa. Tempelmann) verkapselt werden, wobei nur die kreisförmige Öffnung der Quasi-Referenzelektrode frei bleibt, um einen Kontakt der AgCl-Schicht zur Messlösung zu gewährleisten.

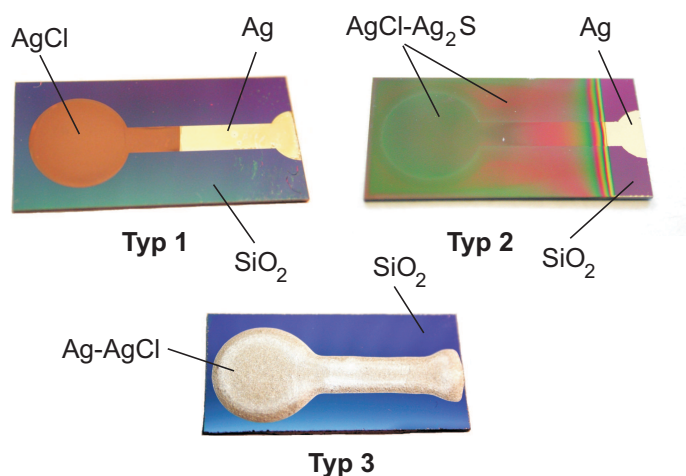


Abbildung 3.5: Quasi-Referenzelektroden, hergestellt mittels Dünnschichttechnik (Aufdampfen von Ag und Chlorieren von Ag zu AgCl (Typ 1), Aufdampfen von Ag und Abscheiden von AgCl-Ag<sub>2</sub>S mittels PLD (Typ 2)) und mittels Dickschichttechnik (Typ 3).

### 3.1.2 Referenzelektrode mit Membran und Schutzschichten

Wie in Kap. 2 besprochen, ist das Potential von Elektroden 2. Art, das sich an der Grenzfläche Elektrode | Elektrolyt bildet, von der Aktivität des zugehörigen Anions abhängig (siehe hierzu z.B. Gl. 2.19). Daher benötigen Referenzelektroden 2. Art einen Innenelektrolyten, über den

die Aktivität des Anions auf einen konstanten Wert eingestellt wird. Dieser besteht in der Regel aus einer gesättigten Salzlösung des Anions (hier Chlorid-Ionen), wobei der Vorteil bei der Verwendung von KCl als Innenelektrolyten darin besteht, dass die Kalium- und Chlorid-Ionen in etwa die gleiche Beweglichkeit haben. Als Ersatz für den Innenelektrolyten bei herkömmlichen Referenzelektroden werden bei den hier entwickelten miniaturisierten Referenzelektroden vom Typ 3, KCl-haltige Membranen verwendet. Um ein Auswaschen der Chlorid-Ionen aus der Membran zu reduzieren, werden diese zusätzlich mit Schutzschichten abgedeckt.

**Agar mit KCl** Zur Herstellung der Agar-Membran wird 0,5 g Agar-Pulver (28,129-8, Aldrich) zunächst in 10 ml einer 3 M KCl-Lösung gelöst und etwa eine Stunde bei 50 °C eingeweicht. Die Lösung wird dann unter allmählicher Zugabe weiterer 10 ml 3 M KCl-Lösung bis zum Sieden erhitzt (etwa 150 °C). Unter ständigem Rühren wird die Lösung nach ca. ein bis zwei Stunden transparent und kann dann in einem durch den O-Ring abgegrenzten Bereich auf die AgCl-Oberfläche der Referenzelektrode aufpipettiert werden (Menge ca. 300  $\mu$ l). Nach wenigen Minuten bildete sich ein festes, transparentes Gel. Mit dem Skalpell erfolgt ein Eb企业 der Oberfläche.

**pHEMA mit KCl** Zur Herstellung der Lösung zur Realisierung der pHEMA-Membran werden 20 g 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA, 64168, Fa. Fluka), 2 g Polyvinylpyrrolidon K90 (PVP-K90, 81438, Fa. Fluka), 0,8 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (DMPAP, 38781, Fa. Fluka), 0,1 g Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA, 03808, Fa. Fluka) und 8 g einer 0,1 M KCl-Lösung abgewogen (104936.1000, Fa. Merck) [144]. pHEMA ist ein Polymer des Monomers HEMA. PVP dient als Füllstoff und DMPAP als Photoinitiator bei der Polymerisation von HEMA zu pHEMA mittels UV-Licht. EGDMA hat die gleichen Bausteine wie HEMA, jedoch kürzere Ketten. EGDMA wird bei einer Temperatur von 4 °C gelagert. Das so zusammengestellte Gemisch wird zunächst ohne KCl-Lösung mit einem Shaker (Agitateur Top-Mix 11118, Fa. Bioblock Scientific) für etwa 30 Minuten gut geschüttelt, die 0,1 M KCl-Lösung zugegeben und das Schütteln fortgesetzt. Etwa 300  $\mu$ l der Lösung werden auf die Oberfläche der vom Verkapselungsmaterial nicht bedeckten kreisförmigen Fläche der Quasi-Referenzelektrode aufpipettiert. In diesem Fall wird die Fläche nicht mit einem O-Ring begrenzt. Die Polymerisation zu pHEMA erfolgt unter UV-Bestrahlung (UVO-Cleaner 42-220 Fa. Jelight Company Inc.) wobei die Proben mit Stickstoff umströmt werden. Die Dauer beträgt insgesamt 40 Minuten in Intervallen von je 10 Minuten. Dabei ist darauf zu achten, dass die AgCl-Schicht nicht von der UV-Strahlung zu stark geschädigt wird. Versuche haben gezeigt, dass auch pHEMA-Membrane mit 3 M KCl-Lösung hergestellt werden können. Diese wurden jedoch nicht weiter verwendet. Stattdessen erfolgt ein Eindiffundieren der Chlorid-Ionen durch die Lagerung in 3 M KCl-Lösung nach der Fertigung der pHEMA-Membran. Dazu wird die Probe zunächst für 24 Stunden in Titrisol-Puffer und im Anschluss daran für 4 Tage in Titrisol-Puffer mit 3 M KCl gelagert. Die pHEMA-Schicht ist nach der Polymerisation zunächst glasig-transparent und wird nach dem Einlagern in Lösung milchig-gummiartig.

**Schutzschichten** Es ist sinnvoll, die KCl-haltige Membran mit Schutzschichten zu bedecken, um ein zu schnelles Ausdiffundieren der Chlorid-Ionen aus der Membran zu ver-

hindern. Nach dem Auftragen der KCl-haltigen Membran wird daher eine Polyvinylchlorid-Schicht hergestellt und als dünner Film auf die Membran aufgebracht. Zu diesem Zweck werden Polyvinylchlorid-Pulver (PVC, hochmolekular, 81392, Fa. Fluka) und der Weichmacher 2-Nitrophenyl-octylether (NPOE, 73732, Fa. Fluka) zu gleichen Gewichtsanteilen abgewogen und in Tetrahydrofuran (THF, 87369, Fa. Fluka) gelöst. NPOE wird bei einer Temperatur von 4 °C gelagert. Mit einer Pipette kann dann die Lösung auf die Membran aufgebracht werden (Menge ca. 30  $\mu$ l). Bei einigen Proben wird als zusätzliche Schutzschicht in einem letzten Schritt wahlweise Nafion-Folie (N, Nafion 117, 27,467-4, perfluorierte Ionenaustauscher-Membran, 0,18 mm stark, hygroskopisch, acidic form, Fa. Aldrich) oder Cellulosenitrat-Folie (CN, N7892, 0,2  $\mu$ m pore size, Fa. Sigma) auf die PVC-Schicht gebracht und die Referenzelektrode in dem Bereich der O-Ring-Dichtung mit Silikon verkapselt.

Tab. 3.4 liefert eine Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten (Quasi-)Referenzelektroden: Referenzelektroden mit KCl-haltiger Membran bzw. Referenzelektroden mit KCl-haltiger Membran und Schutzschichten.

Tabelle 3.4: Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten (Quasi-)Referenzelektroden.

| Quasi-Referenzelektroden            | Referenzelektroden mit KCl-haltiger Membran | Referenzelektroden mit KCl-haltiger Membran und Schutzschichten |
|-------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Aufdampfen u. Chlorieren<br>(Typ 1) |                                             |                                                                 |
| Aufdampfen u. PLD<br>(Typ 2)        |                                             |                                                                 |
| Dickschichttechnik<br>(Typ 3)       | Dickschichttechnik<br>(Typ 3)               | Dickschichttechnik<br>(Typ 3)                                   |
|                                     | mit pHEMA + KCl                             |                                                                 |
|                                     | mit Agar + KCl                              | mit Agar + KCl                                                  |
|                                     |                                             | mit PVC                                                         |
|                                     |                                             | mit CN                                                          |
|                                     |                                             | mit N                                                           |
|                                     |                                             | mit PVC u. CN                                                   |
|                                     |                                             | mit PCV u. N                                                    |

In Abb. 3.6 sind die unterschiedlichen Schritte bei der Herstellung dieser Referenzelektroden in einer Übersicht dargestellt. Ausgehend von der mittels Dickschichttechnik hergestellten Quasi-Referenzelektrode (a) wird entweder eine KCl-haltige Agar-Membran oder eine KCl-haltige pHEMA-Membran verwendet, um Referenzelektroden mit KCl-haltiger Membran als Innenelektrolyten zu realisieren (b). Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 und Typ 2 wurden nicht zur weiteren Verarbeitung zu Referenzelektroden genutzt. Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit KCl-haltiger Agar-Membran wurden wahlweise mit Polyvinylchlorid (PVC), Cellulosenitrat (CN), Nafion (N) oder einer Doppelschicht aus Polyvinylchlorid und Cellulosenitrat (PVC | CN) bzw. Polyvinylchlorid und Nafion (PVC | N) als Schutzschicht

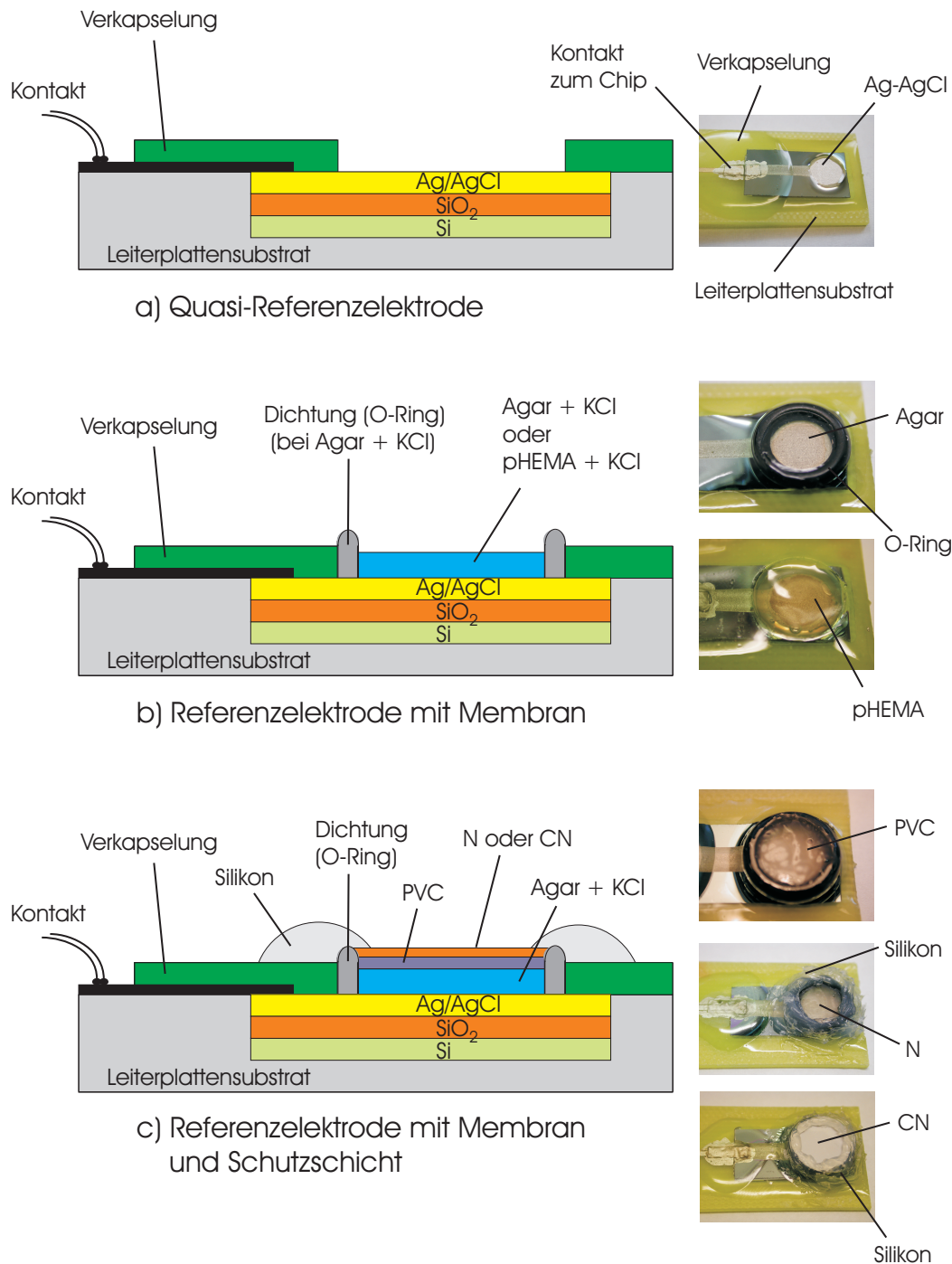


Abbildung 3.6: Übersicht über die unterschiedlichen Schritte bei der Herstellung von Referenzelektroden: Quasi-Referenzelektrode vom Typ 3 (Dickschichttechnik) (a), Referenzelektrode vom Typ 3 mit KCl-haltiger Membran aus Agar oder pHEMA (b), Referenzelektrode vom Typ 3 mit KCl-haltiger Membran aus Agar und verschiedenen Schutzschichten aus PVC, CN, N, PVC/N oder PVC/CN (c).

bedeckt (c). Es wurden lediglich Referenzelektroden mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und nicht mit einer KCl-haltigen Membran aus pHEMA mit zusätzlichen Schutzschichten hergestellt und untersucht. Ebenfalls in Abb. 3.6 (rechts) gezeigt werden Fotos entsprechender Quasi-Referenzelektroden und Referenzelektroden mit und ohne Schutzschicht.

## 3.2 Präparation der porösen Strukturen

Zur Herstellung der porösen Strukturen wurden Si-Wafer mit den in Tab. 3.5 beschriebenen Herstellerangaben verwendet.

Tabelle 3.5: Verwendete Wafer zur Herstellung poröser Schichtstrukturen. Das Herstellungsverfahren CZ bedeutet Czochralsky-Verfahren.

|                             |                                 |
|-----------------------------|---------------------------------|
| Typ                         | n-Si                            |
| Dotierung                   | Phosphor                        |
| Durchmesser                 | 3 Zoll                          |
| Herstellungsverfahren       | CZ-Verfahren                    |
| Orientierung der Oberfläche | $\langle 100 \rangle$           |
| Spezif. Widerstand          | $R = (12 - 27) \Omega\text{cm}$ |
| Dicke                       | $d = (330 - 432) \mu\text{m}$   |

Vor dem Ätzen der Proben werden die Si-Wafer mit Hilfe des Diamantritzers (HR 100, Fa. Karl Suess) entlang ihrer  $\langle 110 \rangle$ -Kristallachsen angeritzt und anschließend von der Rückseite her auf einem weichen Tuch in vier Teile geteilt. Direkt vor dem Ätzen findet eine gründliche Reinigung der Waferstücke statt, die sich in mehreren Schritten vollzieht:

1. Reinigung in Aceton (3 Minuten im Ultraschallbad),
2. Reinigung in Propanol (3 Minuten im Ultraschallbad),
3. gründliches Spülen mit deionisiertem Wasser,
4. Trockenblasen mit  $\text{N}_2$ .

Zum Ätzen der porösen Strukturen wurde in Kooperation mit der Universität Düsseldorf (Prof. Dr. J.W. Schultze) eine eigene Ätzzelle entwickelt, die in Abb. 3.7 schematisch und als Foto dargestellt ist. Bei dieser Ätzanordnung ist das zu ätzende Waferstück senkrecht angeordnet, und sowohl die Vorderseite als auch die Rückseite des Wafers wird während des Ätzvorgangs über einen in die Elektrolytlösung getauchten Platinring bzw. ein Platinnetz kontaktiert [145]. Die zu ätzende Probe wird zwischen die beiden Hälften der Ätzzelle gelegt, die anschließend miteinander verschraubt werden. Durch die senkrechte Ätzanordnung wird es den  $\text{H}_2$ -Blasen, die sich während des Ätzens der Poren bilden, ermöglicht, nach oben aufzusteigen. Vorangegangene Experimente hatten gezeigt, dass sich bei einer waagerechten Anordnung die Blasen an der Waferunterseite sammeln und durch die isolierende Wirkung einen Stromfluss und somit eine Porenbildung verhindern. Während des Ätzprozesses ist eine Beleuchtung der

n-dotierten Si-Probe zur Generierung der Löcher für den Auflösungsprozess notwendig. Die Beleuchtung der Wafervorderseite erfolgt durch eine Halogenlampe (Philips Dichroic, 50 W, 12 V), die in einem Abstand von 20 cm zur Waferoberfläche angebracht ist. Für den konstanten Stromfluss sorgt eine computergesteuerte Konstantstromquelle der Firma Keithley (Keithley High Current Source Measure Unit 238). Gleichzeitig wird mit einem Multimeter die angelegte Spannung kontrolliert, um sicherzustellen, dass der eingestellte Strom auch fließt. Die Proben werden bei unterschiedlichen Stromdichten zwischen  $10 \text{ mA/cm}^2$  und  $300 \text{ mA/cm}^2$  geätzt, um den Einfluss der während des Ätzens konstant gehaltenen Stromdichte auf die Porenbildung zu untersuchen. Die zu ätzende Fläche beträgt  $3,14 \text{ cm}^2$ . Die zum Ätzen benutzte Elektrolytlösung besteht aus einer 1 : 1 Mischung aus 50%iger HF-Lösung (100335.2500, Fa. Merck) und Ethanol absolut (100986.2500, Fa. Merck). Insgesamt entsteht also ein Verhältnis HF : H<sub>2</sub>O : Ethanol von 1 : 1 : 2. Wie in Kap. 2 beschrieben, sind die Fluorid-Ionen für die Bildung von Siliziumfluorid, d.h. für die Porenbildung notwendig. Ethanol dient als Lösungsmittel für das gebildete Reaktionsprodukt. Die Ätzdauer beträgt bei allen Proben 10 Minuten.

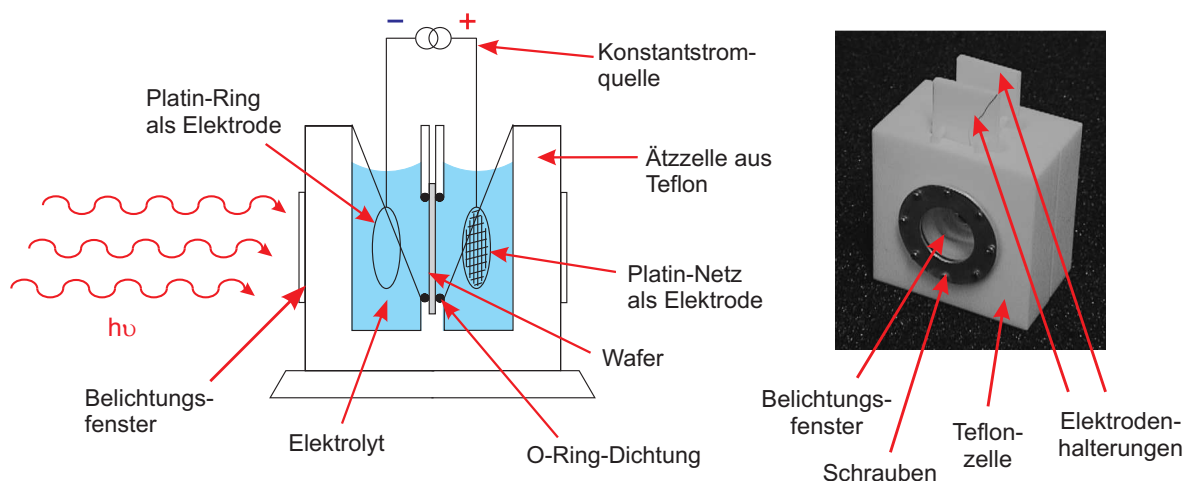


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der senkrechten Ätzzelle zur Herstellung der porösen Schicht.

Nach Beendigung des Ätzprozesses erfolgt zunächst ein gründliches Spülen der Probe mit Ethanol, um das HF möglichst rückstandslos zu entfernen. Durch das anschließende Ätzen der Probe für wenige Sekunden in 1 M NaOH, wird die bei der Herstellung entstandene mikroporöse Schicht von der darunterliegenden makroporösen Schicht gelöst. Wichtig ist dabei, dass die Probe direkt nach dem Ätzen in NaOH gründlich mit Ethanol gespült wird, da es sonst zu Inhomogenitäten in der geätzten Schicht kommt. Abschließend erfolgt ein Spülen mit deionisiertem Wasser und ein Trocknen der Probe mit N<sub>2</sub>.

### 3.3 Präparation der kapazitiven Feldeffektstrukturen

#### 3.3.1 pH-Sensor

Die Herstellung planarer und poröser pH-Sensoren mit einer kapazitiven Schichtstruktur wird im Folgenden näher beschrieben. Bei der Herstellung poröser pH-Sensoren wird als Ausgangsmaterial die in Kap. 3.2 hergestellte poröse Si-Struktur verwendet. Für die Herstellung der planaren pH-Sensoren werden als Ausgangsmaterial Siliziumwafer der Fa. Wacker-Chemitronic mit den gleichen Parametern wie bei der Herstellung der Referenzelektroden eingesetzt. Die Eigenschaften sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Der komplette Wafer zur Herstellung planarer pH-Sensoren wird zunächst einer so genannten RCA-Reinigung unterzogen, welche in der Siliziumtechnologie ein gängiges Verfahren darstellt. Die einzelnen Schritte dieser Reinigung sind im Anhang B beschrieben. Die geviertelten Waferstücke, im Falle der porösen Sensoren, werden vor der Weiterbehandlung ebenfalls gereinigt, indem sie für 20 Sekunden in 1%ige HF getaucht werden. Die gereinigten Wafer - zur Herstellung planarer pH-Sensoren - sowie die geätzten und gereinigten Viertelwafer mit der porösen Struktur - zur Herstellung poröser pH-Sensoren - werden dann einer thermischen Trockenoxidation unterzogen, bei der die Si-Oberfläche zu SiO<sub>2</sub> oxidiert wird. Die Oxidation von Silizium zu Siliziumdioxid erfolgt bei 1000 °C im Oxidationsofen der Fa. Tempres [146, 147] nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Bei diesem Verfahren entsteht eine hochreine Siliziumdioxid-Schicht mit einer homogenen und störstellenarmen Grenzschicht zum Silizium. Daher ist die Trockenoxidation besonders zur Herstellung kapazitiver Schichtstrukturen geeignet. Wichtig ist, dass während der Dauer der Oxidation eine konstante Gasversorgung sichergestellt wird. Die Dicke der Oxidschicht wird dabei durch die Temperatur und die Prozessdauer bestimmt. In dieser Arbeit wurden die nachfolgenden Parameter (siehe Tab. 3.6) verwendet.

Tabelle 3.6: Prozessparameter bei der thermischen Oxidation von Si zu SiO<sub>2</sub>.

|                       | <b>planarer Wafer</b> | <b>poröser Viertelwafer</b> |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Temperatur            | 1000 °C               | 1000 °C                     |
| Oxidationszeit        | 30 min                | 60 min                      |
| Dicke der Oxidschicht | 35 nm                 | 50 nm                       |

Das Siliziumnitrid wird mittels LPCVD (Low-Pressure-Chemical-Vapour-Deposition)-Verfahren auf das Siliziumdioxid aufgebracht. Dabei wird auch die Rückseite des Wafers mit Siliziumnitrid bedeckt, so dass diese Schicht in einem anschließenden RIE (Reaktive-Ion-Etching)-Prozess wieder entfernt werden muss. Die Abscheidung der pH-sensitiven Schicht aus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



Die dabei verwendeten Prozessparameter bei der Abscheidung der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht sind in Tab. 3.7 und die bei der RIE verwendeten Parameter in Tab. 3.8 aufgelistet.

Tabelle 3.7: Prozessparameter beim LPCVD (Low-Pressure-Chemical-Vapour-Deposition)-Prozess zur Abscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

|                         |             |
|-------------------------|-------------|
| Temperatur              | 770 °C      |
| Druck                   | 1 mbar      |
| Depositionsrates        | 3,15 nm/min |
| Dicke der Nitridschicht | 70 nm       |

Tabelle 3.8: Prozessparameter beim RIE (Reaktive-Ion-Etching)-Prozess zur Entfernung der LPCVD-Schicht. Die Ätzzeit bezieht sich auf eine Schichtdicke von 70 nm.

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| $\text{CF}_4$     | 20 ml/min |
| $\text{CHF}_3$    | 20 ml/min |
| Leistung          | 300 W     |
| Reflekt. Leistung | 6 W       |
| Ätzzeit           | 3 min     |

Das Aufdampfen der Rückseitenkontakte von planaren und porösen pH-Sensoren mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als pH-sensitiver Schicht findet im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar bis  $10^{-6}$  mbar) statt. Es sollte noch unter Umständen vorhandenes Siliziumoxid mittels 10%iger HF von der Rückseite der Probe entfernt werden, bevor der Rückseitenkontakt aufgedampft wird. Bei planaren Sensoren wird Aluminium mittels gebündeltem Elektronenstrahl (L 560, Fa. Leybold AG) verdampft und schlägt sich mit einer Aufdampftrate von ca. 10 nm/s auf dem Substrat nieder. Die Dicke der Aluminiumschicht beträgt 200 nm. Zur Verbesserung des ohmschen Kontaktes wird die Probe anschließend bei 400 °C für 10 Minuten unter Stickstoffatmosphäre im RTA (Rapid-Thermal-Ann-ealing)-Ofen getempert. Bei n-dotiertem Silizium als Substrat im Fall der porösen Proben wird als Rückseitenkontakt ebenfalls mittels Elektronenstrahlverdampfung ein Schichtpaket aus 5 nm Cr als Haftvermittler, 150 nm Gold/Antimon (Konzentration des Antimon-Dotierstoffes im Granulat: 12 %) und 20 nm Gold als Deckschicht aufgedampft.

### 3.3.2 Penicillinsensor

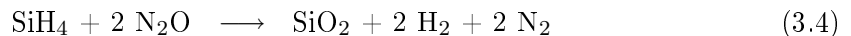
Die Einsatzfähigkeit der porösen pH-Sensoren mit einer kapazitiven Schichtstruktur als mögliche Biosensoren wurde anhand des Modellenzym Penicillinase erprobt. Dieses wurde adsorptiv auf die Oberfläche der pH-sensitiven Schichtstruktur aufgebracht [77, 148]. Das Enzym Penicillinase (Typ I aus *Bacillus cereus*, P0389, Fa. Sigma) wird als Lyophilisat in Pulverform geliefert und bis zu seiner Verwendung bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Es hat je nach Herstellung eine Aktivität von ca. 1650 Units/mg. Um die gewünschte Aktivität des Enzyms zu erhalten, wird es in der entsprechenden Menge Triethanolaminhydrochlorid (TEA)-Puffer der Fa. Sigma gelöst und der pH-Wert durch Zugabe von 1 M NaOH- Lösung auf 8 eingestellt,

da bei diesem pH-Wert das Enzym seine größte Enzymaktivität aufweist. Die Lagerung der Lösung erfolgt auf Eis, um eine vorzeitige Inaktivierung des Enzyms zu vermeiden. Gelöstes Enzym ist sehr empfindlich, und daher muss auf die Verwendung eines Shakers verzichtet werden.

Unmittelbar vor der Immobilisierung erfolgt eine nasschemische Reinigung des gereinigten pH-Sensors in 1%iger HF. Anschließend wird der Sensor gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und mit N<sub>2</sub> trockengeblasen. Die Immobilisierung des Enzyms Penicillinase wurde in dieser Arbeit mit Konzentrationen von 45 U/cm<sup>2</sup> und 70 U/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Um die gesamte Fläche mit der Enzymlösung zu bedecken, ist eine Menge von ungefähr 70 µl erforderlich. Nach mehrstündigem Trocknen unter Raumluft wird der Sensor vorsichtig mit deionisiertem Wasser gespült und mit N<sub>2</sub> trocken geblasen, um somit überschüssiges Enzym zu entfernen. Im Anschluss daran kann der Sensor in eine Plexiglas-Messzelle eingebaut werden, sollte jedoch vor der ersten Messung noch etwa 24 Stunden in Polymix-Puffer [149] bei 4 °C lagern (zur Herstellung von Polymix-Puffer und den Penicillinlösungen siehe Anhang C). Auch zwischen den Messungen erfolgt eine Lagerung unter entsprechenden Bedingungen im Kühlschrank, um die Aktivität des Enzyms möglichst lange optimal zu erhalten. Der Penicillinsensor ist dabei ständig im Kontakt mit Pufferlösung, um einerseits die Oberfläche vor Schmutzpartikeln zu schützen, und vor allem, um einen Gleichgewichtszustand zu Beginn der Messung zu erhalten. Vor jeder Messung wird der Sensor auf Raumtemperatur erwärmt und der für die Messung zu verwendende Polymixpuffer durch Zugabe von 1 M NaOH-Lösung auf pH 8 eingestellt.

### 3.3.3 „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode)

Zur Herstellung des integrierten Sensorsystems, bestehend aus einem pH-Sensor und einer Referenzelektrode auf einem Chip, wird zunächst die kapazitive Schichtstruktur Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als pH-Sensor realisiert. In einem weiteren Schritt soll die Referenzelektrode zusammen mit dem pH-Sensor auf einem Chip integriert werden. Um keinen Kurzschluss zu erzeugen, muss eine ca. 1,35 µm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen der kapazitiven Schichtstruktur Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> des pH-Sensors und der Ag/AgCl-Schicht der Referenzelektrode aufgebracht werden. Das Abscheiden dieser Schicht erfolgt mittels PECVD (Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition)-Verfahren nach folgender Reaktionsgleichung:



Dazu wird eine Schattenmaske aus Aluminium verwendet, um nur diejenigen Bereiche zu beschichten, auf denen im Anschluss daran die Ag/AgCl-Paste in Dickschichttechnik aufgebracht werden soll. Die Parameter, die bei dem Abscheiden der Siliziumdioxidschicht mittels PECVD verwendet wurden, sind in Tab. 3.9 zusammengefasst. Einen schematischen Überblick über den Aufbau des pH-Sensors mit integrierter Referenzelektrode und eine Fotografie dieses „One-Chip“-Sensors zeigt Abb. 3.8.

Zur Realisierung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode) wurde ein Ersatzschaltbild entworfen, um die Ladungszustände und somit den kapazitiven Einfluss der Referenzelektrode auf den pH-Sensor zu minimieren (siehe Abb. 3.9). Der Teil A des Schaltbildes, bestehend aus der Reihenschaltung der Kapazität des Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $C_{\text{Nit}}$ ) und der Kapazi-

Tabelle 3.9: Prozessparameter beim PECVD (Plasma-Enhanced-Chemical-Vapour-Deposition)-Prozess zur Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ .

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| 5 % $\text{SiH}_4$ in $\text{N}_2$ | 21 ml/min  |
| $\text{N}_2\text{O}$               | 80 ml/min  |
| He                                 | 990 ml/min |
| Druck                              | 2 mbar     |
| Depositionsrate                    | 7,6 nm/min |
| Leistung                           | 60 W       |
| Temperatur                         | 300 °C     |

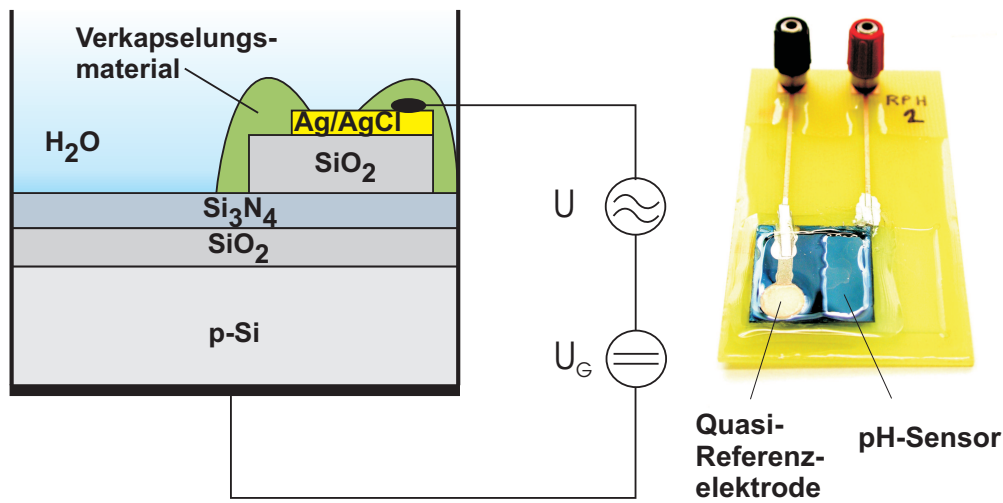


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Aufbaus des pH-Sensors mit integrierter Referenzelektrode (links) sowie Fotografie des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode) (rechts).

tät des  $\text{SiO}_2$  ( $C_{Ox}$ ) sowie der Parallelschaltung aus Kapazität und Widerstand des Si ( $C_{Si}$  und  $R_{Si}$ ) und dem Widerstand des Si-Bulk ( $R_B$ ), beschreibt die kapazitive Schichtstruktur  $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  des pH-Sensors im Anreicherungsfall, d.h. bei angelegter negativer Gleichspannung.  $W$  bezeichnet die Warburg-Impedanz, die bei Fest/Flüssig-Grenzen auftritt.  $C_{HD}$  ist die Kapazität der Helmholtz-Doppelschicht, und  $R_{El}$  sowie  $R_{Ref}$  repräsentieren die Widerstände von Elektrolyt und  $\text{Ag/AgCl}$ -Schicht (siehe Teil B). Diese Darstellung einer EIS (Elektrolyt-Isolator-Semiconductor)-Struktur ist aus der Literatur bekannt [150].

Entscheidend für den entwickelten „One-Chip“-Sensor ist jedoch, dass die angelegte Gleich- und Wechselspannung zum Einen über Referenz/Elektrolyt/pH-Sensor (wie oben beschrieben) und zum Anderen über Referenz/ $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht/pH-Sensor abfällt. Letzteres ist im Ersatzschaltbild durch eine Reihenschaltung aus  $R_{Ref}$  und der Parallelschaltung aus Kapazität und Widerstand der  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht ( $C_X$  und  $R_X$ ) dargestellt (siehe Teil C). Im Idealfall sollte die Spannung jedoch ausschließlich über den Teil des Ersatzschaltbilds, bestehend aus Referenz/Elektrolyt/pH-Sensor, abfallen (Teil A und Teil B). Daher wurde mit Hilfe dieses

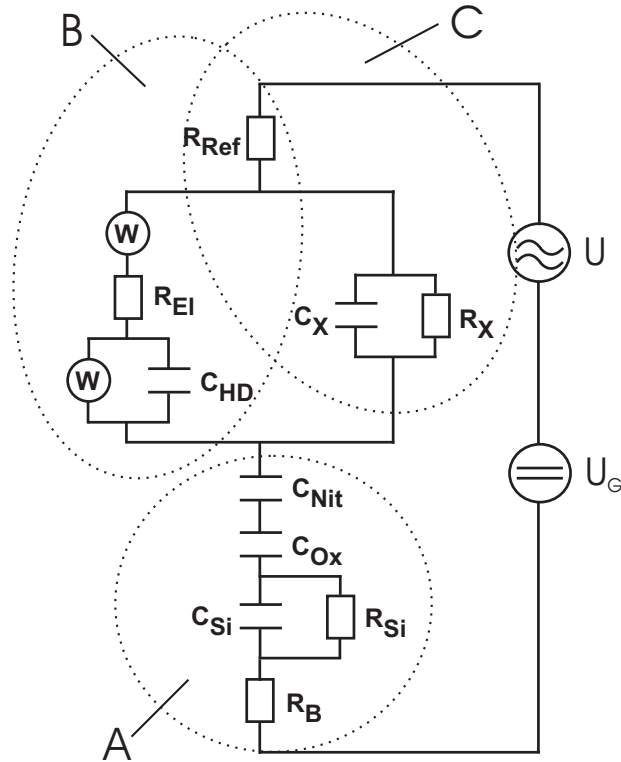


Abbildung 3.9: Ersatzschaltbild zur Realisierung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode).

Ersatzschaltbildes abgeschätzt, welche Eigenschaften die zusätzliche Zwischenschicht haben sollte. Die Kapazität  $C_X$  sollte möglichst klein, der Widerstand  $R_X$  hingegen möglichst groß sein. Daher wurde  $\text{SiO}_2$  als Zwischenschicht gewählt, weil der Wert für  $\epsilon$  bei  $\text{SiO}_2$  mit 3,9 verhältnismäßig klein im Vergleich zu den Werten anderer Isolatorschichten ist. Die  $C/V$ -Kurve eines typischen pH-Sensors liegt zwischen 40 nF (Anreicherungsfall) und 5 nF (Verarmungsfall). Die Impedanz beträgt bei 120 Hz etwa 200 k $\Omega$ . In einer ersten groben Abschätzung wurde die Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht daher so gewählt, dass sich eine Kapazität  $C_X$  kleiner als 1 nF ergibt. Für eine maximale Fläche der Referenzelektrode von 38,5 mm<sup>2</sup> ergibt sich über die Beziehung  $C_X = \epsilon \epsilon_0 A/d$  somit eine minimale Dicke von 1,3  $\mu\text{m}$ .

### 3.4 Physikalische Charakterisierungsverfahren

Die Charakterisierung der hergestellten (Quasi-)Referenzelektroden und Sensoren gliedert sich in zwei Teile. Mit Hilfe physikalischer Charakterisierungsmethoden wird die Qualität der Herstellung der (Quasi-)Referenzelektroden, der porösen Schichten und des „One-Chip“-Sensors überprüft und mittels elektrochemischer Methoden erfolgt die Beurteilung der Potentialstabilität der (Quasi-)Referenzelektroden und die Charakterisierung der Sensoren mit und ohne integrierter Referenzelektrode.

### 3.4.1 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Das Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) ist wegen der hohen Auflösung und seiner dreidimensionalen Darstellung mit großer Tiefenschärfe ein wichtiges Hilfsmittel bei der Material- und Strukturuntersuchung von Halbleiterbauelementen [151]. Das Gerät Gemini 1550 (Fa. LEO) wurde in dieser Arbeit verwendet, um die Oberflächenmorphologie der Quasi-Referenzelektroden (Typ 1, Typ 2, Typ 3) zu untersuchen. Die seitlichen Aufnahmen wurden zur Bestimmung der Schichtdicken der AgCl-Schichten vom Typ 1 und der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schichten vom Typ 2 eingesetzt. Außerdem ermöglichen die REM-Aufnahmen der porösen Si-Schichten von oben und von der Seite eine Optimierung der Parameter beim Ätzen der porösen Strukturen im Hinblick auf eine Anwendung als pH-Sensor oder als Biosensor.

Beim REM werden die aus einem geheizten Wolframdraht als Kathode emittierenden Elektronen in einem elektrischen Feld auf Energien zwischen 10 keV und 20 keV zur Anode hin beschleunigt. In einem nachfolgenden System aus elektromagnetischen Linsen werden die Elektronen auf einen Punkt der Probe fokussiert. Der so erzeugte Primärelektronenstrahl wird mit Hilfe von einem Ablensystem, bestehend aus einem rechtwinklig angeordnetem Spulenpaar, rasternd über die Probe geführt. Die Primärelektronen wechselwirken dabei mit den Atomen in der Probe und lösen dabei unter anderem Sekundärelektronen aus, die sich mit einem geeigneten Detektor nachweisen lassen. Mit dem detektierten Signal steuert man nun die Intensität eines über den Bildschirm geführten Elektronenstrahls und erhält so eine topographische Übersicht über den bestrahlten Probenbereich. Da sich die Oberfläche der Probe durch den Beschuss durch Elektronen elektrisch auflädt, eignet sich das REM vor allem zur Untersuchung von leitenden Proben [152].

### 3.4.2 Rutherford-Backscattering-Spektrometrie

Die Rutherford-Backscattering-Spektrometrie (RBS) verwendet monoenergetische, leichte Ionen, wie z.B. H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup> oder He<sup>2+</sup> zur Materialanalyse im oberflächennahen Bereich. Mit Hilfe dieser Methode gewinnt man Informationen über die in einer Probe vorhandenen Elemente und deren Stöchiometrie sowie über Schichtdicken und Tiefenverteilung [153, 154]. In dieser Arbeit wurde das Verfahren zum Einen verwendet, um die Stöchiometrie der mittels Pulsed-Laser-Deposition ablatierten AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schichten (der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2) zu überprüfen, und zum Anderen konnte mit diesem Verfahren die Schichtdicke der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht in Abhängigkeit von der Depositionsdauer bestimmt werden. Beim RBS treffen monoenergetische Ionen der Energie  $E_0$  auf die Probe und werden an der Oberfläche mit der Energie  $E_1 = kE_0$  elastisch bzw. aus der Tiefe mit der Energie  $E_2$  zusätzlich inelastisch gestreut. Man bestimmt die Zahl der rückgestreuten Ionen in Abhängigkeit von ihrer Energie und erhält eine spezifische Energieverteilung. Eine Elementanalyse oberflächennaher Atome ist bei geeigneter Wahl von  $E_0$  über den kinematischen Faktor  $k$  möglich. Dieser beschreibt das Verhältnis von  $E_1$  zu  $E_0$ .  $E_0$  sollte größer sein als die Bindungsenergie der Targetatome (10 eV) und auch groß genug, damit der minimale Abstand beim Stoß klein gegenüber dem Bohr'schen Radius ist, um Abschirmeffekte der Elektronenhülle vernachlässigen zu können (50 keV). Erfüllt  $E_0$  nun die Bedingung für die elastische Streuung, ist  $k$  aufgrund von Energie und Impulserhaltung nur eine Funktion der beteiligten Massen und des Streuwinkels:

$$k = \frac{E_1}{E_0} = F(\theta, M_1, M_2) \quad (3.5)$$

Bei gegebenem Streuwinkel  $\theta$ , Einfallenergie  $E_0$  und Projektilmasse  $M_1$  kann somit die Targetmasse  $M_2$  bestimmt und eine Elementanalyse durchgeführt werden. Verwendet wurden Streuwinkel von  $170^\circ$  und Einfallenergien von 1,4 MeV. Bei der Bestimmung von Schichtdicken dringen hochenergetische Ionen mit Energien  $>E_0$  tiefer in die Probe ein und erleiden dabei durch inelastische Streuung an den Targetatomen einen Energieverlust. Die Schichtdicke erhält man über den stoffspezifischen Energieverlust sowie über die gemessenen Größen wie Streuwinkel,  $k$ -Faktor, Einfallenergie und Rückstreuenergie  $E_2$ .

## 3.5 Elektrochemische Charakterisierungsverfahren

In diesem Kapitel werden zunächst die potentiometrischen Messungen beschrieben, die durchgeführt wurden, um die Stabilität der Quasi-Referenzelektroden und Referenzelektroden zu untersuchen. Im Anschluss daran wird ein Einblick in den Impedanzmessplatz gegeben, mit dem die porösen Sensoren und der „One-Chip“-Sensor charakterisiert wurden.

### 3.5.1 Potentialmessungen von Referenzelektroden

Der Aufbau zur potentiometrischen Messung von (Quasi-)Referenzelektroden ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die zu untersuchenden (Quasi-)Referenzelektroden sind zusammen mit einer herkömmlichen makroskopischen Bezugselektrode in eine Messlösung getaucht. Die Potentialdifferenz zwischen den entwickelten (Quasi-)Referenzelektroden und der konventionellen makroskopischen Referenzelektrode wird über ein hochauflösendes programmierbares Multimeter (Typ 2400, Fa. Keithley) erfasst, welches über einen GPIB-Bus (oder IEEE 488) mit dem Computer verbunden ist, der sowohl als Steuerungseinheit als auch zur Datenerfassung dient. Bis zu 20 (Quasi-)Referenzelektroden können bei diesem Aufbau in einem Experiment parallel untersucht werden. Dazu wird der Reihe nach das Potential zwischen der jeweiligen (Quasi-)Referenzelektrode und der konventionellen Referenzelektrode gemessen und zur Erfassung des zeitabhängigen Potentialverlaufs der zu untersuchenden (Quasi-)Referenzelektroden werden diese Messungen kontinuierlich wiederholt. Beispielsweise kann pro Sekunde die Potentialdifferenz zwischen einer (Quasi-)Referenzelektrode und der konventionellen Referenzelektrode erfasst werden, so dass in diesem Fall jede (Quasi-)Referenzelektrode alle 20 Sekunden untersucht wird. In allen, in der Folge beschriebenen Messungen, wurde als makroskopische Bezugselektrode eine Einfachstromschlüssel-Referenzelektrode (Ag/AgCl) mit Keramikdiaphragma und 3 M KCl-Lösung als Innenelektrolyt verwendet (104936.1000, Fa. Merck). Um äußere Einflüsse zu vermeiden, waren sowohl die Messlösung mit den Referenzelektroden als auch das Multimeter in einem Faradaykäfig untergebracht. Der Behälter mit den Referenzelektroden und der Messlösung war möglichst luftdicht verpackt, um insbesondere bei den Langzeitmessungen über einen Zeitraum von bis zu 3 Monaten ein Verdunsten der Messlösung weitestgehend zu verhindern.

Die Ag/AgCl-Schicht der Referenzelektrode sollte im Kontakt zu einer KCl-Lösung möglichst stabil sein. Da oft eine 3 M KCl-Lösung als Innenelektrolyt verwendet wird, wurde die

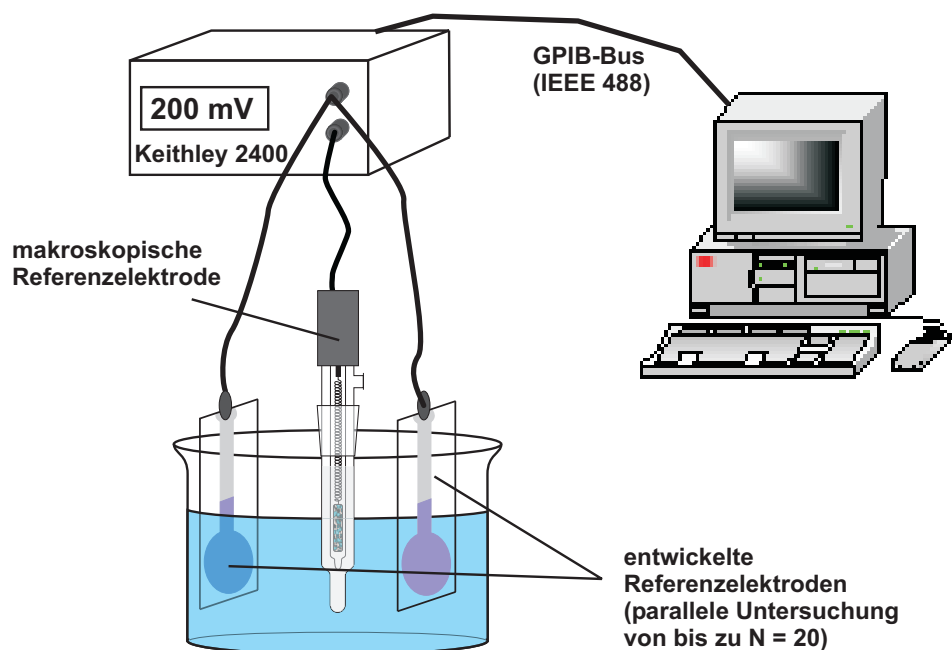


Abbildung 3.10: Aufbau zur potentiometrischen Messung von (Quasi-)Referenzelektroden.

Potentialstabilität der *Quasi-Referenzelektroden* in Wasser mit 3 M KCl untersucht. Aufgrund von Komplexbildung erhöht sich die Löslichkeit von AgCl bei steigender KCl-Konzentration. Somit sollten die Quasi-Referenzelektroden in Messlösungen mit geringerer KCl-Konzentration noch länger stabil sein, d.h. die Versuchsbedingungen wurden im Rahmen dieser Arbeit so gewählt, dass eine minimale Dauer eines stabilen Potentials für die verschiedenen Typen von Quasi-Referenzelektroden ermittelt werden konnte. Es wurden pro Herstellungsparameter (siehe zur Herstellung und den Parametern auch Kap. 3.1.1) jeweils vier identische Proben hergestellt und elektrochemisch untersucht. Die zeitliche Aufzeichnung der Potentiale von 20 Quasi-Referenzelektroden erfolgte in 500 ml Messlösung über einen Zeitraum von vier Tagen. Die Proben vom Typ 2 mit einer Depositionsdauer von 50 Minuten konnten nicht untersucht werden, weil sich während der Laserablation die AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht bereits von der Ag-Schicht abgelöst hatte.

Im Fall der *Referenzelektroden* (nicht Quasi-Referenzelektroden) wurden ausschließlich Dickschicht-Referenzelektroden mit KCl-haltiger Agar- oder pHEMA-Membran hergestellt. Die Messungen erfolgten zunächst in Titrisol-Puffer (pH 7) ohne Zugabe von KCl. Bei der Verwendung von Agar als Membran wurde nach 11 Stunden die Lösung gewechselt und in Titrisol-Puffer (pH 7) mit 3 M KCl gemessen und nach weiteren 11 Stunden erneut das Potential in dem entsprechenden Puffer ohne KCl aufgezeichnet. Die Referenzelektroden mit einer pHEMA-Membran wurden entsprechend untersucht, wobei der Lösungswechsel erst im Abstand von 30 Stunden erfolgte. Dabei befanden sich bei jeder Messung jeweils 4 identische Proben in einem Gefäß mit 100 ml Messlösung, so dass die Menge an Messlösung pro Sensor identisch war, wie bei der Messung der Quasi-Referenzelektroden. Dickschicht-Referenzelektroden mit einer KCl-haltigen Agar-Membran wurden in einem zusätzlichen Experiment noch mit verschiedenen Schutzschichten bedeckt und das Potential von 20 Referenzelektroden in 500 ml

Titrisol-Puffer (pH 7) über einen Zeitraum von etwa 3 Monaten aufgezeichnet. Es wurden 5 verschiedene Schutzschichten bzw. Kombinationen aus verschiedenen Schutzschichten verwendet, so dass wiederum von den 20 Referenzelektroden jeweils vier einen identischen Aufbau hatten.

### 3.5.2 Capacitance-Voltage ( $C(V)$ )- und Constant-Capacitance (Concap)-Messung von Sensoren

Die elektrochemische Charakterisierung der porösen pH- bzw. Penicillinsensoren sowie des „One-Chip“-Sensors erfolgt mittels eines rechnergesteuerten Impedanzmessplatzes IM5d der Fa. Zahner Elektrik. Das dabei verwendete Messprinzip ist in Abb. 3.11 zur Untersuchung poröser pH- bzw. Penicillinsensoren (links) sowie zur Untersuchung des „One-Chip“-Sensors (rechts) schematisch dargestellt. Der, wie in Kap. 3.3 beschrieben, hergestellte poröse pH-Sensor wird in eine Messzelle aus Plexiglas mit O-Ring-Dichtung eingebaut, nachdem die Oberflächengruppen der pH-sensitiven Schicht mit Flusssäure aktiviert wurden. Der Sensor lässt sich an seiner Vorderseite über eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Fa. Metrohm) kontaktieren, die in 1 ml Pufferlösung getaucht ist. Als Rückseitenkontakt dient eine vergoldete Messingschraube. Es wird in einer Zwei-Elektroden-Anordnung gemessen, wobei die Messzelle in einem Faradaykäfig untergebracht ist, um sie vor Licht und elektromagnetischen Feldern zu schützen. Die Referenzelektrode und der planare pH-Sensor des „One-Chip“-Sensors werden zur Messung ebenfalls in die Messlösung getaucht, können jedoch direkt über Kabel mit dem Impedanzmessplatz verbunden werden, da der Chip zur Kontaktierung bereits auf ein Leiterplattensubstrat mit Steckkontakten aufgebracht wurde. Auch die pH-sensitive Schicht des „One-Chip“-Sensors wird vor der ersten Messung mit Flusssäure aktiviert. Zwischen den Messungen werden die pH-Sensoren bei Raumtemperatur in deionisiertem Wasser gelagert und eine halbe Stunde vor Messbeginn mit dem entsprechenden pH-Puffer versehen, in dem die anschließende Messung erfolgen soll.

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, beruht die Entstehung des Sensorsignals auf einer Änderung der Oberflächenladungen und damit der Kapazität. Der Messplatz ermöglicht Kapazitätsmessungen in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung ( $C(V)$ -Messungen) sowie das Erfassen zeitlicher Änderungen der Gleichspannung bei Regelung auf einen festen Kapazitätswert (ConCap-Messungen).

Die Kapazität des Sensors wird bei der  $C(V)$ -Messung indirekt über die Impedanz der Probe bei einer angelegten Wechselspannung bestimmt. Das Prinzip der Kapazitätsbestimmung über Impedanzmessung ist ebenfalls in Abb. 3.11 dargestellt. Dazu wird an den Sensor eine Wechselspannung mit einer Amplitude von 20 mV und einer Frequenz von 120 Hz bis 5000 Hz angelegt und die Amplitude des Spannungsabfalls über der Sensoranordnung sowie der Stromfluss und die Phasenverschiebung gemessen. Die Impedanz des Gesamtstromkreises ergibt sich aus den gemessenen Größen zu:

$$\underline{Z} = |\underline{Z}| e^{i\varphi} = \frac{|U_{\sim}|}{|I_{\sim}|} e^{i\varphi} \quad (3.6)$$

Die gemessene Gesamtimpedanz der Sensoranordnung setzt sich aus allen ohmschen, kapazitiven und induktiven Impedanzteilen von Sensor, Elektrolyt, Referenzelektrode und Mess-

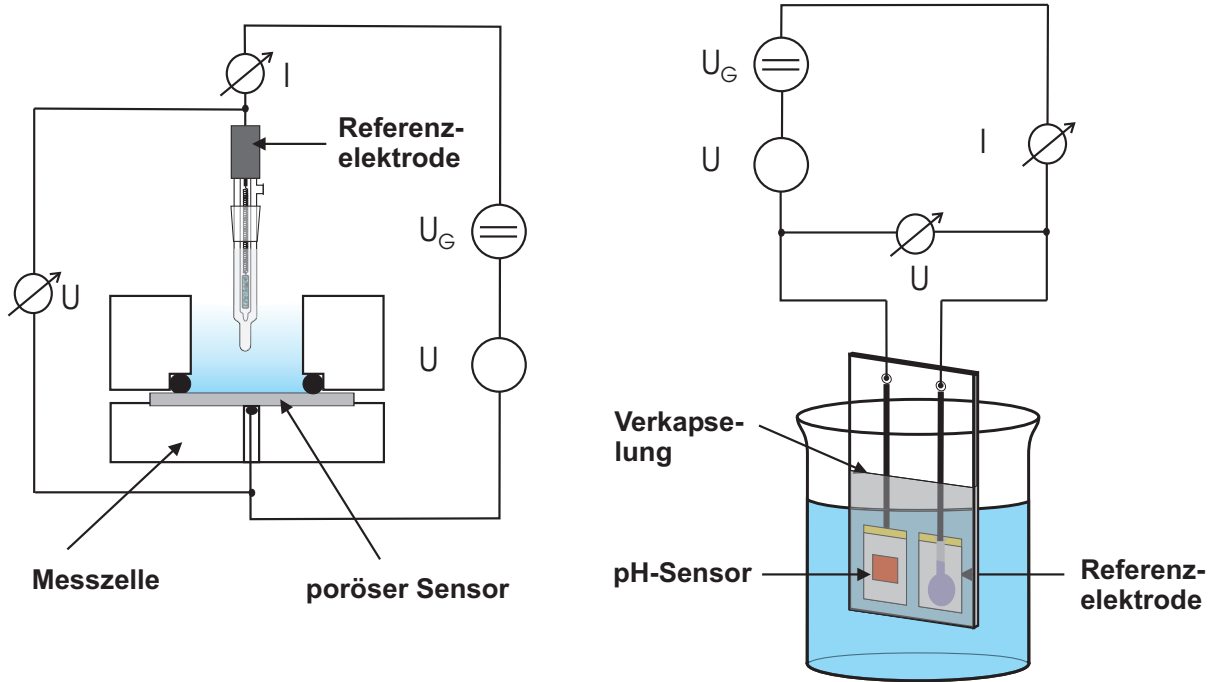


Abbildung 3.11: Prinzip der Impedanzmessung zur Durchführung der  $C(V)$ - und ConCap-Messungen. Charakterisiert wurden poröse pH- bzw. Penicillinsensoren (linkes) sowie der neu entwickelte „One-Chip“-Sensor (rechtes).

apparatur zusammen. Die Impedanz des Sensors kann mit Hilfe des Ersatzschaltbildes als eine Serienschaltung von Impedanzen, bestehend aus den Anteilen der einzelnen Schichten der EIS-Struktur, dargestellt werden. Unterschiedliche Arbeiten (so z.B. [150]) haben sich mit der Aufgabe beschäftigt, Ersatzschaltbilder für eine solche Messanordnung zu bestimmen. Der Aufbau eines Ersatzschaltbildes für Sensoren mit einer EIS-Struktur wurde bereits im Zusammenhang mit der Entwicklung des „One-Chip“-Sensors in Kap. 3.3.3 beschrieben. Das Messgerät ermittelt intern die gesuchte Impedanz des Sensors aus der gemessenen Impedanz des Gesamtstromkreises. In erster Näherung lässt sich die gemessene Impedanz der Sensoranordnung als eine Reihenschaltung aus ohmschem Widerstand von Elektrolyt und Referenzelektrode sowie dem kapazitiven Anteil des Sensors darstellen:

$$\underline{Z} = R + (i\omega C)^{-1} \quad (3.7)$$

Mit Hilfe dieses Ersatzschaltbildes ist es also möglich, aus den gemessenen Größen die Kapazität des Sensors zu bestimmen. Dies geschieht intern im Messgerät in Abhängigkeit von einem durchfahrenen Gleichspannungsbereich von maximal -8 Volt bis +8 Volt. Als Sensorsignal erhält man eine Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve entlang der Spannungsachse durch Änderung der pH- oder Penicillinkonzentration. Die Auswertung erfolgt bei einer konstanten Kapazität im linearen Bereich der Kurve. In dieser Arbeit wurde der 60%-Wert der Maximalkapazität gewählt. Trägt man die konzentrationsabhängigen Spannungswerte der fest vorgegebenen Kapazität über die jeweiligen Konzentrationswerte auf, so erhält man die Kalibrierkurve des

Sensors. Der Nachteil dieses Messverfahrens liegt darin, dass lediglich unmittelbar nach dem Lösungswechsel jedem pH-Wert bzw. jeder Penicillinkonzentration ein Spannungswert zugeordnet wird. Die dynamische Änderung des Sensorsignals wird also nicht erfasst.

Um das dynamische Verhalten der Sensoren untersuchen zu können, steht dem Benutzer als Alternative der Constant-Capacitance (ConCap)-Messmodus zur Verfügung. Bei diesem Verfahren muss zunächst eine  $C(V)$ -Kurve aufgenommen werden, um den Kapazitätswert zu bestimmen, der im nachfolgenden ConCap-Modus durch Nachregeln der Gleichspannung mittels eines PI-Reglers konstant gehalten wird. Der 60%-Wert der Maximalkapazität liegt im Allgemeinen im linearen Bereich der  $C(V)$ -Kurve und ist deshalb geeignet, weil sich dort eine maximale Abhängigkeit der Spannungsänderung von der pH-Wertänderung ergibt. Dies ist der so genannte Flachbandfall der EIS-Struktur. Die Gleichspannung, die nötig ist, um die gewählte Kapazität konstant einzuregeln, wird bei der ConCap-Messung als Sensorsignal graphisch über die Zeit aufgetragen. Im Gegensatz zu der „Momentaufnahme“ bei der  $C(V)$ -Messung, erhält man auf diese Weise das Sensorsignal direkt. Durch die graphische Darstellung gewinnt man zudem einen Überblick über dynamische Parameter wie Ansprechzeit oder Drift des Sensors. Auch bei diesem Messverfahren ist es üblich, vor der weiteren Auswertung zunächst die Kalibrierkurve zu erstellen. Dazu wird jede Penicillin- bzw. pH-Lösung eine definierte Zeit im ConCap-Modus gemessen und die jeweiligen Sensorsignale nach dieser Messzeit über die Penicillinkonzentration bzw. den pH-Wert aufgetragen. Die detaillierte Vorgehensweise bei der pH- bzw. Penicillinmessung ist in Anhang D beschrieben.

Die für die anschließende Auswertung der Messsignale charakteristischen Größen sind in der nachfolgenden Übersicht zusammengefasst.

*Sensorsignal:* Bei der Penicillinmessung bezeichnet man als Sensorsignal denjenigen Spannungswert, der mit der jeweiligen Penicillinlösung korrespondiert. Im ConCap-Messverfahren wird dieser Spannungswert auf den Spannungswert der jeweils vorausgegangenen Pufferlösung bezogen. Für den Fall der pH-Messung werden die nach fünf Minuten gemessenen Spannungswerte jeder pH-Lösung als Sensorsignal zugeordnet.

*Maximalkapazität:* Die Maximalkapazität  $C_{max}$  erhält man im Anreicherungsfall, d.h. für p-dotiertes Silizium (z.B. bei dem „One-Chip“-Sensor) bei negativer angelegter Spannung und entsprechend für n-dotiertes Silizium (z.B. bei porösen pH- und Penicillinsensoren) bei positiver angelegter Spannung. Unter Elektrolyteinfluss nimmt die Dicke der pH-sensitiven Schicht mit der Zeit ab, weshalb  $C_{max}$  mit der Zeit zunimmt.

*Impedanz/Phase:* Impedanz und Phase geben vor Beginn der Messung Auskunft darüber, ob der Sensor gut kontaktiert ist und die Schichten des Sensors keine größeren Defekte aufweisen. Die Impedanz liegt bei einer Frequenz von 120 Hz im k $\Omega$ -Bereich. Die Phase der kapazitiven Struktur sollte im Idealfall  $-90^\circ$  betragen.

*Lineare Kalibrierkurve:* Bei der Kalibrierkurve im Fall der Penicillinbestimmung sind die Sensorsignale über die Penicillinkonzentrationen aufgetragen. Bei linearer Auftragung der Kurven erhält man für kleine Konzentrationen einen linearen Kennlinienverlauf.

*Logarithmische Kalibrierkurve:* Bei der logarithmischen Kalibrierkurve sind die Penicillinkonzentrationen logarithmisch aufgetragen. Der Vorteil liegt in der konstanten Auflösung

über einen weiten Konzentrationsbereich im Nernst'schen Idealfall. Im Fall von pH-Messungen werden die Spannungswerte als Funktion der pH-Werte aufgetragen. Im Idealfall erhält man eine Gerade.

*Lineare Sensitivität:* Die lineare Sensitivität beschreibt die Steigung der Ausgleichsgeraden durch den linearen Bereich der Kalibrierkurve in linearer Darstellung.

*Logarithmische Sensitivität:* Die logarithmische Sensitivität bezeichnet die Steigung der Ausgleichsgeraden durch den linearen Bereich der logarithmischen Kalibrierkurve.

*Korrelationskoeffizient:* Der Korrelationskoeffizient beschreibt die Abweichung des linearen Bereichs einer Kalibrierkurve von der durch diesen Bereich gelegten Ausgleichsgeraden. Sein Wert liegt zwischen Null und Eins, wobei der lineare Bereich um so besser durch eine Gerade beschrieben werden kann, desto näher der Wert des Koeffizienten bei Eins liegt. Üblicherweise wird der quadratische Korrelationskoeffizient angegeben.

*Hysteresese:* Die Hysteresese bezeichnet im Allgemeinen die Zustandsänderung nach Durchlaufen eines zyklischen Prozesses. In dieser Arbeit wurde bei pH-Messungen die Spannungsdifferenz bei pH 9 zu Beginn und nach Durchfahren der pH-Lösungen bis pH 4 und zurück auf pH 9 verwendet. Die Hysteresese sollte immer möglichst klein sein.

*Messdrift:* Als Messdrift bezeichnet man die Drift, die während eines Messzyklus auftritt.

*Langzeitdrift:* Zur Untersuchung der Langzeitdrift werden bei pH-Sensoren die Spannungswerte bei pH 9 zu Beginn einer jeden Messung notiert und über die Zeit aufgetragen.

*Ansprechzeit:* Die Ansprechzeit  $t_{90}$  eines Sensors bezeichnet das Zeitintervall, nachdem 90 % des Sättigungswertes des Sensorsignals erreicht sind, wenn bei  $t_0$  die betreffende Messlösung eingegeben wurde.

### 3.5.3 Fließinjektionsanalyse

Bei der Fließinjektionsanalyse (FIA), vorgestellt 1974 von Ruzicka und Hansen, handelt es sich um eine Durchflussmethode, bei der eine Analytprobe in einen kontinuierlich fließenden, nicht segmentierten Trägerstrom injiziert und über eine Vermischungs- und Reaktionsstrecke einem Detektor zugeführt wird [155]. Dabei enthält der Trägerstrom ein mit der Probe in Reaktion tretendes Reagenz. Abb. 3.12 zeigt schematisch die wesentlichen Bestandteile einer FIA-Anordnung.

Mit Hilfe des Injektionsventils kann dem Trägerstrom eine definierte Probenmenge zugegeben werden. Die Pumpe sorgt für einen konstanten Durchfluss über der Probe. Durch sie wird die Probe mit einer definierten Geschwindigkeit über einen konstanten Trägerstrom durch eine Probenschleife zum Detektor und weiter zum Abfallgefäß transportiert. Die Transport- bzw. Reaktionsstrecke, auch Manifold genannt, sorgt für ein gutes Durchmischen von Probe und Trägerflüssigkeit, wobei u.U. auch Reaktionen ablaufen können. Voraussetzung für einen sinnvollen Einsatz des FIA-Systems ist demnach, dass der Durchmischungsprozess und eventuell ablaufende Reaktionen abgeschlossen sind, wenn die Flüssigkeit das Manifold passiert hat und auf den Detektor, d.h. den Sensor, trifft.

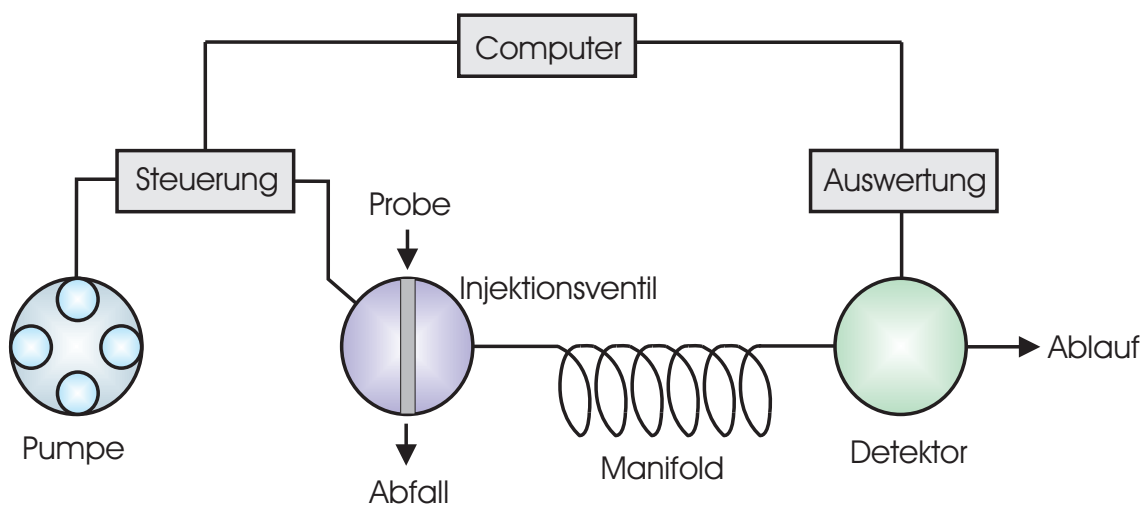


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung eines FIA (Fließinjektionsanalyse)-Systems.

In dieser Arbeit wurde ein FIA-System verwendet, um die Einsatztauglichkeit des „One-Chip“-Sensors für pH-Messungen im Durchfluss zu testen. Der dazu nötige Messaufbau beinhaltet ein einkanalisches FIA-System, einen mit diesem System verbundenen „One-Chip“-Sensor, ein Impedanzmessgerät für die Signalerfassung, sowie einen Computer als Steuer- und Auslese-einheit. Dabei ist zu beachten, dass der Titrisol-Puffer (pH 7), in diesem Fall als Trägerstrom, kein mit der Probe in Reaktion tretendes Reagenz enthält. Als Probe wurden Titrisol-Puffer, pH 4, pH 5, pH 6, pH 8 oder pH 9 verwendet. Der Unterschied zu den oben beschriebenen FIA-Messungen besteht bei den hier durchgeführten Experimenten darin, dass kein Durchmischen von pH 7 als Trägerstrom und beispielsweise pH 4 als Probe erfolgte, sondern Trägerstrom und Probe abwechselnd gemessen wurden.



## Kapitel 4

# Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Miniaturisierte Referenzstrukturen in Silizium-Technologie

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der physikalischen und elektrochemischen Charakterisierung der Referenzelektroden ohne (Quasi-)Referenzelektroden und mit KCl-haltiger Membran vorgestellt. Als Einführung wird zunächst ein Überblick über den aktuellen Stand der Technik auf dem Gebiet der halbleiterbasierten, miniaturisierten Referenzelektroden gegeben.

#### 4.1.1 Stand der Technik

Die Miniaturisierung elektrochemischer Sensoren hat sich in den letzten 20 Jahren dramatisch verbessert. Mit dem Aufkommen der  $\mu$ TAS (Micro Total Analysis System)-Technologie [156] wird die Herstellung von integrierten miniaturisierten Referenzelektroden immer mehr zum kritischen Punkt, und eine Verwirklichung ist dringend erwünscht. Auch für eine breitere Anwendung von ISFETs ist nach [157] das Fehlen einer geeigneten Referenzelektrode der limitierende Faktor. Obwohl es nach wie vor im Vergleich zu der Anzahl der Arbeiten über miniaturisierte Chemo- und Biosensoren nur eine verschwindend geringe Zahl gibt, die sich mit der Miniaturisierung von Referenzelektroden und deren Integration in Sensorsysteme beschäftigt, sind doch einige Arbeiten publiziert worden, wobei meistens Ag/AgCl-basierte Referenzelektroden verwendet werden.

Je nach Aufbau teilt Janata die miniaturisierten Referenzelektroden in drei Gruppen ein [6]. Die Referenzelektroden der **1. Gruppe** haben keinen Innenelektrolyten. Sie bestehen aus einer Ag/AgCl-Struktur oder einem Edelmetall (Schichtstruktur oder Draht), welche sich in direktem Kontakt zur Testlösung befinden. Diese so genannten Quasi-Referenzelektroden findet man häufig in miniaturisierten chemischen Sensoren oder  $\mu$ TAS. Der Nachteil von Quasi-Referenzelektroden besteht in ihrer Empfindlichkeit gegenüber der Aktivität von primären Ionen (z.B. Chlorid-Ionen bei einer Ag/AgCl-Referenzelektrode) und gegenüber der Existenz von interferierenden Redox-Materialien.

Bei der **2. Gruppe** von Referenzelektroden werden beispielsweise inerte Polymere, insbesondere für Referenz-ISFETs (so genannte REFETs) verwendet (Referenzelektroden ohne Flüssig-Verbindung) [6]. Allgemein wird durch diese Membranen, die sich unempfindlich gegenüber allen Ionen der Umgebung zeigen [158], jedoch die Austauschstromdichte der Membran zu möglichen Ionen-Austauschprozessen minimal, und das resultierende Mischpotential

wird durch die Messbedingungen stark beeinflusst [159, 160]. Unter speziellen Messbedingungen und genau bekannter Umgebung ist eine Anwendung jedoch möglich. Um jedoch eine Blockade des Austauschstroms und damit verbunden die Erzeugung eines zusätzlichen fluktuierenden Grenzflächenpotentials zu vermeiden, sollte die Referenzelektrode auf einer Reaktion mit einer hohen Austauschstromdichte (wie es bei Ag/AgCl Referenzelektroden der Fall ist [161, 6]) basieren, damit ein stabiler Potentialverlauf garantiert werden kann. Ein Ansatz hierfür ist das Bedecken einer metallischen Schicht (z.B. Ag/AgCl) mit einem elektrolytgetränkten Polymer-Material. Verwendung finden u.a. Poly(vinylacetat)/KCl [162], quaterniertes Poly(chloromethylstyren)/Cl<sup>-</sup> [163], Reflex (ein KCl-getränktes Vinylesterharz) [164] und Poly(vinylchlorid)/NaCl [165]. In einigen Arbeiten werden die Chlorid-Ionen in eine interne Hydrogel-Schicht eingeschlossen und diese mit einer Kationen-Austauschermembran, z.B. Nafion, abgedeckt [165]. Andere Arbeitsgruppen wiederum verbinden das AgCl/KCl-Schichtsystem direkt mit dem Nafion [163]. In einem alternativen Ansatz wird das Referenzsignal von zwei separaten Anion- und Kation-leitenden Membranen erzeugt, die jeweils eine Ag/AgCl-Elektrode bedecken und parallel geschaltet sind [166]. Die Membranen bestehen aus Poly(vinylchlorid), einem Weichmacher, einem lipophilen Salz und einem Kationen- oder Anionentauscher. Mi et al. schlagen in [167] einen Polyionen-Sensor als Referenzelektrode ohne Flüssig-Verbindung vor. Es gibt weiterhin Ansätze, mit Fertigungsschritten der Mikroelektronik zu Referenzelektroden zu gelangen. Cammann et al. diskutieren eine Mikroreferenzelektrode, die ein Redoxsystem im Bezugselektrolyten unter Einsatz von vernetztem Polyethylenoxid enthält, und mit Natrium-, Lithium- und pH-Glaselektroden bei einer Potentialdrift von weniger als 0,06 mV/h 20 Tage lang erprobt wird [168]. Cosofret et al. stellen planare Mikrobezugselektroden auf flexiblen Polyimidsubstraten in Kombination mit pH-Mikroelektroden bzw. Arrays von ionenselektiven Elektroden her [169]. Zur Herstellung der Referenzelektrode scheiden sie eine 2 µm dicke Ag-Schicht elektrolytisch auf Au ab, und von dem Ag werden wiederum 25 % elektrolytisch in AgCl umgewandelt. Als Diffusionsbarriere wird eine 50 µm dicke Schicht von 2-Hydroxyethylmethacrylat aufpolymerisiert. Die Haltbarkeit beträgt bis zu 90 Tage.

Bei der Herstellung von Mikroreferenzelektroden mit einer Schichtfolge Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt/Ag-AgCl kombinieren Desmond et al. Siliziumtechnologie und Dickschichttechnik [170]. Die Ag-AgCl-Paste wird durch Dickschichttechnik auf die mittels Dünnschichttechnik hergestellte Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt-Struktur gebracht. Die Fläche der Referenzelektrode beträgt 0,79 mm<sup>2</sup>. Als Diffusionsbarriere wird ein Vinylesterharz verwendet (Referenzelektrode der Gruppe 2), das homogen mit KCl gemischt ist. Die Bezugselektrode ohne Vinylesterharz zeigt erwartungsgemäß eine Sensitivität gegenüber Chlorid-Ionen von 55,83 mV/log[Cl] im Konzentrationsbereich zwischen 10<sup>-3</sup> M und 1 M KCl. Durch das Aufpipettieren des Vinylesterharzes existieren immerhin noch Potentialschwankungen von bis zu 33,4 mV bei Änderungen der Konzentration der Chlorid-Ionen von 10<sup>-7</sup> M bis 1 M. Das Potential wird je Chlorid-Ionen-Konzentration allerdings nur 15 Minuten lang gemessen. Die Bezugselektrode ohne Vinylesterharz (Quasi-Referenzelektrode) verhält sich 7 Tage lang in gesättigter KCl-Lösung stabil. Die mittlere Drift beträgt etwa 1,55 mV/Tag.

Ein Patent über eine planare Bezugselektrode auf der Basis von Dickschichttechnik liegt von Kotte et al. bereits aus dem Jahr 1994 vor [171]. Auf einem dielektrischen Substrat ist eine elektrisch leitende Kontaktschicht aufgebracht, und diese wird mit einer quellbaren Schicht (Dicke: 10 µm bis 20 µm) aus einer Silberverbindung (Silberhalogenide mit einer Korngröße zwischen 3 µm und 8 µm oder mit Silberionen beladene heterosilikatische Zeolithe mit einem

Silizium/Aluminium-Verhältnis von 1,5 bis 3), einem die Quellung fördernden hydrophilen silikatischen Füllstoff und einem polymeren Bindemittel bedruckt. Sie ist nach Kotte et al. insbesondere für Einweg-Chemo- und Biosensoren geeignet. Eine flüssigkeitsundurchlässige polymere Deckschicht dient als Isolationsschicht und deckt einen Großteil der Oberfläche ab (70 % bis 90 %). Das Potential stellt sich in einer 0,01 M KCl-Lösung rasch, d.h. nach 3 Minuten bis 5,5 Minuten ein, und die Drift in 16 Stunden beträgt  $\pm 7$  mV bis  $\pm 9$  mV.

Lee et al. diskutieren in [158] ausführlich einen neuen Typ von Referenzelektroden ohne Flüssig-Verbindung und charakterisieren dazu verschiedene Polymer-Membrane. Untersucht werden vier verschiedene Klassen von Polymeren: aliphatisches Tecoflex Polyurethan, Polyvinylchlorid, aromatisches Polyurethan mit unterschiedlicher Zusammensetzung und ein Einkomponenten Silikon-Gummi (3140 RTV (room temperature vulcanizing)) mit unterschiedlichen Anteilen an lipophilen Additiven und dem Weichmacher DOA (Bis(2-ethylhexyl) Adipinat). Zur Herstellung der Referenzelektrode wird die Membran in kleinen Scheiben (5,5 mm) direkt auf das Metall der Elektrode aufgebracht. Die RTV-Membrane mit Weichmacher und lipophilen Ionenadditiven zeigen aufgrund der Anionen-Gruppen (wie beispielsweise der Silanol-Gruppen) im Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-6}$  M bis  $10^{-1}$  M eine Querempfindlichkeit gegenüber Salzen. Diese ist jedoch geringer als bei PVC-Membranen mit Weichmacher. Polyurethan (PU) ist ein Blockcopolymer aus weichen und harten Segmenten und blockiert typischerweise Isocyanate und Polyole. Die besten Resultate werden mit PU20 bzw. PU40, d.h. bei Verwendung von 20 gew% bzw. 40 gew% von dem weichen Segment PTMEG (Poly(tetramethylenglykolether)) erzielt. Es zeigt sich eine geringere Querempfindlichkeit zu Salzen als bei RTV-Membranen. Das harte Segment reduziert die Löslichkeit und Beweglichkeit von Ionen in der Membran und hindert die Bildung und Diffusion von Ionen-Ionophor-Komplexen. Daher verhalten sich PU20 und PU40 ohne Weichmacher unempfindlich gegenüber Ionen. Durch Zugabe von lipophilen Ionenadditiven wird jedoch der Widerstand der Membran reduziert und die Querempfindlichkeit gegenüber Salzen ist dann vergleichbar mit typischen PVC-basierten ISEs. PU40 mit den Additiven TDMA-Cl (Tridodecylmethylammoniumchlorid) und K-TpClPB (Kalium tetrakis(p-chlorophenyl)borat) zeigt lediglich Potentialschwankungen von 2 mV bei Änderung der Konzentration von KCl,  $\text{CaCl}_2$  oder Natriumsalicylat zwischen  $10^{-6}$  M und  $10^{-1}$  M bzw. von NaCl zwischen  $10^{-6}$  M und  $3 \times 10^{-1}$  M (gemessen wurde pro Konzentration 100 Sekunden). Ein Vorteil von PU40 ist die gute Adhäsion auf Metall. Bei Änderung des pH-Werts zwischen pH 2 und pH 12 zeigt die RTV-Membran aufgrund der Silanol-Gruppen in der Polymer-Struktur eine pH-Sensitivität von 56 mV/pH (zwischen pH 2 und pH 10), die PVC-Membran induziert durch den eingelagerten Weichmacher eine Sensitivität von 38 mV/pH, die Tecoflex PU-Membran im Alkalischen durch Stickstoff und Sauerstoff von aliphatischen Urethan Einheiten eine Sensitivität von 42 mV/pH, und lediglich die Membran aus aromatischem PU ist aufgrund der Abnahme der Basizität mit 1,5 mV/pH nahezu unempfindlich in diesem pH-Bereich. Die Referenzelektroden zeigen bei einer Änderung der Konzentration von Natrium-, Kalium-, Calcium- und Chlorid-Ionen (Konzentrationen von Calcium- und Kalium-Ionen zwischen 1,6 mM und 9,8 mM und von Natrium- und Chlorid-Ionen zwischen 86 mM und 139 mM) Potentialschwankungen von weniger als 0,5 mV, wobei das Potential jeder Konzentration eine Minute lang aufgezeichnet wird. Vergleichbare Ergebnisse werden nach [158] auch mit konventionellen Referenzelektroden erzielt.

In der Publikation von Yoon et al. werden zwei verschiedene Referenzelektroden mit der hydrophoben, polymer-basierten PU40-Membran untersucht [172]. Der Si-basierte Sensor hat

den Aufbau Si/SiO<sub>2</sub> (1,2  $\mu\text{m}$ )/Pt/Ag/AgCl/Membran (Volumen < 5  $\mu\text{l}$ , Dicke < 50  $\mu\text{m}$ ), wobei Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als Passivierung dient. Die Chlorierung von Ag zu AgCl erfolgt mittels 0,35 M FeCl<sub>3</sub> (5 Minuten). Die Keramik-basierten Sensoren haben die Struktur Al/Ag-AgCl/Membran (Volumen < 5  $\mu\text{l}$ , Dicke < 50  $\mu\text{m}$ ) wobei die Ag-AgCl-Paste mittels Dickschichttechnik aufgetragen wird. Das Potential der Referenzelektroden ist über einen Zeitraum von zwei Wochen stabil. Bei der wie unter [158] beschriebenen Änderung des pH-Werts und der Salz-Konzentration zeigen die Referenzelektroden so gut wie keine Potentialänderung. Baker vermutet in [173], dass die hydrophobe Polymer-Membran eine mikroporöse Struktur hat und somit als Flüssig-Verbindung zwischen Innenelektrolyt und Messlösung fungiert. Dagegen spricht nach [172] jedoch die fehlende Potentialdrift. Es wird vermutet, dass der Ionen-Austauschstrom an der Grenzschicht Membran/Messlösung im Gleichgewicht ist, da die Verteilung der Ionen in der Messlösung vernachlässigbar gegenüber den Ionen in dem Puffer mit einer hohen Ionenstärke wird.

Bei der **3. Gruppe** von miniaturisierten Referenzelektroden bleibt der Aufbau der makroskopischen Referenzelektrode mit Flüssig-Verbindung unter Verwendung des gleichen Funktionsprinzips erhalten [6]. Bei diesen Referenzelektroden wird die Ag/AgCl-Doppelschicht in einem separaten Bereich angebracht, der mit einem Innenelektrolyten mit konstanter Chlorid-Ionen-Aktivität gefüllt ist [174, 175, 176, 177]. Miniaturisierte Referenzelektroden mit einem Behälter aus Silizium im  $\mu\text{m}$ -Maßstab für die Elektrolytlösung wurden entwickelt, bei denen die Flüssig-Verbindung der makroskopischen Referenzelektrode durch eine poröse Silizium-Schicht [176, 112], ein dünnes planares poröses Glas [177] oder ein Hydrogel wie z.B. pHEMA [112], ersetzt wurde. Andere Arbeitsgruppen realisieren die Flüssig-Verbindung durch ein nadelartiges Loch [178]. Beispielsweise wird von miniaturisierten Referenzelektroden berichtet, bei denen ein elektrolyt-enthaltendes Hydrogel unter einer hydrophoben Polymer-Membran mit einer offenen Flüssig-Verbindung liegt [179, 180]. Es wird ebenfalls ein Glasfaser-Filter zum Einlagern der Elektrolytflüssigkeit und als Flüssig-Verbindung verwendet [181]. Ein Nachteil ist die unzureichende Lebensdauer all dieser Referenzelektroden mit einer Flüssig-Verbindung, bedingt durch ein schnelles Austreten der Chlorid-Ionen.

Suzuki et al. stellen in ihren Arbeiten [182, 183, 184, 185] eine neue Dünnschicht-Ag/AgCl-Referenzelektrode auf der Basis einer Flüssig-Verbindung vor, bei der die Ag-Schicht nicht von der gesamten Oberfläche ausgehend chloriert, sondern das gesamte Ag bis auf einen kleinen Schlitz mit Polyimid (9  $\mu\text{m}$ ) abgedeckt wird, und AgCl von diesem Zentrum aus sich horizontal in das Ag hinein bildet. Als Substrat wird Si/SiO<sub>2</sub> [182] bzw. Glas [183] verwendet. Auf das Substrat erfolgt das Auftragen einer Au-Schicht als Elektrodenkontakt unter Verwendung von Cr als Haftvermittler. Als nächste Schicht wird Ag abgeschieden welches, wie oben beschrieben, teilweise zu AgCl chloriert wird. Um das Eindiffundieren der Au-Atome in die Ag-Schicht zu verringern, wird die Au-Schicht (200 nm) nur in einer Netzstruktur (so genannte Backbone-Struktur) auf dem Substrat abgeschieden, so dass ein großer Teil der darauffolgenden Ag-Schicht (300 nm) in direktem Kontakt zu dem Substrat steht und nur am Rand Kontakt zu der Au-Schicht hat. Das AgCl wächst bevorzugt in den Gebieten, wo unter dem Ag keine Au-Schicht liegt [182]. Das Chlorieren von Ag zu AgCl ist bei diesem Aufbau sowohl elektrochemisch in 0,1 M KCl-HCl-Puffer, pH 2,2 (Stromdichte: 0,44 mA/cm<sup>2</sup>, entsprechend der Literatur [182]), als auch chemisch in einer 1 M FeCl<sub>3</sub>-Lösung [183] möglich. Dabei werden maximal 50 % des Ag zu AgCl umgewandelt, da bei einer höheren prozentualen Umsetzung ein Adhäsionsverlust droht. Die Lebensdauer von Referenzelektroden wird nämlich

nicht nur durch die Dicke der AgCl-Schicht bestimmt [161], sondern auch durch die Adhäsion von AgCl auf dem Ag, welche wiederum durch das Verhältnis von AgCl zu Ag gegeben ist [186]. Gute Ergebnisse werden bei einem Verhältnis von 10 % bis 30 % erzielt, bei 50 % wird ein kompletter Verlust der Adhäsion beobachtet [186, 187]. Bei makroskopischen Referenzelektroden beträgt das Verhältnis in etwa 10 % bis 25 % [161]. Suzuki et al. erreichen durch die neue Struktur eine Verlängerung der Langzeitstabilität der Ag/AgCl-Elemente. Herkömmliche Strukturen sind in gesättigter KCl-Lösung gar nicht, in 0,5 M und 1 M KCl-Lösung nur wenige Stunden und in 0,1 M KCl-Lösung mehr als 24 Stunden stabil. Im Vergleich dazu zeigen die Quasi-Referenzelektroden von Suzuki et al. in allen Lösungen mit einer KCl-Konzentration bis zu 1 M mehr als 24 Stunden einen stabilen Potentialverlauf und das Potential in gesättigter KCl-Lösung ist immerhin etwa 4 Stunden stabil [182]. Auch den Einfluss interferierender Materialien, insbesondere von KI und K<sub>2</sub>S, kann durch die neue Struktur verringert werden, jedoch zeigt diese im Gegensatz zu herkömmlichen Quasi-Referenzelektroden eine Abnahme des Potentials um etwa 12 mV bei steigendem pH-Wert von pH 4 bis pH 10.

Zur Herstellung der Flüssig-Verbindung und der Aussparung für den Innenelektrolyten (gesättigte KCl-AgCl-Lösung, Volumen etwa 1,95  $\mu$ l) wird nach [183] ein oxidiertes Silizium-Substrat verwendet, in das die entsprechenden Vertiefungen und Löcher mittels anisotropen Ätzens geätzt wurden. Das Ende der Flüssig-Verbindung wird mit Celluloseacetat versehen. Die Lebensdauer der Quasi-Referenzelektrode ist definiert als diejenige Zeit, die vergeht, bis die Differenz des Potentials im Vergleich zum Wert zu Beginn der Messung 5 mV beträgt. Sie liegt bei drei identischen Proben in gesättigter AgCl/KCl-Lösung zwischen 11 Stunden und 35 Stunden. Während dieser Zeit beträgt die Drift 0,21 mV/h. Die Referenzelektroden mit einem einfachen Loch als Flüssig-Verbindung zeigen in Puffer mit 0,01 M, 0,1 M und 1 M KCl kein stabiles Potential, d.h. das Potential beginnt aufgrund des Ausströmens der Chlorid-Ionen aus der Referenzelektrode sofort zu driften. Die Flussrate liegt mit einigen  $\mu$ mol/h zwar im unteren Limit der Werte für konventionelle Referenzelektroden (0,1  $\mu$ l/h bis 100  $\mu$ l/h in Abhängigkeit von der verwendeten Flüssig-Verbindung), doch macht sich dieser Effekt bei dem geringen Volumen der miniaturisierten Referenzelektrode von 2  $\mu$ l stärker bemerkbar. Bei Verwendung einer Flüssig-Verbindung aus Celluloseacetat beträgt die Potentialstabilität in Puffer mit 0,1 M KCl 11 Stunden. Diese Referenzelektrode mit Flüssig-Verbindung hat ein Potential von 25 mV, das um maximal 1 mV schwankt. Die Potentialstabilität der Referenzelektrode wird bestimmt durch das Potential der Flüssig-Verbindung aus Celluloseacetat. Je höher das Potential der Flüssig-Verbindung ist, desto länger zeigt sich ein stabiler Potentialverlauf, weil die Rate des KCl-Austritts mit dem Potential der Flüssig-Verbindung in Zusammenhang steht [188, 189]. Selbst makroskopische Referenzelektroden können ein Potential der Flüssig-Verbindung von etwa 10 mV oder mehr aufweisen [188, 189]. Die KCl-Konzentration der Messlösung hat zwischen 0,01 M und 1 M keinen Einfluss auf die Potentialstabilität, wobei das Potential der Referenzelektrode mit einer Flüssig-Verbindung aus Celluloseacetat zwischen pH 4 und pH 10 unabhängig vom pH-Wert der Messlösung ist, obwohl Celluloseacetat OH-Gruppen hat, die mit Protonen wechselwirken können [183].

Der von Suzuki et al. in [185] vorgestellte Aufbau einer Bezugselektrode mit Flüssig-Verbindung ist in Abb. 4.1 dargestellt. Hier verwenden die Autoren eine U-förmige Au-Struktur mit Cr (40 nm) als Haftvermittler. Da ein großer Teil der Ag-Schicht in direktem Kontakt mit dem Glas-Substrat steht, werden wegen der geringen Adhäsion von Ag auf dem Glas Löcher in die Ag-Schicht gebohrt, um es an der darüber liegenden Polyimid-Schicht zu befe-

stigen. Zum Chlorieren von Ag zu AgCl in 1 M KCl-HCl-Puffer (pH 2,2) durch den Polyimid-Schlitz ( $50\text{ }\mu\text{m} \times 6,2\text{ mm}$ ) wird ein Strom von  $3\text{ }\mu\text{A}$  als Optimum angegeben (Stromdichte:  $0,97\text{ mA/cm}^2$ ). Bei einer Chlorierungszeit von 40 Minuten wurde 80 % des Ag zu AgCl umgesetzt. Die Flüssig-Verbindung ( $50\text{ }\mu\text{m}$  breit) besteht aus ENT-2000 Harz, das eine hydrophile, poröse Struktur hat und hauptsächlich aus Polyethylenglykol besteht. Als Innenelektrolyt wird KCl-haltige Paste aus PVP und 2-Propanol (Breite:  $0,9\text{ mm}$ ) mittels Siebdruckverfahren aufgebracht und diese kurz vor der Anwendung der Elektrode durch das Einbringen einer Lösung mit gesättigtem AgCl und KCl aktiviert. Sie bedeckt die gesamte Fläche des Ag/AgCl-Elements ( $0,9\text{ mm} \times 6,4\text{ mm}$ ) und die quadratische Aussparung der Flüssig-Verbindung. Die Passivierung der gesamten Struktur (Größe des Chips:  $13\text{ mm}$  lang,  $1,5\text{ mm}$  breit), außer dem Pad und dem Ende der Flüssig-Verbindung, erfolgt mit Silikongummi. Die Lebensdauer von diesen Ag/AgCl-Elementen in gesättigter AgCl/KCl-Lösung nimmt mit der Chlorierungszeit zu und beträgt bis zu 30 Stunden und mehr. Die Potentialschwankungen in dieser Zeit werden mit weniger als  $0,1\text{ mV}$  angegeben. Die Referenzelektroden mit Flüssig-Verbindung haben eine Lebensdauer von mehr als 100 Stunden, in der das Potential maximal um  $1\text{ mV}$  schwankt. Sie verhalten sich unempfindlich bei Änderungen der Chlorid-Konzentration zwischen  $0,001\text{ M}$  und  $1\text{ M}$  und bei einer Änderung des pH-Wertes zwischen pH 4 und pH 10. Nach Aussage von Suzuki et al. ist das Level der Stabilität im Rahmen dessen für gewöhnliche Messungen mit ionenselektiven Elektroden.

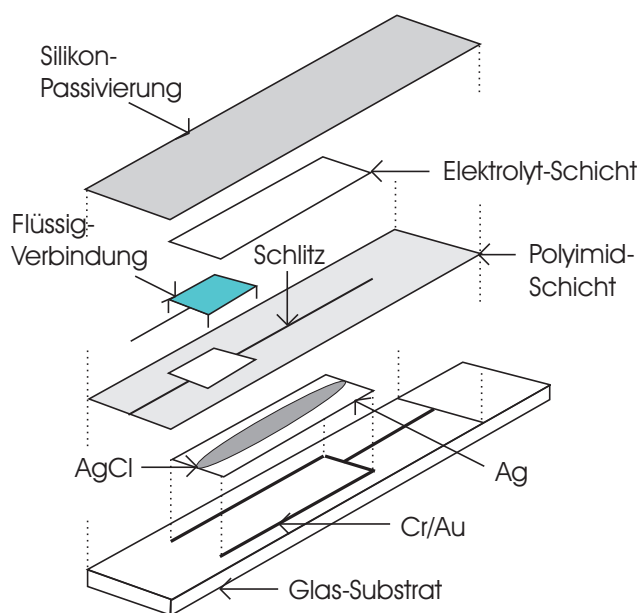


Abbildung 4.1: Aufbau einer Dünnschicht-Bezugselektrode mit Flüssig-Verbindung von Suzuki et al. [185].

Eine neuartige Dickschicht-Ag/AgCl-Referenzelektrode wird von Cranny et al. vorgestellt [190]. Unterschiedliche kommerziell erhältliche und selbst hergestellte Pasten werden verwendet, um zum Einen die Ag-AgCl-Schicht und zum Anderen die Salz-Matrix als Innenelektrolyt zu realisieren. Die Struktur der Bezugselektrode ist in Abb. 4.2 dargestellt. Ein Silberstreifen ist mit einer dielektrischen Glas-Paste bis auf die beiden Enden isoliert. An einem Ende

erfolgt der Kontakt zu der externen Messanordnung und an dem anderen Ende werden die Ag-AgCl-Pasten aufgetragen. Mittels Siebdruckverfahren erfolgt das Aufdrucken der salzhaltigen Paste als Innenelektrolyt, um diese dann in einem dritten Schritt mit einer Polymer-Schicht zu bedecken. Auch hier finden vier verschiedene Materialien Verwendung, u.a. Silikon. Dabei wird ein kleiner Hydrations-Port offen gelassen (z.B.  $0,4 \text{ mm} \times 0,4 \text{ mm}$ ), um einen Kontakt zur Messlösung zu gewähren. Die Elektroden ohne Salz-Matrix als Innenelektrolyt zeigen gegenüber Chlorid-Ionen im Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-4} \text{ M}$  und  $10^{-1} \text{ M}$  Nernst-Empfindlichkeit. Je nach Kombination aus Ag-AgCl-Schicht und Salz-Matrix müssen die Bezugs Elektroden 1 Stunde bis 10 Stunden inkubieren (Hydrationszeit), bis sich in Lösung ein konstantes Potential einstellt. Die Elektroden von Cranny et. al. haben eine Lebensdauer von 14 Tagen bis 40 Tagen und in dieser Zeit beträgt die Potentialdrift  $4,2 \text{ mV/Tag}$  bis  $6,8 \text{ mV/Tag}$  (gemessen über einen Zeitraum von 21 Tagen). Leider fehlen Angaben über die Chlorid-Sensitivität der Referenzelektroden mit Innenelektrolyt.

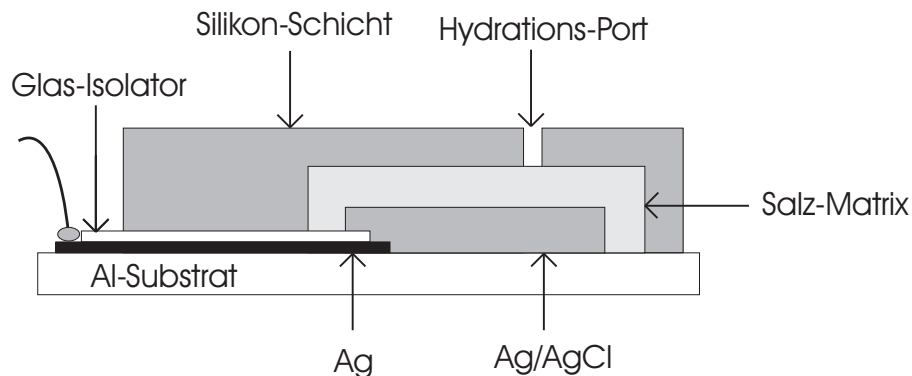


Abbildung 4.2: Aufbau einer Dickschicht-Bezugs elektrode von Cranny et al. [190].

Für ISFET-Anwendungen werden auch eine Vielzahl von Referenz-ISFETs, so genannte REFETs, realisiert [191, 192, 17, 193]. Eine Methode ist das Abscheiden einer pH- oder ionen-insensitiven Schicht auf dem Gate [194, 195, 196]. Verwendung finden mittels Plasma- und UV-Polymerisation, Sputtern bzw. Spincoating aufgebraachte Polymere wie Parylen, Polystyrol oder Polytetrafluoroethylen (PTFE oder auch Teflon genannt) [197, 198, 195]. Matsuo et al. bringen durch Polymerisation aus der Dampfphase eine hydrophobe, isolierende Schicht (Parylen) auf das Gate eines ISFETs auf, so dass die pH-Empfindlichkeit des ISFETs nur noch  $0,5 \text{ mV/pH}$  beträgt und die Sensitivität für andere chemische Stoffe, u.a. Chlorid-Ionen, vernachlässigbar klein wird [195]. Tahara et al. bringen zu diesem Zweck einen mittels Plasmopolymerisation erzeugten Styrolfilm auf das Gate [199]. Andere Materialien, wie z.B. aliphatische Ketten (Alkyl- oder Chloralkylsilan) [200, 201, 202] oder eine Doppelschicht aus einer elektropolymerisierten inneren Schicht und einer photopolymerisierten äußeren Schicht [203] werden auf das Gate aufgebracht oder die mittels Photopolymerisation hergestellten Membrane (Polyacrylat oder Polybutadien) kovalent an die Oberfläche gebunden [204]. Bei einem anderen Ansatz wird ein Referenz-ISFET, bestehend aus einem Gate mit einer selektiven Schicht, in Kombination mit einem weiteren ISFET verwendet, wobei allerdings eine zusätzliche Elektrode aus Cr, Pt oder Au benötigt wird [205].

Huang et al. verwenden zur Herstellung planarer Festkörper-Referenzelektroden für IS-FETs ein mit KCl gesättigtes Agar-Gel als Innenelektrolyt, das mittels einer Teflon-Maske auf die Si/SiO<sub>2</sub>/Ti (60 nm)/Pd (60 nm)/Ag (4 µm)/AgCl-Struktur aufgebracht wird [140, 206]. Weiterhin wird Ti zur Verbesserung der Adhäsion zur Oberfläche verwendet, und Pd dient als Passivierung und Schutz des Ti vor Oxidation und Korrosion [207]. Das Aufbringen der Ag-Schicht erfolgt mittels DC-Sputtern, und AgCl wird elektrochemisch bei einem konstanten Potential (1,0 V) bzw. konstantem Strom (100 µA/cm<sup>2</sup> bis 3000 µA/cm<sup>2</sup>) 1 Minute bis 30 Minuten lang in 0,1 M HCl erzeugt. Dabei bestätigen Huang et al. bessere Resultate und höhere Ausbeuten, wenn die Ag-Schicht unter konstantem Strom chloriert wird. Die Oberflächenmorphologie und Seitenansicht der unter konstantem Strom chlorierten Proben wird ausführlich mittels REM-Aufnahmen diskutiert. Die Oberflächenmorphologie ist granular und mit Poren bedeckt. Der Durchmesser der AgCl-Körner beträgt weniger als 1 µm bis zu 5 µm und nimmt mit der Chlorierungszeit und der Stromdichte zu. Die Chlorierungsraten betragen zunächst 75 nm/min (100 µA/cm<sup>2</sup>), 243 nm/min (1000 µA/cm<sup>2</sup>) und 695 nm/min (3000 µA/cm<sup>2</sup>) und nehmen nach 10 Minuten aufgrund eines Sättigungseffekts wegen vermutlich diffusionslimitierender Effekte ab. Sie betragen dann nur noch 40 nm/min, 157 nm/min bzw. 514 nm/min. Es wird ein optimaler Chlorierungs-Parameter von 10 mA/cm<sup>2</sup> pro Minute angegeben. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ergibt eine Zusammensetzung von AgCl<sub>0,55</sub>, und damit ist nach Huang et al. das AgCl wesentlich reiner als durch Aufdampfen oder mit KCrO<sub>3</sub>Cl-geformtes AgCl. Die Driftrate der Quasi-Referenzelektroden beträgt in einer 0,01 M KCl-Lösung während einer Messzeit von 42 Stunden 0,035 mV/h. Dabei driftet die Elektrode (Stromdichte: 3000 µA/cm<sup>2</sup>, Chlorierungszeit: 3,5 Minuten) innerhalb der ersten 10 Minuten um etwa 16 mV in Richtung kleinerer Potentialwerte und in den folgenden 50 Minuten lediglich um 9 mV [206]. Die Potentialdifferenz zu einer konventionellen gesättigten Referenzelektrode beträgt in etwa 180 mV. Das Potential von Referenzelektroden (Stromdichte: 3000 µA/cm<sup>2</sup>, Chlorierungszeit: 3,5 Minuten) mit Agar-Membran schwankt während einer 30-minütigen Messung weniger als 1 mV und bei Veränderung des pH-Werts zwischen pH 4 und pH 10 weniger als 2 mV. Die Sensitivität gegenüber der KCl-Konzentration beträgt in dem Konzentrationsbereich zwischen 0 M und 0,6 M 0,02 mV/pKCl bis 0,25 mV/pKCl [140]. Durch die KCl-haltige Agar-Membran reduziert sich die Potentialdrift. Sie ergibt sich innerhalb der ersten 10 Minuten nur noch zu 6,5 mV und in den folgenden 50 Minuten lediglich zu 2 mV [206]. Die Potentialdifferenz zu einer konventionellen gesättigten Referenzelektrode beträgt nur noch 0 mV bis 5 mV.

Die beschriebenen Methoden zeigen gute Ansätze zur Realisierung von miniaturisierten Referenzelektroden. Für verschiedene Messbedingungen sind sie praktisch einsetzbar. Bisher entspricht allerdings keine der beschriebenen Strukturen allen Kriterien in Bezug auf Miniaturisierbarkeit, Langzeitstabilität und Fertigungsweise. Die bisherigen Lösungen ermöglichen beispielsweise noch keinen Langzeitansatz [17]. Es zeichnet sich jedoch nach Kaden et al. ab, dass mit der Verfügbarkeit einer vollständig in Dickschichttechnik herstellbaren Bezugs elektrode ein grundsätzliches Problem der Elektrochemie bzgl. miniaturisierter Sensorsysteme gelöst werden kann [17].

#### 4.1.2 Ag/AgCl-Quasi-Referenzelektroden

Im Vergleich zu dem im vorherigen Kapitel vorgestellten Entwicklungsstand von miniaturisierten Referenzelektroden werden nun zunächst die Ergebnisse diskutiert, die mit Quasi-Referenzelektroden erzielt wurden. Insbesondere sollen die Resultate der drei unterschiedlichen

Typen von Quasi-Referenzelektroden gegenübergestellt werden, die mit den in Kap. 3.1.1 beschriebenen Herstellungsverfahren realisiert wurden.

### Physikalische Charakterisierung

Die physikalische Charakterisierung der verschiedenen Typen von Quasi-Referenzelektroden erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

**Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren)** Es wurden REM-Untersuchungen der AgCl-Schicht von Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 in Abhängigkeit von der Dicke der Ag-Schicht und der Chlorierungszeit durchgeführt. Untersucht wurde jeweils eine Probe, und von dieser wurden jeweils zwei bis drei Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen bei unterschiedlicher Vergrößerung gemacht. In Abb. 4.3 sind exemplarisch REM-Aufnahmen einer  $3\text{ }\mu\text{m}$  dicken Ag Schicht von der Seite (links) und von oben (rechts) dargestellt, die jeweils 5 Minuten (oben) bzw. 60 Minuten (unten) chloriert wurden.

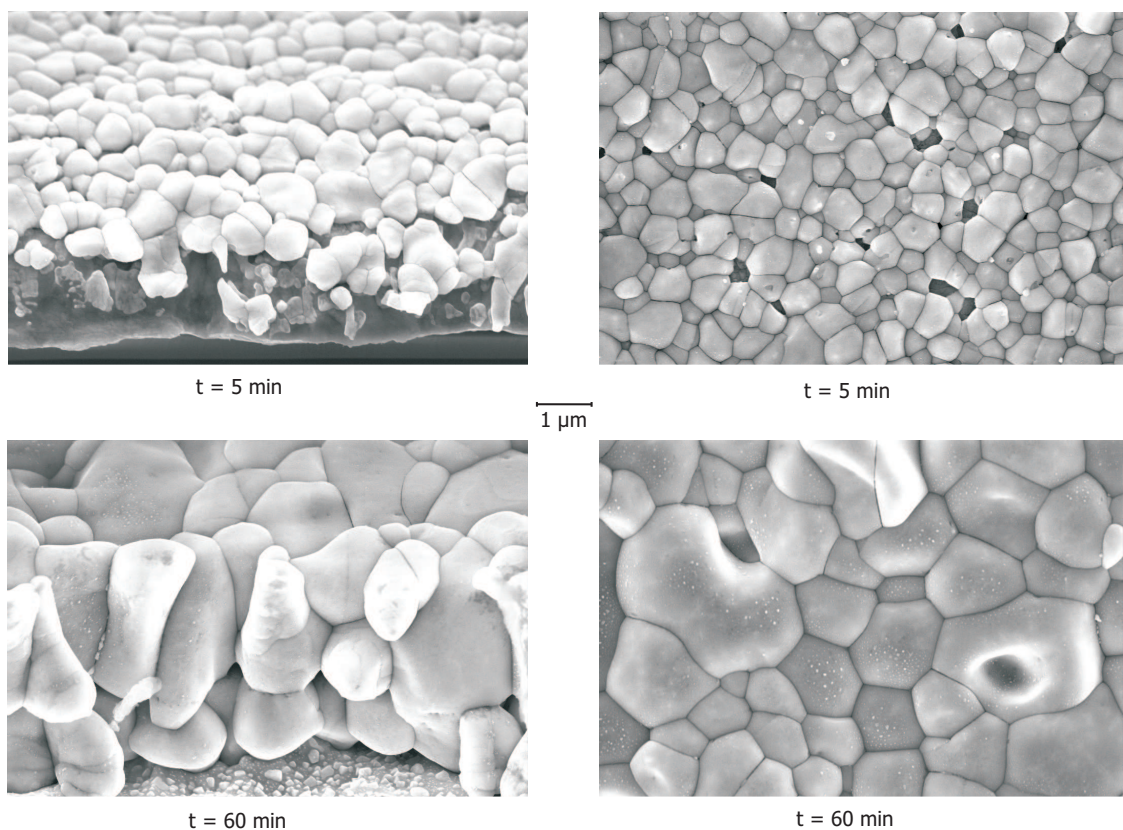
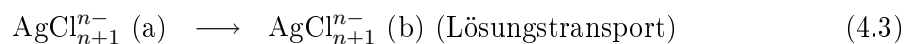
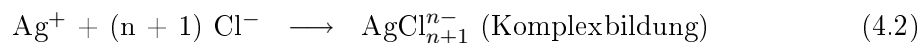


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der AgCl-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren) von der Seite (links) und von oben (rechts). Die Schichtdicke der ursprünglichen Ag-Schicht betrug  $3\text{ }\mu\text{m}$  und die Chlorierungszeit 5 Minuten (oben) bzw. 60 Minuten (unten). Alle Aufnahmen wurden mit der gleichen Vergrößerung (25000fach) aufgenommen.

Die Aufnahmen von der Seite erfolgten unter einem Winkel von  $60^\circ$ , gemessen gegen die Flächennormale. Alle Aufnahmen wurden mit der gleichen Vergrößerung (25000fach) aufgenommen. Die seitlichen Aufnahmen dienten zur Bestimmung der Dicke der AgCl-Schicht, und die Aufnahmen von oben wurden zur Bestimmung der Durchmesser der AgCl-Körner herangezogen. Die Fehler bei der Bestimmung von Dicke und Durchmesser wurden aus den verschiedenen Aufnahmen für jede Probe ermittelt. Sie geben die Messungenauigkeit wieder, die aufgrund der nicht klar zu erkennenden Grenzen der körnigen Struktur der AgCl-Schicht entsteht. Zu erkennen ist eine Zunahme der Dicke der AgCl-Schicht mit der Chlorierungszeit. Die Proben mit einer ursprünglichen Dicke der Ag-Schicht von  $3 \mu\text{m}$  hatten nach der Chlorierung eine AgCl-Schichtdicke zwischen  $(0,28 \pm 0,05) \mu\text{m}$  (Chlorierungszeit: 5 Minuten) und  $(4,62 \pm 0,35) \mu\text{m}$  (Chlorierungszeit: 60 Minuten). Ab einer Chlorierungszeit von ca. 10 Minuten bildet sich eine zweite Schicht von AgCl-Körnern unterhalb der ersten Schicht aus. Bei der  $3 \mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht, die 60 Minuten lang chloriert wurde, ist diese zweite AgCl-Schicht besonders deutlich zu erkennen.

Die REM-Aufnahmen von oben zeigen eine Vergrößerung des Durchmessers der AgCl-Körner und eine Zunahme des Bedeckungsgrads mit AgCl-Körnern bei Zunahme der Chlorierungszeit. Die maximalen Durchmesser der Proben mit einer ursprünglich  $3 \mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht lagen je nach Chlorierungszeit zwischen  $(1,2 \pm 0,2) \mu\text{m}$  (Chlorierungszeit: 5 Minuten) und  $(5,4 \pm 0,6) \mu\text{m}$  (Chlorierungszeit: 60 Minuten). Ab einer Chlorierungszeit von etwa 15 Minuten war die Ag-Oberfläche komplett mit AgCl-Körnern bedeckt. Bei einer weiteren Chlorierung wachsen dann die einzelnen AgCl-Körner zusammen, so dass sich auf diese Weise der Durchmesser der AgCl-Körner vergrößert und die Anzahl der Körner verringert. Bei einer Chlorierungszeit von 60 Minuten wurde beobachtet, dass sich vereinzelt einige Vertiefungen in den AgCl-Körnern bilden.

Es sind eine Vielzahl von Publikationen erschienen, die sich mit der elektrochemischen Bildung von AgCl auf Ag in Chlorid-haltigen Medien beschäftigen. Ein Modell zum Bildungsmechanismus von AgCl geht davon aus, dass sich zunächst eine AgCl-Monoschicht auf dem Ag durch einen Adsorptions-Desorptionsprozess bildet [208], und dann die AgCl-Phase oder der dünne Film durch 3-dimensionale Keimbildung und anschließendes Wachstum dieser Keime sichtbar wird [209, 210, 211, 212]. Es wird ferner berichtet, dass die Keime bei fortschreitender Chlorierung von Ag zu AgCl schließlich zusammenwachsen [209, 213]. Dies deckt sich mit den Beobachtungen in dieser Arbeit, wonach zunächst einzelne AgCl-Körner gebildet werden, die dann größer werden und zusammenwachsen. Die Morphologie der AgCl-Schicht hängt dabei nicht nur von der Struktur der Ag-Schicht ab, sondern auch vom Material, das sich unterhalb der Ag-Schicht befindet [214]. In [215, 213] wird die Bildung von AgCl durch folgende Schritte beschrieben:





Die für das Schichtwachstum notwendige Ionenleitfähigkeit entsteht nach [216] bei der Verwendung von geringen Stromdichten in verdünnten Lösungen durch die Lösung in den porösen AgCl-Filmen, während nach [217] bei hohen Stromdichten und konzentrierten Lösungen das AgCl selbst eine genügend hohe Ionenleitfähigkeit besitzt. In [218] wird ein Modell zum Wachstum einer dicken AgCl-Schicht auf einem planaren Ag-Substrat vorgeschlagen, nach dem die Ionenleitfähigkeit durch solvatisierte  $\text{Ag}^+$ -Ionen in Mikrokanälen einer ansonsten dichten AgCl-Schicht entsteht.

In Abb. 4.4 sind die aus den REM-Aufnahmen ermittelten Werte für die Dicke der AgCl-Schicht und in Abb. 4.5 die maximalen Durchmesser der AgCl-Körner in Abhängigkeit von der Dicke der aufgedampften Ag-Schicht und der Chlorierungszeit graphisch dargestellt. Zu erkennen ist auch für die ursprünglich 300 nm bzw. 1  $\mu\text{m}$  dicke Ag-Schicht eine Zunahme der Schichtdicke der AgCl-Schicht bei Verlängerung der Chlorierungszeit. Die Dicke der AgCl-Schicht ist bei einer konstanten Chlorierungszeit in erster Näherung unabhängig von der Dicke der ursprünglichen Ag-Schicht. Der Durchmesser der AgCl-Körner der ursprünglich 300 nm bzw. 1  $\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht nimmt ebenfalls mit wachsender Chlorierungszeit zu. Auch hier wachsen zunächst Durchmesser und Bedeckungsgrad an, und bei andauernder Chlorierung wachsen dann die einzelnen Körner zusammen, wodurch die sprunghafte Erhöhung des Durchmessers besonders bei der 1- $\mu\text{m}$ - und 3- $\mu\text{m}$ -Ag-Schicht zu erklären ist.

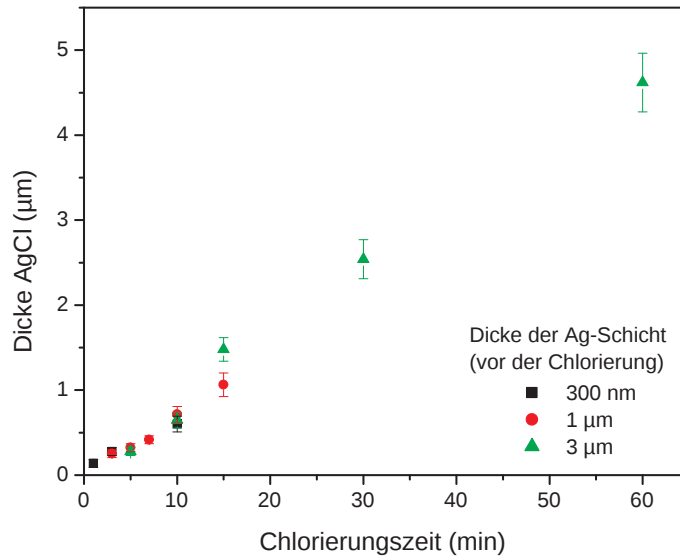


Abbildung 4.4: Dicke der AgCl-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der Chlorierungszeit.

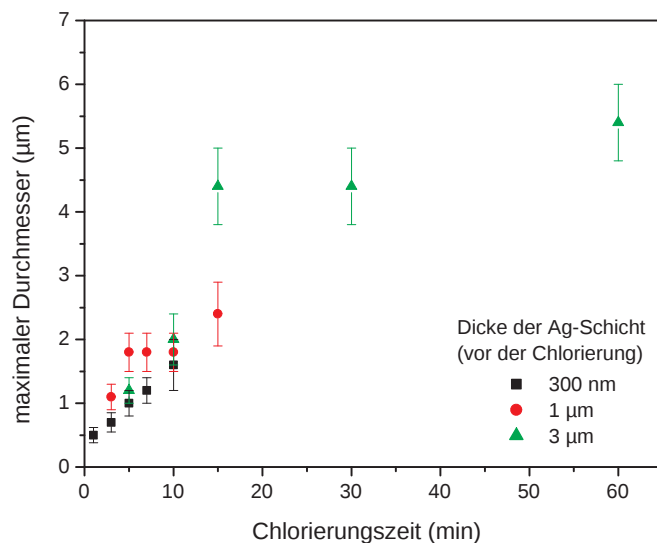


Abbildung 4.5: Durchmesser der AgCl-Körner einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der Chlorierungszeit.

In Tab. 4.1 sind exemplarisch einige Werte für die Schichtdicke von AgCl, den Durchmesser der AgCl-Körner sowie für das Schichtwachstum von AgCl in Abhängigkeit von der Dicke der ursprünglichen Ag-Schicht und der Chlorierungszeit aufgeführt. Die Werte für das Schichtwachstum wurden berechnet, indem die Dicke der AgCl-Schicht durch die Chlorierungszeit dividiert wurde.

Tabelle 4.1: Optische Charakterisierung der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1. Aufgeführt sind die Schichtdicke von AgCl, der Durchmesser der AgCl-Körner sowie das Schichtwachstum in Abhängigkeit von der Chlorierungszeit und der Schichtdicke von Ag.

| Dicke von Ag ( $\mu\text{m}$ ) | Chlorierungszeit (min) | Dicke von AgCl ( $\mu\text{m}$ ) | Schichtwachstum (nm/min) | maximaler Durchmesser der AgCl-Körner ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0,3                            | 1                      | $0,14 \pm 0,05$                  | $139 \pm 50$             | $0,5 \pm 0,1$                                           |
|                                | 3                      | $0,28 \pm 0,05$                  | $92 \pm 17$              | $0,7 \pm 0,2$                                           |
|                                | 10                     | $0,60 \pm 0,09$                  | $60 \pm 9$               | $1,6 \pm 0,4$                                           |
| 1                              | 3                      | $0,25 \pm 0,05$                  | $85 \pm 17$              | $1,1 \pm 0,2$                                           |
|                                | 7                      | $0,42 \pm 0,05$                  | $59 \pm 7$               | $1,8 \pm 0,3$                                           |
|                                | 10                     | $0,72 \pm 0,09$                  | $72 \pm 9$               | $1,8 \pm 0,3$                                           |
|                                | 15                     | $1,06 \pm 0,14$                  | $71 \pm 9$               | $2,4 \pm 0,5$                                           |
| 3                              | 5                      | $0,28 \pm 0,05$                  | $55 \pm 10$              | $1,2 \pm 0,2$                                           |
|                                | 15                     | $1,48 \pm 0,14$                  | $99 \pm 9$               | $4,4 \pm 0,6$                                           |
|                                | 60                     | $4,62 \pm 0,35$                  | $77 \pm 6$               | $5,4 \pm 0,6$                                           |

Die Abhängigkeit des Schichtwachstums von der Chlorierungszeit ist bei den 300 nm dicken Ag-Schichten am deutlichsten ausgeprägt: Das Schichtwachstum der ursprünglich 300 nm dicken Ag-Schicht nimmt mit wachsender Chlorierungszeit deutlich ab. Nach kurzen Chlorierungszeiten ist die Ag-Schicht nur teilweise mit AgCl-Körnern bedeckt, so dass womöglich deshalb das Wachstum in diesem Fall schneller abläuft als später, wenn bereits größere Teile der Ag-Schicht mit AgCl bedeckt sind. Eine Folge wäre daher eine Abnahme des Schichtwachstums mit der Chlorierungszeit. Bei den 1  $\mu\text{m}$  dicken Ag-Schichten wird bis zu einer Chlorierungszeit von 7 Minuten eine Abnahme und anschließend eine Zunahme des Schichtwachstums beobachtet. Bei den ursprünglich 3  $\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht hingegen nimmt das Schichtwachstum bis zu einer Chlorierungszeit von 15 Minuten deutlich zu und im Anschluss daran wieder ab. Zu erwarten wäre jedoch eher ein zeitunabhängiges Schichtwachstum oder eine weitere Abnahme bei zunehmender Chlorierungszeit, wenn die Prozesse diffusionslimitiert sind. Es könnte jedoch ein Zusammenhang existieren zwischen der Zunahme des Schichtwachstums im Zeitraum zwischen ca. 5 Minuten und 15 Minuten und der Bildung einer zweiten Schicht von AgCl-Körnern, die ebenfalls in diesem Zeitraum entsteht.

Die maximale Dicke einer AgCl-Schicht  $d_{\text{AgCl}}$  lässt sich bei gegebener Dicke der aufgedampften Ag-Schicht theoretisch über die jeweilige Dichte von Ag bzw. AgCl und deren relative Atommasse ermitteln. Die Dichte von Silber beträgt  $\varrho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ g/cm}^3$  und die Dichte von Silberchlorid beträgt  $\varrho_{\text{AgCl}} = 5,6 \text{ g/cm}^3$ . Die relativen Atommassen betragen  $M = 143,32 \text{ g/mol}$  für AgCl und  $M = 107,87 \text{ g/mol}$  für Ag. Es ergibt sich über die Dichte von Silber die Menge an Silber, die auf die Probe aufgedampft wurde:

$$m_{\text{Ag}} = \varrho_{\text{Ag}} d_{\text{Ag}} A \quad (4.5)$$

Dabei entspricht  $d_{\text{Ag}}$  der Dicke der Ag-Schicht und A der Fläche, die beim Chlorieren in Kontakt zur Lösung steht. Die Anzahl  $n_{\text{Ag}}$  der aufgedampften Mole an Ag ergibt sich durch folgende Beziehung:

$$n_{\text{Ag}} = \frac{\varrho_{\text{Ag}} d_{\text{Ag}} A}{M_{\text{Ag}}} \quad (4.6)$$

Diese Gleichung gilt auch für das Silberchlorid:

$$n_{\text{AgCl}} = \frac{\varrho_{\text{AgCl}} d_{\text{AgCl}} A}{M_{\text{AgCl}}} \quad (4.7)$$

In dem Fall, dass das Silber vollständig in Silberchlorid umgewandelt wird, entspricht dies der Zahl der gebildeten Mole an Silberchlorid:

$$n_{\text{Ag}} = n_{\text{AgCl}} \quad (4.8)$$

Es ergibt sich somit die gesuchte maximale Dicke der AgCl-Schicht zu:

$$d_{\text{AgCl}} = \frac{\varrho_{\text{Ag}}}{\varrho_{\text{AgCl}}} \cdot \frac{M_{\text{AgCl}}}{M_{\text{Ag}}} \cdot d_{\text{Ag}} \quad (4.9)$$

Die berechnete Dicke der AgCl-Schicht beträgt demnach 747 nm bei einer ursprünglich 300 nm dicken Ag-Schicht, 2,491  $\mu\text{m}$  bei einer ursprünglich 1  $\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht und 7,474  $\mu\text{m}$  bei einer ursprünglich 3  $\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht. Das bedeutet, dass bei einer maximalen Chlorierungszeit von 10 Minuten (bei einer ursprünglich 300 nm dicken Ag-Schicht), von 15 Minuten

(bei einer ursprünglich  $1\text{ }\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht) bzw. von 60 Minuten (bei einer ursprünglich  $3\text{ }\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht) nicht das gesamte Ag in AgCl umgesetzt wird, da die mittels REM korrespondierenden Werte  $600\text{ nm}$  ( $300\text{ nm}$  Ag-Schicht),  $1,06\text{ }\mu\text{m}$  ( $1\text{ }\mu\text{m}$  Ag-Schicht) bzw.  $5,4\text{ }\mu\text{m}$  ( $3\text{ }\mu\text{m}$  Ag-Schicht) betragen. Damit ist gewährleistet, dass die Ag/AgCl-Struktur der Referenzelektrode erhalten bleibt.

Die optische Charakterisierung der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 hat gezeigt, dass wie zu erwarten die Schichtdicke der AgCl-Schicht durch die Chlorierungszeit bestimmt wird. Zudem hat die Chlorierungszeit auch einen Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der Proben. Ideal wäre für eine Anwendung als Referenzelektrode eine komplett mit AgCl beschichtete Oberfläche mit einer möglichst glatten Struktur. Inwieweit die Struktur der bisher beschriebenen Quasi-Referenzelektroden ihre Stabilität beeinflusst, wird später noch eingehend untersucht.

**Typ 2 (Aufdampfen/PLD)** Die seitlichen REM-Aufnahmen der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) wurden ebenfalls unter einem Winkel von  $60^\circ$  aufgenommen, um so die Schichtdicke der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht in Abhängigkeit von der Depositionsdauer zu bestimmen. Auch hier wurde wieder jeweils eine Probe an verschiedenen Stellen bei unterschiedlichen Vergrößerungen untersucht. Die Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke wurden aus den verschiedenen Aufnahmen für jede Probe ermittelt. In Abb. 4.6 ist exemplarisch eine REM-Aufnahme von der Seite (links) und von oben (rechts) dargestellt. Beide Aufnahmen wurden bei 50000facher Vergrößerung aufgenommen. Bei dieser Probe beträgt die Depositionsdauer 20 Minuten, und die so erhaltene AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht hat eine Schichtdicke von etwa  $(0,64 \pm 0,07)\text{ }\mu\text{m}$ .

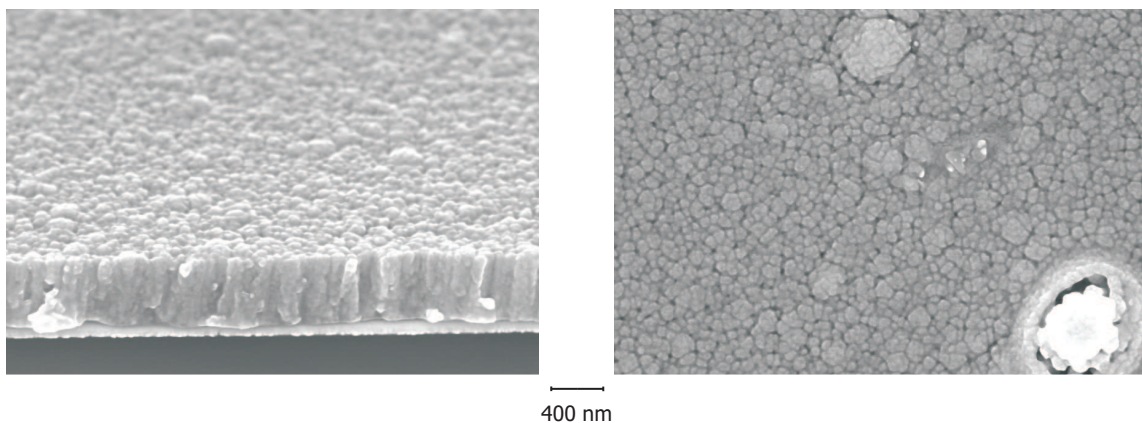


Abbildung 4.6: REM-Aufnahmen der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) von der Seite (links) und von oben (rechts). Die Schichtdicke der Ag-Schicht beträgt etwa  $300\text{ nm}$  und die Depositionsdauer 20 Minuten. Beide Aufnahmen wurden mit der gleichen Vergrößerung (50000fach) aufgenommen.

Die REM-Aufnahme von oben gibt einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht. Die Oberfläche hat im Vergleich zu den AgCl-Schichten der Typ-1-Quasi-

Referenzelektroden eine feinere Struktur. Der Durchmesser der Körner beträgt weniger als 100 nm. Der weiße helle Fleck rechts unten ist ein so genanntes Droplet. Diese mehrere hundert Nanometer großen Tropfen können bei diesem Abscheideverfahren auftreten.

Die anderen Schichtdicken sind in Tab. 4.2 aufgeführt. Die Schichtdicke nimmt wie erwartet mit der Depositionsdauer zu. Dabei ließen sich allerdings nur maximale Schichtdicken von etwa  $0,9 \mu\text{m}$  bei einer Depositionsdauer von 40 Minuten realisieren, da eine größere Depositionsdauer ein Abplatzen der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht über der Ag-Schicht zur Folge hatte. Dickere Schichten können jedoch auf SiO<sub>2</sub> und auf Pt abgeschieden werden, und so wurde die Dicke der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht über dem SiO<sub>2</sub> auch bei einer Depositionsdauer von 50 Minuten bestimmt.

Tabelle 4.2: Optische Charakterisierung der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2. Aufgeführt sind die mittels REM und RBS bestimmten Schichtdicken von AgCl-Ag<sub>2</sub>S sowie die berechnete Depositionsrate in Abhängigkeit von der Depositionsdauer.

| Dicke von<br>Ag<br>( $\mu\text{m}$ ) | Depositionsdauer<br>(min) | Dicke von<br>AgCl-Ag <sub>2</sub> S<br>(REM)<br>( $\mu\text{m}$ ) | Dicke von<br>AgCl-Ag <sub>2</sub> S<br>(RBS)<br>( $\mu\text{m}$ ) | Depositionsrate<br>(REM)<br>(nm/min) | Depositionsrate<br>(RBS)<br>(nm/min) |
|--------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,3                                  | 10                        | $0,36 \pm 0,07$                                                   | $0,35 \pm 0,07$                                                   | $36 \pm 7$                           | $35 \pm 7$                           |
|                                      | 20                        | $0,64 \pm 0,07$                                                   | $0,55 \pm 0,07$                                                   | $32 \pm 4$                           | $28 \pm 4$                           |
|                                      | 40                        | $0,86 \pm 0,07$                                                   | $0,90 \pm 0,09$                                                   | $21 \pm 2$                           | $23 \pm 2$                           |
|                                      | 50                        | $1,24 \pm 0,08$                                                   | $1,30 \pm 0,13$                                                   | $25 \pm 2$                           | $26 \pm 3$                           |

Die stöchiometrische Zusammensetzung der mittels PLD-Verfahren abgeschiedenen AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht wurde mittels Rutherford Backscattering (RBS) überprüft. Ein RBS-Spektrum mit der zugehörigen Simulation ist in Abb. 4.7 für eine Probe dargestellt, auf der die AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht 10 Minuten lang abgeschieden wurde. Die Simulation ergibt eine Schichtzusammensetzung von AgCl<sub>0,99</sub>-Ag<sub>2</sub>S<sub>1,29</sub>. Das hier verwendete Abscheideverfahren, PLD, ist bekannt für die stöchiometrische Übertragung vom Targetmaterial (AgCl-Ag<sub>2</sub>S) auf die Probe. Eine mögliche Ursache für die nicht-stöchiometrische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht könnte zum Einen das Target sein, welches ebenfalls unter Umständen keine ideale Stöchiometrie aufweist. Andererseits ist zu beachten, dass es sich bei der Angabe der Schichtzusammensetzung um eine Annahme handelt, die aus der Simulation des mittels RBS gemessenen Spektrums resultiert. Entsprechend der gewählten Stöchiometrie ergab sich so eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Eine weitere Fehlerquelle ist demnach in der Simulation zu suchen, wenn eventuelle Verunreinigungen das Spektrum verfälschen und demzufolge auch die Simulation beeinflussen.

In Abb. 4.8 sind verschiedene RBS-Spektren in Abhängigkeit von der Depositionsdauer dargestellt. Zu erkennen ist bei einer Zunahme der Depositionsdauer, d.h. bei wachsender Schichtdicke, die Verschiebung der Energieverteilung entlang der Energieachse (x-Achse) hin zu kleineren Werten. Mit Hilfe der mathematisch ermittelten Dichte des AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Targets lässt sich somit unter der Annahme, dass die Dichte der abgeschiedenen Schicht mit der des Targets identisch ist, und mittels der Verschiebung der Energieverteilung die Dicke der anderen

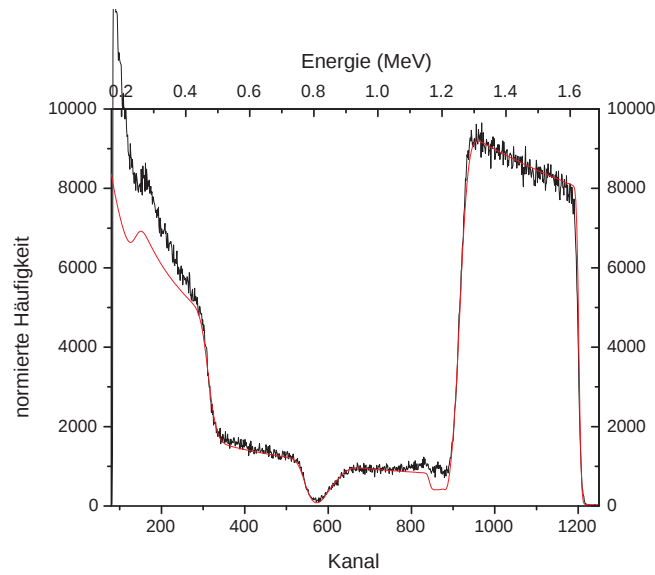


Abbildung 4.7: RBS-Messung der Ag/AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) bei einer Depositionsdauer von 10 Minuten, und dazugehörige Simulation zur Bestimmung der Stöchiometrie.

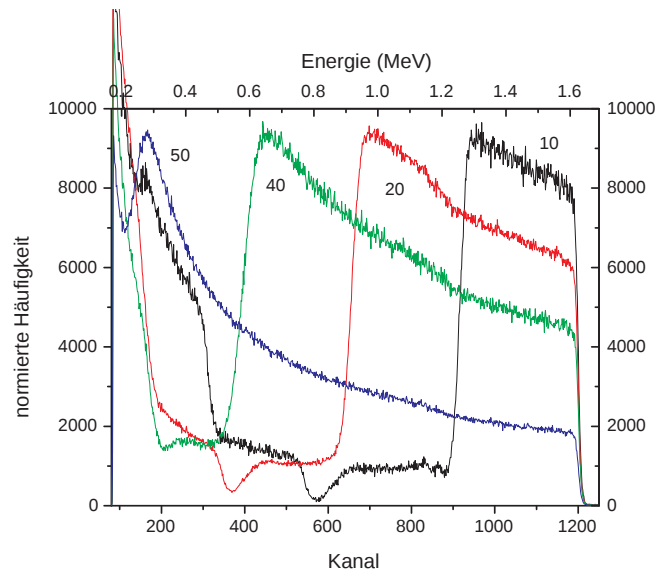


Abbildung 4.8: RBS-Messungen der Ag/AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) bei einer Depositionsdauer von 10 Minuten bis 50 Minuten.

Proben bestimmen, wenn eine Schichtdicke bekannt ist. Die mit Hilfe von RBS bestimmten Schichtdicken sind ebenfalls in Tab. 4.2 aufgeführt. Die Abweichungen zu den mittels REM bestimmten Schichtdicken betragen 10 nm bei einer Depositionsdauer von 10 Minuten, 100 nm

bei einer Depositionsdauer von 20 Minuten, 40 nm bei einer Depositionsdauer von 40 Minuten sowie 60 nm bei einer Depositionsdauer von 50 Minuten. Dies entspricht einer guten Übereinstimmung, wobei die Abweichungen bis auf die für eine Depositionsdauer von 20 Minuten innerhalb der angegebenen Fehlertoleranz liegen.

In Abb. 4.9 ist die mittels REM und RBS bestimmte Schichtdicke in Abhängigkeit von der Depositionsdauer graphisch dargestellt. Aus den Schichtdicken und den zugehörigen Depositionsdauern wurde für das Material AgCl-Ag<sub>2</sub>S die Depositionsrate in Abhängigkeit von der Depositionsdauer berechnet. Sie ist ebenfalls in Tab. 4.2 aufgeführt und liegt zwischen 21 nm/min und 36 nm/min. Die anhand von REM und RBS ermittelten Werte stimmen gut überein, und, wie zu erwarten war, zeigt sich bei diesem Herstellungsverfahren im Wesentlichen keine Abhängigkeit der Depositionsrate von der Depositionsdauer. Im Vergleich dazu ist das Schichtwachstum der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 größer, und es zeigt sich eine Abhängigkeit von der Chlorierungszeit.

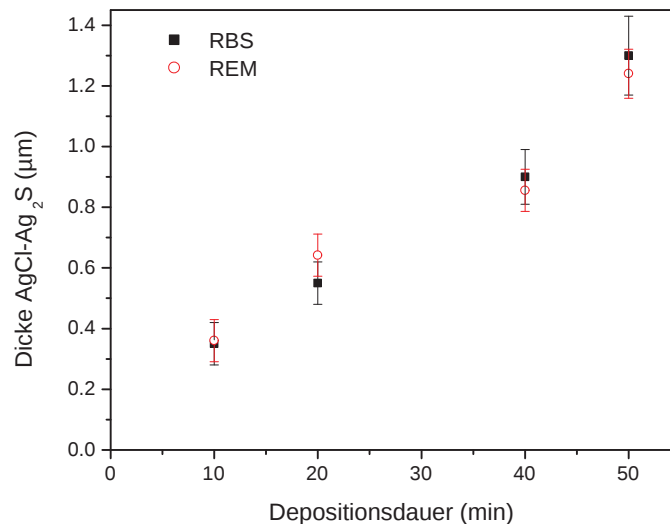


Abbildung 4.9: Dicke der Ag/AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) in Abhängigkeit von der Depositionsdauer.

**Typ 3 (Dickschichttechnik)** Es wurden ebenfalls REM-Untersuchungen von den Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3 von der Seite und von oben durchgeführt. Abb. 4.10 (links) zeigt eine Seitenansicht einer etwa 160 μm dicken Ag-AgCl-Schicht. Diese Aufnahme wurde bei 500facher Vergrößerung aufgenommen. Zu erkennen ist ein schichtförmiger Aufbau mit Hohlräumen zwischen den einzelnen Schichten. Die Struktur dieser Quasi-Referenzelektroden ist unabhängig von der Schichtdicke. Die Oberflächenaufnahme (rechts) wurde bei 40000facher Vergrößerung aufgenommen und zeigt Körner aus AgCl, umgeben von vereinzelt Stücken aus Ag-haltigem Material. Die Größe der AgCl-Körner beträgt bei diesem Verfahren ca. 500 nm bis 800 nm.

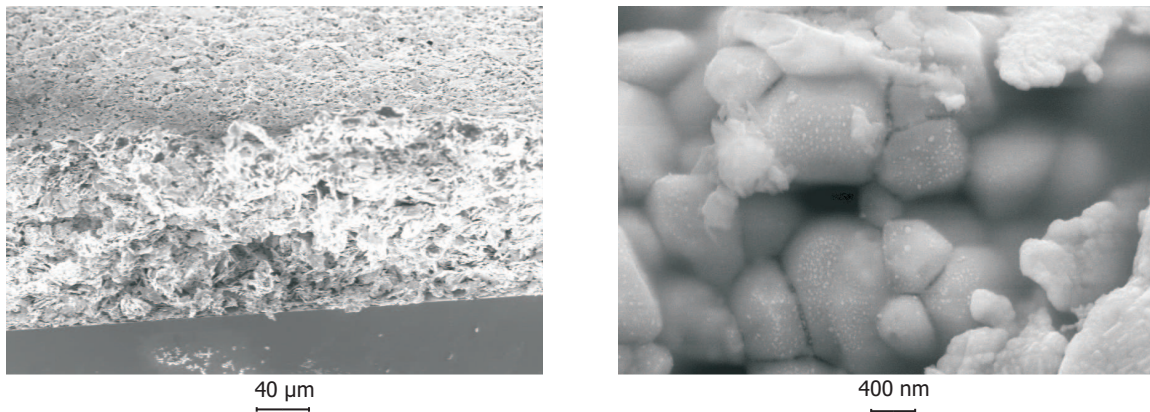


Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen der Ag-AgCl-Schicht einer Quasi-Referenzelektrode vom Typ 3 (Dickschichttechnik) von der Seite (links) und von oben (rechts). Die Aufnahmen wurden mit einer Vergrößerung von 500fach (links) bzw. 40000fach (rechts) aufgenommen.

Wie bereits im Kapitel 4.1.1 beschrieben, haben sich auch andere Arbeitsgruppen mit der physikalischen Charakterisierung von Quasi-Referenzelektroden beschäftigt. Huang et al. stellten zunächst eine Ag/AgCl-Schicht durch DC-Sputtern von Ag und elektrochemisches Chlorieren von Ag zu AgCl her und charakterisierten im Anschluss daran die Ag/AgCl-Schicht unter anderem mittels REM [140]. Die AgCl-Körner haben einen Durchmesser von weniger als  $1\text{ }\mu\text{m}$  bis zu  $5\text{ }\mu\text{m}$  und haben somit ähnliche Größenordnungen wie die in dieser Arbeit untersuchten AgCl-Körner, die ebenfalls Durchmesser von bis zu  $5,5\text{ }\mu\text{m}$  aufweisen. Huang et al. berichten außerdem von einer Zunahme des Durchmessers bei längeren Chlorierungszeiten und bei Erhöhung der Stromdichte. Auch die in dieser Arbeit chlorierten AgCl-Schichten zeigen größere Durchmesser bei längeren Chlorierungszeiten, wobei der Einfluss der Stromdichte auf die Körnerbildung hier nicht untersucht wurde. Das Schichtwachstum der AgCl-Schicht liegt in dieser Arbeit zwischen  $55\text{ nm/min}$  und  $140\text{ nm/min}$  bei einer Stromdichte von  $500\text{ }\mu\text{A/cm}^2$  und ist somit vergleichbar mit den Resultaten von Huang et al, bei denen eine Chlorierungsrate von  $40\text{ nm/min}$  bis  $75\text{ nm/min}$  bei Verwendung einer Stromdichte von  $100\text{ }\mu\text{A/cm}^2$  angegeben wird. Sie berichten zudem davon, dass das Schichtwachstum mit größer werdender Chlorierungszeit abnimmt. Dies wurde auch in dieser Arbeit zumindest bei kurzen Chlorierungszeiten festgestellt. Kotte et al. haben Dickschicht-Referenzelektroden hergestellt, bei denen die Korngröße der Silberhalogenide  $(3 - 8)\text{ }\mu\text{m}$  beträgt [171]. Im Gegensatz dazu sind die Körner bei den in dieser Arbeit hergestellten Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3 kleiner als  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

### Elektrochemische Charakterisierung

Nachdem die Herstellung der Ag/AgCl-Schichten mittels dreier verschiedener Verfahren und deren physikalische Charakterisierung zur Untersuchung der Schichtdicke und der Oberflächenmorphologie beschrieben wurde, erfolgt nun die Darstellung der elektrochemischen Charakterisierung. Der Potentialverlauf der unterschiedlichen Typen von Quasi-Referenzelektroden wurde in  $3\text{ M KCl}$ -Lösung untersucht, um ihre Stabilität bei der späteren Verwendung als Referenzelektroden mit einer KCl-haltigen Membran als Innenelektrolyt abschätzen zu können.

**Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren)** In Abb. 4.11 sind exemplarisch einige Potentialmessungen von Quasi-Referenzelektroden mit einer ursprünglich  $3\ \mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht, die unterschiedlich lange chloriert wurde, dargestellt. Es wurden insgesamt jeweils vier identische Proben untersucht. Es zeigt sich zunächst, wie erwartet, eine Potentialdifferenz von etwa 0 mV gegenüber einer makroskopischen, konventionellen Ag/AgCl-Referenzelektrode, bis der Potentialverlauf nach einer gewissen Zeit plötzlich deutlich nach unten abfällt. Zu erkennen ist hierbei, dass der Zeitraum, in dem das Potential konstant ist, mit der Chlorierungszeit zunimmt. Der Potentialabfall scheint mit wachsender Chlorierungszeit geringer zu werden und auch nicht in einer so kurzen Zeit zu erfolgen, wie bei Quasi-Referenzelektroden, die bei einer kürzeren Chlorierungszeit hergestellt wurden. Bei längerer Untersuchung des Potentialverlaufs (nicht in Abb. 4.11 dargestellt) zeigt sich jedoch eine Potentialdrift der 5 Minuten lang chlorierten Quasi-Referenzelektroden in positive Richtung, bis nach etwa 40 Stunden eine Potentialdifferenz von etwa -70 mV gegenüber einer konventionellen Ag/AgCl-Referenzelektrode erreicht wird. Das Potential der anderen Quasi-Referenzelektroden, die 10 Minuten bis 60 Minuten lang chloriert wurden, sinkt hingegen in dem selben Zeitraum allmählich ab, bis ebenfalls eine Potentialdifferenz von -70 mV gegenüber einer konventionellen Ag/AgCl-Referenzelektrode erreicht ist. Im Anschluss daran bleibt das Potential aller Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 noch mehr als 50 Stunden lang in etwa konstant.

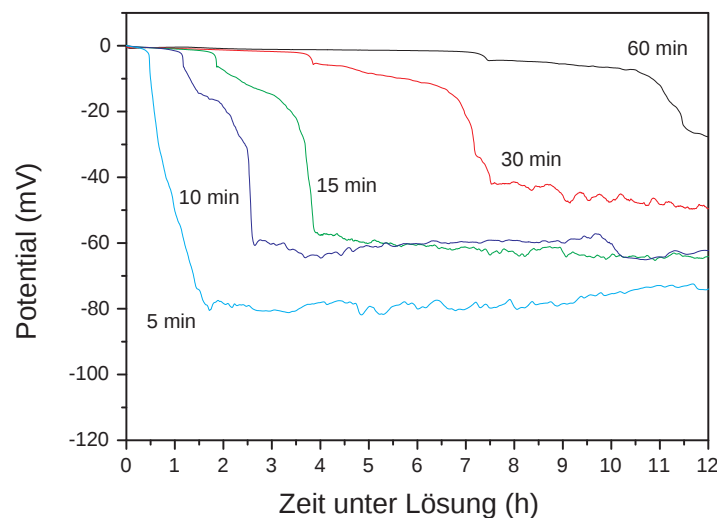


Abbildung 4.11: Potentialverlauf der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren) mit einer ursprünglich  $3\ \mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht und Chlorierungszeiten zwischen 5 Minuten und 60 Minuten.

In Abb. 4.12 ist die Dauer eines stabilen Potentials der Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren) in 3 M KCl-Lösung in Abhängigkeit von der Dicke der Ag-Schicht und der Chlorierungszeit graphisch dargestellt. Zu erkennen ist ein in erster Näherung linearer Zusammenhang zwischen der Dauer eines stabilen Potentials und der Chlorierungszeit. In diesem Zeitraum unterliegt das gemessene Potential Schwankungen von maximal 5 mV.

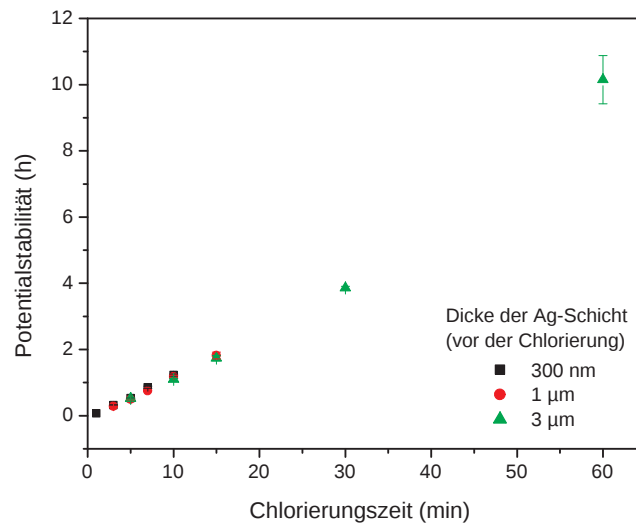


Abbildung 4.12: Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der ursprünglichen Dicke der Ag-Schicht und der Chlorierungszeit.

Außerdem zeigen die Messungen, dass die Potentialstabilität unabhängig von der Dicke der Ag-Schicht ist. Nach [186] (siehe hierzu auch Kap. 4.1.1) ist die Lebensdauer einer Referenzelektrode nicht nur von der Dicke der AgCl-Schicht abhängig, sondern auch von der Adhäsion des AgCl auf dem Ag, welche wiederum durch das Verhältnis von AgCl zu Ag bestimmt wird. Eine gute Adhäsion wird bei 10 % bis 30 % erzielt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Quasi-Referenzelektroden zeigt sich in erster Näherung keine Abhängigkeit der Lebensdauer vom Verhältnis von AgCl zu Ag, obwohl der prozentuale Anteil von AgCl doch bei einigen Proben (d.h. bei längerer Chlorierungszeit) wesentlich über den angegebenen Werten (10 % bis 30 %) liegt. Das lässt wiederum darauf schließen, dass bei den hier untersuchten Proben die Adhäsion des AgCl auf dem Ag nicht wesentlich durch das Verhältnis von AgCl zu Ag bestimmt wird.

Mit Hilfe der REM-Aufnahmen wurden die zu den Chlorierungszeiten gehörigen Dicken der AgCl-Schichten bestimmt und in Abb. 4.13 die Dauer eines stabilen Potentials der Quasi-Referenzelektrode in Abhängigkeit von der Dicke der AgCl-Schicht aufgetragen. Wie erwartet, nimmt die Dauer eines stabilen Potentials mit der Dicke der AgCl-Schicht zu. Einige Werte für die Potentialstabilität und die Schichtdicke von AgCl sind in Abhängigkeit von der ursprünglichen Dicke der Ag-Schicht (vor dem Chlorieren) und der Chlorierungszeit in der Tab. 4.3 aufgeführt. Bei den Referenzelektroden vom Typ 1 konnte unter den wie in Kap 3.1.1 beschriebenen Herstellungsparametern eine maximale Potentialstabilität von  $(10,15 \pm 0,73)$  Stunden bei Verwendung einer  $3 \mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht erreicht werden, deren Oberfläche 60 Minuten lang zu AgCl chloriert wurde. Bei einem Vergleich der Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden mit unterschiedlichen Dicken der Ag-Schicht vor der Chlorierung, die jedoch gleich lang chloriert wurden, zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung.

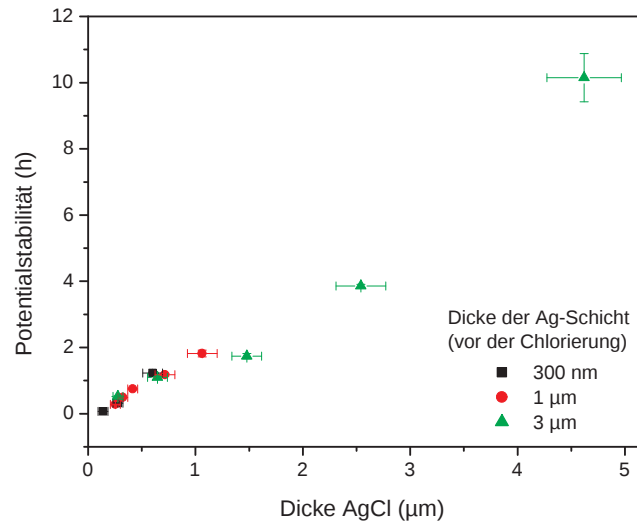


Abbildung 4.13: Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 (Aufdampfen/Chlorieren) in Abhängigkeit von der ursprünglichen Dicke der Ag-Schicht und der Dicke der AgCl-Schicht.

Tabelle 4.3: Potentialstabilität sowie berechneter Schichtabtrag der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 in Abhängigkeit von der Schichtdicke von Ag und der Chlorierungszeit bzw. der Schichtdicke von AgCl.

| Dicke von Ag ( $\mu\text{m}$ ) | Chlorierungszeit (min) | Dicke von AgCl ( $\mu\text{m}$ ) | Potentialstabilität (h) | Schichtabtrag (nm/min) |
|--------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 0,3                            | 1                      | $0,14 \pm 0,05$                  | $0,070 \pm 0,004$       | $33 \pm 12$            |
|                                | 3                      | $0,28 \pm 0,05$                  | $0,32 \pm 0,01$         | $14 \pm 3$             |
|                                | 10                     | $0,60 \pm 0,09$                  | $1,23 \pm 0,03$         | $8 \pm 1$              |
| 1                              | 3                      | $0,25 \pm 0,05$                  | $0,28 \pm 0,01$         | $15 \pm 3$             |
|                                | 7                      | $0,42 \pm 0,05$                  | $0,753 \pm 0,005$       | $9 \pm 1$              |
|                                | 10                     | $0,72 \pm 0,09$                  | $1,18 \pm 0,04$         | $10 \pm 1$             |
|                                | 15                     | $1,06 \pm 0,14$                  | $1,82 \pm 0,10$         | $10 \pm 1$             |
| 3                              | 5                      | $0,28 \pm 0,05$                  | $0,52 \pm 0,02$         | $9 \pm 2$              |
|                                | 10                     | $0,65 \pm 0,09$                  | $1,10 \pm 0,03$         | $10 \pm 1$             |
|                                | 15                     | $1,48 \pm 0,14$                  | $1,74 \pm 0,08$         | $14 \pm 2$             |
|                                | 60                     | $4,62 \pm 0,35$                  | $10,15 \pm 0,73$        | $8 \pm 1$              |

Einen bedeutenden Einfluss auf die Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektrode hat die Löslichkeit von AgCl in KCl-haltiger Lösung. Dabei ist die Löslichkeit nicht allein durch das

Löslichkeitsprodukt der Reaktion



gegeben, sondern aufgrund von Komplexbildung wesentlich höher. Die Löslichkeit von AgCl beträgt beispielsweise bei einer Temperatur von 25 °C in Wasser ohne KCl  $1,34 \times 10^{-5}$  mol/l, in einer 1 M KCl-Lösung  $1,19 \times 10^{-4}$  mol/l und in einer 3 M KCl-Lösung 340 mg/l (d.h.  $2,37 \times 10^{-3}$  mol/l bei einer molaren Masse von  $M = 143,32$  g/mol). Unter Berücksichtigung der Messanordnung - untersucht wurden bei jeder Messung jeweils 20 Proben - in 0,5 l Lösung, kann somit die Schichtdicke von AgCl ermittelt werden, die in Kontakt zu der Messlösung bis zum Einstellen des Gleichgewichtszustands in Lösung geht.  $L$  sei die Löslichkeit von AgCl in mol/l und  $L_m$  die Löslichkeit in g/l. Dann gilt folgende Beziehung:

$$L_m = L \cdot M \quad (4.11)$$

Die Masse von AgCl, die pro Probe in Lösung geht, ergibt sich bei einer Messlösung von 0,5 l und 20 Proben zu:

$$m_{\text{Probe}} = \frac{L_m \cdot 0,5 \text{ l}}{20} \quad (4.12)$$

Mit Hilfe der Dichte von AgCl ( $\rho_{\text{AgCl}} = 5,6$  g/cm<sup>3</sup>) erhält man die Dicke der abgetragenen AgCl-Schicht:

$$d_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{A \cdot \rho_{\text{AgCl}}} \quad (4.13)$$

Dabei beschreibt  $A$  die Fläche der Referenzelektrode, die in Kontakt zur Messlösung steht. Bereits in Wasser ohne KCl lösen sich unter diesen Bedingungen etwa 223 nm der AgCl-Schicht auf. Bei Verwendung einer 1 M KCl-Lösung geht eine 1,98  $\mu\text{m}$  dicke AgCl-Schicht in Lösung, und bei einer 3 M KCl-Lösung beträgt die Dicke der abgetragenen AgCl-Schicht ca. 39,42  $\mu\text{m}$ . Diese Berechnungen geben keinen Aufschluss darüber, wie schnell die AgCl-Schicht beispielsweise in 3 M KCl-Lösung in Lösung geht. Da die REM-Aufnahmen der Referenzelektroden vom Typ 1 eine maximale Dicke der AgCl-Schicht von  $(5,4 \pm 0,6)$   $\mu\text{m}$  (Dicke der ursprünglichen Ag-Schicht: 3  $\mu\text{m}$ , Chlorierungszeit: 60 Minuten) ergaben, löst sich entsprechend den Berechnungen die komplette AgCl-Schicht, unter Berücksichtigung des Löslichkeitsprodukts und der Komplexbildung, auf.

Anhand der mittels elektrochemischer Messungen ermittelten Dauer eines konstanten Potentials und der mittels REM bestimmten Dicke der Quasi-Referenzelektroden kann jedoch der Schichtabtrag abgeschätzt werden. Einige Werte sind zusammen mit der Schichtdicke von AgCl in Abhängigkeit von der ursprünglichen Dicke der Ag-Schicht (vor dem Chlorieren) und der Chlorierungszeit in der Tab. 4.3 aufgeführt. Bei den Quasi-Referenzelektroden mit einer ursprünglichen Schichtdicke von Ag von 300 nm zeigt sich eine Abnahme des Schichtabtrags. Auch bei den Quasi-Referenzelektroden mit einer ursprünglich 1  $\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht zeigt sich zunächst dieser Trend bis zu 7 Minuten Chlorierungszeit. Allerdings nimmt der Schichtabtrag bei einer weiteren Erhöhung der Chlorierungszeit wieder leicht zu oder bleibt zumindest konstant. Bei den Quasi-Referenzelektroden mit einer ursprünglich 3  $\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht beobachtet man zunächst eine Zunahme für den Schichtabtrag bis zu einer Chlorierungszeit von 15 Minuten und im Anschluss daran eine Abnahme des Schichtabtrags. Eine mögliche Erklärung für die deutliche Reduzierung des Schichtabtrags bei Erhöhung der Chlorierungszeit im Bereich kleiner Chlorierungszeiten ist die Zunahme des Bedeckungsgrads mit AgCl-Körnern

sowie deren Korngröße mit steigender Chlorierungszeit. Insbesondere für kurze Chlorierungszeiten von wenigen Minuten ist die Bedeckung mit AgCl-Körnern noch sehr unvollkommen, so dass die Messlösung gut an die vereinzelt Inseln von AgCl-Körnern angreifen kann. Bei höheren Chlorierungszeiten ist die Bedeckung zwar immer noch nicht komplett, doch nimmt der Bedeckungsgrad nicht mehr so stark zu, wie für kurze Chlorierungszeiten von wenigen Minuten. Erst ab einer Chlorierungszeit von etwa 15 Minuten ist die Ag-Oberfläche dann komplett mit AgCl bedeckt. Ein Vergleich vom Schichtabtrag mit den Werten für das Schichtwachstum zeigt eine vergleichbare Abhängigkeit von der Schichtdicke von AgCl. Das würde bedeuten, dass ein schnelles Schichtwachstum mit einem schnellen Schichtabtrag verbunden ist.

**Typ 2 (Aufdampfen/PLD)** Beispiele von Potentialmessungen einiger Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD), gemessen gegen eine konventionelle makroskopische Referenzelektrode mit 3 M KCl-Lösung als Innenelektrolyt, zeigt Abb. 4.14. Es wurden insgesamt jeweils vier identische Proben untersucht. Die Dicke der Ag-Schicht beträgt 300 nm und die Depositionsdauer zur Abscheidung der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht lag zwischen 10 Minuten und 40 Minuten. Zu erkennen ist, dass sich zu Beginn der Messung, wie erwartet, ein Potential von etwa 0 mV einstellt und das Potential, wie bei den Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1, nach einer bestimmten Zeit plötzlich abfällt. Der Potentialabfall für Proben, die bei einer geringeren Depositionsdauer hergestellt wurden, scheint betragsmäßig größer zu sein und auch plötzlicher zu erfolgen, als bei Proben, bei denen die AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht über eine längere Zeit abgeschieden wurde. Der Potentialverlauf wurde insgesamt 24 Stunden beobachtet (nicht in Abb. 4.14 dargestellt). Dabei zeigt sich unabhängig von der Depositionsdauer unmittelbar nach Erreichen der in Abb. 4.14 dargestellten betragsmäßig maximalen Potentialdifferenz gegenüber einer makroskopischen Referenzelektrode eine stetige Drift in positive Richtung, bis erneut eine Potentialdifferenz von etwa 0 mV erreicht wird. Zudem ist der Potentialabfall bei den Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 betragsmäßig geringer als bei den Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1.

In Abb. 4.15 ist die Dauer eines stabilen Potentials in Abhängigkeit von der Depositionsdauer bzw. in Abb. 4.16 in Abhängigkeit von der mittels RBS oder REM ermittelten Schichtdicke dargestellt. Die Potentialstabilität nimmt mit der Depositionsdauer, d.h. mit der Dicke der AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht zu. In der Tab. 4.4 sind die entsprechenden Werte für die Potentialstabilität und die Schichtdicke von AgCl-Ag<sub>2</sub>S in Abhängigkeit von der Depositionsdauer aufgeführt. Die maximale Dauer eines stabilen Potentials wird bei diesem Typ von Referenzelektrode bei einer Schichtdicke von  $(0,88 \pm 0,09) \mu\text{m}$  erreicht und beträgt lediglich  $(1,18 \pm 0,15)$  Stunden. Auch bei diesen Quasi-Referenzelektroden ist der ebenfalls Tab. 4.4 aufgeführte Schichtabtrag für Proben mit geringerer Schichtdicke größer.

Vergleicht man die Potentialstabilität von Typ-1-Referenzelektroden mit den Werten von Typ-2-Referenzelektroden bei gleicher Schichtdicke der AgCl-Schicht (Typ 1) bzw. AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht (Typ 2), so sind die Typ-1-Referenzelektroden über eine längere Zeit stabil, oder anders ausgedrückt, der Schichtabtrag von Typ-1-Quasi-Referenzelektroden ist entsprechend kleiner als der von Typ-2-Quasi-Referenzelektroden. Beispielsweise ist die Quasi-Referenzelektrode vom Typ 2 bei einer Schichtdicke von  $(0,88 \pm 0,09) \mu\text{m}$  über  $(1,18 \pm 0,15)$  Stunden stabil, die Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1 (ursprünglich 1  $\mu\text{m}$  dicke Ag-Schicht, Chlorierungs-

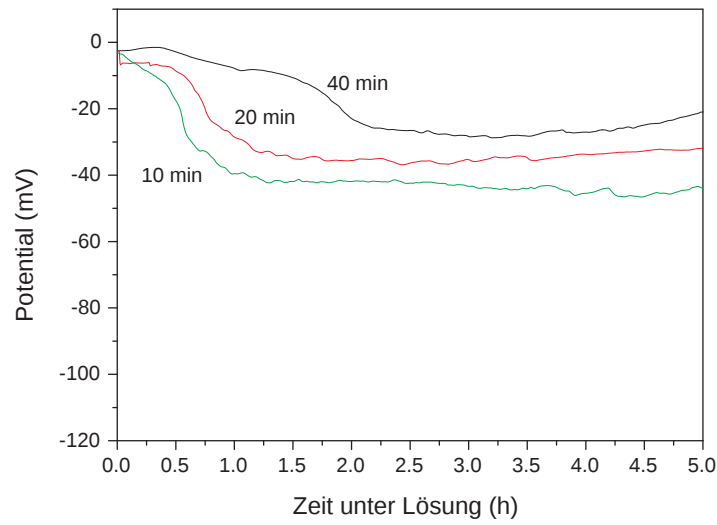


Abbildung 4.14: Potentialverlauf der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) mit einer 300 nm dicken Ag-Schicht und Depositionszeiten zwischen 10 Minuten und 40 Minuten.

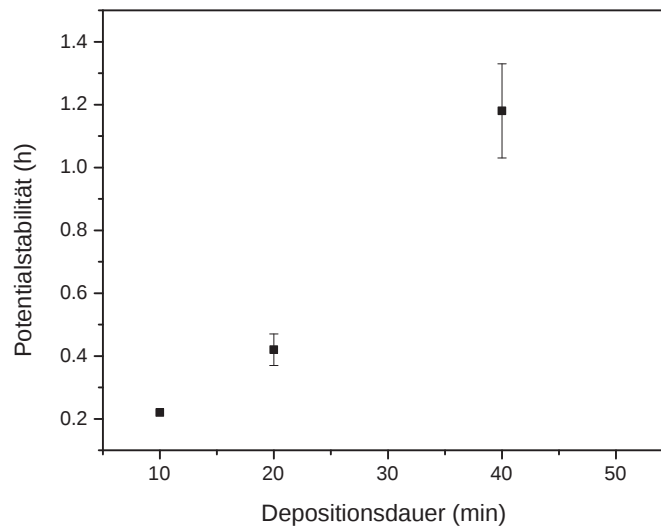


Abbildung 4.15: Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) in Abhängigkeit von der Depositionsdauer.

zeit: 10 Minuten), die eine entsprechende Potentialstabilität zeigt ( $(1,18 \pm 0,04)$  Stunden), ist allerdings ca. 160 nm dünner (Schichtdicke:  $(0,72 \pm 0,09) \mu\text{m}$ ). Der Schichtabtrag der Typ-2-Quasi-Referenzelektrode ist mit  $(12 \pm 2) \text{ nm/min}$  dementsprechend größer als der Schichtab-

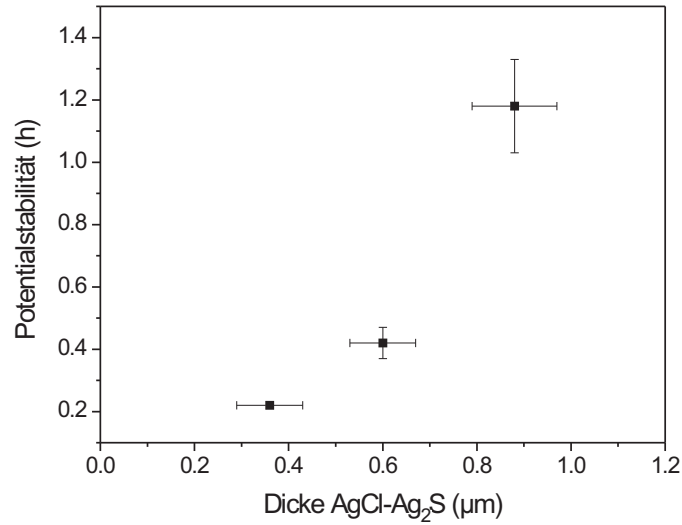


Abbildung 4.16: Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 (Aufdampfen/PLD) in Abhängigkeit von der Dicke der Ag/AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht.

Tabelle 4.4: Potentialstabilität sowie berechneter Schichtabtrag der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 in Abhängigkeit von der Depositionsdauer bzw. der Schichtdicke von AgCl-Ag<sub>2</sub>S.

| Dicke von Ag (μm) | Depositionsdauer (min) | Dicke von AgCl-Ag <sub>2</sub> S (μm) | Potentialstabilität (h) | Schichtabtrag (nm/min) |
|-------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| 0,3               | 10                     | 0,36 ± 0,07                           | 0,223 ± 0,005           | 27 ± 5                 |
|                   | 20                     | 0,60 ± 0,07                           | 0,42 ± 0,05             | 24 ± 4                 |
|                   | 40                     | 0,88 ± 0,09                           | 1,18 ± 0,15             | 12 ± 2                 |

trag der Typ-1-Quasi-Referenzelektrode ( $(10 \pm 1)$  nm/min). Noch deutlicher wird dies bei dem Vergleich einer Typ-2-Quasi-Referenzelektrode mit einer Schichtdicke von  $(0,60 \pm 0,07)$  μm, die  $(0,42 \pm 0,05)$  Stunden in 3 M KCl-Lösung stabil ist, mit einer Typ-1-Quasi-Referenzelektrode (ursprünglich 300 nm dicke Ag-Schicht, Chlorierungszeit: 10 Minuten) die eine entsprechende Schichtdicke ( $(0,60 \pm 0,09)$  μm) aufweist. Diese ist nämlich mit  $(1,23 \pm 0,03)$  Stunden deutlich stabiler. Der Schichtabtrag der Quasi-Referenzelektrode vom Typ 2 beträgt in diesem Fall ca.  $(24 \pm 4)$  nm/min, der Schichtabtrag der Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1 ist mit  $(8 \pm 1)$  nm/min deutlich geringer. Auch eine Quasi-Referenzelektrode vom Typ 1 (ursprünglich 3 μm dicke Ag-Schicht, Chlorierungszeit: 10 Minuten) mit einer Schichtdicke der AgCl-Schicht von  $(0,65 \pm 0,09)$  μm ist im Vergleich dazu über eine längere Zeit stabil ( $(1,10 \pm 0,03)$  Stunden). Der Schichtabtrag beträgt in diesem Fall  $(10 \pm 1)$  nm/min. Eine Erklärung für die oben beschriebene geringere Potentialstabilität von Typ-2-Quasi-Referenzelektroden im Vergleich zu solchen vom Typ 1 ist in dem Einfluss weiterer Parameter auf die Potentialstabilität

zu suchen. Dieser Trend zeigt sich nämlich unabhängig von der Dicke der Ag-Schicht nach der Chlorierung von Ag zu AgCl (Typ 1). Allerdings ist die Löslichkeit von Ag<sub>2</sub>S in der Messlösung (3 M KCl) eher geringer als die von AgCl. Im Zusammenhang mit der optischen Charakterisierung der unterschiedlichen Typen von Quasi-Referenzelektroden wurde beschrieben, dass die Korngröße von Typ-2-Quasi-Referenzelektroden im Vergleich zu solchen vom Typ 1 wesentlich geringer ist. Betrachtet man nun die Körner der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 1 und Typ 2 als ideale Halbkugeln, die gleichmäßig auf einer Basisfläche angeordnet sind, so ist bei gleicher Basisfläche der Probe die Oberfläche der Körner, die der Lösung ausgesetzt ist, unabhängig vom Radius der Körner. Daher sollte die Korngröße den Schichtabtrag nicht beeinflussen. Allerdings nimmt der Gesamtumfang unmittelbar an der darunterliegenden Basisfläche für kleiner werdende Körner zu. Mit anderen Worten: Bei kleineren Körnern gibt es mehr Angriffsfläche unmittelbar an der Grenze zur darunterliegenden Schicht. Dieser Sachverhalt bietet eine mögliche Erklärung dafür, warum sich die AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht der Typ-2-Quasi-Referenzelektroden schneller löst, als die AgCl-Schicht der Typ-1-Quasi-Referenzelektroden. Ein weiterer Grund könnte die wesentlich schlechtere Adhäsion von mittels PLD-Verfahren abgeschiedenem AgCl-Ag<sub>2</sub>S auf Ag sein. Deshalb war es beispielsweise auch nicht möglich, dickere Schichten als die oben beschriebenen zu realisieren.

**Typ 3 (Dickschichttechnik)** Das Potential der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3 wurde ebenfalls, wie in Kap 3.5.1 beschrieben, in einer 3 M KCl-Lösung gegen eine konventionelle makroskopische Referenzelektrode gemessen. Es wurden insgesamt jeweils vier identische Proben untersucht. In Abb. 4.17 sind exemplarisch einige Messungen dargestellt, wobei die Schichtdicke der Ag-AgCl-Schicht in etwa 60  $\mu\text{m}$ , 110  $\mu\text{m}$ , 180  $\mu\text{m}$ , 240  $\mu\text{m}$  oder 290  $\mu\text{m}$  betrug. Auch hier zeigte sich zu Beginn der Messungen erwartungsgemäß eine Potentialdifferenz von ungefähr 0 mV. Nach einer bestimmten Zeit wird ein plötzlicher Abfall des Potentials beobachtet, wobei es allerdings nach einer gewissen Zeit wieder allmählich gegen Null driftet. Dieses Phänomen wurde auch bei einigen Quasi-Referenzelektroden vom Typ 2 beobachtet.

In Abb. 4.18 ist die Abhängigkeit der Dauer eines stabilen Potentials von der Dicke der Ag-AgCl-Schicht graphisch dargestellt. Die Proben mit einer 60  $\mu\text{m}$  dicken Ag-AgCl-Schicht sind maximal (19, 17  $\pm$  4, 39) Stunden stabil. Die besten Resultate konnten mit Schichtdicken von 240  $\mu\text{m}$  und 290  $\mu\text{m}$  erzielt werden. Einige der Proben hatten über den gesamten Zeitraum der Untersuchung (d.h. 1115 Stunden) einen stabilen Potentialverlauf mit Potentialschwankungen von maximal 5 mV. Die große Schwankungsbreite in der Dauer eines stabilen Potentials für 240  $\mu\text{m}$  dicke Proben entsteht dadurch, dass eine der untersuchten Quasi-Referenzelektroden lediglich 67,82 Stunden stabil war. Insgesamt ist kein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Dauer eines stabilen Potentials zu erkennen. Dabei ist zu beachten, dass die mittels Dickschichttechnik hergestellten Quasi-Referenzelektroden erstmals dicker sind als die berechnete Dicke der AgCl-Schicht, die in Lösung gehen kann (ca. 39,42  $\mu\text{m}$ ). Damit ist das Löslichkeitsprodukt bzw. die Komplexbildungskonstante nicht der maßgebliche Faktor, der die Potentialstabilität bestimmt. Optische Untersuchungen der Schichten vor und nach der Messung in 3 M KCl-Lösung haben gezeigt, dass die Ag-AgCl-Schicht während der Messung aufquillt, und es waren vereinzelte Risse in der Schicht zu erkennen. Somit ist naheliegend, dass mechanische Einwirkungen die Potentialstabilität maßgeblich bestimmen.

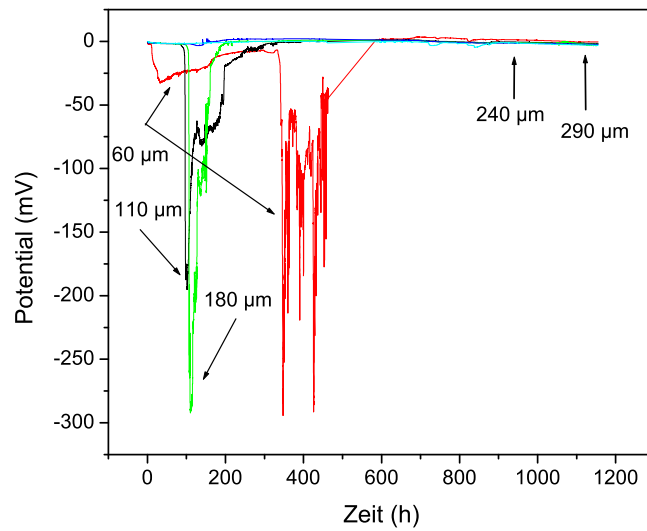


Abbildung 4.17: Potentialverlauf der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik). Die Dicke der Ag-AgCl-Schicht beträgt 60 µm bis 290 µm.

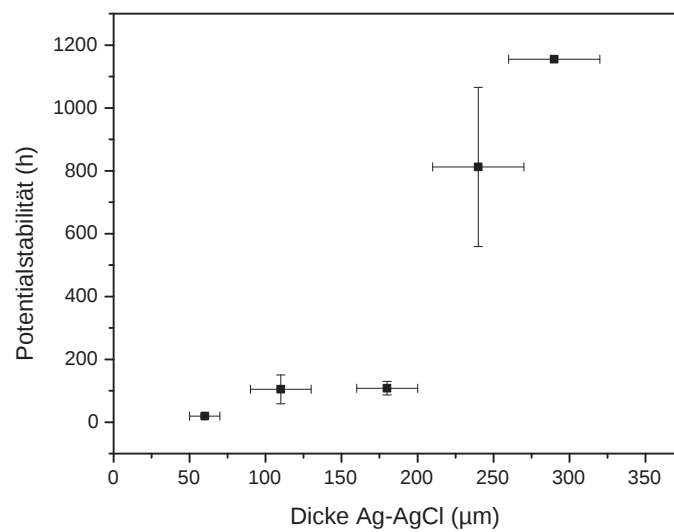


Abbildung 4.18: Potentialstabilität der Quasi-Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) in Abhängigkeit von der Dicke der Ag-AgCl-Schicht.

Je nach Anwendung der miniaturisierten Referenzelektrode können alle drei vorgestellten Verfahren zur Herstellung der Referenzelektrode sinnvoll sein. Die drei unterschiedlichen Typen von Referenzelektroden könnten für unterschiedlich lange Zeit genutzt werden. Die Herstellungsart sollte entsprechend der Herstellung des zugehörigen Sensors und nach der Art

der Messung gewählt werden. Die Referenzelektrode mit der größten Langzeitstabilität ist aufgrund der Dicke der Ag-AgCl-Schicht die Dickschicht-Referenzelektrode. Aber auch die anderen beiden Typen (Aufdampfen/Chlorieren und Aufdampfen/PLD) können in Lösungen mit geringerer Ionenstärke bzw. bei kürzeren Messperioden verwendet werden. Außer der Schichtdicke bestimmen auch andere Parameter, wie z.B. die Korngröße der AgCl-Schicht die Auflösungsgeschwindigkeit der AgCl-Schicht und damit die Dauer der Potentialstabilität. Die bisher besprochenen Quasi-Referenzelektroden sind jedoch nur in Lösungen mit konstanter Chloridionen-Konzentration verwendbar.

Zwei Faktoren beeinflussen hauptsächlich die Lebensdauer von miniaturisierten Referenzelektroden mit KCl-haltigem Innenelektrolyt: erstens die Stabilität von Ag/AgCl in konzentrierter KCl-Lösung (als Innenelektrolyt) und zweitens das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus der KCl-haltigen Membran in die Messlösung. Daher wurden die in dieser Arbeit mittels unterschiedlicher Methoden hergestellten Quasi-Referenzelektroden in 3 M KCl-Lösung im Hinblick auf ihre Potentialstabilität untersucht. Diese Ergebnisse sollen nun kurz mit einigen der in Kap. 4.1.1 beschriebenen Arbeiten verglichen werden. Alle Quasi-Referenzelektroden aus dieser Arbeit zeigen in 3 M KCl-Lösung ein konstantes Potential von 0 mV, bis plötzlich ein Potentialsprung in negativer Richtung erfolgt. Im Vergleich dazu berichten Huang et al. von einer Drift ihrer Quasi-Referenzelektroden in 0,01 M KCl-Lösung. Diese drifteten in den ersten 10 Minuten um etwa 16 mV in Richtung kleinerer Potentialwerte und in den nächsten 50 Minuten um 9 mV. Suzuki et al. berichten, dass beim Chlorieren von Ag zu AgCl maximal 50 % des Ag zu AgCl umgewandelt werden sollte, da ansonsten Adhäsionsverlust droht. Empfohlen werden zwischen 10 % und 30 %. Dies konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, da hier keine wesentliche Abhängigkeit der Potentialstabilität von der Dicke der Ag-Schicht nachgewiesen wurde. Die mittels Dünnschichttechnik hergestellten Quasi-Referenzelektroden von Suzuki et al. haben je nach Herstellung eine Lebensdauer von 11 bis 35 Stunden in gesättigter AgCl/KCl-Lösung. In dieser Zeit beträgt die Drift 0,21 mV/h. Wie bei den Quasi-Referenzelektroden in dieser Arbeit nimmt auch bei Suzuki et al. die Lebensdauer mit der Chlorierungszeit zu. Die Quasi-Referenzelektroden von Desmond et al., deren Ag-AgCl-Schicht mittels Dickschichttechnik realisiert wurde, sind lediglich 7 Tage stabil und zeigen in dieser Zeit eine Drift von etwa 1,55 mV/Tag. Im Gegensatz dazu sind die in dieser Arbeit mittels Dickschichttechnik hergestellten Quasi-Referenzelektroden teilweise mehr als 40 Tage stabil.

### 4.1.3 Ag/AgCl-Referenzelektroden mit Innenelektrolyt

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von miniaturisierten Referenzelektroden mit Innenelektrolyt und Schutzschicht vorgestellt und mit den Ergebnissen aus anderen Arbeiten verglichen.

#### Physikalische Charakterisierung

Die physikalische Charakterisierung der verschiedenen Typen von Referenzelektroden erfolgte mittels unterschiedlicher optischer Methoden, wie Lichtmikroskopie und REM. Es konnte keine Veränderung der Ag/AgCl-Schichten, hergestellt mittels drei verschiedener Herstellungsmethoden, durch das zusätzliche Aufbringen von Membranmaterialien festgestellt werden.

### Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte zunächst an Referenzelektroden mit KCl-haltiger Membran ohne zusätzlicher Schutzschicht, um den Auswaschprozess aus den Membranmaterialien zu untersuchen. Die Ag/AgCl-Schicht wurde mittels Dickschichttechnik hergestellt, weil die nach dieser Methode hergestellten Quasi-Referenzelektroden in 3 M KCl-Lösung die größte Potentialstabilität besitzen. Somit sollte ein Einfluss der Ag-AgCl-Schicht auf eine mögliche Potentialänderung vermieden werden, um sicherzustellen, dass nur die Änderung der Konzentration der Chlorid-Ionen in der Membran den Potentialverlauf bestimmt.

**Referenzelektroden mit KCl-haltiger Agar-Membran** Abb. 4.19 (links) zeigt die elektrochemische Charakterisierung der Agar-Membran. Es wurden vier identische Proben untersucht. Die Membran enthält KCl mit einer Konzentration von etwa 3 mol/l. Der erste Teil der Messung (A) erfolgt in Titrisol-Puffer (pH 7) ohne KCl. Das KCl in der Agar-Membran wird ausgewaschen und dadurch steigt das Potential entsprechend der Nernst-Gleichung an. Nach 11 Stunden wird die Lösung gewechselt und die Messung in Titrisol (pH 7) mit einer KCl-Konzentration von 3 mol/l fortgesetzt (B). Das Potential zwischen der Dickschicht-Referenzelektrode und der konventionellen Referenzelektrode sinkt wieder auf 0 mV, da die Chlorid-Ionen wieder in die Agar-Membran eindiffundieren. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wird in dem dritten Teil der Messung ab der 22. Stunde wieder Titrisol-Puffer (pH 7) ohne KCl verwendet (C). Entsprechend dem ersten Teil der Messung steigt das Potential wieder an. Abb. 4.19 (rechts) zeigt die aus der linken Abbildung berechnete, zeitabhängige Konzentration der Chlorid-Ionen im Agar-Gel unmittelbar an der Grenze zur Ag-AgCl-Schicht.

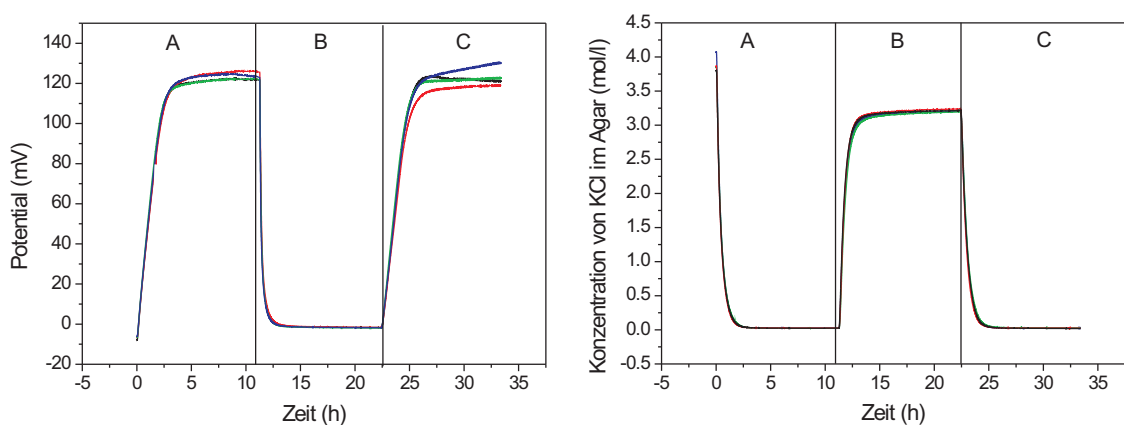


Abbildung 4.19: Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen Agar-Membran (links) sowie zeitabhängige Konzentration der Chlorid-Ionen in der Agar-Membran (rechts).

Es soll nun die maximale Potentialdifferenz zwischen den miniaturisierten Referenzelektroden und der makroskopischen Referenzelektrode hergeleitet und mit den experimentellen Werten verglichen werden. Das Volumen der Agar-Membran ist durch den verwendeten O-Ring definiert. Dieser hat einen Innenradius  $r$  von 3,5 mm und eine Dicke  $d$  von 7,1 mm. Somit beträgt das Volumen der Agar-Schicht:

$$V_{\text{Agar}} = \pi r^2 \cdot d = 273,24 \text{ mm}^3 = 0,27324 \text{ ml} \quad (4.14)$$

Das absolute Volumen des Agar-Gels während einer Messung beträgt  $4 \times V_{\text{Agar}}$ , da vier Referenzelektroden gleichzeitig untersucht wurden. Die Zahl der Mole an Chlorid-Ionen  $n_{\text{Cl}^-}$ , die aus den vier Referenzelektroden in die Messlösung (100 ml) diffundieren, ergibt sich bei einer Chloridionen-Konzentration von 3 mol/l im Agar-Gel zu:

$$n_{\text{Cl}^-} = \frac{3 \cdot 4 \cdot V_{\text{Agar}}}{1000} = 3,2789 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (4.15)$$

Die maximale Konzentration der Chlorid-Ionen in der Messlösung beträgt nach dem Ausdiffundieren aus der Agar-Membran:

$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{n_{\text{Cl}^-} \cdot 100}{1000} = 3,2789 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (4.16)$$

Mit Hilfe der Nernst-Gleichung kann schließlich die Potentialdifferenz  $\Delta V$  nach dem Austritt der Chlorid-Ionen aus dem Agar bestimmt werden:

$$\Delta V = 59,16 \text{ mV} \cdot \log\left(\frac{3 \text{ mol/l}}{3,2789 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}\right) = 116,04 \text{ mV} \quad (4.17)$$

Die mittlere Potentialdifferenz beträgt nach dem ersten Messzyklus  $(123,4 \pm 0,9) \text{ mV}$  sowie nach dem dritten Messzyklus  $(123,3 \pm 2,5) \text{ mV}$ . Die experimentellen Ergebnisse stimmen somit mit den theoretischen Berechnungen in etwa überein. Die etwas höheren experimentellen Werte zeigen, dass die Potentialdifferenz zwischen makroskopischer Referenzelektrode und der miniaturisierten Referenzelektrode doch etwas größer ist als erwartet. Das lässt sich beispielsweise dadurch erklären, dass die Konzentration der Chlorid-Ionen im Agar etwas geringer war als vermutet. Eine andere mögliche Fehlerquelle liegt in einer Abweichung des Volumens der Agar-Membran von dem berechneten Wert.

Es soll nun diejenige Zeit ermittelt werden, die bis zum Erreichen eines konstanten Potentials vergeht. Dabei wird die Annahme gemacht, dass sich kurz vor dem jeweiligen Lösungswechsel ein Gleichgewicht, verbunden mit einem konstanten Potential, eingestellt hat. Es wird derjenige Zeitpunkt ermittelt, ab dem das Potential nur noch um maximal 5 mV schwankt. Betrachtet man beispielsweise die Teile A und C der Messung, d.h. die Bereiche, in denen die Chlorid-Ionen aus der Agar-Membran austreten, so ist die Zeit, die vom Lösungswechsel bis zum Erreichen des konstanten Potentials vergangen ist, proportional zur Dauer des Auswaschvorgangs der Chlorid-Ionen aus der Membran. Bei dem 1. Teil der Messung (A) dauert es  $(3,45 \pm 0,20) \text{ Stunden}$ , bis das eingestellte Potential um maximal 5 mV schwankt. Bei dem 3. Teil der Messung (C) beträgt der Wert  $(3,98 \pm 0,68) \text{ Stunden}$ . Die Zeit die vergeht, bis bei dem 2. Teil der Messung (B) ein konstantes Potential erreicht wird, beträgt  $(0,95 \pm 0,04) \text{ Stunden}$ . Ab diesem Zeitpunkt schwankt das eingestellte Potential ebenfalls um maximal 5 mV. In dieser Zeit werden die Chlorid-Ionen wieder in die Membran eingelagert, und so ist die Zeit, die

vom Lösungswechsel bis zum Erreichen des konstanten Potentials vergangen ist, proportional zur Dauer des Einlagerns der Chlorid-Ionen in die Membran. Nach dem 2. Teil der Messung beträgt das Potential  $(-1,76 \pm 0,07)$  mV. Die Geschwindigkeiten, mit der die Chlorid-Ionen aus der Membran aus- und eingelagert werden, können nicht miteinander verglichen werden, indem man die Dauer bis zum Erreichen der jeweiligen konstanten Potentiale miteinander vergleicht. Denn durch Ableiten der Nernst-Gleichung

$$\Delta V = 59,16 \text{ mV} \cdot \log\left(\frac{3 \text{ mol/l}}{c_{\text{Cl}^-}}\right) \quad (4.18)$$

nach der Zeit ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{d}{dt} \Delta V = (-59,16 \text{ mV} \cdot \log e) \left(\frac{1}{c_{\text{Cl}^-}}\right) \cdot \left(\frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt}\right) \quad (4.19)$$

Durch Umformen erhält man:

$$\frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} = (-1) \frac{d}{dt} \Delta V \cdot c_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{1}{59,16 \text{ mV} \cdot \log e} \quad (4.20)$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration der Chlorid-Ionen an der Grenzfläche zwischen Agar-Membran und Ag-AgCl-Schicht ist somit proportional zur zeitlichen Änderung der Potentialdifferenz  $\Delta V$ , und ebenfalls proportional zur Konzentration der Chlorid-Ionen an dieser Grenzfläche. Die zeitliche Konzentrationsänderung von Teil A und Teil B der Messung ist beispielsweise bei identischem zeitlichen Verlauf der Potentialdifferenz verschieden. So nimmt bei dem Teil A der Messung die Konzentration von 3 mol/l zu  $3,2789 \times 10^{-2}$  mol/l ab, während beim Teil B der Messung ein Konzentrationswechsel von  $3,2789 \times 10^{-2}$  mol/l zu 3 mol/l erfolgt. Dies bedeutet, die zeitliche Änderung der Potentialdifferenz kann betrachtet werden, um unterschiedliche Materialien miteinander zu vergleichen. Dabei müssen das Einlagern und das Auslagern der Chlorid-Ionen jedoch getrennt voneinander untersucht werden. Um jedoch eine Aussage darüber treffen zu können, ob die Diffusion der Chlorid-Ionen aus oder in die Membran schneller abläuft, sollen im Folgenden für alle drei Teile der Messung die Diffusionskoeffizienten berechnet werden.

Anhand der oben beschriebenen Potentialmessung (Abb. 4.19 (links)) kann mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Cl}^-}$  von Chlorid-Ionen im Agar-Gel berechnet werden:

$$J_{\text{Cl}^-} = -D_{\text{Cl}^-} \text{ grad } c_{\text{Cl}^-} \quad (4.21)$$

Dazu sollen zunächst die Prozesse genauer beschrieben werden, die nach dem Eintauchen der Referenzelektrode (bestehend aus einer Agar-Membran mit 3 mol/l Chlorid-Ionen) in Titrisol-Puffer ohne Chlorid-Ionen stattfinden. Unmittelbar nach dem Eintauchen der Referenzelektrode in die Messlösung beträgt die Konzentration der Chlorid-Ionen überall im Gel 3 mol/l. Somit ist die Potentialdifferenz gegenüber der makroskopischen Referenzelektrode 0 V. Zunächst driften die Chlorid-Ionen unmittelbar an der Grenze zur Messlösung in die Lösung, d.h. die Konzentration nimmt in der Agar-Membran etwas ab und in der Messlösung etwas zu. Es ist zu beachten, dass die Potentialdifferenz immer noch 0 V beträgt. Im Laufe der Zeit wird der Bereich der abnehmenden Chlorid-Ionen-Konzentration im Agar und der zunehmenden Chlorid-Ionen-Konzentration in der Messlösung immer größer. Die Potentialdifferenz beträgt immer noch 0 V, bis sich schließlich die Konzentration der Chlorid-Ionen im Agar-Gel

unmittelbar an der Grenze zur Ag-AgCl-Schicht ändert. Erst jetzt ist ein leichter Anstieg der Potentialdifferenz zu beobachten. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung kann aus der gemessenen Potentialdifferenz  $\Delta V$  (Abb. 4.19 (links)) die zeitabhängige Konzentration der Chlorid-Ionen im Agar-Gel  $c_{\text{Cl}^-}$  unmittelbar an der Grenze zur Ag-AgCl-Schicht bestimmt werden (siehe Abb. 4.19 (rechts)):

$$c_{\text{Cl}^-} = 3 \cdot 10^{-\frac{\Delta V}{59,16 \text{ mV}}} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (4.22)$$

Der Diffusionskoeffizient kann nur dann über das 1. Fick'sche Gesetz berechnet werden, wenn die pro Sekunde pro Fläche transportierte Stoffmenge  $J_{\text{Cl}^-}$  konstant ist. Man spricht in diesem Fall vom Fick'schen Verhalten. Beim Betrachten von Abb. 4.19 (rechts) zeigt sich Fick'sches Verhalten durch einen linearen Kurvenverlauf, d.h. in diesem Fall ist die Konzentrationsänderung über die Zeit konstant:

$$J_{\text{Cl}^-} = \frac{dn_{\text{Cl}^-}}{dt \cdot A} = \frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} \cdot \frac{V}{A} = \text{const} \quad (4.23)$$

$$J_{\text{Cl}^-} = \frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} \cdot d = \text{const} \quad (4.24)$$

$A$  bezeichnet dabei die Durchtrittsfläche ( $A = \pi r^2 = 38,5 \text{ mm}^2$ ),  $V$  das Volumen,  $d$  die Dicke der Agar-Membran sowie  $n$  die Zahl der transportierten Mole. Es müssen demnach zunächst die linearen Bereiche der Messungen A, B und C von Abb. 4.19 (rechts) gefunden werden. Fick'sches Verhalten liegt beispielsweise im Teil A der Messung vor zwischen 0,08 Stunden und 0,20 Stunden. Für Zeiten kleiner als 0,08 Stunden ist demnach noch kein linearer Konzentrationsgradient im Agar ausgebildet, und auch für Zeiten größer als 0,20 Stunden gilt kein Fick'sches Verhalten mehr. Es muss dann das 2. Fick'sche Gesetz angewendet werden, welches die Zeitabhängigkeit der transportierten Stoffmenge berücksichtigt. Aus den vier Messkurven vom ersten Teil der Messung (A) wurde zwischen 0,08 Stunden und 0,20 Stunden eine mittlere Steigung von  $-(8,18 \pm 0,20) \text{ mol}/(\text{l} \cdot \text{h})$  ermittelt. Der mittlere quadratische Korrelationskoeffizient beträgt dabei  $0,99919 \pm 0,00007$ . Die entsprechenden Werte für den Teil B und C der Messung sind in Tab. 4.5 aufgeführt.

Nachdem nun für die verschiedenen Bereiche der Messung (Teil A, B und C) die Konzentrationsänderung der Chlorid-Ionen in der Agar-Membran an der Grenzfläche zum AgCl pro Zeiteinheit bestimmt wurde, können die entsprechenden Diffusionskoeffizienten berechnet werden. Bei gegebener Dicke der Agar-Membran ( $d = 7,1 \text{ mm}$ ) und unter der Annahme, dass sich die Konzentration der Chlorid-Ionen in der Agar-Membran linear entlang des Wegs zwischen Ag-AgCl-Schicht der Referenzelektrode und Messlösung ändert (also Fick'sches Verhalten vorliegt), erhält man schließlich die Diffusionskoeffizienten für die drei Messbereiche wie folgt:

$$\frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} \cdot d = -D_{\text{Cl}^-} \text{ grad } c_{\text{Cl}^-} \quad (4.25)$$

$$D_{\text{Cl}^-} = -\frac{dc_{\text{Cl}^-}}{dt} \cdot \frac{d^2}{\Delta c_0} \quad (4.26)$$

$\Delta c_0$  beschreibt dabei die Konzentrationsdifferenz zwischen der Agar-Membran unmittelbar an der Grenze zu der Ag-AgCl-Schicht und der Messlösung zu Beginn des linearen Bereichs der Messung. Sie beträgt für den Teil A der Messung  $(3,66 \pm 0,06) \text{ mol/l}$  unter der Annahme, dass die Konzentration der Chlorid-Ionen in der Messlösung zu Beginn  $0 \text{ mol/l}$  betrug. Setzt

man nun für den Teil A der Messung die entsprechenden Werte ein, so erhält man schließlich für den Diffusionskoeffizienten:

$$D_A = - \frac{-8,18 \text{ mol}}{3600 \text{ sec} \cdot \text{l}} \cdot \frac{(0,71 \text{ cm})^2 \text{l}}{3,66 \text{ mol}} = 3,13 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \quad (4.27)$$

Die Diffusionskoeffizienten wurden jedoch zunächst für jede der vier Referenzelektroden einzeln berechnet und aus den einzelnen Diffusionskoeffizienten der Mittelwert gebildet. Der so erhaltene mittlere Diffusionskoeffizient beträgt für den ersten Teil der Messung (A)  $D_A = (3,13 \pm 0,05) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Entsprechend wurden die Diffusionskoeffizienten für den zweiten und dritten Teil der Messung berechnet (B und C). Sie sind ebenfalls zusammen mit den entsprechenden Werten für die Konzentration der Chlorid-Ionen zu Beginn der jeweiligen linearen Bereiche in Tab. 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: Diffusionskoeffizient von Chlorid-Ionen in Agar.

| Teil der Messung | Zeit mit Fick'schem Verhalten (h) | $dc_{\text{Cl}^-}/dt$ (mol/(l · h)) | $R^2$                 | $\Delta c_0$ (mol/l) | $D$ ( $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) |
|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| A                | 0,08 - 0,20                       | $-8,18 \pm 0,20$                    | $0,99919 \pm 0,00007$ | $3,66 \pm 0,06$      | $3,13 \pm 0,05$                           |
| B                | 11,38 - 11,50                     | $4,89 \pm 0,15$                     | $0,99970 \pm 0,00013$ | $2,70 \pm 0,04$      | $2,54 \pm 0,11$                           |
| C                | 22,50 - 22,62                     | $-4,60 \pm 0,24$                    | $0,99920 \pm 0,00026$ | $3,08 \pm 0,01$      | $2,09 \pm 0,11$                           |

Die Diffusionskoeffizienten für das Ausdiffundieren der Chlorid-Ionen aus der Membran (Messung A und C) sind vergleichbar mit denen für das Eindiffundieren der Chlorid-Ionen in die Membran. Dabei bleibt zu beachten, dass die Diffusionskoeffizienten nur für den Beginn der jeweiligen Teile der Messungen A bis C bestimmt werden konnten. Das hängt damit zusammen, dass sich der in dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau nur bedingt zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten eignet. Ideal wäre ein Aufbau, in dem die Agar-Membran eine 3 M KCl-Lösung von einer Lösung mit einer geringeren Menge an KCl trennt. In diesem Fall stellt sich nach einer gewissen Zeit ein konstanter Konzentrationsgradient in der Agar-Membran ein. Dieser bleibt so lange erhalten, bis der Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen ausgeglichen ist. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Referenzelektroden ist die KCl-haltige Agar-Membran jedoch nur mit einer Lösung mit geringer KCl-Konzentration in Kontakt, während der Kontakt zu der 3 M KCl-Lösung fehlt. Da sich jedoch die Konzentration zu Beginn der Messung linear zu ändern scheint - dies wurde zumindest aus der Potentialänderung ermittelt - konnte auch in unserem Fall das 1. Fick'sche Gesetz zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Die Herleitung der Diffusionskoeffizienten enthält jedoch weitere systematische Fehler oder kritische Punkte. Außer dem Konzentrationsunterschied der Chlorid-Ionen an den AgCl-Schichten von miniaturisierter und makroskopischer Referenzelektrode sind nämlich noch andere Faktoren an dem Zustandekommen der Potentialdifferenz beteiligt. So bildet sich unter anderem an jeder Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Systemen eine Potentialdifferenz. Mit anderen Worten: Die Bestimmung der

zeitlichen Konzentrationsabhängigkeit der Chlorid-Ionen im Agar an der Grenzfläche zur Ag-AgCl-Schicht aus dem Potentialverlauf ist nur in erster Näherung korrekt. Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass der Diffusionskoeffizient von Chlorid-Ionen in Agar und Wasser in derselben Größenordnung liegen. Dadurch wird die gemessene Potentialdifferenz zwischen den miniaturisierten Referenzelektroden und der makroskopischen Referenzelektrode von der Position der makroskopischen Referenzelektrode abhängig, weil der Konzentrationsgradient in der Messlösung gegenüber dem in der Agar-Membran nicht mehr zu vernachlässigen ist. Auch dies wurde bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nicht berücksichtigt. Bei einem Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten mit Daten aus der Literatur ist daher festzustellen, dass sie um etwa eine Größenordnung zu hoch liegen. Beispielsweise berichten Kamakura et al. in [219, 220] von einer speziellen Zelle für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Agar durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit. Sie erhalten als Diffusionskoeffizient für KCl (0,5 g/100 ml) in Agar  $1,87 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  bei 25 °C. In [221] wird ein Diffusionskoeffizient für Chlorid-Ionen in 3 % Agar-Gel angegeben. Er beträgt für 0,5 g NaCl in 100 ml Lösung  $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Fraga et al. geben als Diffusionskoeffizient für 0,01 M NaCl in 2% Agar-Gel einen vergleichbaren Wert an ( $D = 1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) [222].

**Referenzelektroden mit KCl-haltiger pHEMA-Membran** Die entsprechende vergleichende elektrochemische Charakterisierung der pHEMA-Membran ist in Abb. 4.20 (links) dargestellt. Auch diese Membran enthielt zu Beginn der Messung KCl in einer Konzentration von etwa 3 mol/l. Es wurden vier identische Proben untersucht. Der Lösungswechsel von Titrisol-Puffer (pH 7) ohne KCl (Messung A) zu Titrisol-Puffer mit 3 M KCl (Messung B) erfolgte nach 30 Stunden, und nach 60,5 Stunden begann der 3. Teil der Messung (C) in Titrisol-Puffer ohne KCl.

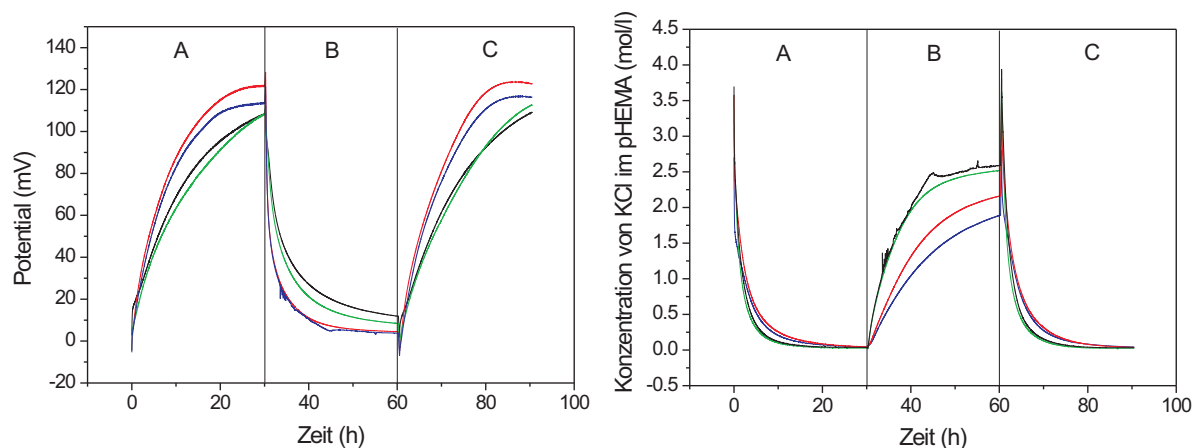


Abbildung 4.20: Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen pHEMA-Membran (links) sowie zeitabhängige Konzentration der Chlorid-Ionen in der pHEMA-Membran (rechts).

Die maximale Potentialdifferenz zwischen den miniaturisierten Referenzelektroden und der makroskopischen Referenzelektrode kann entsprechend wie bei den Referenzelektroden mit Agar-Membran hergeleitet werden. Die pHEMA-Membran hat dabei in etwa das gleiche Volumen wie die Agar-Membran. Dabei ist die Fläche durch den äußeren Radius des O-Rings definiert, d.h. sie ist entsprechend größer als die der Agar-Membran. Die Dicke der pHEMA-Membran ist dagegen aufgrund der Herstellung etwas geringer. Demzufolge sollte die Potentialdifferenz  $\Delta V$  zwischen miniaturisierter und makroskopischer Referenzelektrode nach dem Austritt der Chlorid-Ionen aus dem pHEMA ebenfalls etwa 116 mV betragen. Die experimentellen Werte betragen im Vergleich dazu  $(113 \pm 3)$  mV nach dem ersten Teil der Messung (A) sowie  $(115 \pm 3)$  mV nach dem dritten Teil der Messung (C) und stimmen somit mit den theoretischen Berechnungen gut überein.

Bei der Messung A dauert es  $(23,1 \pm 1,6)$  Stunden, bis das Potential sein Maximum erreicht und nicht mehr als 5 mV um diesen Wert schwankt. Ab diesem Zeitpunkt hat sich zwischen der Zahl der ein- und ausdiffundierenden Chlorid-Ionen ein Gleichgewicht eingestellt. Bei der Messung C ist dieser Zustand nach  $(22,8 \pm 1,9)$  Stunden erreicht. Die Zeit, die vergeht, bis sich bei der Messung B durch das Einlagern der Chlorid-Ionen in die Membran wieder ein konstantes Potential einstellt  $((7,1 \pm 1,9) \text{ mV})$ , welches sich ab diesem Zeitpunkt maximal um 5 mV ändert, beträgt  $(14,3 \pm 1,9)$  Stunden. Ein Vergleich dieser Messungen mit denen von Referenzelektroden mit Agar-Membran zeigt, dass sowohl das Aus- als auch das Eindiffundieren der Chlorid-Ionen bei der Verwendung von pHEMA als Membranmaterial um etwa einen Faktor 10 länger dauert. Allerdings ist die Annahme, dass sich kurz vor dem jeweiligen Lösungswechsel ein Gleichgewicht verbunden mit einem konstanten Potential eingestellt hat, bei der pHEMA-Messung, wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich wird, nur annähernd erfüllt, da kein stabiler Endwert erreicht ist.

Abb. 4.20 (rechts) zeigt die mit Hilfe der Nernst-Gleichung aus Abb. 4.20 (links) berechnete zeitliche Konzentrationsänderung der Chlorid-Ionen in pHEMA an der Grenzfläche zu der Ag-AgCl-Schicht der miniaturisierten Referenzelektrode. Wie bereits für das Agar-Gel beschrieben, soll auch für pHEMA über das Fick'sche Gesetz der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Cl}^-}$  von Chlorid-Ionen bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Dabei wurde für den Diffusionskoeffizienten jeweils eine untere und obere Grenze angegeben. Die Werte kommen dadurch zustande, weil die tatsächliche Dicke der pHEMA-Schicht nicht genau bekannt ist. Die obere Grenze ist wie bei der Agar-Membran durch die Dicke des O-Rings ( $d_1 = 0,71 \text{ cm}$ ) festgelegt, und die untere Grenze wurde mit der halben Dicke vom O-Ring ( $d_2 = 0,36 \text{ cm}$ ) abgeschätzt.

Die Diffusionskoeffizienten von Chlorid-Ionen in pHEMA sind etwa eine Größenordnung geringer als die in Agar. Die Berechnungen stimmen demnach auch mit den Messungen aus Abb. 4.19 und Abb. 4.20 (jeweils rechts) überein, da das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus Agar etwa 3 bis 4 Stunden dauert und aus pHEMA in etwa 22 bis 23 Stunden. Das Einlagern der Chlorid-Ionen in Agar dauert ca. 1 Stunde und in pHEMA ca. 14 Stunden. Die Diffusionskoeffizienten für das Ausdiffundieren der Chlorid-Ionen aus der pHEMA-Membran (Messungen A und C) sind etwas größer als die Diffusionskoeffizienten für das Eindiffundieren der Chlorid-Ionen in die Membran. Das bedeutet, dass sich die Chlorid-Ionen in die pHEMA-Membran langsamer einlagern, als sie aus ihr herausdiffundieren. Im Gegensatz dazu sind beim Agar-Gel die Diffusionskoeffizienten für alle Teile der Messung (A bis C) ungefähr gleich groß.

Tabelle 4.6: Diffusionskoeffizient von Chlorid-Ionen in pHEMA.

| Teil der Messung | Zeit mit Fick'schem Verhalten (h) | $dc_{\text{Cl}^-}/dt$<br>(mol/(l · h)) | $R^2$               | $\Delta c_0$<br>(mol/l) | $D$<br>( $10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ ) |
|------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------------------------|
| A                | 0,2 - 0,8                         | $-0,96 \pm 0,26$                       | $0,9867 \pm 0,0059$ | $2,30 \pm 0,22$         | $(1,44 \pm 0,30) - (5,60 \pm 1,16)$        |
| B                | 30,9 - 31,5                       | $0,24 \pm 0,06$                        | $0,9985 \pm 0,0007$ | $2,80 \pm 0,06$         | $(0,32 \pm 0,01) - (1,23 \pm 0,34)$        |
| C                | 60,7 - 61,3                       | $-1,25 \pm 0,32$                       | $0,9901 \pm 0,0043$ | $2,85 \pm 0,26$         | $(1,51 \pm 0,29) - (5,89 \pm 1,13)$        |

**Referenzelektroden mit KCl-haltiger Agar-Membran und Schutzschichten** Das Ausdiffundieren der Chlorid-Ionen aus der Membran wird nicht nur durch das verwendete Membran-Material bestimmt, sondern kann durch das Abdecken der Membran mit Schutzschichten weiter reduziert werden. Um den Einfluss verschiedener Schutzschichten auf das Austreten der Chlorid-Ionen aus der Membran besser untersuchen zu können, wurde als Grundelement eine Agar-Membran mit 3 M KCl verwendet. Abb. 4.21 zeigt exemplarisch einige Potentialmessungen der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit jeweils unterschiedlichen zusätzlichen Schutzschichten aus CN (Cellulose Nitrat), N (Nafion), PVC (Polyvinylchlorid), PVC und CN sowie PVC und N.

Es wurden jeweils vier identische Proben hergestellt, doch nicht alle Referenzelektroden konnten charakterisiert werden. Von den Referenzelektroden mit PVC, CN und PVC/CN wurden jeweils drei identische Proben ausgewertet, von den Referenzelektroden mit N vier und von den Referenzelektroden mit PVC/N nur zwei. Dabei ist die PVC-Schicht etwa 0,02 mm dick, die CN-Schicht hat eine Dicke von ca. 0,11 mm und die Schichtdicke von N beträgt nach Herstellerangaben 0,18 mm. Bei allen Messungen in Titrisol-Puffer (pH 7) ohne KCl ist ein Anstieg des Potentials bis zum Erreichen eines maximalen Potentials  $V_{max}$  aufgrund des Ausdiffundierens der Chlorid-Ionen aus der Agar-Membran durch die Schutzschicht zu beobachten. Das bedeutet, zunächst beträgt die Konzentration der Chlorid-Ionen in der Agar-Membran in etwa 3 mol/l. In dem Maße, in dem die Chlorid-Ionen allmählich durch die Schutzschicht in die Messlösung diffundieren, steigt das Potential, gemessen gegen eine konventionelle Referenzelektrode mit 3 M KCl als Innenelektrolyt, allmählich an. Währenddessen gibt auch die konventionelle Referenzelektrode kontinuierlich Chlorid-Ionen an die Messlösung ab. Nach einiger Zeit ist die Konzentration an Chlorid-Ionen in der Messlösung ständig etwas größer als in der Agar-Membran, so dass nach Erreichen eines maximalen Potentials  $V_{max}$  das Potential wieder stetig sinkt, weil die Chlorid-Ionen aus der Messlösung wieder in die Agar-Membran diffundieren. Je schneller das maximale Potential  $V_{max}$  erreicht wird, desto größer ist sein Wert, da noch nicht so viele Chlorid-Ionen in dieser Zeit aus der konventionellen Referenzelektrode in die Messlösung diffundiert sind. Eine miniaturisierte Referenzelektrode mit einer geeigneten Schutzschicht erreicht demnach erst später ein maximales Potential mit einem geringen Wert als miniaturisierte Referenzelektroden mit einer ungeeigneteren Schutzschicht.

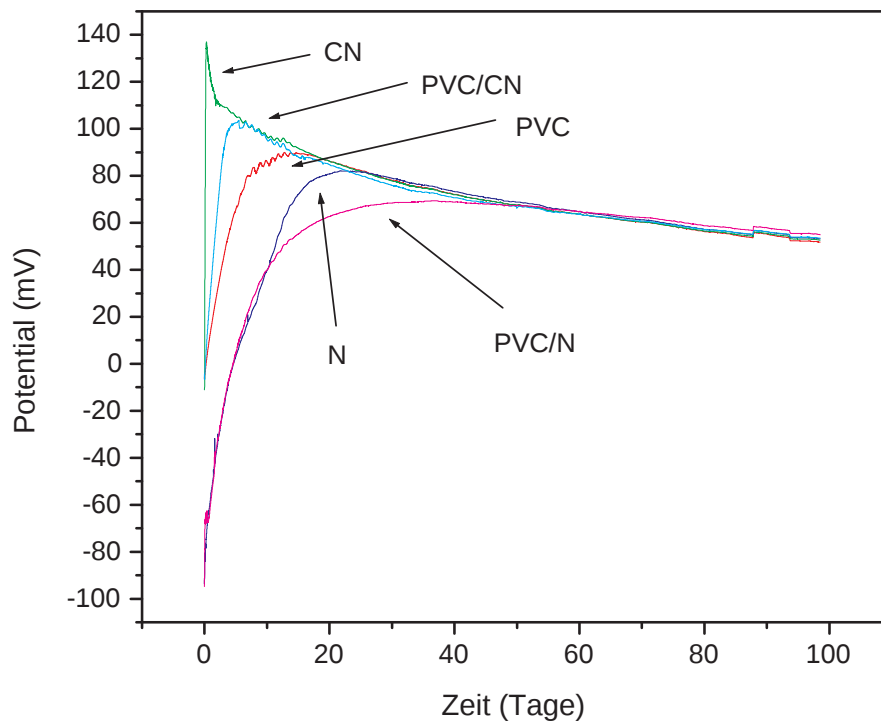


Abbildung 4.21: Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten.

Die konventionelle Referenzelektrode gibt etwa 0,5 ml KCl/Tag an die Messlösung ab. In dem Bereich, in dem das maximale Potential erreicht wird, wurden periodische Schwingungen des Potentials beobachtet. Der Potentialverlauf in diesem Bereich wurde in Abb. 4.22 noch einmal deutlicher dargestellt. Die periodische Veränderungen des Potentials lassen darauf schließen, dass die Konzentration der Chlorid-Ionen in der Agar-Membran entsprechenden Schwankungen unterliegt. Diese Schwankungen der Konzentration der Chlorid-Ionen entsteht durch die beiden konkurrierenden Prozesse des Auswaschens der Chlorid-Ionen aus der Membran und des Eindiffundierens der Chlorid-Ionen aus der Messlösung in die Membran.

In Abb. 4.23 ist das maximale Potential  $V_{max}$  in Abhängigkeit von der verwendeten Schutzschicht und in Abb. 4.24 die entsprechende Dauer bis zum Erreichen von  $V_{max}$  aufgetragen. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 4.7 aufgeführt. Je schneller die Chlorid-Ionen durch eine Schutzschicht hindurch aus der Agar-Membran diffundieren, desto größer ist das maximale Potential, da innerhalb desselben Zeitraums noch nicht so viele Chlorid-Ionen aus der konventionellen Referenzelektrode in die Messlösung gelangt sind. Referenzelektroden mit einer Schutzschicht aus CN erreichen aufgrund der porösen Struktur des CN ein größeres maximales Potential innerhalb einer kürzeren Zeit als die anderen Referenzelektroden. Das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus einer Schutzschicht aus PVC/CN erfolgt etwas langsamer. Wesentlich länger dauert das Ausdiffundieren der Chlorid-Ionen aus einer Schutzschicht aus N

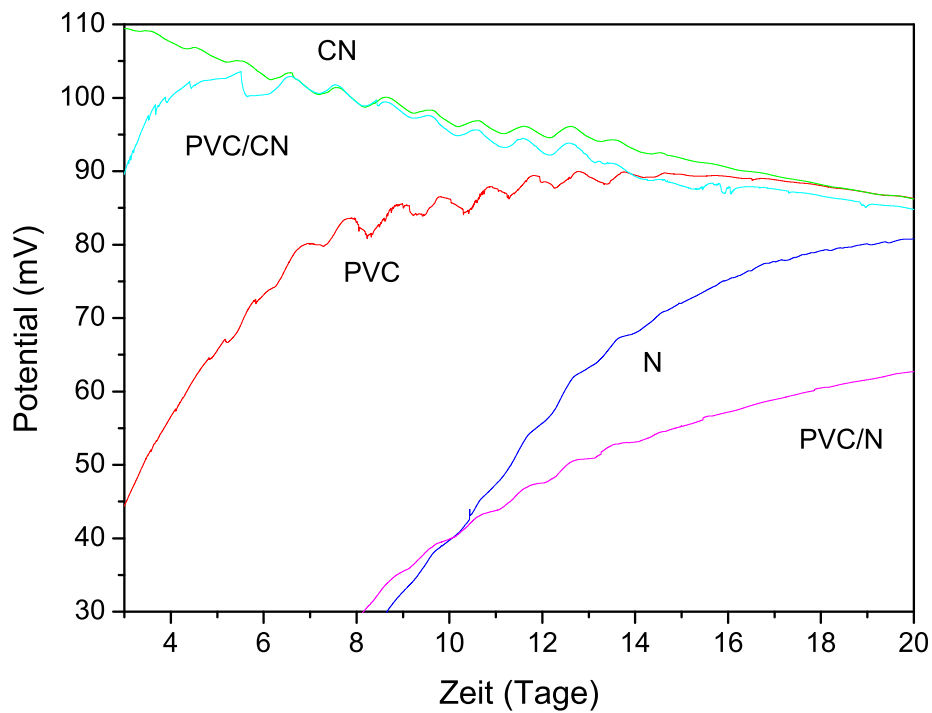


Abbildung 4.22: Potentialverlauf der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten. Im Bereich um das maximale Potential treten Schwingungen des Potentials auf.

Tabelle 4.7: Potentialstabilität von Referenzelektroden vom Typ 3 mit verschiedenen Systemen Agar/Schutzschicht.

| Schicht-system | maximales Potential $V_{max}$ (mV) | Dauer bis $V_{max}$ (Tage) | Start-potential (mV) | End-potential (mV) |
|----------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------|
| Agar/PVC       | $97,7 \pm 7,7$                     | $9,70 \pm 3,09$            | $-6,5 \pm 0,9$       | $52,3 \pm 0,6$     |
| Agar/CN        | $128,2 \pm 9,6$                    | $0,47 \pm 0,15$            | $-10,1 \pm 0,5$      | $52,6 \pm 0,2$     |
| Agar/N         | $81,0 \pm 5,8$                     | $30,54 \pm 8,05$           | $-93,5 \pm 1,9$      | $55,3 \pm 1,5$     |
| Agar/PVC/CN    | $106,1 \pm 5,8$                    | $6,54 \pm 2,69$            | $-6,3 \pm 1,2$       | $52,7 \pm 0,5$     |
| Agar/PVC/N     | $72,3 \pm 2,9$                     | $43,83 \pm 6,61$           | $-96,7 \pm 1,9$      | $59,0 \pm 4,1$     |

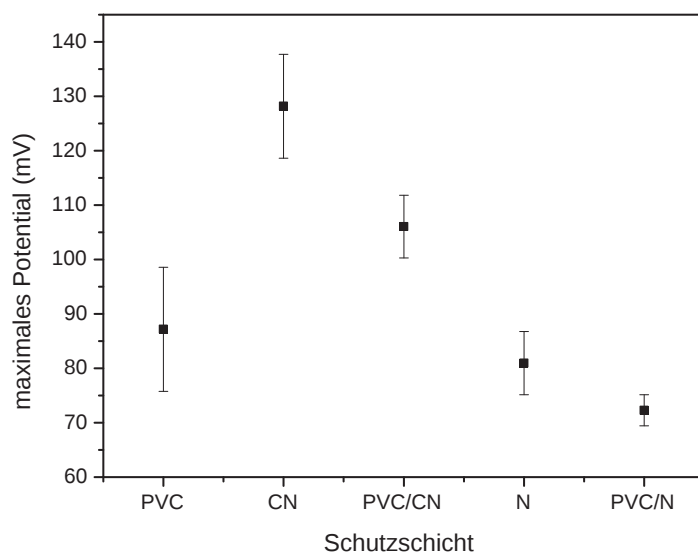


Abbildung 4.23: Maximales Potential der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten.

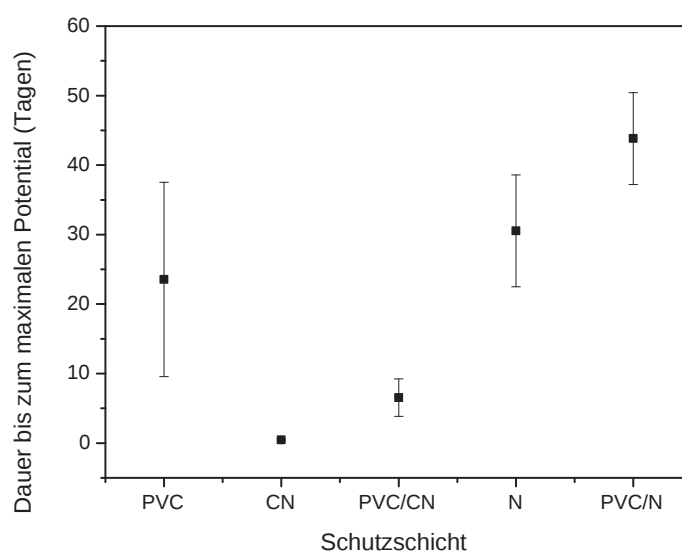


Abbildung 4.24: Zeit bis zum Erreichen des maximalen Potentials bei Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten.

bzw. PVC/N. Obwohl alle verwendeten Schutzschichten das Ausdiffundieren der Ionen aus der Membran reduzieren, wird durch das Verwenden von CN nur eine geringfügige Verbesserung

erzielt. Nafion reduziert in Kombination mit PVC das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus der Membran am besten. Allerdings ist dieser Vergleich nicht unproblematisch, da das Potential der mit N- oder PVC/N-beschichteten Referenzelektroden im Gegensatz zu den übrigen Referenzelektroden zu Beginn der Messung von Abb. 4.21 nicht bei 0 V sondern wesentlich im negativen Bereich liegt. Betrachtet man daher die Potentialänderung bis zum Erreichen des maximalen Potentials, so ist diese bei mit N- oder PVC/N-beschichteten Referenzelektroden entsprechend größer, als sie es wäre, wenn diese Referenzelektroden ebenfalls ein Startpotential von ca. 0 V hätten. Wie bei den Referenzelektroden ohne Schutzschichten soll nun das maximale Potential unter Vernachlässigung der Abgabe der Chlorid-Ionen durch die makroskopische Referenzelektrode in die Messlösung abgeschätzt werden. Es wurden 20 miniaturisierte Referenzelektroden in einer 500-ml-Messlösung gleichzeitig untersucht, wobei die anfängliche Konzentration von KCl in jeder der 20 Referenzelektroden in etwa 3 mol/l betrug. Das Agar-Volumen jeder Referenzelektrode war identisch zu dem von Referenzelektroden ohne Schutzschicht ( $V = 0,27324$  ml). Eine entsprechende Rechnung wie bei den Referenzelektroden mit Agar-Membran und ohne Schutzschicht liefert eine maximale Konzentration der Chlorid-Ionen in der Messlösung nach dem Ausdiffundieren aus den Agar-Membranen aus allen Referenzelektroden zu  $3,2789 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Mit Hilfe der Nernst-Gleichung erhält man daher ebenfalls eine Potentialdifferenz von 116,04 mV. Das maximale Potential von Referenzelektroden mit einer Schutzschicht aus CN ist etwas größer als berechnet ( $V_{max} = (128,2 \pm 9,6)$  mV), weil zu diesem Zeitpunkt noch nicht alle Referenzelektroden ihre Chlorid-Ionen an die Messlösung abgegeben haben, sondern lediglich die vier Referenzelektroden mit einer Schutzschicht aus CN. Es ist ferner zu beachten, dass sich bedingt durch das zusätzliche Aufbringen der Schutzschichten auf die Agar-Membrane die Konzentration in den Membranen nicht sehr genau auf 3 mol/l einstellen ließ, sondern durch die weiteren Prozessschritte an der Luft bei einigen Referenzelektroden auf bis zu 4 mol/l stieg.

In Abb. 4.25 ist das Startpotential der Referenzelektroden in Abhängigkeit von der verwendeten Schutzschicht graphisch dargestellt und die entsprechenden Werte in Tab. 4.7 zusammengefasst. Die Potentialdifferenz zu Beginn der Messung in 3 M KCl-Lösung gegenüber einer konventionellen Referenzelektrode ist für die Referenzelektroden mit N bzw. PVC/N als Schutzschicht deutlich im negativen Bereich. Es handelt sich bei Nafion um eine Kationen-Austauschermembran. Die Membran enthält daher austauschbare Kationen und in die Membran fest eingelagerte Anionen als so genannte Festionen. Daher ist Nafion für Kationen durchlässig, wogegen die Durchlässigkeit für Anionen reduziert ist. Andere Messungen haben bestätigt, dass eine Referenzelektrode aus Agar/Nafion oder Agar/PVC/Nafion mit 3 mol/l Chlorid-Ionen im Agar in Kontakt mit einer Messlösung ohne Chlorid-Ionen einen Potentialsprung von etwa -85 mV gegenüber einer makroskopischen Referenzelektrode aufweist. Bei diesem Phänomen handelt es sich um das in Kap. 2.1.4 beschriebene Donnan-Potential, dessen Vorzeichen sich umkehrt, wenn eine Referenzelektrode mit Agar/Nafion oder Agar/PVC/Nafion ohne KCl in Agar in Kontakt mit einer Messlösung mit 3 mol/l KCl gelangt. In diesem Fall ist ein Potentialsprung von etwa +85 mV zu beobachten. Das Donnan-Potential ist abhängig von der Konzentration der Chlorid-Ionen in der Membran und in der Messlösung. Nach dem Diffundieren der Chlorid-Ionen aus der Messlösung in die Agar-Membran erhält man eine Potentialdifferenz von 0 mV gegenüber der makroskopischen Referenzelektrode. Im Gegensatz zu N und PVC/N zeigt sich bei CN bzw. PVC/CN nur eine geringfügig negative Potentialdifferenz. Wie bereits oben beschrieben wurde, lässt sich die Konzentration der Chlorid-Ionen in der Agar-Membran aufgrund der Herstellung der Referenzelektroden mit Schutzschicht schwierig

einstellen, so dass sie etwas über 3 M liegen kann. Damit verbunden sind die anstatt der zu erwartenden 0 mV leicht negativen Potentialwerte zu Beginn der Messungen.

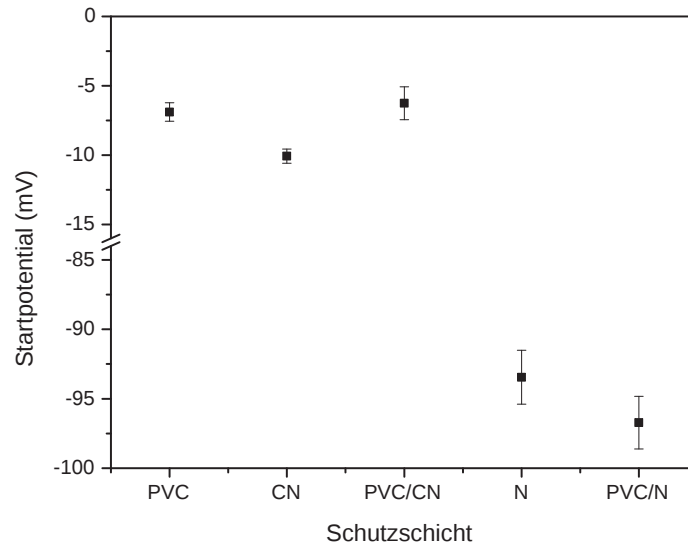


Abbildung 4.25: Startpotential der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten.

In Abb. 4.26 ist die Abhängigkeit des Endpotentials, d.h. das Potential nach einer Messzeit von 98,5 Tagen von der verwendeten Schutzschicht aufgetragen und die entsprechenden Werte in Tab. 4.7 aufgeführt. Hier liegen alle Potentiale zwischen 50 mV und 60 mV und sind unabhängig von der Schutzschicht, da das Ausdiffundieren der Chlorid-Ionen aus der konventionellen Referenzelektrode den Potentialverlauf dominiert.

Wie bereits für Referenzelektroden ohne Schutzschichten beschrieben, sollen auch für einige der untersuchten Referenzelektroden mit einer Agar-Membran als Innenelektrolyt und Schutzschichten aus PVC, CN oder PVC/CN über das Fick'sche Gesetz die Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Cl}^-}$  der Chlorid-Ionen bestimmt werden. Bei den Referenzelektroden mit PVC als Schutzschicht konnte von den drei bisher bei den Auswertungen berücksichtigten Proben eine nicht zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden, da bei dieser Probe kein linearer Bereich mit Fick'schem Verhalten zu Beginn der Messung gefunden werden konnte. Für Systeme mit N wurde auf eine Berechnung der Diffusionskoeffizienten verzichtet, da sich bei diesen Referenzelektroden die Potentialänderung nicht ausschließlich auf die Änderung der Konzentrationsdifferenz an Chlorid-Ionen zwischen Agar-Membran und Innenelektrolyt der makroskopischen Referenzelektrode zurückführen lässt. Vielmehr ist das Donnan-Potential konzentrationsabhängig und ändert sich somit mit der Zeit. Für die anderen Systeme mit Schutzschichten aus CN, PVC und PVC/CN wurden die Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung der Agar-Membran hergeleitet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 4.8 zusammengefasst.

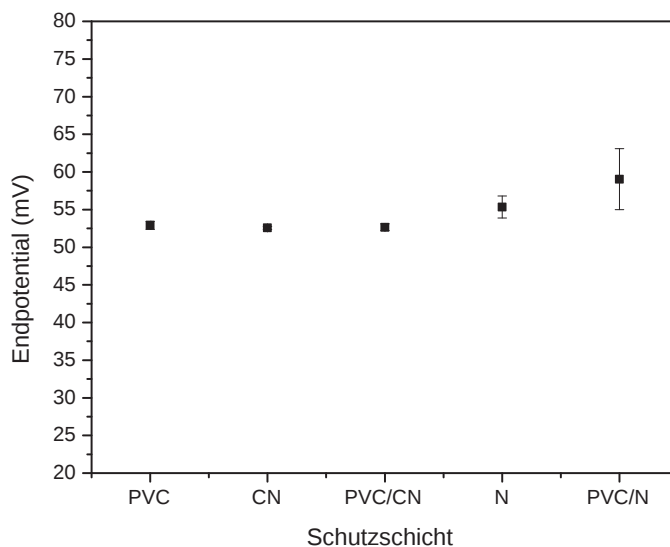


Abbildung 4.26: Endpotential der Referenzelektroden vom Typ 3 (Dickschichttechnik) mit einer KCl-haltigen Agar-Membran und verschiedenen Schutzschichten.

Tabelle 4.8: Diffusionskoeffizienten von Chlorid-Ionen in verschiedenen Systemen Agar/Schutzschicht.

| Schicht-system | Schicht-Dicke (cm) | Zeit mit Fickschem Verhalten (h) | $dc_{\text{Cl}^-}/dt$ (mol/(l · h)) | $R^2$             | $\Delta c_0$ (mol/l) | $D$ ( $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ ) |
|----------------|--------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------------------|------------------------------------------|
| Agar/PVC       | 0,71               | 1,20 - 7,20                      | $-0,16 \pm 0,04$                    | $0,994 \pm 0,002$ | $2,82 \pm 0,11$      | $0,82 \pm 0,22$                          |
| Agar/CN        | 0,72               | 0,36 - 0,72                      | $-3,58 \pm 0,82$                    | $0,992 \pm 0,004$ | $3,55 \pm 0,28$      | $14,80 \pm 3,40$                         |
| Agar/PVC/CN    | 0,72               | 0,48 - 2,40                      | $-0,47 \pm 0,11$                    | $0,997 \pm 0,001$ | $3,88 \pm 0,10$      | $1,71 \pm 0,37$                          |

Die Diffusionskoeffizienten der Chlorid-Ionen sind deutlich abhängig von der verwendeten Schutzschicht. In Übereinstimmung mit den Potentialmessungen aus Abb. 4.21 ist der Wert für CN am größten, da die Chlorid-Ionen bei Referenzelektroden mit CN als Schutzschicht am schnellsten aus der Agar-Membran diffundieren. Etwa eine Größenordnung geringer ist der Diffusionskoeffizient bei Referenzelektroden mit PVC/CN als Schutzschicht. Auch die Dauer bis zum Erreichen eines maximalen Potentials unterscheidet sich bei den Referenzelektroden mit CN und solchen mit PVC/CN um einen Faktor 10. Das maximale Potential wird bei Referenzelektroden mit CN nach etwa 0,5 Tagen erreicht und bei Referenzelektroden mit PVC/CN dauert es entsprechend ca. 6,5 Tage. Da die Chlorid-Ionen aus Referenzelektroden mit PVC

als Schutzschicht am langsamsten in die Messlösung diffundieren, ist der Diffusionskoeffizient für diese Referenzelektroden am kleinsten. Ein Vergleich der Größenordnung der Diffusionskoeffizienten mit denen von Referenzelektroden mit CN und PVC/CN als Schutzschicht entspricht auch hier einem Vergleich der unterschiedlichen Zeiten bis das maximale Potential erreicht wurde. Der Diffusionskoeffizient von Referenzelektroden mit CN als Schutzschicht ist etwas geringer (ca.  $1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) als von Referenzelektroden mit Agar-Membran ohne Schutzschicht ( $(2 - 3) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ). Auch dieses Ergebnis entspricht den Untersuchungen zur Dauer bis zum Erreichen des maximalen Potentials. Dieses wird bei Agar ohne Schutzschicht schneller erreicht (nach etwa 3,5 Stunden bis 4 Stunden) als bei Referenzelektroden mit CN als Schutzschicht (nach etwa 11 Stunden).

Eine unzureichende Lebensdauer ist immer noch ein Hauptproblem von miniaturisierten Referenzelektroden, weshalb die Referenzelektroden aus dieser Arbeit auch im Hinblick auf die Potentialstabilität untersucht wurden. Die Lebensdauer wird unter anderem durch das Auflösen der AgCl-Schicht im KCl-haltigen Innenelektrolyt, aber auch durch das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus der KCl-haltigen Membran als Innenelektrolyt in die Messlösung limitiert. Huang et al. nutzen KCl-haltige Agar-Membrane, die auf die AgCl-Schicht aufgebracht werden, um die Potentialstabilität der Referenzelektrode zu erhöhen (siehe auch Kap. 4.1.1). Sie berichten, dass die Drift der Quasi-Referenzelektrode in 0,01 M KCl-Lösung durch Aufbringen der KCl-haltigen Agar-Membran wesentlich reduziert wurde. In den ersten 10 Minuten wird die Drift von etwa 16 mV auf 6,5 mV und in den darauffolgenden 50 Minuten von 9 mV auf 2 mV reduziert. Diese Erfahrungen decken sich nicht mit denen aus dieser Arbeit, da bedingt durch das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus der Agar-Membran die Potentialdrift bei Referenzelektroden mit KCl-haltiger Agar-Membran eher größer ist als bei Quasi-Referenzelektroden. Die Potentialdrift von Referenzelektroden mit Agar-Membran und ohne Schutzschichten beträgt im Vergleich dazu in dieser Arbeit ca. 60 mV/h in der Zeit zwischen 0,05 Stunden und 0,8 Stunden. Das Ausdiffundieren der Chlorid-Ionen aus der Agar-Membran liegt somit in dieser Arbeit in der selben Größenordnung wie bei [206]. Die Ergebnisse, die mit Referenzelektroden in dieser Arbeit erzielt wurden, können nur mit Referenzelektroden verglichen werden, die ebenfalls eine Chlorid-Ionen-haltige Membran besitzen. Suzuki et al. berichten von Referenzelektroden mit Flüssig-Verbindung, die mehr als 100 Stunden ein stabiles Potential zeigen. Die Referenzelektroden mit Flüssig-Verbindung von Cranny et al. haben eine Lebensdauer von bis zu 40 Stunden. Allerdings ist in dieser Zeit das Potential nicht konstant, sondern driftet mit  $(4 - 7) \text{ mV/Tag}$ . Das Potential der Referenzelektroden aus dieser Arbeit fängt aufgrund des Ausströmens der Chlorid-Ionen aus der Membran unmittelbar nach Beginn der Messungen zu driften an. Es kann daher keine Lebensdauer, verbunden mit einem konstanten Potential, angegeben werden. Die Stabilität der Ag-AgCl-Schicht stellt bei den Untersuchungen in dieser Arbeit nicht den die Lebensdauer der Referenzelektrode limitierenden Faktor dar, sondern das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus der Membran. Die Quasi-Referenzelektroden zeigen eine sehr gute Langzeitstabilität, wobei sich insbesondere die Dickschichttechnik zur Herstellung eignet. Im Gegensatz dazu sind die Referenzelektroden mit Innenelektrolyt nicht stabil. Auch das Aufbringen von zusätzlichen Schutzschichten auf die KCl-haltige Membran der Referenzelektroden bewirkt lediglich eine Verlangsamung der Potentialdrift. Allerdings bleibt zu beachten, dass im Rahmen dieser Arbeit lediglich die unterschiedlichen Materialien untersucht wurden. Es ist zu erwarten, dass eine Optimierung des Aufbaus der Referenzelektrode noch wesentlich dazu beitragen kann, die Langzeitstabilität zu verbessern.

## 4.2 Ankopplung der Referenzelektrode an Messsysteme

Nachdem im vorherigen Kapitel die Optimierung der Referenzelektroden im Vordergrund stand, werden in diesem Kapitel Möglichkeiten und erste Ansätze diskutiert, Referenzelektroden in bestehende Messsysteme zu integrieren. Als Einführung wird auch an dieser Stelle zunächst ein Überblick über den aktuellen Entwicklungsstand gegeben. Es sollen hierbei Ag/AgCl-basierte Referenzelektroden im Vordergrund stehen, die gemeinsam mit potentiometrischen Sensoren in wässrigen Systemen untersucht wurden.

### 4.2.1 Stand der Technik: Ankopplung der Referenzelektrode an Messsysteme

Wie bereits im Kap. 4.1.1 diskutiert, scheitert eine Kommerzialisierung von vielen miniaturisierten Sensoren an dem Fehlen einer geeigneten miniaturisierten Referenzelektrode. Ein wesentlicher Punkt zum Beheben dieses Problems ist jedoch neben der Entwicklung und Optimierung von miniaturisierten Referenzelektroden auch die Möglichkeit, diese in bestehende Sensorsysteme zu integrieren. In Kap. 4.1.1 wurde ausschließlich von Arbeiten berichtet, die sich mit der Entwicklung und Optimierung von miniaturisierten Referenzelektroden als unabhängigem Element beschäftigen, doch es gibt auch Publikationen über miniaturisierte Referenzelektroden als eine Komponente innerhalb einer kompletten Sensorstruktur [186, 187, 223, 163, 224] oder integriert in ein Sensorsystem zur Detektion von verschiedenen Ionen [225, 176]. Esashi und D. Harame waren die ersten, die eine Ag/AgCl-Struktur auf einem ISFET-Chip integrieren konnten [226, 227]. Auch Moritz et al. stellen in [228] eine Verknüpfung eines ISFETs mit einer miniaturisierten Referenzelektrode vor. Sie erzeugen dabei eine Mehrschichtstruktur auf dem Gate-Isolator, wobei die ionensensitive Feststoffmembran mit einem Salz und einer wasserpermeablen, salzrückhaltenden Polymermembran bedeckt wird. R.L. Smith und D.C. Scott berichten als erste von einer mit Flüssigkeit gefüllten Festkörper-Referenzelektrode, die mittels IC-Technologie und Micromachining hergestellt und auf einem ISFET-Chip integriert wird [176]. Es gibt auch Publikationen von ISFETs mit integrierter polymerbasierter Referenzelektrode, wie z.B. von Huang et al. [206]. Sie verwenden ISFETs, die rückseitenkontaktiert sind und bedecken die Ag/AgCl-Doppelschicht mit einer mit KCl-gesättigten Agar-Membran. Yoon et al. entwickeln Festkörper-Ionensensoren mit einer polymer-basierten Referenzelektrode ohne Flüssig-Verbindung für die Blutanalyse. Dazu bringen sie die unterschiedlichen ionenselektiven Membranen zur Detektion von Kalium-, Natrium-, Calcium-, Wasserstoff- und Chloridionen sowie die Polyurethan-basierte Membran als Referenzelektrode auf Metallelektroden auf. Die Messungen erfolgen im Durchfluss. Suzuki et al. untersuchen ihre miniaturisierte Referenzelektrode in Kombination mit einer Mikro-pH-Indikator-Elektrode, bestehend aus einem anodischen Iridiumoxid-Film (AIROF) [185]. Die Referenzelektrode und der pH-Sensor befinden sich auf jeweils einem eigenen Substrathalter und werden Rücken an Rücken miteinander verbunden. Cosofret et al. kombinieren ihre miniaturisierten Referenzelektroden mit pH-Mikroelektroden bzw. mit Arrays von ionenselektiven Elektroden auf Substraten aus Polyimid [169].

Im Rahmen dieser Arbeit bestand das Ziel darin, potentiometrische Sensoren, bestehend aus einer EIS-Struktur, mit Referenzelektroden zu kombinieren. Im Hinblick auf eine spätere, weitere Miniaturisierung der potentiometrischen Sensoren wurde deshalb bei der Herstellung

poröses Silizium als Substrat verwendet. Vorangegangene Aktivitäten innerhalb der Arbeitsgruppe hatten bereits gezeigt, dass sich poröses Silizium prinzipiell für die Realisierung von miniaturisierten, kapazitiven pH- und Penicillinsensoren mit einer EIS-Struktur eignen. Allerdings sollte im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Verbesserung der Sensoreigenschaften, insbesondere der Langzeitstabilität, erreicht werden. Es wird daher zunächst ein Überblick über die Ergebnisse gegeben, die mit porösen pH- und Penicillinsensoren bisher erzielt wurden, um im Anschluss daran die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Verbesserungen zu beschreiben.

#### 4.2.2 Stand der Technik: Poröse Sensoren

Poröses Silizium wurde 1996 zum ersten Mal als Material für potentiometrische Biosensoren in wässrigen Lösungen eingesetzt [19]. Durch die Verwendung von porösem Silizium als Substrat ist es möglich, das Enzym Penicillinase mittels physikalischer Adsorption stabil auf eine kapazitive EIS-Struktur zu immobilisieren, ohne auf eine aufwändige und kostenspielige Photolithographie zurückgreifen zu müssen. In diesen ersten Arbeiten wurde mittels PECVD-Prozess eine Siliziumdioxid-Schicht auf dem porösen Silizium gebildet und der poröse pH-Sensor mittels  $C(V)$ -Messungen charakterisiert. Die pH-Sensitivität betrug 30 mV pro Dekade im Konzentrationsbereich zwischen pH 3 und pH 10. Die porösen Penicillinsensoren mit p-dotiertem Silizium als Substrat zeigten im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 mM und 20 mM Penicillin G eine Sensitivität von 40 mV und waren über 50 Tage stabil. Poröse Penicillinsensoren mit n-dotiertem Silizium als Substrat hatten eine Sensitivität von 50 mV in dem entsprechenden Konzentrationsbereich. Poröses Silizium bietet nicht nur den Vorteil einer besseren Haftung des adsorptiv immobilisierten Enzyms Penicillinase, sondern auch eine Vergrößerung der Sensoroberfläche und somit des Messsignals bei  $C(V)$ -Messungen.

In [20] wird unter anderem beschrieben, wie durch die Verwendung von porösem Silizium als Substrat die Basisfläche von porösen pH-Sensoren verkleinert werden kann (poröser Mikrosensor: poröser pH-Sensor mit verkleinerter Basisfläche von kleinsten Größen von  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ ). Zur Herstellung der porösen pH-Sensoren sowie der Mikrosensoren wurde auf n-dotiertes Silizium mittels PECVD-Verfahren zunächst 50 nm Siliziumdioxid und auf dieses wiederum 30 nm Siliziumnitrid aufgebracht. Mit Hilfe von  $C(V)$ -Messungen wurden poröse pH-Sensoren ohne zusätzliche Siliziumnitrid-Schicht charakterisiert und mit planaren pH-Sensoren verglichen. Im pH-Bereich zwischen 4 und 8 ergab sich für planare und poröse Sensoren eine Sensitivität von etwa 40 mV pro Dekade. Dabei war die Kapazität von porösen pH-Sensoren etwa 25- bis 30-fach größer als von planaren pH-Sensoren. Poröse pH-Sensoren mit einer zusätzlichen Siliziumnitrid-Schicht auf dem Siliziumdioxid zeigten eine pH-Sensitivität von etwa 54 mV/pH zwischen pH 4 und pH 8. Die pH-Sensitivität war vergleichbar mit dem Wert von planaren pH-Sensoren mit einem entsprechenden Aufbau [229]. Die Langzeitstabilität poröser pH-Sensoren mit Siliziumnitrid betrug mehr als vier Wochen. Penicillinsensoren, hergestellt durch adsorptives Immobilisieren des Enzyms Penicillinase auf der porösen Siliziumdioxid-Oberfläche, hatten eine Sensitivität von etwa 45 mV pro Dekade im Konzentrationsbereich zwischen 0,2 mM und 10 mM Penicillin und waren mehr als 50 Tage stabil.

In [77] werden zunächst planare und poröse pH-Sensoren mit n-dotiertem Silizium als Substrat und 50 nm Siliziumdioxid als pH-sensitiver Schicht gegenüber gestellt. Über einen

Zeitraum von 30 Tagen stieg bei den porösen Sensoren im Gegensatz zu den planaren Sensoren die maximale Kapazität um ca. 30 % an (von ursprünglich 750 nF bis auf 950 nF). Die pH-Sensitivität im Konzentrationsbereich zwischen pH 4 und pH 8 war hingegen vergleichbar (40 mV/pH bei planaren Sensoren und 43 mV/pH bei porösen Sensoren) und entspricht somit den für thermisches Siliziumdioxid als pH-sensitiver Schicht in der Literatur angegebenen Werten ((25 – 48) mV/pH in [230]). Zusätzlich zu den  $C(V)$ -Messungen wurden die porösen pH-Sensoren auch im ConCap-Modus charakterisiert. Die pH-Sensitivität betrug dabei 41 mV/pH zwischen pH 4 und pH 8, die Langzeitdrift der porösen Proben 6 mV/Tag und die Hysterese bei pH 7 etwa 10 mV. Poröse pH-Sensoren mit einer zusätzlichen Schicht aus 30 nm dickem Siliziumnitrid, die ebenfalls mittels  $C(V)$ -Messung charakterisiert wurden, zeigten eine Verbesserung der Sensoreigenschaften. Die maximale Kapazität stieg nur noch von 830 nF auf 950 nF an und die pH-Sensitivität betrug 56 mV/pH für poröse pH-Sensoren, sowie im Vergleich dazu 54 mV/pH für planare pH-Sensoren. Die Langzeitdrift der porösen Proben war 2 mV/Tag, und die Hysterese bei pH 7 ergab 6 mV.

In [231] ist ein poröser Penicillinsensor im ConCap-Modus im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mM und 1 mM Penicillin charakterisiert worden. Die Sensitivität betrug im Konzentrationsbereich zwischen 0,025 mM und 0,25 mM ( $138 \pm 10$ ) mV/mM innerhalb eines Zeitraums von 20 Tagen. In [21] sind die oben beschriebenen Mikrosensoren charakterisiert worden. Die maximale Kapazität eines porösen Mikrosensors mit einer Basisfläche von  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  war 100 pF und die zwischen pH 4 und pH 8 ermittelte Sensitivität 56 mV/pH. Außerdem wurde die Sensitivität eines herkömmlichen Penicillinsensors zu 90 mV/mM im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mM und 1 mM ermittelt. Die in dieser Arbeit beschriebenen porösen pH- und Penicillinsensoren bestanden entweder aus der Schichtfolge Si/SiO<sub>2</sub> oder Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Siliziumdioxid und Siliziumnitrid wurden dabei mittels PECVD-Verfahren in die poröse Schichtstruktur abgeschieden. Zum Ätzen der Poren in das Silizium wurde eine Ätzzelle verwendet, bei der die Rückseite der Waferstücke über einen vergoldeten Cu-Block zu kontaktieren waren. Daher bestand die Notwendigkeit, vor dem Ätzen der Viertelwafer auf diese mittels Elektronenstrahlverdampfung einen Rückseitenkontakt aus Antimon-Gold/Gold aufzudampfen. Bei der Weiterverarbeitung der porösen Siliziumstrukturen zu pH-Sensoren konnten daher aufgrund des vorhandenen Rückseitenkontakts nur Niedertemperaturprozesse wie das PECVD-Verfahren eingesetzt werden.

Die Rückseite der Siliziumsubstrate der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten pH- und Penicillinsensoren wurde hingegen beim Ätzen der Poren über eine Elektrolytlösung kontaktiert, und daher musste vor dem Ätzen kein Rückseitenkontakt auf die Substrate aufgedampft werden. Somit konnten zum Aufbringen der Siliziumdioxid- und Siliziumnitrid-Schichten Hochtemperaturprozesse eingesetzt werden. Wie in Kap 3.3.1 beschrieben, wurde SiO<sub>2</sub> mittels thermischer Oxidation realisiert und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mittels LPCVD-Verfahren auf das SiO<sub>2</sub> abgeschieden. Erfahrungsgemäß hat die Grenzfläche von Si zu thermisch oxidiertem SiO<sub>2</sub> sowie das SiO<sub>2</sub> selbst wesentlich weniger Störstellen und Defekte im Vergleich zu mittels PECVD-Verfahren abgeschiedenem SiO<sub>2</sub> [232]. Auch LPCVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ist PECVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vorzuziehen, da die pH-Sensitivität und Stabilität von LPCVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in Lösung höher ist. Das hängt damit zusammen, dass der erhöhte Wasserstoffanteil im PECVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> die Sensoreigenschaften negativ beeinflusst [233]. Die Verwendung einer Schichtfolge aus thermischem SiO<sub>2</sub> und LPCVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als Isolatorschicht ist ideal, da dadurch die Vorteile beider Materialien genutzt werden können. Beispielsweise bietet thermisches SiO<sub>2</sub> den Vorteil einer qualitativ

hochwertigen Grenzschicht zum Silizium, jedoch ist die Sensitivität von  $\text{SiO}_2$  (43 mV/pH) wesentlich geringer als die von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (54 mV/pH) [234, 196]. Außerdem lagern sich aufgrund der schwammartigen Struktur von  $\text{SiO}_2$  in Kontakt zu wässrigen Lösungen Wassermoleküle in das  $\text{SiO}_2$  ein und beeinflussen somit das Driftverhalten des Sensors nachteilig. Durch das Einlagern von Wassermolekülen in  $\text{SiO}_2$  erhöht sich die Dielektrizitätskonstante von ursprünglich 3,9 in trockenen Systemen auf 6,3 in Kontakt mit Wasser [235]. Bringt man hingegen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  direkt auf das Silizium-Substrat auf, so haben diese pH-Sensoren wesentlich schlechtere Eigenschaften in Bezug auf Drift und Hysterese als Sensoren mit  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  als Isolatorschicht [236]. Mögliche Ursachen hierfür sind eine höhere Störstellenkonzentration an der Grenze zum Silizium sowie eine schlechtere Haftung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  auf dem Silizium. Demzufolge stellt die Herstellung von porösen pH- bzw. Penicillinsensoren, bestehend aus einer EIS-Struktur mit thermischem  $\text{SiO}_2$  und LPCVD- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , einen vielversprechenden Ansatz dar.

Die physikalische und elektrochemische Charakterisierung der erstmals mittels thermischer Oxidation von Silizium und mittels LPCVD abgeschiedenem Siliziumnitrid hergestellten porösen pH- und Penicillinsensoren wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

#### 4.2.3 Sensoren auf der Basis von porösem Silizium

Die mit Elektrolytkontakt geätzten porösen Silizium-Strukturen wurden zunächst mittels REM charakterisiert. Insbesondere sollte dadurch ermittelt werden, welche Stromdichte für die Herstellung von porösen Sensoren am geeignetsten ist. Die Stromdichte wurde dabei innerhalb des Bereichs von (10-300) mA/cm<sup>2</sup> variiert. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen einer Diplomarbeit erzielt [237].

##### Physikalische Charakterisierung der porösen Schichten

In Abb. 4.27 werden exemplarisch vier poröse Strukturen von oben gezeigt, die bei unterschiedlichen Stromdichten geätzt wurden. In den Aufnahmen sind die geätzten Poren dunkel und die zurückbleibenden Porenwände hell dargestellt.

Alle Proben sind komplett mit Poren überzogen, die bei niedrigen Stromdichten sehr regelmäßig angeordnet sind. Der Porendurchmesser nimmt mit zunehmender Stromdichte zu. Bei Stromdichten  $i = (10 - 20)$  mA/cm<sup>2</sup> liegt dieser bei 2  $\mu\text{m}$  und steigt zunächst auf 3  $\mu\text{m}$  (bei Stromdichten  $i = (25 - 30)$  mA/cm<sup>2</sup>) an. Unregelmäßiger wird die entstehende Porenstruktur bei Stromdichten oberhalb 100 mA/cm<sup>2</sup>. Hier sind die zurückbleibenden Porenwände dünner und in den oberen Bereichen sehr stark verästelt. Mehrere Poren scheinen teilweise ineinander überzugehen. Der Ätzprozess ist hier schon so weit fortgeschritten, dass selbst die Porenwände fehlen. In bestimmten Bereichen des Bildes ist eine Häufung der Porenwände erkennbar. Die Porendurchmesser haben stark zugenommen, da die Porenwände vom Ätzprozess angegriffen wurden. Innerhalb einer Pore sind viele kleinere Poren an den Porenwänden angeordnet. Weiter fällt in der Mitte der großen Poren eine dunkle, kreisrunde Stelle auf, die auf einen noch wesentlich tieferen Krater schließen lässt.

Mit Hilfe der seitlichen REM-Aufnahmen kann man Informationen über die Porentiefe erhalten. Die in dieser Arbeit gezeigten seitlichen Bilder wurden alle aus einem Winkel

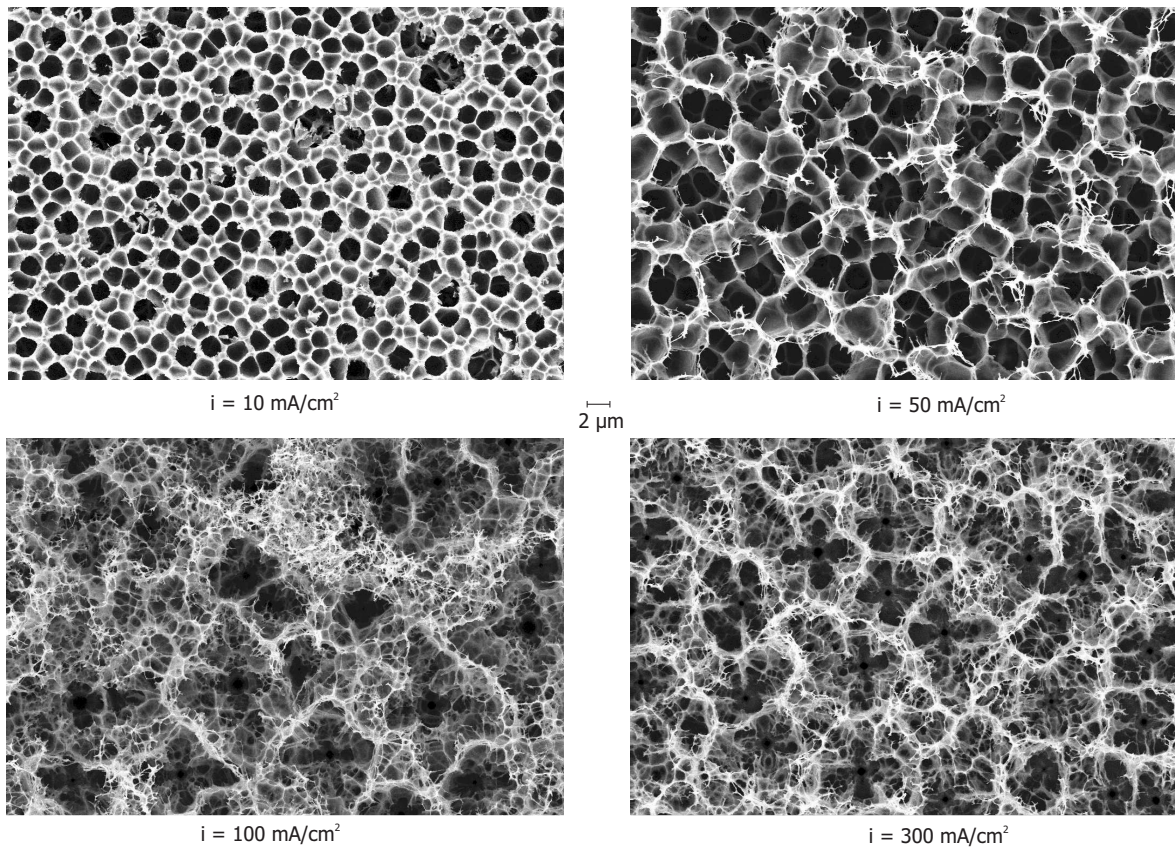


Abbildung 4.27: REM-Aufnahmen poröser Substrate von oben, die mit unterschiedlichen Stromdichten geätzt wurden. Alle Aufnahmen wurden mit der gleichen Vergrößerung (50000fach) aufgenommen (Ätzparameter: Dauer: 600 s, Elektrolyt: 25 % HF : 25 %  $\text{H}_2\text{O}$  : 50 % Ethanol, Beleuchtung: 50 W Halogen).

von  $60^\circ$  (bezogen auf die Senkrechte) aufgenommen. Abb. 4.28 zeigt exemplarisch dieselben, mit unterschiedlichen Stromdichten geätzten Proben, die in Abb. 4.27 dargestellt sind. Bei niedrigen Stromdichten ( $(10 - 50) \text{ mA/cm}^2$ ) zeigt sich eine homogene Tiefenverteilung der Poren mit einer durchschnittlichen Porentiefe von  $5 \mu\text{m}$  bei  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Mit zunehmender Stromdichte wird die Ermittlung der Porentiefe immer schwieriger. Die Porenwände werden insbesondere in den oberen Bereichen immer dünner und verästeln sich stark. Bei Stromdichten von  $i = 50 \text{ mA/cm}^2$  beträgt die durchschnittliche Porentiefe ungefähr  $8 \mu\text{m}$ . Oberhalb dieser Stromdichte kommt es im Siliziumsubstrat zur Kraterbildung, die sich auf den Aufnahmen aus Abb. 4.27 bereits durch dunkle Flecken angedeutet hat. Die entstehenden Krater haben unterschiedliche Durchmesser und weisen auch bezüglich der maximalen Tiefe deutliche Unterschiede auf. Je nach Probe kann diese bis zu  $40 \mu\text{m}$  betragen. Weiterhin zeigen sich insbesondere in den oberen Bereichen der Krater seitliche Ausstülpungen. Die Richtung, in der die Krater in die Tiefe wachsen, wird durch die Orientierung des Siliziumsubstrats bestimmt. Aufgrund der verwendeten  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung befinden sich die Krater senkrecht zur planaren Oberfläche. Dies ändert sich bei Verwendung anderer Kristallorientierungen [238, 239].

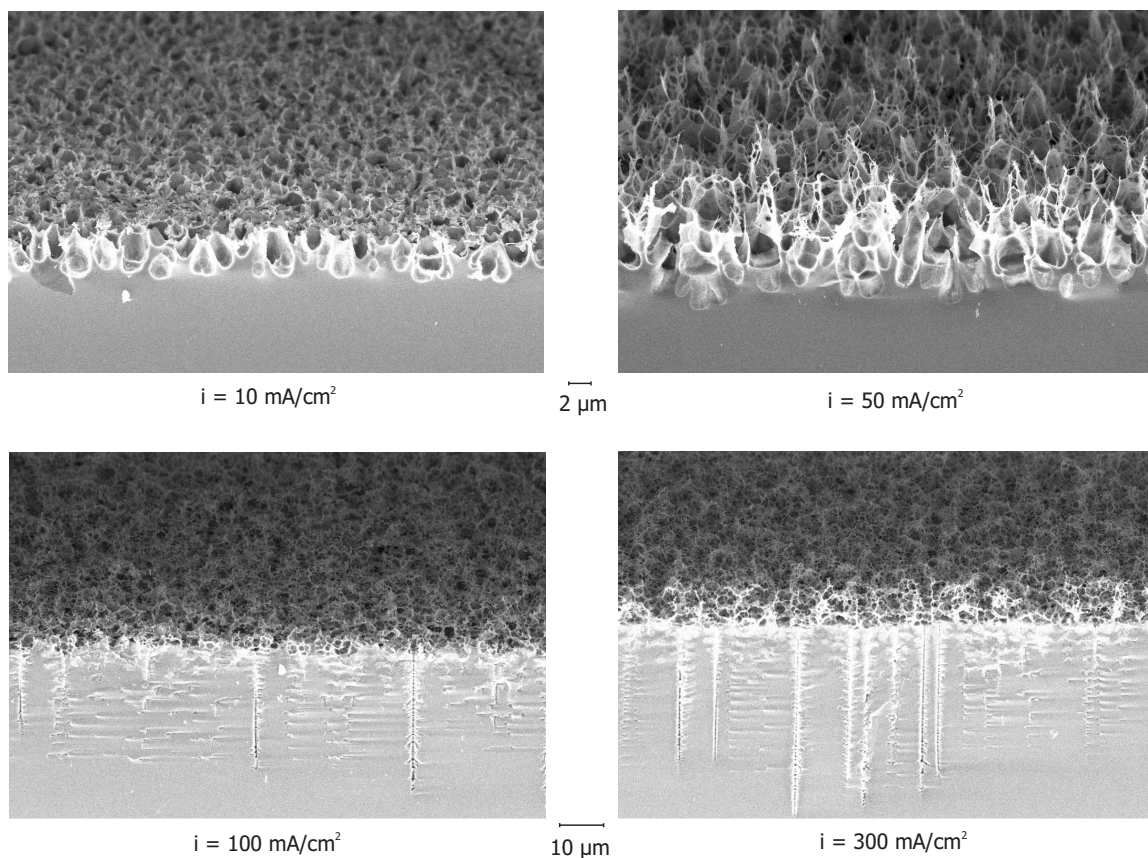


Abbildung 4.28: REM-Aufnahmen poröser Substrate von der Seite, die mit unterschiedlichen Stromdichten geätzt wurden. Die beiden oberen Bilder wurden in 5000facher, die beiden unteren in 2000facher Vergrößerung aufgenommen. (Ätzparameter: Dauer: 600 s, Elektrolyt: 25 % HF : 25 % H<sub>2</sub>O : 50 % Ethanol, Beleuchtung: 50 W Halogen).

Nur innerhalb eines bestimmten Stromdichtebereichs geätzte Substrate sind für eine Weiterverarbeitung zu pH- oder Biosensoren geeignet. Ist die beim Ätzen verwendete Stromdichte größer als  $i = 50 \text{ mA/cm}^2$ , so sind die Porenwände zu dünn und teilweise selbst zu porös. Außerdem sind die Poren zu tief, so dass kein gleichmäßiges Abscheiden von z.B. pH-sensitiven Materialien mehr möglich ist. Gleichzeitig nimmt der Porendurchmesser immer mehr zu und es kommt zur Bildung von Kratern unterhalb der Poren. Bei der elektrochemischen Charakterisierung führen sehr dünne Porenwände nicht zu einer Erhöhung der Anreicherungskapazität, da in diesen Bereichen die Ausbildung einer Raumladungszone nicht mehr möglich ist. Eine noch weitere Erhöhung der Stromdichte würde letztlich zu einem gleichmäßigen Abtrag des Siliziums führen (Elektropolieren).

Bei einer Verringerung der beim Ätzen verwendeten Stromdichte auf Werte kleiner als  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$  wird es umgekehrt immer schwieriger, homogene Schichten zu ätzen. Die Ursache hierfür liegt in dem während des Ätzens gebildeten Wasserstoff begründet (s. Kap. 2.2.5), der in Form von Blasen an die Oberfläche steigt. Die in Kap. 3.2 beschriebene senkrechte Ätzzelle zum Ätzen von porösem Silizium hat den Vorteil, dass die H<sub>2</sub>-Blasen besser aufsteigen können.

Verwendet man dagegen eine waagerechte Ätzanordnung, so sammeln sich die Blasen an der Waferrückseite, und der zum Ätzen nötige Stromfluss wird somit unterbrochen. Bei kleinen Stromdichten können jedoch auch bei der Verwendung der senkrechten Ätzzelle deutlich sichtbare Inhomogenitäten entstehen. Die Wasserstoffblasen können auch dann am Substrat eine Isolatorschicht bilden und verringern die Ätzrate somit deutlich.

Alle in dieser Arbeit angefertigten Proben sind während des Ätzens von der Vorderseite beleuchtet worden. Bei vielen Anwendungen von porösem, n-dotiertem Silizium geschieht das Beleuchten von der Rückseite. Beim Beleuchten der Probe von der Rückseite werden die zum Ätzen benötigten Löcher also nicht an demjenigen Ort erzeugt, wo sie benötigt werden (Vorderseite), sondern müssen erst durch das gesamte Substrat hindurch diffundieren, bevor sie zum Herauslösen von Silizium-Atomen beitragen können. Das dies einen Einfluss auf die Homogenität der Porenverteilung hat, konnte aus der Literatur allerdings nicht bestätigt werden.

### Elektrochemische Charakterisierung der porösen pH-Sensoren

**Einfluss der Messfrequenz auf das Messsignal** Die mit unterschiedlichen Stromdichten hergestellten porösen pH-Sensoren sind mit verschiedenen Frequenzen (120 Hz, 600 Hz, 1 kHz und 5 kHz) im  $C(V)$ - und ConCap-Modus charakterisiert worden. Abb. 4.29 zeigt die Frequenzabhängigkeit der  $C(V)$ -Kurven eines porösen pH-Sensors, dessen Poren bei einer Stromdichte von  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  geätzt wurden. Alle  $C(V)$ -Kurven wurden bei pH 7 aufgenommen.

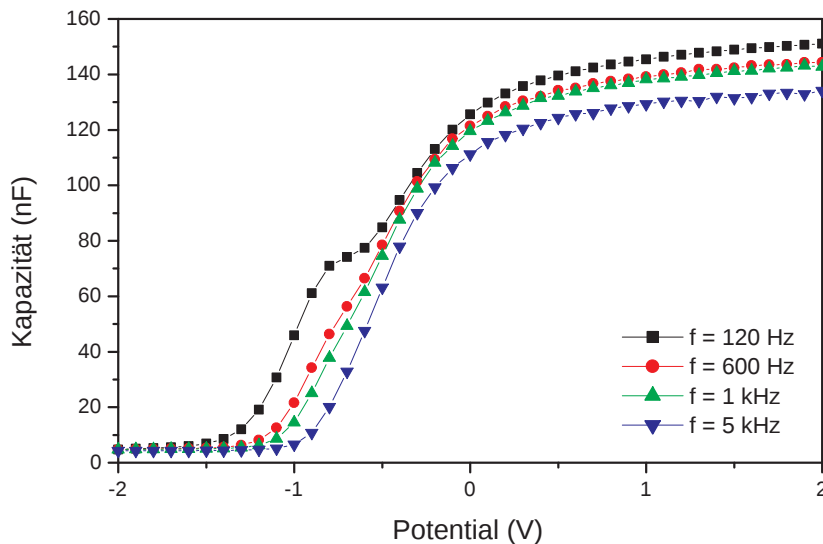


Abbildung 4.29:  $C(V)$ -Kurven poröser pH-Sensoren in Abhängigkeit von der Messfrequenz. Der Sensor wurde bei einer Stromdichte von  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  geätzt.

Die maximale Kapazität liegt bei dieser Messung zwischen 151 nF bei einer Messfrequenz von 120 Hz und 134 nF bei einer Messfrequenz von 5 kHz. Anhand der gemessenen Maximalkapazität kann die Oberflächenvergrößerung durch die Porenbildung abgeschätzt werden. Die Maximalkapazität  $C_{max}$  ergibt sich im Anreicherungsfall aus einer Reihenschaltung aus der Kapazität der SiO<sub>2</sub>-Schicht  $C_{Ox}$  und der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht  $C_{Nit}$ :

$$C_{max} = C_i = \frac{C_{Ox} \cdot C_{Nit}}{C_{Ox} + C_{Nit}} \quad (4.28)$$

Bei einer 50 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht ( $\varepsilon = 3,9$ ) und einer 70 nm dicken Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht ( $\varepsilon = 7,5$ ) erhält man mit Hilfe von

$$C_j = \varepsilon_j \varepsilon_0 \frac{A}{d_j} \quad \text{mit } j = Ox, Nit \quad (4.29)$$

für die Größe der Oberfläche  $A$  Werte zwischen 336 mm<sup>2</sup> und 378 mm<sup>2</sup>. Im Vergleich zu Sensoren mit einer planaren Oberfläche ( $A_{planar} = 38,5 \text{ mm}^2$ ) ist die Oberfläche von den in dieser Arbeit hergestellten porösen pH-Sensoren in etwa um einen Faktor 10 vergrößert. Dabei bleibt zu beachten, dass diejenigen Poren bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt wurden, die aufgrund ihrer sehr dünnen Porenwände nicht zur Gesamtkapazität des Sensors beitragen.

Die Oberflächenvergrößerung kann ebenfalls mittels eines einfachen Modells abgeschätzt werden. Die bei einer Stromdichte  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  geätzten pH-Sensoren haben in etwa einen Porendurchmesser  $d = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ . Um die maximale Breite der Raumladungszone erreichen zu können, müssen die Poren mindestens eine Wanddicke  $d_w = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$  haben (Die Berechnung der Breite der Raumladungszone wird später beschrieben; siehe dazu Gl. 4.41). Der Teil einer planaren Fläche, der durch eine Pore belegt wird, beträgt demnach:

$$\begin{aligned} A &= \pi r^2 \\ &= \pi \left( \frac{d}{2} + d_w \right)^2 \\ &= 23,8 \text{ }\mu\text{m}^2 \end{aligned} \quad (4.30)$$

Auf einer Gesamtfläche von 38,5 mm<sup>2</sup> haben demnach  $1,62 \cdot 10^6$  Poren Platz. Die Oberfläche einer Pore, bestehend aus Mantel ( $l = 5 \text{ }\mu\text{m}$ ) und Halbkugel ( $d = 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ ) beträgt:

$$\begin{aligned} A_{Pore} &= 2\pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 + 2\pi \frac{d}{2} l + \pi \left( \frac{d}{2} + d_w \right)^2 - \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 \\ &= 67,9 \text{ }\mu\text{m}^2 \end{aligned} \quad (4.31)$$

Das Produkt aus der Anzahl der Poren und der Oberfläche einer Pore ergibt schließlich die Gesamtoberfläche des porösen Sensors ( $A_{Ges} = 110 \text{ mm}^2$ ). Die aus dem Modell hergeleitete Oberfläche einer porösen Struktur liegt in der gleichen Größenordnung wie die aus den  $C(V)$ -Messungen ermittelte Oberfläche.

Die in Abb. 4.29 dargestellte Frequenzabhängigkeit der  $C(V)$ -Kurve zeigt den Einfluss der Störstellen auf die Kapazität einer MIS- bzw. EIS-Struktur. Für eine ideale MIS-Struktur

erhält man den Flachbandfall bei einer angelegten Gleichspannung von 0 V. Die in Abb. 4.29 gezeigten  $C(V)$ -Kurven sind dagegen entlang der Potentialachse in negative Richtung verschoben. Bei der EIS-Struktur erhält man im Vergleich zur MIS-Struktur eine Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve aufgrund der geladenen Oberflächengruppen der pH-sensitiven Schicht. Wie bereits im Kap. 2.1.3 beschrieben, ergibt sich  $\text{pH}_{pzc} = 5,2$  für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . D.h. bei pH 7 befinden sich mehr negativ geladene Gruppen auf der Oberfläche des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und demzufolge würde sich die  $C(V)$ -Kurve in positive Richtung entlang der Spannungsachse verschieben. Die Oberflächengruppen an der Grenzfläche des  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zum Elektrolyten können also nicht Ursache für die Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve in negative Spannungsrichtung sein. Vielmehr werden sich positive Ladungen oder Störstellen im  $\text{SiO}_2$  und der Grenzfläche zwischen Si und  $\text{SiO}_2$  befinden, die eine Verschiebung der Flachbandspannung in negative Spannungsrichtung bewirken. Weiterhin zeigt sich in Abb. 4.29 eine deutliche Verschiebung des Flachbandbereichs in Richtung positiven Potentials bei steigender Frequenz. In Kap. 2.2.1 wurden die verschiedenen Ladungen beschrieben, die eine Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve einer realen MIS-Struktur im Vergleich zu einer idealen MIS-Struktur bewirken. Dabei verhalten sich die Störstellenladungen am Interface Si/ $\text{SiO}_2$   $Q_{it}$  frequenzabhängig: Bei hohen Frequenzen können die Störstellenladungen der Wechselladung nicht mehr folgen. Daher erhält man bei einer Erhöhung der Messfrequenz aufgrund des geringer werdenden Einflusses der Störstellenladungen  $Q_{it}$  eine Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve in Richtung der Flachbandspannung einer idealen MIS-Struktur (0 V). Da sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Sensoren die  $C(V)$ -Kurve bei höheren Frequenzen in positive Spannungsrichtung verschiebt, handelt es sich bei den Störstellenladungen am Interface Si/ $\text{SiO}_2$   $Q_{it}$  hierbei um positive Ladungen. Bei einer Frequenz von 120 Hz ist zudem ein Plateau im  $C(V)$ -Kurvenverlauf zu erkennen. Es befindet sich ungefähr bei einer Kapazität von 70 nF. Verschiebt es sich zunächst leicht zu niedrigeren Kapazitäten hin, so ist es bei Frequenzen oberhalb von 1 kHz bei fast allen Sensoren ganz verschwunden. Diese Abweichung der  $C(V)$ -Kurve vom idealen Kurvenverlauf ist ebenfalls durch umladbare Störstellen in der Grenzschicht zwischen Isolator und Substrat zu erklären.

Die Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve bei Erhöhung der Messfrequenz kann nun dazu genutzt werden, die Störstellenladungsdichte  $Q_{it}$  zu bestimmen. Bei Anlegen einer Spannung bewegen sich die Störstellenniveaus zusammen mit dem Valenz- und Leitungsband nach oben oder nach unten, während das Fermi-niveau sich nicht ändert. Eine Störstelle wird in dem Moment geladen, wenn das Störstellenniveau das Fermi-niveau kreuzt. Dadurch entsteht eine Verschiebung und Verzerrung der  $C(V)$ -Kurve. Der Einfluss der Störstellenladungsdichte  $Q_{it}$  auf die Kapazität kann durch eine Modifikation des Ersatzschaltbildes einer MIS-Struktur beschrieben werden (Abb. 4.30). Die Reihenschaltung aus der Kapazität der Isolatorschicht  $C_i$  und der Kapazität der Raumladungszone  $C_D$  wird dabei durch ein RC-Glied ergänzt, dass mit der Kapazität der Raumladungszone parallel und mit der Kapazität der Isolatorschicht in Reihe geschaltet ist. Die Gesamtkapazität  $C$  des Sensors ergibt sich somit unter Vernachlässigung des Elektrolyteinflusses wie folgt:

$$C = \frac{C_i \cdot C_p}{C_i + C_p} \quad (4.32)$$

mit

$$C_p = C_D + \frac{C_s}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.33)$$

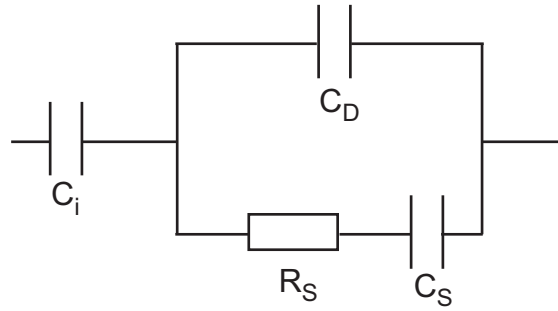


Abbildung 4.30: Ersatzschaltbild einer MIS-Struktur mit Störstellen  $Q_{it}$  nahe dem Interface Si/SiO<sub>2</sub>.

$C_s$  und  $R_s$  sind die Kapazität und der Widerstand, die den Einfluss der Störstellenladungsdichte  $Q_{it}$  berücksichtigen und vom Oberflächenpotential abhängig sind. Das Produkt  $R_s C_s$  ist definiert als die Lebensdauer  $\tau$  der Störstelle. Sie bestimmt das Frequenzverhalten der Störstellen und somit der  $C(V)$ -Kurve. Die Verschiebung des Flachbandpotentials bei Frequenzerhöhung ergibt:

$$V(Fl) - V^\circ(Fl) = \frac{Q_{it}}{C_i} \quad (4.34)$$

Die Verschiebung des Potentials bei Erhöhung der Frequenz von 120 Hz auf 5 kHz ergibt sich beispielsweise bei einer Kapazität von 45,3 nF zu 0,39 V. Daraus erhält man für die Anzahl der Störstellen pro Fläche  $Q_{it}$  einen Wert von  $9,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Im Vergleich dazu beträgt die Anzahl der Störstellen pro Fläche bei planaren Si/SiO<sub>2</sub>-Strukturen mindestens  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Durch die Porenbildung hat sich somit die Störstellendichte am Interface Si/SiO<sub>2</sub> etwa um den Faktor 10 erhöht.

In Kap. 2.2.1 wurde die Abhängigkeit der Kapazität pro Einheitsfläche einer MIS-Struktur vom Oberflächenpotential, bzw. der angelegten Gleichspannung ( $C(V)$ -Kurve) für p-dotiertes Silizium mathematisch hergeleitet (siehe Gl. 2.28 und 2.30). Unter Vernachlässigung der Minoritätsladungsträger erhält man einen vereinfachten Zusammenhang zwischen Kapazität pro Einheitsfläche und Oberflächenpotential (Schottky-Mott-Gleichung). Es ergibt sich für die Kapazität der Raumladungszone pro Einheitsfläche im Fall von n-dotiertem Silizium als Substrat:

$$C_D^{-2} = \frac{2}{\varepsilon_{Si} \varepsilon_0 q N_D} \left( -\psi_s + \frac{kT}{q} \right) \quad (4.35)$$

Die entsprechende  $C(V)$ -Kurve ist in Abb. 4.31 zusammen mit den gemessenen Kurven aus Abb. 4.29 dargestellt. Zu erkennen ist aufgrund der Vernachlässigung der Minoritätsladungsträger ein Unterschied zwischen den gemessenen Kurven und der berechneten Kurve unmittelbar vor Erreichen der Maximalkapazität. Außerdem ist die berechnete Kurve in positiver Spannungsrichtung verschoben und entspricht somit dem idealen Kurvenverlauf ohne einem Einfluss von Störstellen.

Im Folgenden sollen nun einige Bereiche der  $C(V)$ -Kurve einer MIS-Struktur aus <100>-Silizium (spezif. Widerstand  $R = (12 - 27) \Omega\text{cm}$ ) als Substrat berechnet werden. Die diffe-

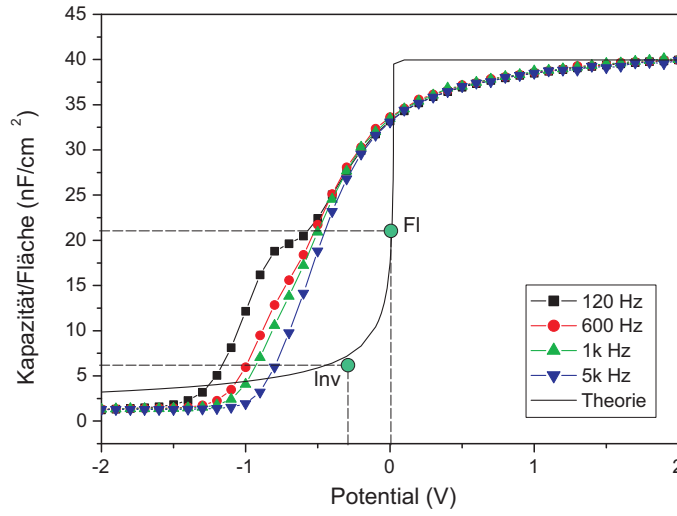


Abbildung 4.31: Berechnete und bei unterschiedlichen Frequenzen gemessene  $C(V)$ -Kurven eines porösen pH-Sensors. Der Sensor wurde bei einer Ätzstromdichte von  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  geätzt.

rentielle Kapazität der Raumladungszone im Flachbandfall pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche  $C_D(Fl)$  ergibt sich aus Gl. 2.28 für  $\psi_S = 0$  ( $\psi_S$ : Oberflächenpotential) zu:

$$C_D(Fl) = \frac{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0}{L_D} \quad (4.36)$$

Die Debye-Länge  $L_D$  (siehe Gl. 2.26) kann unter der Voraussetzung berechnet werden, dass alle Donatoren im Substrat ihr Elektron abgegeben haben, somit also Störstellenerschöpfung vorliegt. Dies ist im Fall von Si als Substrat bei Raumtemperatur sicherlich der Fall. Somit entspricht die Konzentration der Elektronen derjenigen der Donatoren (Phosphor-Atome) im Substrat unter Vernachlässigung der Löcher als Minoritätsladungsträger

$$n_0 = N_D^+ + p_0 \simeq N_D^+ \quad (4.37)$$

Die Dichte der ionisierten Donatoren wurde aus dem spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur aus einer graphischen Darstellung zu  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt [40]. Die Gleichgewichtsladungsträgerdichte der Löcher  $p_0$  aus Gl. 2.26 ist im Fall von n-Dotierung durch die der Elektronen  $n_0$  zu ersetzen und mit der Dielektrizitätskonstanten von Si ( $\varepsilon_{Si} = 11,7$ ) erhält man bei einer Temperatur von 300 K für die differentielle Kapazität der Raumladungszone im Flachbandfall pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche  $C_D(Fl) = 44 \text{ nF/cm}^2$ .

Die Kapazität des Sensors pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche beträgt demnach im Flachbandfall  $C(Fl)$  :

$$C(Fl) = \frac{C_{max} \cdot C_D(Fl)}{C_{max} + C_D(Fl)} \quad (4.38)$$

Mit einer maximalen Kapazität des Sensors pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche  $C_{max} = 40 \text{ nF/cm}^2$  erhält man schließlich für die Kapazität des Sensors im Flachbandfall  $C(Fl) = 21 \text{ nF/cm}^2$ .

Die minimale Kapazität des porösen Sensors kann ebenfalls berechnet werden. Starke Inversion beginnt bei einem Oberflächenpotential von

$$\psi_S(\text{inv}) \simeq 2\psi_B = \frac{2kT}{q} \ln\left(\frac{N_D}{n_i}\right) \quad (4.39)$$

Die Variable  $n_i$  beschreibt dabei die intrinsische Ladungsdichte. Sie beträgt bei Raumtemperatur  $1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [40]. Im Bereich starker Inversion erreicht die Breite der Raumladungszone ihr Maximum. Aus dem Zusammenhang zwischen Oberflächenpotential und Breite der Raumladungszone

$$\psi_S = \frac{qN_D W^2}{2\varepsilon_{Si}\varepsilon_0} \quad (4.40)$$

kann letztere mit Hilfe von Gl. (4.39) ermittelt werden [40]:

$$W_m \simeq \sqrt{\frac{2\varepsilon_{Si}\varepsilon_0 \psi_S(\text{inv})}{qN_D}} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_{Si}\varepsilon_0 kT \ln(N_D/n_i)}{q^2 N_D}} \quad (4.41)$$

Die maximale Breite der Raumladungszone beträgt  $1,5 \mu\text{m}$  und sie wurde bereits bei der Abschätzung der Oberflächenvergrößerung durch Porenbildung verwendet. Wie bei der Bestimmung der Kapazität des Sensors pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche im Flachbandfall kann man zunächst die Kapazität der Raumladungszone pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche  $C_D(\text{Inv})$  bestimmen:

$$C_D(\text{Inv}) = \frac{\varepsilon_{Si}\varepsilon_0}{W_m} = 7,0 \text{ nF/cm}^2 \quad (4.42)$$

und erhält unter Berücksichtigung der Maximalkapazität pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche ( $C_{max} = 40 \text{ nF/cm}^2$ ) schließlich die gesuchte minimale Kapazität pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche des porösen Sensors, d.h. die Kapazität pro  $\text{cm}^2$  Sensoroberfläche bei starker Inversion:

$$C(\text{Inv}) = \frac{C_{max} \cdot C_D(\text{Inv})}{C_{max} + C_D(\text{Inv})} = 5,9 \text{ nF/cm}^2 \quad (4.43)$$

Ebenfalls von Interesse ist das Potential, bei dem starke Inversion auftritt. Unter der Annahme, dass das angelegte Potential lediglich über dem Isolator und der Verarmungszone abfällt, erhält man mit Hilfe von Gl. (4.39):

$$V_T(\text{Inv}) = U_i + 2\psi_B = \frac{Q_S}{C_{max}} + 2\psi_B \quad (4.44)$$

und schließlich unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenladungen und Dicke der Raumladungszone ( $Q_s = qN_A W$ ):

$$V_T \simeq \frac{\sqrt{2\varepsilon_{Si}\varepsilon_0 qN_D(2\psi_B)}}{C_{max}} + 2\psi_B = -0,3 \text{ V} \quad (4.45)$$

In Abb. 4.31 sind die Resultate der obigen Berechnungen zusammengestellt und mit den Messungen aus Abb. 4.29 verglichen worden.

Es wurden ConCap-Messungen bei den oben aufgeführten Frequenzen zwischen pH 7 und pH 4 aufgenommen, um das zeitabhängige Verhalten des Sensors zu untersuchen. Die Messzeit betrug dabei jeweils 5 Minuten. Abb. 4.32 zeigt diese ConCap-Messungen, wobei  $\Delta V$  jeweils aus der Differenz der Potentiale bei pH 4 und pH 7 am Ende der jeweiligen Messzeit gebildet wurde. Das Sensorsignal zeigt bei einer Frequenz von 120 Hz eine deutlich erkennbare Drift. Insbesondere ist die Hysterese bei pH 7 zwischen dem ersten und letzten Messzyklus mit 34 mV sehr hoch. Bei pH 4 ist sie mit 14 mV deutlich geringer. Im Mittel ergab sich bei dieser Frequenz eine Sensitivität von lediglich 46,7 mV/pH.

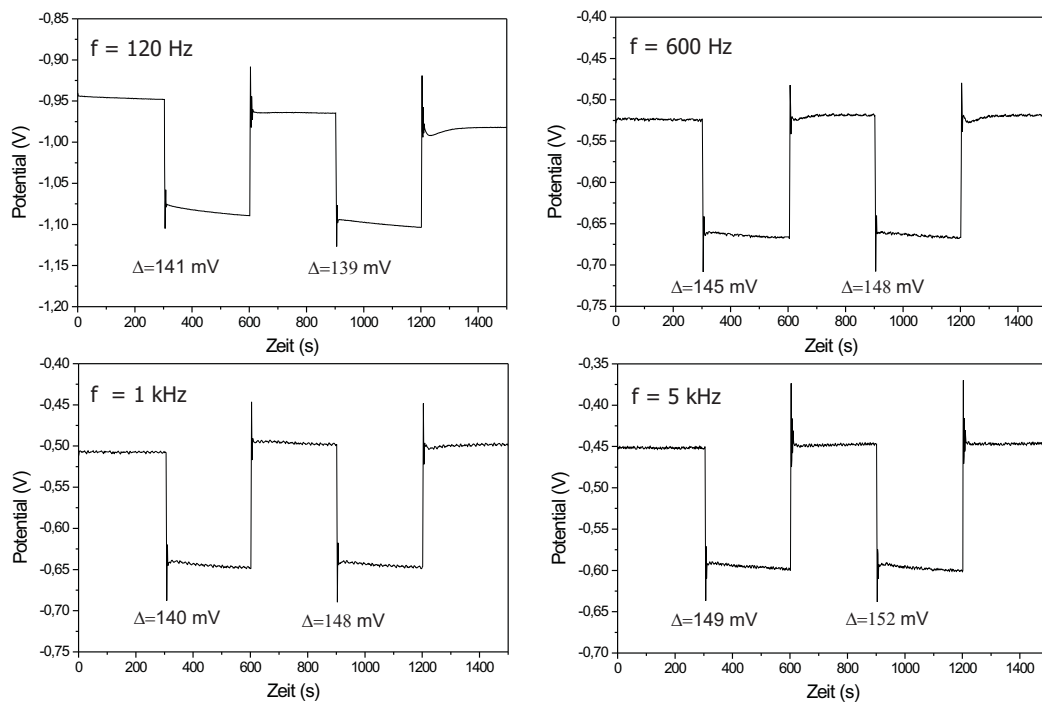


Abbildung 4.32: ConCap-Kurven poröser pH-Sensoren in Abhängigkeit von der Messfrequenz. Der Sensor wurde bei einer Ätzstromdichte von  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  geätzt.

Wird die Frequenz auf 600 Hz erhöht, so sind leichte Schwankungen des Messsignals um einen Wert zu erkennen. Die Hysterese ist deutlich geringer als bei den Messungen, die bei 120 Hz durchgeführt wurden. Sie beträgt maximal 5 mV bei pH 7 und lediglich 3 mV bei pH 4. Neben der Abnahme der Drift innerhalb eines Messzyklus ist ein Anstieg der mittleren Sensitivität auf 48,8 mV/pH zu beobachten.

Eine weitere Stabilisierung wurde bei einer Frequenz von 1 kHz beobachtet. Hier lässt sich zwar zwischen dem ersten und zweiten Zyklus bei pH 7 eine Hysterese von über 9 mV erkennen, doch stellt dies eine Ausnahme dar, da die Hysterese zwischen dem zweiten und dem dritten Zyklus wesentlich geringer ist, und auch die anderen untersuchten Sensoren bei dieser Messfrequenz eine geringere Drift zeigten. Die im ersten Teil der Messung auftretende große Hysterese führt zu einer geringeren Sensitivität von lediglich 46,7 mV/pH. Im zweiten

Teil der Messung beträgt die Sensitivität hingegen 49,3 mV/pH und ist damit nur geringfügig höher als die bei 600 Hz ermittelte mittlere Sensitivität. Gegenüber den bei einer Frequenz von 600 Hz durchgeführten Messungen war insgesamt keine Veränderung der Sensitivität zu beobachten.

Sehr stabil zeigt sich der Sensor bei einer Messfrequenz von 5 kHz. Es ist nur noch sehr wenig Drift zu beobachten und die Hysterese ist sehr gering. Die Sensitivität stieg gegenüber einer Frequenz von 1 kHz noch geringfügig an und betrug in diesem Fall 50,2 mV/pH.

Insgesamt ist mit zunehmender Frequenz ein stabileres Sensorverhalten zu erkennen. Drift und Hysterese nehmen deutlich ab. Eine Erklärung hierfür liegt, entsprechend wie bei den  $C(V)$ -Messungen, in einer Reduzierung der umladbaren Störstellen, welche im Wesentlichen für die Drift während einer Messung verantwortlich sind. Durch die Reduzierung der Messdrift wiederum reduziert sich auch die Hysterese. Bei einer Änderung der Messfrequenz von 120 Hz auf 600 Hz steigt die mittlere pH-Sensitivität von 46,7 mV/pH auf 48,8 mV/pH an. Bei einer weiteren Erhöhung der Messfrequenz von 600 Hz auf 5 kHz steigt die mittlere Sensitivität hingegen nur noch von 48,8 mV/pH um 1,4 mV/pH auf 50,2 mV/pH an. Da die Anreicherungskapazität bei einem Frequenzwechsel von 1 kHz auf 5 kHz nochmals deutlich abnimmt, wurde für alle nachfolgenden  $C(V)$ - und ConCap-Messungen als Kompromiss eine Frequenz von 1 kHz gewählt.

### Langzeitverhalten von porösen EIS-Sensoren

Ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit waren die Langzeituntersuchungen der porösen pH-Sensoren über einen Zeitraum von bis zu 115 Tagen, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben werden. Drei untersuchte Sensoren, hergestellt mit jeweils unterschiedlichen Stromdichten, sind in Tab. 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Langzeituntersuchte poröse EIS-Sensoren mit der jeweiligen Stromdichte, bei der die poröse Struktur geätzt wurde.

| Sensor    | Stromdichte in mA/cm <sup>2</sup> |
|-----------|-----------------------------------|
| Sensor 10 | 25                                |
| Sensor 17 | 30                                |
| Sensor 21 | 20                                |

Die Sensorcharakterisierung erfolgte anhand von ConCap-Messungen zwischen pH 9 und pH 4 bei einer Messzeit von jeweils 5 Minuten. Die Messfrequenz betrug dabei 1 kHz. Vor Beginn jeder Messung wurden die Sensoren für 30 Minuten in pH 9 gelagert. Vor der ersten Messung erfolgte eine Oberflächenaktivierung der pH-sensitiven Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Schicht mittels HF-Dip (20 Sekunden 1 % HF). Dies führte zu einer deutlicheren Verbesserung der Sensoreigenschaften bezüglich Drift und Sensitivität. In Abb. 4.33 sind exemplarisch die am 42. Messtag bei pH 9 gemessenen  $C(V)$ -Kurven der in Tab. 4.9 beschriebenen Sensoren dargestellt.

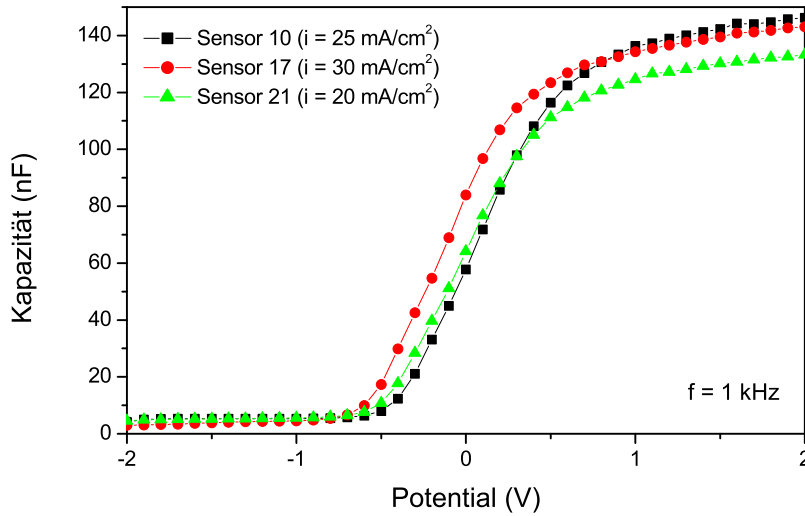


Abbildung 4.33:  $C(V)$ -Kurven von porösen pH-Sensoren, deren poröse Schichten bei Stromdichten zwischen  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$  und  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  geätzt wurden. Die Messungen wurden am 42. Tag aufgenommen.

In der Abbildung ist eine nahezu ideale  $C(V)$ -Charakteristik aller untersuchten Sensoren zu erkennen. Neben geringen Unterschieden in der Lage des Flachbandbereichs der einzelnen  $C(V)$ -Kurven zeigen sich noch Unterschiede in der Anreicherungskapazität  $C_{max}$ . Bei dieser Messung lag sie zwischen ca. 133 nF ( $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ ) und ca. 146 nF ( $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ ).

Abb. 4.34 zeigt exemplarisch eine ConCap-Messung eines porösen pH-Sensors (Stromdichte zum Ätzen der Poren:  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$ ) vom 42. Tag und die zugehörige Kalibrierkurve. Bei einem Lösungswechsel in Richtung sinkender bzw. steigender pH-Wert zeigen alle drei untersuchten Sensoren deutliche und gleichmäßige Potentialsprünge, wenn man die Potentialdifferenz bei Wechseln zwischen unterschiedlichen pH-Werten miteinander vergleicht. Zudem stellt sich nach einem Lösungswechsel sehr schnell ein konstantes Potential ein, d.h. die Ansprechzeit ist sehr gering. Bei der Titrationsrichtung von pH 9 nach pH 4 erkennt man im Potentialverlauf eine leichte Drift, die gegen Ende des jeweiligen Messzyklus geringer wird. Bedingt durch die Lagerung des Sensors in pH 9, jeweils vor Beginn der Messungen, ist der Potentialverlauf bei der ersten pH 9-Lösung konstanter, d.h. die Messdrift noch geringer, als bei den anderen pH-Werten. Insgesamt beträgt die Drift über den Messzeitraum von 5 Minuten ungefähr 10 mV. Nach dem Wechsel der Titrationsrichtung von pH 4 nach pH 9 ist eine Abnahme der Drift zu beobachten. Diese ist zwischen den pH-Werten 6 und 8 fast ganz verschwunden. Die beiden anderen Sensoren, die bei Stromdichten von  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$  sowie  $i = 25 \text{ mA/cm}^2$  geätzt wurden, zeigen einen entsprechenden Kurvenverlauf.

Die porösen pH-Sensoren wurden über einen Zeitraum von 115 Tagen elektrochemisch untersucht. Die über den gesamten Zeitraum gemittelte Sensitivität und der zugehörige quadratische Korrelationskoeffizient ist für die unterschiedlichen makroporösen pH-Sensoren für

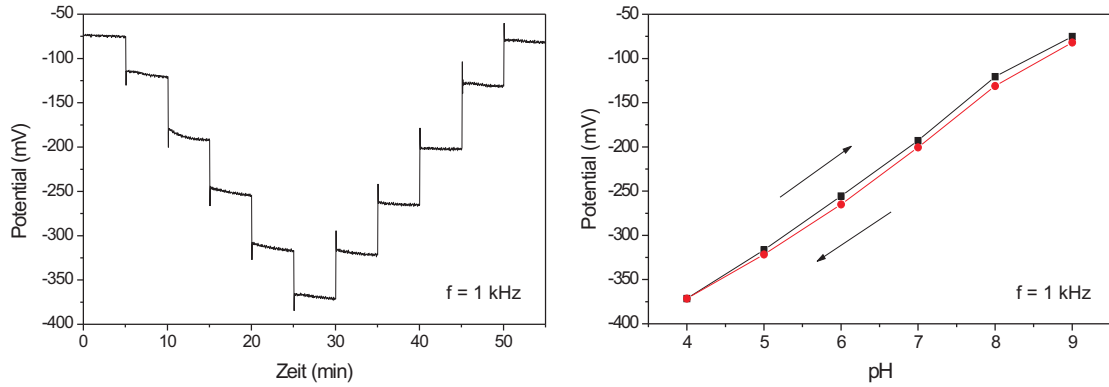


Abbildung 4.34: ConCap-Kurve und zugehörige Kalibrierkurve eines porösen pH-Sensors, dessen poröse Schicht bei einer Stromdichte von  $i = 30 \text{ mA/cm}^2$  geätzt wurde. Die Messung wurde am 42. Tag aufgenommen.

beide Titrationsrichtungen in Tab. 4.10 zusammengefasst. Sensitivität und quadratischer Korrelationskoeffizient aller Sensoren liegen nahe ihrem theoretischen Idealwert.

Tabelle 4.10: Mittlere pH-Sensitivität und mittlerer quadratischer Korrelationskoeffizient der unterschiedlichen porösen pH-Sensoren für beide Titrationsrichtungen. Die Werte wurden über einen Zeitraum von 115 Tagen gemittelt.

| Sensor    | $S(9 \rightarrow 4)$<br>(mV/pH) | $S(4 \rightarrow 9)$<br>(mV/pH) | $R^2(9 \rightarrow 4)$ | $R^2(4 \rightarrow 9)$ |
|-----------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| Sensor 10 | $(60,3 \pm 1,5) \text{ mV/pH}$  | $(59,3 \pm 1,3) \text{ mV/pH}$  | 0,9964                 | 0,9958                 |
| Sensor 17 | $(59,6 \pm 1,3) \text{ mV/pH}$  | $(59,1 \pm 1,3) \text{ mV/pH}$  | 0,9973                 | 0,9966                 |
| Sensor 21 | $(59,7 \pm 1,5) \text{ mV/pH}$  | $(59,1 \pm 1,4) \text{ mV/pH}$  | 0,9973                 | 0,9968                 |

An dieser Stelle sollen die Ergebnisse der in dieser Arbeit entwickelten porösen pH-Sensoren mit den Messungen verglichen werden, die mit porösen pH-Sensoren mit einer PECVD-Siliziumdioxidschicht und einer ebenso abgeschiedenen Schicht aus Siliziumnitrid erzielt wurden. Die porösen pH-Sensoren mit Siliziumnitrid als pH-sensitiver Schicht aus [20] und [77] wurden lediglich im  $C(V)$ -Modus charakterisiert. Die pH-Sensitivität zwischen pH 4 und pH 8 beträgt in etwa  $54 \text{ mV/pH}$  bei einer Langzeitstabilität von mehr als vier Wochen [20]. In [77] wird eine pH-Sensitivität von etwa  $56 \text{ mV/pH}$  angegeben. Die Sensoren aus dieser Arbeit konnten im Vergleich dazu über einen Zeitraum von 115 Tagen charakterisiert werden, ohne dass ein Alterungseffekt nachgewiesen wurde. Die mittlere Sensitivität innerhalb dieser Zeit beträgt etwa  $59 \text{ mV/pH}$  und ist damit geringfügig höher als bei Sensoren mit einer PECVD-Siliziumdioxidschicht und PECVD-Siliziumnitridschicht. In [77] wird beschrieben, dass die maximale Kapazität der porösen pH-Sensoren innerhalb von 30 Tagen von  $830 \text{ nF}$  auf  $950 \text{ nF}$  ansteigt. Die Langzeitdrift beträgt  $2 \text{ mV/Tag}$ . Im Vergleich dazu konnte bei den in dieser Arbeit hergestellten porösen pH-Sensoren im Zeitraum von 115 Tagen im Rahmen der Mess-

ungenauigkeit keinerlei Zunahme der Maximalkapazität festgestellt werden [237].

Insgesamt wurde durch die Herstellung der Siliziumdioxid-Schicht mittels thermischer Oxidation und dem Abscheiden der Siliziumnitrid-Schicht mittels LPCVD-Verfahren die Stabilität der porösen pH-Sensoren wesentlich verbessert. Auch nach 115 Tagen in ständigem Kontakt zur Messlösung war kein Alterungseffekt bei den Sensoren zu erkennen. Außerdem wurde die Drift während der Messung reduziert.

### Elektrochemische Charakterisierung der porösen Biosensoren

Um die Einsatztauglichkeit der neu entwickelten porösen pH-Sensoren als Biosensoren zu testen, wurde ein makroporöser Biosensor zum Nachweis von Penicillin in wässrigen Lösungen realisiert. Dazu erfolgte die Immobilisierung des Enzyms Penicillinase auf makroporöse pH-Sensoren in unterschiedlichen Konzentrationen. Es erfolgte eine elektrochemische Charakterisierung mittels  $C(V)$ - und ConCap-Messungen. Die  $C(V)$ -Kurven wurden mit 0,2 mM Polymixpuffer durchgeführt, während die anschließenden ConCap-Messungen abwechselnd mit Puffer- und Penicillinlösungen erfolgten (Messzeit jeweils 2,5 Minuten). Nach der Stabilisierung des Sensorsignals in Pufferlösung wurde bei der ConCap-Messung die Penicillinkonzentration sukzessive von 0,01 mM auf 10 mM erhöht. Um eine optimale Enzymaktivität zu gewährleisten, musste der Polymixpuffer vor jeder Messung mittels Natronlauge (NaOH) auf pH 8 titriert werden.

Es erfolgte eine adsorptive Immobilisierung der bei einer Stromdichte von  $i = 22 \text{ mA/cm}^2$  geätzten porösen pH-Sensoren mit dem Enzym Penicillinase, um die porösen Penicillinsensoren zu erhalten. In Tab. 4.11 sind die zwei dabei verwendeten Enzymkonzentrationen aufgeführt.

Tabelle 4.11: Bei der Immobilisierung von porösen EIS-Strukturen verwendete Enzymkonzentrationen. Alle Sensoren wurden bei einer Stromdichte von  $i = 22 \text{ mA/cm}^2$  geätzt.

| Sensorbezeichnung | Enzymkonzentration<br>in Units/cm <sup>2</sup> |
|-------------------|------------------------------------------------|
| Sensor 33         | 45                                             |
| Sensor 35         | 70                                             |

In Abb. 4.35 werden exemplarisch eine  $C(V)$ - und eine ConCap-Messung von einem Penicillinsensor gezeigt. Die  $C(V)$ -Kurven der untersuchten Sensoren zeigen einen nahezu idealen Kurvenverlauf. Bedingt durch die zusätzliche Enzymschicht ist die Anreicherungskapazität im Vergleich zu entsprechenden pH-Sensoren leicht gesunken und variiert abhängig vom Sensor zwischen 117 nF und 134 nF.

Bei der hier gezeigten Messung (Abb. 4.35, rechts) zeigt sich bereits nach 3 Messzyklen mit Polymix-Puffer ein stabiles Potential. Daher wurde nach einer Messdauer von 450 Sekunden mit dem Messen der 0,01 mM Penicillinlösung, der niedrigsten Konzentration, begonnen. Zu erkennen sind deutliche Sensorsignale mit wachsender Peakhöhe bei zunehmender Peni-

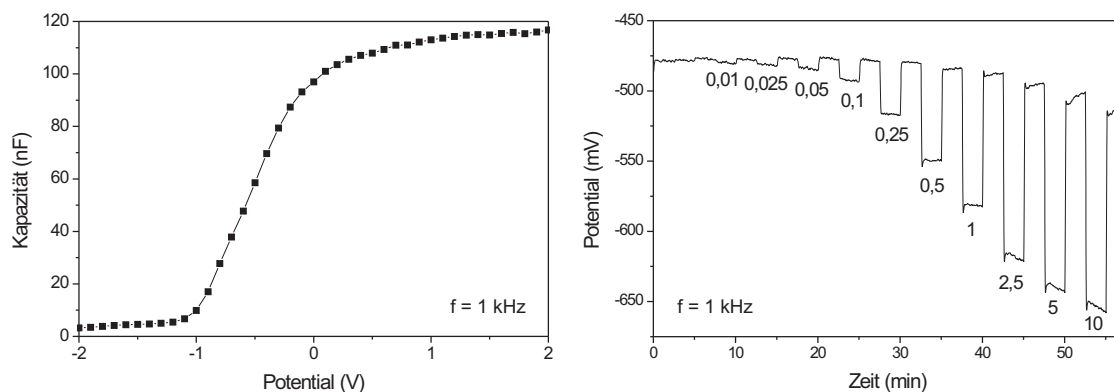


Abbildung 4.35:  $C(V)$ -Kurve und ConCap-Kurve eines Penicillinsensors, dessen poröse Schicht bei einer Stromdichte von  $i = 22 \text{ mA/cm}^2$  geätzt wurde.

cillinkonzentration. Ebenfalls zu beobachten ist eine Drift der Potentiale bei Messungen in Pufferlösung mit steigender Penicillinkonzentration. Es zeigen sich Hystereseeffekte in Form einer Potentialdifferenz zwischen den ersten Potentialmessungen in Pufferlösung und den entsprechenden Potentialen nach Messung höherer Penicillinkonzentrationen.

Die Auswertung (Kalibrierkurve) erfolgt jeweils durch Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen Puffer und Penicillinkonzentration. Möglich ist sowohl eine logarithmische als auch lineare Auftragung der Penicillinkonzentrationen. Beide Varianten sind in Abb. 4.36 dargestellt.

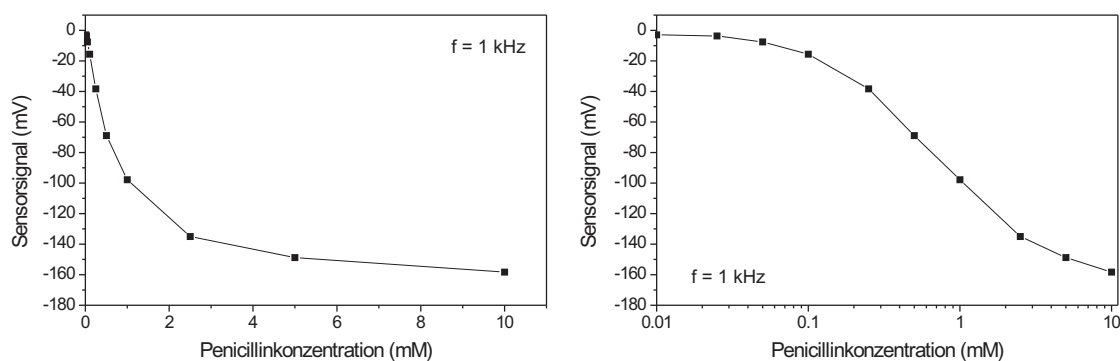


Abbildung 4.36: Kalibrierkurve des Penicillinsensors, dessen poröse Schicht bei einer Stromdichte von  $i = 22 \text{ mA/cm}^2$  geätzt wurde. Die Penicillinkonzentrationen sind in linearer (links) und logarithmischer Darstellung (rechts) aufgetragen.

Je nach gewählter Auftragung der Penicillinkonzentration (linear oder logarithmisch) lässt sich das Verhalten des Sensors in bestimmten Konzentrationsbereichen besser bestimmen. Möchte man die Sensitivität im Bereich kleiner Penicillinkonzentrationen bestimmen, so wählt

man die lineare Auftragung. In der logarithmischen Auftragung befindet sich der lineare Bereich der Kalibrierkurve hingegen bei höheren Penicillinkonzentrationen; weiterhin ist eine Aussage über einen größeren Konzentrationsbereich möglich.

Im Konzentrationsbereich  $(0,1 - 2,5)$  mM ergibt sich bei dem gezeigten porösen Biosensor eine Sensitivität von  $(87,5 \pm 5,0)$  mV/pPen ( $R^2 = 0,9905$ ) in der logarithmischen Auftragung. Die lineare Sensitivität beträgt  $(151,0 \pm 3,7)$  mV/mM ( $R^2 = 0,9982$ ) im Konzentrationsbereich  $(0,01 - 0,25)$  mM. Eine Erhöhung der immobilisierten Enzymkonzentration war nicht mit einer Zunahme der Sensitivität verbunden. Derjenige poröse Biosensor, der mit einer höheren Enzymkonzentration immobilisiert wurde, zeigte in demselben Bereich eine Sensitivität von  $(85,2 \pm 7,3)$  mV/pPen ( $R^2 = 0,9787$ ) in der logarithmischen Auftragung. Die lineare Sensitivität im Konzentrationsbereich  $(0,01 - 0,25)$  mM beträgt  $(172,5 \pm 24,4)$  mV/mM ( $R^2 = 0,9433$ ). In Kap. 2.2.4 ist die Michaelis-Menten-Kinetik graphisch dargestellt. Eine Substraterhöhung führt demnach nur bis zu einer bestimmten Konzentration auch zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit. Die Michaelis-Menten-Konstante gibt diejenige Konzentration an, bei der die halbe maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Sie liegt für Penicillinase im Bereich von  $(0,04 - 0,08)$  mM [79, 240]. Die hier gemessenen Konzentrationen liegen allerdings wesentlich höher. Man befindet sich also bereits im Bereich der Substratsättigung, eine Erhöhung der Sensitivität ist daher in diesen Bereichen durch eine Erhöhung der Enzymkonzentrationen nicht mehr zu erzielen. Interessant wäre hier die Beobachtung über einen noch längeren Untersuchungszeitraum. Es ist anzunehmen, dass durch die Verwendung von thermischem Siliziumdioxid und LPCVD-Siliziumnitrid auch bei den Biosensoren eine weitere Verbesserung der Langzeitstabilität erreicht werden kann.

Die neuartigen porösen pH-Sensoren mit thermischem Siliziumdioxid und LPCVD-Siliziumnitrid sind ebenfalls zur Herstellung von Penicillinsensoren geeignet. Erste Messungen ergaben eine lineare Sensitivität von 150 mV/mM bzw. 170 mV/mM im Konzentrationsbereich  $(0,01 - 0,25)$  mM Penicillin G. In [231] ist ein poröser Penicillinsensor mit PECVD-Siliziumdioxid und PECVD-Siliziumnitrid im ConCap-Modus im Konzentrationsbereich zwischen 0,01 mM und 1 mM Penicillin charakterisiert worden. Die Sensitivität im Konzentrationsbereich zwischen 0,025 mM und 0,25 mM betrug  $(138 \pm 10)$  mV/mM innerhalb eines Zeitraums von 20 Tagen. Im Vergleich dazu haben die in dieser Arbeit untersuchten Penicillinsensoren in diesem Konzentrationsbereich eine lineare Sensitivität von ca. 154 mV/mM bzw. 162 mV/mM. Penicillinsensoren, hergestellt mittels PECVD-Verfahren, hatten nach [20] eine Sensitivität von etwa 45 mV pro Dekade im Konzentrationsbereich zwischen 0,2 mM und 10 mM Penicillin und waren mehr als 50 Tage stabil. Im Vergleich dazu besitzen die Sensoren in dieser Arbeit eine logarithmische Sensitivität von ca. 88 mV/pPen bzw. 85 mV/pPen. Wie bereits oben beschrieben wurde, muss in zukünftigen Experimenten noch geklärt werden, inwieweit die in dieser Arbeit untersuchten porösen Penicillinsensoren tatsächlich eine höhere Sensitivität besitzen, und ob sie länger unter Elektrolyteinfluss stabil sind, als die mittels PECVD-Verfahren hergestellten porösen Penicillinsensoren.

#### 4.2.4 „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode)

Es ist nicht nur sinnvoll, Referenzelektroden in Siliziumtechnik zu entwickeln, um sie miniaturisieren zu können. Vor allem sollen sie in einem Prozess zusammen mit einem Sensor herzu-

stellen sein und sich am besten noch mit diesem auf einem Chip integrieren lassen. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurde in einem ersten Experiment ein planarer pH-Sensor mit einer EIS-Struktur in Dünnschichttechnik hergestellt und mit einer Dickschicht-Referenzelektrode gemeinsam auf einem Chip integriert.

### Physikalische Charakterisierung

Die physikalische Untersuchung des pH-Sensors, hergestellt in Dünnschichttechnik, und der Dickschicht-Referenzelektrode auf einem Chip ergaben keine Veränderungen im Vergleich mit den separat hergestellten pH-Sensoren und Referenzelektroden.

### Elektrochemische Charakterisierung

Der „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode) wurde elektrochemisch untersucht und mit den Ergebnissen verglichen, die mit separaten pH-Sensoren erzielt wurden.

**Statische Messungen** In einem grundlegenden Experiment wurde eine  $C(V)$ -Kurve des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode) in Titrisol-Puffer (pH 7) aufgenommen. Die Konzentration der Chlorid-Ionen betrug in allen verwendeten Pufferlösungen 0,05 mol/l. Abb. 4.37 zeigt eine solche Kurve im Vergleich zu einer  $C(V)$ -Kurve des pH-Sensors, gemessen gegen eine konventionelle Referenzelektrode.

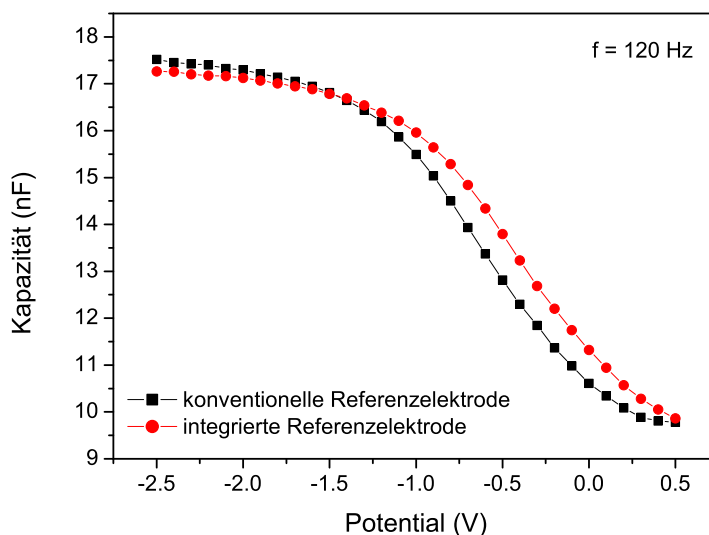


Abbildung 4.37:  $C(V)$ -Kurven des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). Die Messung der  $C(V)$ -Kurven erfolgt bezogen auf die miniaturisierte Referenzelektrode auf dem Chip und bezogen auf eine konventionelle Ag/AgCl-Referenzelektrode.

Zu erkennen ist ein ähnlicher Kurvenverlauf. Die Oberfläche der Referenzelektrode beträgt etwa  $6,5 \text{ mm}^2$  und die des pH-Sensors  $29 \text{ mm}^2$ . Die Maximalkapazität des pH-Sensors lässt sich durch die Kapazität der  $\text{SiO}_2$ -Schicht und der Kapazität der  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Schicht darstellen, die in Reihe geschaltet sind (siehe Gl. 4.28) und man erhält somit  $C_{\max} = 14,5 \text{ nF}$ . Die gemessenen Maximalkapazitäten entsprechen in guter Näherung dem theoretischen Wert.

Die ConCap-Messung mit dem „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode) in Titrisol-Puffer pH 7 bis pH 5 zeigt Abb. 4.38. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu überprüfen, wurde ein Messzyklus (pH 7  $\rightarrow$  pH 5  $\rightarrow$  pH 7) insgesamt dreimal nacheinander durchgeführt. Deutlich lassen sich die einzelnen Potentialstufen dem jeweiligen pH-Wert zuordnen. Während der Messung ist eine kontinuierliche Potentialdrift in positive Spannungsrichtung zu beobachten.

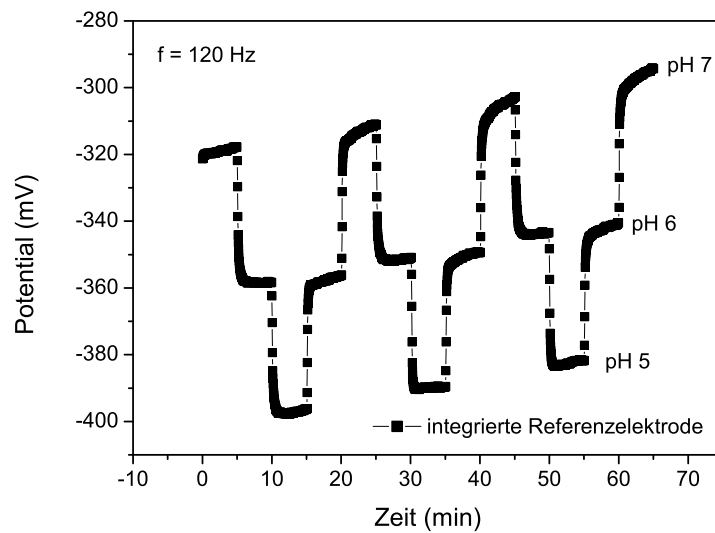


Abbildung 4.38: ConCap-Kurve des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). Die Messung der ConCap-Kurve erfolgt bezogen auf die miniaturisierte Referenzelektrode auf dem Chip. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde ein Messzyklus (pH 7  $\rightarrow$  pH 5  $\rightarrow$  pH 7) dreimal durchlaufen.

In Abb. 4.39 sind die zugehörigen Kalibrierkurven in Richtung (pH 7  $\rightarrow$  pH 5) abgebildet. Auch hier erkennt man bei konstantem pH-Wert die Drifttendenz des Potentials in positive Spannungsrichtung. Die Sensitivität des pH-Sensors, d.h. die Steigung der Kalibrierkurve, beträgt über die drei Messzyklen in dieser Richtung gemittelt  $\bar{S}(\text{pH } 7 \rightarrow \text{pH } 5) = (39,3 \pm 0,1) \text{ mV/pH}$ . Die Kalibrierkurven in Richtung (pH 5  $\rightarrow$  pH 7) zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Sie unterscheiden sich lediglich durch die Sensitivität, die im Mittel bei  $S(\text{pH } 5 \rightarrow \text{pH } 7) = (43,2 \pm 0,4) \text{ mV/pH}$  liegt. Der Unterschied in der Sensitivität lässt sich wiederum durch das Driftverhalten erklären. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass nach der Nernst-Gleichung eine ideale pH-Sensitivität von  $S = 59,1 \text{ mV/pH}$  zu erwarten ist. Die Sensitivität des „One-Chip“-Sensors ist um ca.  $15 \text{ mV/pH}$  geringer. Allerdings handelt es sich

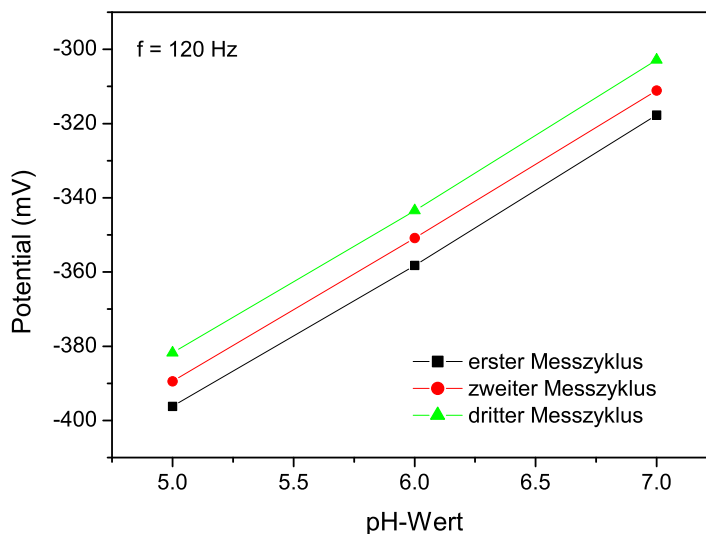


Abbildung 4.39: Kalibrierkurven des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode).

hierbei um erste grundlegende Untersuchungen, wobei der Sensor nicht, wie üblich, vor der Messung mindestens 12 Stunden in Pufferlösung zur Hydratisierung der Oberfläche gelagert und die Oberfläche durch einen zusätzlichen HF-Dip aktiviert wurde.

**Dynamische Messungen** Um die Einsatzfähigkeit des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode) im Durchfluss zu überprüfen, wurden weiterhin erste FIA (Flow Injection Analysis)-Messungen durchgeführt. Abb. 4.40 zeigt eine  $C(V)$ -Kurve in Titrisol-Puffer (pH 7) und Abb. 4.41 eine ConCap-Messung zwischen pH 4 und pH 10. Bei diesem Messverfahren diente Titrisol-Puffer (pH 7) als Trägerlösung. Dies bedeutet, dass die Puffer-Lösung kontinuierlich über den „One-Chip“-Sensor geleitet wird. Nach einer definierten Zeit beginnt die abwechselnde Messung von Titrisol-Puffer mit zunehmendem bzw. abnehmendem pH-Wert, wobei nach jeder pH-Messung wieder die Trägerlösung gemessen wird. Das Umschalten zwischen der Trägerlösung und den Messlösungen erfolgt entweder manuell oder rechnergesteuert. Der pH-Sensor und die Referenzelektrode haben dieselben Dimensionen und Geometrien wie unter den statischen Messungen beschrieben. Daher entspricht die unter Durchfluss gemessene Maximalkapazität gut dem theoretischen Wert von  $C_{max} = 14,5 \text{ nF}$ . Bei der ConCap-Messung wird Titrisol (pH 7) als Trägerflüssigkeit verwendet und abwechselnd mit der zu messenden Lösung (d.h. pH 8 bis pH 10 und pH 6 bis pH 4) über den „One-Chip“-Sensor (pH-Sensor/Referenzelektrode) geleitet. Die Peakhöhe verhält sich proportional zur Änderung des pH-Werts.

In Abb.4.42 ist die zugehörige Kalibrierkurve dargestellt. Der erste Messzyklus beschreibt die Messung von pH 8 bis pH 10, der zweite Messzyklus die Messung von pH 10 bis pH 4 und der dritte Messzyklus die Messung von pH 4 bis pH 6. Die Sensitivitäten wurden jeweils

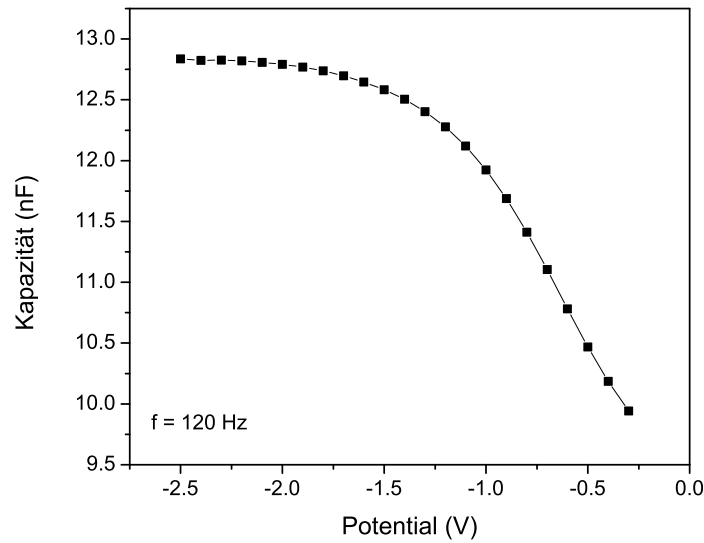


Abbildung 4.40:  $C(V)$ -Kurve der FIA-Messung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). Die Messung der  $C(V)$ -Kurve erfolgt bezogen auf die miniaturisierte Referenzelektrode auf dem Chip.

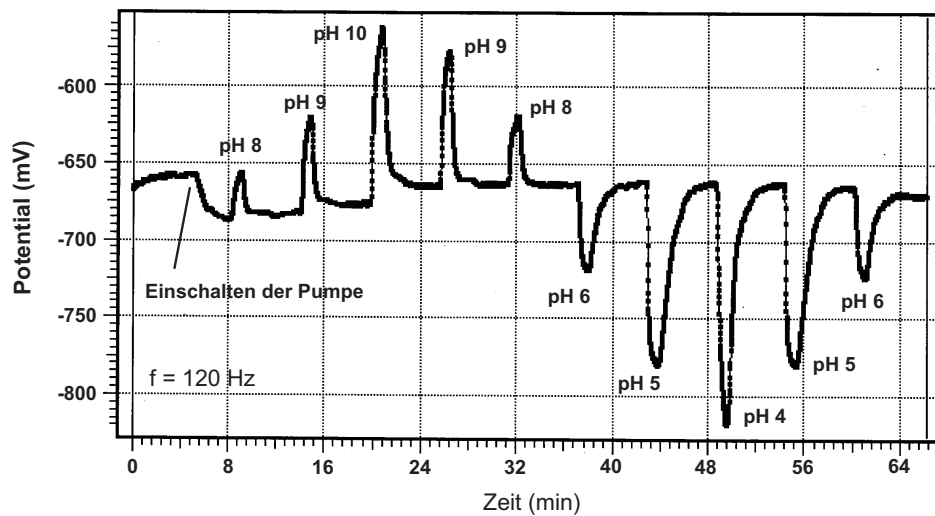


Abbildung 4.41: ConCap-Kurve der FIA-Messung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode). Die Messung der ConCap-Kurve erfolgt bezogen auf die miniaturisierte Referenzelektrode auf dem Chip.

zu  $S = (41,5 \pm 5,9) \text{ mV/pH}$  (pH 8  $\rightarrow$  pH 10),  $S = (47,5 \pm 2,2) \text{ mV/pH}$  (pH 10  $\rightarrow$  pH 4) und  $S = (48,5 \pm 7,2) \text{ mV/pH}$  (pH 4  $\rightarrow$  pH 6) ermittelt und sind damit mit den Ergebnissen vergleichbar, die im statischen Messbetrieb erzielt wurden.

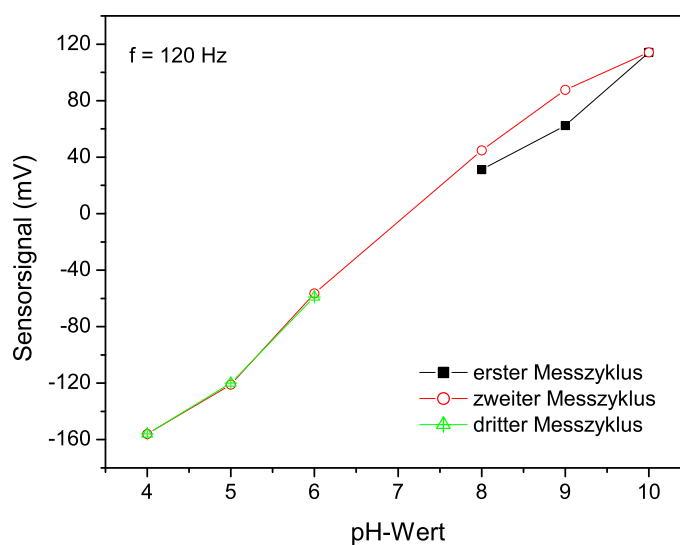


Abbildung 4.42: Kalibrierkurven der FIA-Messung des „One-Chip“-Sensors (pH-Sensor/Referenzelektrode).

Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, eine Dickschicht-Referenzelektrode gemeinsam mit einem Dünnschicht-EIS-Sensor auf einem Chip zu integrieren. Die Einsatztauglichkeit des „One-Chip“-Sensors wurde im statischen und dynamischen Messbetrieb bestätigt, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Messverfahren nachgewiesen wurden.



## Kapitel 5

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen durchgeführt, um eine feldefektbasierte Biosensoranordnung mit integrierter Referenzelektrode zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden mittels verschiedener Techniken halbleiterbasierte Referenzelektroden ohne (Quasi-Referenzelektroden) und mit KCl-haltiger Membran hergestellt und diese im Hinblick auf ihre Potentialstabilität elektrochemisch charakterisiert. Darüber hinaus wurde im Hinblick auf eine weitere Miniaturisierung des Biosensors ein neuartiger poröser Sensor mit einer kapazitiven Schichtstruktur weiter verbessert und abschließend ein neuer „One-Chip“-Sensor, bestehend aus einem pH-Sensor und einer auf demselben Chip integrierten Referenzelektrode entwickelt.

1. Anlehnend an das Modell einer makroskopischen Ag/AgCl-Referenzelektrode, bestehend aus einer Ag- und einer AgCl-Schicht, die in Kontakt mit einer 3 M KCl-Lösung als Innenelektrolyt steht, wurden zunächst so genannte Quasi-Referenzelektroden mittels Dünnschicht- und Dickschichttechnik hergestellt. Bei den in Dünnschichttechnik fabrizierten Quasi-Referenzelektroden erfolgte das Abscheiden der Ag-Schicht mittels Verdampfen von Silber, und im Anschluss daran wurde alternativ die Oberfläche zu AgCl chloriert oder eine weitere Schicht aus AgCl-Ag<sub>2</sub>S mittels PLD-Verfahren auf der Ag-Schicht abgeschieden. Die so erhaltenen zwei unterschiedlichen Typen von Quasi-Referenzelektroden wurden zusammen mit dem dritten Typ, einer Dickschicht-Quasi-Referenzelektrode, optisch und elektrochemisch in einer 3 M KCl-Lösung untersucht. Die Quasi-Referenzelektroden mit einer AgCl-Ag<sub>2</sub>S-Schicht waren unter diesen Bedingungen weniger als zwei Stunden stabil, während bei einigen der untersuchten Dickschicht-Quasi-Referenzelektroden über die gesamte Dauer der Untersuchung von mehr als 1000 Stunden keine Degradation beobachtet wurde. Die Wahl des Herstellungsverfahrens beeinflusst nicht nur die Morphologie der Oberfläche, sondern damit verbunden auch die elektrochemischen Eigenschaften der Quasi-Referenzelektrode. Vergleicht man nämlich Quasi-Referenzelektroden unterschiedlichen Typs aber mit gleichen Schichtdicken wie beispielsweise die beiden Dünnschicht-Quasi-Referenzelektroden miteinander, so ist die Quasi-Referenzelektrode mit der chlorierten AgCl-Schicht wesentlich stabiler. Dies deutet darauf hin, dass nicht nur die Schichtdicke sondern auch andere Parameter wie die Schichtzusammensetzung und die Oberflächenstruktur den Potentialverlauf in KCl-haltigen Medien bestimmen. Im Prinzip sind alle drei verschiedenen Typen von Quasi-Referenzelektroden für Messungen in wässrigen Systemen geeignet, jedoch lassen sich mit den jeweils unterschiedlichen Herstellungsmethoden nur Schichtdicken in bestimmten Größenbereichen realisieren.

Die Dickschichttechnik wurde für die Herstellung aller Referenzelektroden mit KCl-haltiger Membran verwendet, um Einflüsse der nicht so langzeitstabilen in Dünnschichttechnik hergestellten Schichtsysteme auf den Potentialverlauf zu vermeiden. Entsprechend zu dem Innenelektrolyten bei einer konventionellen Referenzelektrode wurden die KCl-haltigen Membrane Agar und pHEMA mit identischer Dicke auf die Ag-AgCl-Schicht aufgebracht und die Referenzelektroden abwechselnd in Titrisol-Puffer (pH 7) ohne und mit 3 M KCl charakterisiert. Dabei zeigten die Referenzelektroden mit einer Membran aus pHEMA ein deutlich langsames Auswaschverhalten der Chlorid-Ionen in Puffer ohne KCl als die Referenzelektroden mit einer Agar-Membran. Daher wurden ebenfalls mittels Dickschichttechnik hergestellte Referenzelektroden mit einer Agar-Membran mit zusätzlichen Schutzschichten versehen, mit dem Ziel, den Auswaschvorgang zu verlangsamen. Dies gelang dann auch mit allen Materialien, doch bei der Verwendung von PVC oder Nafion bzw. einer Kombination aus beiden konnte die Dauer des Auswaschens von nur 3 Stunden (Agar-Membran ohne Schutzschicht) auf bis zu 40 Tagen erhöht werden.

2. Die Methode des Ätzens von Poren in eine Siliziumschicht zur Erzeugung von porösem Silizium eignet sich hervorragend dazu, schnell und unkompliziert die Oberfläche des Siliziums zu vergrößern, weil dabei die aufwändige Photolithographie entfällt. Dadurch ist eine Verkleinerung der Basisfläche eines Sensors mit einer kapazitiven Schichtstruktur möglich, ohne das Signal-Rauschverhältnis zu beeinträchtigen. Erste Arbeiten [77, 20] konnten zeigen, dass sich poröses Silizium prinzipiell für Anwendungen als pH- oder Penicillinsensor eignet, jedoch sollte noch eine weitere Optimierung der Sensoreigenschaften angestrebt werden. Ziel dieser Arbeit war es daher auch, neuartige pH- und Penicillinsensoren auf der Basis von porösem Silizium zu entwickeln, bei denen die mittels PECVD abgeschiedenen Schichten aus Siliziumdioxid und Siliziumnitrid durch thermisch oxidiertes Siliziumdioxid und einer Schicht aus LPCVD-Siliziumnitrid ersetzt wurden. Um die Hochtemperaturprozesse (Oxidation und LPCVD) nutzen zu können, wurde eine neuartige, senkrechte Ätzanordnung adaptiert, die es ermöglicht, den Wafer ohne vorheriges Aufdampfen des Rückseitenkontakts zu ätzen, indem dieser durch einen Flüssigrückseitenkontakt während des Ätzens ersetzt wurde. Dies ist deshalb notwendig, weil der aufgedampfte Rückseitenkontakt nicht hochtemperaturstabil ist.

Aufgrund der Verwendung dieser neuartigen Ätzanordnung mussten zunächst die Prozessparameter wie Stromdichte und Ätzdauer optimiert werden. Dazu wurden die porösen Schichten bei unterschiedlicher Stromdichte verschieden lang geätzt und die so erhaltenen Strukturen mittels REM von oben und von der Seite untersucht. Bei einer Stromdichte von  $20 \text{ mA/cm}^2$  bis  $35 \text{ mA/cm}^2$  wurde der mittlere Porendurchmesser zu (2 bis 3)  $\mu\text{m}$  und die durchschnittliche Porentiefe zu (4 bis 7)  $\mu\text{m}$  bestimmt. Anhand der gemessenen Maximalkapazität der porösen pH-Sensoren wurde ermittelt, dass die Oberfläche der porösen Sensoren durch das Ätzen der Poren etwa um den Faktor 10 vergrößert wurde. Auch die optimale Messfrequenz bei der Impedanzspektroskopie musste zunächst ermittelt werden und wurde auf 1 kHz festgelegt. Im Anschluss daran wurden die neuartigen pH-Sensoren mittels  $C(V)$ - und ConCap-Verfahren elektrochemisch charakterisiert, und es zeigte sich dabei, dass die Sensoreigenschaften bzgl. der Langzeitstabilität erheblich verbessert werden konnten. Erstmals war es möglich, alle hergestellten porösen pH-Sensoren über einen Zeitraum von 4 Monaten reproduzierbar im ConCap-Modus mit nahezu idealem Kurvenverlauf zu messen. Eine Degradation wurde während des untersuchten Zeitraums nicht beobachtet. Die Störstellendichte am

Interface Si/SiO<sub>2</sub> wurde anhand der frequenzabhängigen Verschiebung der  $C(V)$ -Kurve berechnet. Man erhält für die Anzahl der Störstellen pro Fläche einen Wert von  $9,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  im Vergleich zu  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für planare Si/SiO<sub>2</sub>-Strukturen. Die Sensitivität und der quadratische Korrelationskoeffizient lagen während der gesamten Zeit ebenfalls nahe dem theoretischen Idealwert. Die Ergebnisse, die mit den porösen pH-Sensoren erzielt wurden, sind demnach mit denen von planaren pH-Sensoren vergleichbar.

Anschließend erfolgte die Immobilisierung des Enzyms Penicillinase mittels adsorptiver Methoden auf die Oberfläche des porösen pH-Sensors. Auch erste Messungen des porösen Penicillinsensors zeigten ein ideales Verhalten und die Ergebnisse sind mit denen vergleichbar, die mit planaren Penicillinsensoren erzielt wurden.

**3.** Ein abschließendes und entscheidendes Ziel war schließlich die gemeinsame Integration der entwickelten miniaturisierten Referenzelektrode zusammen mit einem pH-Sensor, so dass beide sich auf einem Chip befinden und so in einem Herstellungsprozess gemeinsam hergestellt werden können. Im Vergleich zu Hybrid-Strukturen lassen sich Sensor und Referenz gemeinsam auf einem Chip nicht nur einfacher herstellen, sondern auch besser miniaturisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein pH-Sensor in Dünnschichttechnik hergestellt und im Anschluss daran eine Dickschicht-Referenzelektrode auf diesem Chip aufgebracht. Wie Abschätzungen anhand eines Ersatzschaltbilds gezeigt hatten, musste zusätzlich zwischen der Oberfläche des pH-Sensors und der Referenzelektrode eine 1,5  $\mu\text{m}$  dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht als Isolator aufgebracht werden. Dies geschah mittels PECVD-Verfahren unter Zuhilfenahme einer Schattenmaske aus Aluminium. Der neu entwickelte „One-Chip“-Sensor konnte im statischen und im dynamischen Messbetrieb mittels  $C(V)$ - und ConCap-Messungen erfolgreich charakterisiert werden.

Die Entwicklung einer Biosensoranordnung mit integriertem Referenzsystem erfordert eine miniaturisierte Referenzelektrode, die biokompatibel ist und ansonsten alle Anforderungen erfüllt, die im Allgemeinen an Referenzelektroden gestellt werden. Dazu zählen vor allem ein von der Umgebung unabhängiges Potential, eine möglichst geringe Beeinflussung des Messsystems durch die Referenzelektrode, reversibles Verhalten, eine hohe Austauschstromdichte und vor allem Langzeitstabilität. In der Literatur sind vor allem zwei Schwierigkeiten beschrieben worden, die auftreten, wenn man die Funktionsweise einer makroskopischen Referenzelektrode auf eine miniaturisierte Version übertragen will. Dies ist zum Einen die Instabilität der Ag/AgCl-Schicht in 3 M KCl-Lösung und zum Anderen das Auswaschen der Chlorid-Ionen aus dem doch recht kleinen Reservoir, welches bei der miniaturisierten Referenzelektrode den Innenelektrolyten ersetzt. Dieser bei der makroskopischen Referenzelektrode zu vernachlässigende Effekt des Auswaschens hat bei der miniaturisierten Referenzelektrode einen erheblichen Einfluss. In dieser Arbeit wurde daher das Augenmerk bei der Charakterisierung der miniaturisierten Referenzelektrode vermehrt auf die Potentialstabilität von Quasi-Referenzelektrode und Referenzelektrode gelegt. Es konnte gezeigt werden, dass das Auswaschen der Chlorid-Ionen zwar durch verschiedene Schutzschichten erheblich vermindert, jedoch nicht vollständig verhindert werden konnte. Es ist jedoch gelungen, auch unter verschärften Bedingungen, d.h. in einer 3 M KCl-Lösung, stabile Ag/AgCl-Schichten zu produzieren.

Die Entwicklung einer Biosensoranordnung mit integriertem Referenzsystem erfordert des Weiteren eine Struktur, auf der sich die sensitiven Materialien erfolgreich mit einer hohen Langzeitstabilität immobilisieren lassen, die idealerweise klein zu dimensionieren ist und trotzdem

ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zeigt. Wie gezeigt werden konnte, stellt beispielsweise poröses Silizium auf der Sensorseite eine mögliche Alternative dar.

Die Entwicklung einer Biosensoranordnung mit integriertem Referenzsystem erfordert schließlich als wesentlichsten Punkt die technologische Umsetzung der Integration einer Referenzelektrode auf dem eigentlichen Sensorchip. Die Kombination eines planaren pH-Sensors mit einer Dickschicht-Referenzelektrode ist im Rahmen dieser Arbeit gelungen. Als zukünftige Perspektive bietet sich an, einen porösen pH-Sensor mit einer Referenzelektrode auf einem Chip zu realisieren und beispielsweise Enzyme oder Biomoleküle in die Poren zu immobilisieren. Eine für insbesondere biomedizinische Anwendungen interessante Alternative bietet sich in der Kombination eines porösen pH- oder Biosensors mit einer porösen Referenzelektrode, da alle hierbei verwendeten Materialien biokompatibel sind. Dies bietet weiterhin den Vorteil, dass beide - Sensor und Referenz - mit vollkommen gleicher Technologie hergestellt werden können.

## Anhang A

# Verwendete Parameter bei der photolithographischen Strukturierung der Wafer für die Herstellung von (Quasi-)Referenzelektroden

Die verwendeten Materialien und Prozessparameter bei der Photostrukturierung müssen der Dicke der aufzudampfenden Metallschichten angepasst werden. Die Lacke AZ 5214 und AZ 4562 haben deshalb eine unterschiedliche Viskosität, und je nach Rotationsgeschwindigkeit beim Spin-Coating wird der Wafer mit verschiedenen dicken Lackschichten bedeckt. Dabei gilt: Je dicker die abzuscheidende Metallschicht, desto dicker sollte die Lackschicht sein, damit das Entfernen von Lack und Metallschicht beim so genannten „Lift-Off“ gelingen kann. Nach Herstellerangaben beträgt die Dicke des AZ 5214 bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4000 U/min in etwa  $1,4\text{ }\mu\text{m}$  und die Dicke des AZ 4562 bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U/min ca.  $7,16\text{ }\mu\text{m}$ . Mit Hilfe des Polymers SU-8 lassen sich besonders dicke Schichten mittels „Spin-Coating“ auf den Wafer aufbringen. Daher wurde dieses Material zur Herstellung der strukturierten Quasi-Referenzelektroden mit einer  $3\text{ }\mu\text{m}$  dicken Ag-Schicht verwendet. Nach Herstellerangaben beträgt die Dicke der SU 8-25 Schicht bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 U/min ca.  $40\text{ }\mu\text{m}$ .

Tabelle A.1: Verwendete Parameter bei der photolithographischen Strukturierung der Wafer für die Herstellung von (Quasi-)Referenzelektroden.

| Dicke der Ag-Schicht | 300 nm                                                                                      | 1 $\mu\text{m}$                                                                               | 3 $\mu\text{m}$                                                           |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| a) Belacken          | 1. HMDS<br>(Hexamethyldisiloxan)<br>als Haftvermittler:<br>„Spin-Coating“<br>mit 4000 U/min | 1. HMDS<br>(Hexamethyldisiloxan)<br>als Haftvermittler:<br>„Spin-Coating“<br>mit 6000 U/min   | -<br><br>-                                                                |
|                      | 2. AZ 5214<br>als Lack:<br>„Spin-Coating“<br>mit 4000 U/min                                 | 2. AZ 4562<br>als Lack:<br>„Spin-Coating“<br>mit 3000 U/min                                   | 2. SU 8-25<br>als Polymer:<br>„Spin-Coating“<br>mit 1000 U/min            |
|                      | 3. Trocknen:<br>5 min bei 90 °C                                                             | 3. Trocknen:<br>60 sec bei 90 °C                                                              | 3. Trocknen:<br>300 sec bei 65 °C<br>900 sec bei 95 °C                    |
| b) Belichten         | 1. Belichten:<br>4,3 sec bei<br>einer Leistung<br>von 7,3 mW/cm <sup>2</sup>                | 1. Belichten:<br>30 sec bei<br>einer Leistung<br>von 7 mW/cm <sup>2</sup>                     | 1. Belichten:<br>43 sec bei<br>einer Leistung<br>von 7 mW/cm <sup>2</sup> |
|                      |                                                                                             |                                                                                               | 2. Härten:<br>120 sec bei 65 °C,<br>240 sec bei 95 °C                     |
| c) Entwickeln        | 1. Entwickeln:<br>50 sec bis 1 min<br>MIF 326                                               | 1. Entwickeln:<br>ca. 45 sec AZ 400K<br>und deionisiertes Wasser<br>(Volumenverhältnis 1 : 3) | 1. Entwickeln:<br>360 sec AZ 400K                                         |
|                      |                                                                                             | 2. Stoppen:<br>5 min deionisiertes Wasser                                                     | Spülen in<br>Propanol                                                     |
|                      |                                                                                             | 3. Härten:<br>10 min bei 115 °C                                                               | Spülen in<br>deionisiertem Wasser                                         |
| d) Metallisieren     | Ti (10 nm)<br>Pt (50 nm)<br>Ag (300 nm)                                                     | Ti (10 nm)<br>Pt (50 nm)<br>Ag (1 $\mu\text{m}$ )                                             | Ti (10 nm)<br>Pt (50 nm)<br>Ag (3 $\mu\text{m}$ )                         |
| e) „Lift-Off“        | Aceton<br>Propanol<br>deionisiertes Wasser                                                  | Aceton<br>Propanol<br>deionisiertes Wasser                                                    | einige Minuten<br>in N,N-DMF<br>(Dimethylformamid)<br>bei 250 °C          |

## Anhang B

# Ablauf einer RCA-Reinigung

1. 10 Minuten Ultraschallbehandlung in  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 5 : 1 : 1$ ,  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,
2. 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
3. 10 Sekunden in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09),
4. 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
5. 10 Minuten Ultraschallbehandlung in  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} = 5 : 1 : 1$ ,  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,
6. 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
7. 10 Sekunden in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09),
8. 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
9. 10 Minuten Ultraschallbehandlung in  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} = 5 : 1 : 1$ ,  $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,
10. 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
11. 10 Sekunden in Ammoniumfluorid-Ätzlösung (AF-91-09),
12. 5 Minuten Spülen in deionisiertem Reinstwasser,
13. Trockenschleudern der Wafer im „Rinser-Dryer“ (Fa. Semitool) bzw. Trockenpusten der einzelnen Chips mit der Stickstoffpistole.



## Anhang C

# Herstellung der Polymix-Puffer und Penicillinlösungen

Zur Herstellung der 25 mM Polymix-Stammlösung wurden die im Folgenden aufgelisteten Substanzen in einem Liter deionisiertem Wasser gelöst (alle Chemikalien außer Citronensäure-1-hydrat Fa. Merck, Citronensäure-1-hydrat Fa. Fluka):

|       |                          |                       |
|-------|--------------------------|-----------------------|
| 25 mM | Tris                     | ( $M = 121,14$ g/mol) |
| 25 mM | Kaliumdihydrogenphosphat | ( $M = 136,09$ g/mol) |
| 25 mM | Citronensäure-1-hydrat   | ( $M = 210,14$ g/mol) |
| 25 mM | Dinatriumtetraborat      | ( $M = 201,22$ g/mol) |
| 25 mM | Kaliumchlorid            | ( $M = 74,56$ g/mol)  |

Um einen guten Kompromiss zwischen Pufferkapazität und Sensorsignal zu erhalten, ist es sinnvoll, die Stammlösung auf 0,2 mM Polymix zu verdünnen. Dazu gibt man 8 ml der Stammlösung zusammen mit 140 mM Natriumchlorid ( $M = 58,44$  g/mol) als Leitsalz in ein Gefäß und füllt dieses mit 992 ml deionisiertem Wasser auf. Die Enzymaktivität von Penicillinase, und damit verbunden die Größe des Sensorsignals, ist vom pH-Wert abhängig. Um definierte Zustände zu erhalten, wurde deshalb vor jeder Messung der pH-Wert mit NaOH oder HCl auf pH 8 eingestellt. Der pH-Wert des Puffers ist von der Ionenstärke abhängig. Durch die Zugabe des inerten Leitsalzes wurde die Ionenstärke der Pufferlösung stabilisiert. So kann sie in erster Näherung als konstant angesehen werden, weil die anderen Ionen im Vergleich zu denen des Leitsalzes in geringer Konzentration vorliegen.

Die Penicillinlösungen wurden unmittelbar vor jeder Messreihe frisch angesetzt. Die 10 mM Penicillinlösung erhält man aus 0,1782 g Penicillin G (als Natriumsalz, P3032, Fa. Sigma), die in 50 ml Puffer gelöst werden. Die anderen Penicillinkonzentrationen wurden durch entsprechendes Verdünnen hergestellt. Der untersuchte Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,01 mM und 10 mM Penicillin.



## Anhang D

# Ablauf einer typischen pH- bzw. Penicillinmessung

1. Den auf Raumtemperatur erwärmten Penicillinsensor mindestens 3-mal mit Puffer spülen. Nach Einpipettieren des Puffers erfolgt die Kontaktierung des Sensors im Faraday-käfig. Den pH-Sensor entsprechend mit Titrisol pH 9 spülen, da mit diesem die  $C(V)$ -Messung erfolgt und die Concap-Messung gestartet wird. Die Referenzelektrode wird prinzipiell nach jedem Lösungswechsel mit deionisiertem Wasser abgespritzt.
2. Die  $C(V)$ -Messung vorbereiten. Dazu sind die Messzeit, einige Regelkreisparameter, der zu durchfahrende Gleichspannungsbereich sowie dessen Startwert 0 Volt einzustellen. Impedanz und Phase bei 0 Volt Gleichspannung notieren.
3. Die  $C(V)$ -Messung starten und im Anschluß daran den  $C_{60}$ -Wert, d.h. den 60%-Wert der Maximalkapazität, bestimmen.
4. Es erfolgt der Wechsel in den Concap-Modus. Dort  $C_{60}$  als zu regelnde Größe eingeben.
5. Unmittelbar vor der Messung noch mindestens 3-mal mit Puffer spülen und dann die Messung unmittelbar nach Einfüllen des Puffers starten. Das Messsignal wird während der Messung aufgezeichnet und die Aufzeichnung zum Lösungswechsel unterbrochen. Das Spülen der pH-Sensoren erfolgt auch hier mit Titrisol pH 9.
6. Penicillinsensoren mindestens 4-mal je 2,5 Minuten mit Puffer messen, bei Pufferwechsel vor jeder Messung.
7. Ist die Drift des Sensors pro Messeinheit (2,5 Minuten) kleiner als 1 mV, kann mit der niedrigsten Penicillinkonzentration gestartet werden. Vorher mit der Penicillinlösung den Sensor mindestens 3-mal spülen und wiederum direkt nach Einfüllen der Lösung die Messung starten. Penicillin wird ebenfalls 2,5 Minuten gemessen.
8. Penicillin wird nach größer werdender Konzentration im Wechsel mit Puffer je 2,5 Minuten gemessen. Die Spülschritte erfolgen mit Puffer bzw. Penicillinlösung.
9. Punkt 6, 7 und 8 entfallen bei pH-Sensoren. Statt dessen nach fünf Minuten Messen von pH 9 die Aufzeichnung stoppen und nach mindestens drei Spülschritten mit Titrisol pH 8 auch diese Lösung fünf Minuten messen. Das Spülen und Messen bis pH 4 und zurück zu pH 9 wiederholen.

10. Lagerung des Sensors im Kühlschrank (Penicillinsensor) bzw. bei Raumtemperatur (pH-Sensor).

# Literaturverzeichnis

- [1] S. Yamamuchi. *Chemical Sensor Technology*. Kodansha Ltd., Tokyo, Japan, 1991.
- [2] J.W. Gardner. *Microsensors: Principles and Applications*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 1994.
- [3] W. Göpel, J. Hesse und J.N. Zemel. *Sensors: A Comprehensive Survey*. John Wiley and Sons Ltd., Weinheim, 1995.
- [4] D. Diamond. *Principles of Chemical and Biological Sensors*. John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1998.
- [5] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken und B. Winter. Chemo- und Biosensoren — Grundlagen und Anwendungen. *Angewandte Chemie*, 103:519–541, 1991.
- [6] J. Janata. *Principles of Chemical Sensors*. Plenum Press, New York, 1989.
- [7] F. Oehme. *Chemische Sensoren: Funktion, Bauformen, Anwendungen*. Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1991.
- [8] H. Baltes. *Sensors Update*. VCH, Weinheim, 1996.
- [9] J.M. Mermet, M. Otto und H.M. Widmer. *Analytical Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998.
- [10] B.R. Eggins. *Chemical Sensors and Biosensors*. John Wiley and Sons, Chichester, 2002.
- [11] P. Bergveld. Developement of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 17:70–71, 1970.
- [12] R. Quack, C. Menzel, T. Scheper, K. Schügerl, M. Ullrich, H. Voigt, W. Treichel und R. Ferretti. *Dechema Biotechnology Conferences 5*. VCH Verlagsgesellschaft, 1992.
- [13] M. Beyer, C. Menzel, R. Quack, T. Scheper, K. Schügerl, W. Teichel, H. Voigt, M. Ullrich und R. Ferretti. Development and application of a new enzyme sensor type based on the EIS-capacitance structure for bioprocess control. *Biosensors and Bioelectronics*, 9:17–21, 1994.
- [14] K. Camman. *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
- [15] D.R. Matthews, R.R. Holman, E. Bown, A. Steemson, A. Watson, S. Hughes und D. Scott. Pen-sized digital 30-second blood glucose meter. *The Lancet*, 1:778–779, 1987.

- [16] J.R. Sandifer und J.J. Voycheck. A review of biosensor and industrial applications of pH-ISFETs and an evaluation of Honeywell's DuraFET. *Mikrochimica Acta*, 131:91–98, 1999.
- [17] H. Kaden und W. Vonau. Bezugselektroden für elektrochemische Messungen. *Journal für praktische Chemie, Chemiker-Zeitung*, 340:710–721, 1998.
- [18] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt und J.A. Willer. Novel capacitor technology based on porous silicon. *Thin Solid Films*, 276:138–142, 1996.
- [19] M. Thust, M.J. Schöning, S. Frohnhoff, R. Arens-Fischer, P. Kordos und H. Lüth. Porous silicon as a substrate material for potentiometric biosensors. *Measurement Science and Technology*, 7:26–29, 1996.
- [20] M.J. Schöning, F. Ronkel, M. Crott, M. Thust, J.W. Schultze, P. Kordos und H. Lüth. Miniaturisation of potentiometric sensors using porous silicon technology. *Electrochimica Acta*, 42:3185–3193, 1997.
- [21] M.J. Schöning, A. Kurowski, M. Thust, P. Kordos, J.W. Schultze und H. Lüth. Capacitive microsensors for biochemical sensing based on porous silicon technology. *Sensors and Actuators B*, 64:59–64, 2000.
- [22] H.L.F. v. Helmholtz. Studien über elektrische Grenzschichten. *Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie*, 7:337–382, 1879.
- [23] W. Schmickler. Die Doppelschicht in wässriger und nichtwässriger Lösung. *DEHEMA Monographien*, 102:3–19, 1985.
- [24] C.H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [25] W.H. Nernst. Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:129–181, 1889.
- [26] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, 1990.
- [27] L. Bousse, N.F. de Rooij und P. Bergveld. Operation of chemically sensitive field-effect sensors as a function of the insulator-electrolyte-interface. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-30:1263–1270, 1983.
- [28] A. van den Berg, P. Bergveld, D.N. Reinhoudt und E.J.R. Sudhölter. Sensitivity control of ISFETs by chemical surface modification. *Sensors and Actuators*, 8:129–148, 1985.
- [29] C.D. Fung, P.W. Cheung und W.H. Ko. A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-33:8–18, 1986.
- [30] D.L. Harame, L.J. Bousse, J.D. Shott und J.D. Meindl. Ion-sensing devices with silicon nitride and borosilicate glass insulators. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-34:1700–1707, 1987.
- [31] D.A. Skoog und J.J. Leary. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.

- [32] M. Le Blanc. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 12:333, 1893.
- [33] A.W. von Smolinski, C.E. Moore und B. Jaselskis. The choice of the hydrogen electrode as the base for the electromotive series. *American Chemical Society (ACS) Symposium Series*, pp. 127–141, 1989.
- [34] W. Ostwald. *Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen*. 1. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1894.
- [35] H. Marsoner. Electrochemical reference electrodes (DE 3100302). *Chemical Abstracts*, 96:711 (79094), 1982.
- [36] W. Vonau. Glaselektroden mit innerem Festkontakt zur pH-Wert-Bestimmung. Dissertation, Bergakademie Freiberg, Freiberg (Sachsen), 1989.
- [37] D.C. Crone und D. Thromans. *International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry 5th*, pp. 159, 1986.
- [38] J.L. Moll. Variable capacitance with large capacity change. *Wescon Conventional Record*, 3:32, 1959.
- [39] W.G. Pfann und C.G.B. Garrett. Semiconductor varactors using surface space-charge layers. *Proceedings of the I.R.E.*, 47:2011–2012, 1959.
- [40] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [41] W. Shockley. A unipolar “field-effect” transistor. *Proceedings of the I.R.E.*, 40:1365–1376, 1952.
- [42] L.C. Clark und C. Lyons. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. *Annals New York Academy Sciences*, 102:29–45, 1962–1963.
- [43] L.J. Blum und P.R. Coulet. *Biosensors Principles and Applications*. Marcel Dekker Inc., 1991.
- [44] S.J. Updike und G.P. Hicks. The enzyme electrode. *Nature*, 214:986–988, 1967.
- [45] G.G. Guilbault und J.G. Montalvo. A urea-specific enzyme electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 91:2164–2165, 1969.
- [46] S. Caras und J. Janata. Field effect transistor sensitive to penicillin. *Analytical Chemistry*, 52:1935–1937, 1980.
- [47] M. Thust, M. J. Schöning, J. Vetter, P. Kordos und H. Lüth. A long-term stable penicillin-sensitive potentiometric biosensor with enzyme immobilized by heterobifunctional cross-linking. *Analytica Chimica Acta*, 323:115–121, 1996.
- [48] R. Ravi Kumar Reddy, A. Chadha und E. Bhattacharya. Porous silicon based potentiometric triglyceride biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 16:313–317, 2001.
- [49] R. Ravi Kumar Reddy, I. Basu, E. Bhattacharya und A. Chadha. Estimation of triglycerides by a porous silicon based potentiometric biosensor. *Current Applied Physics*, 3:155–161, 2003.

- [50] C. Eggenstein, M. Borchardt, C. Dumschat, B. Gründig, K. Cammann, F. Spener und M. Knoll. Potentiometric biosensor in double matrix membrane technology. *Biosensors and Bioelectronics*, 10:595–600, 1995.
- [51] A.L. Ghindilis, T.G. Morzunova, A.V. Barmin und I.N. Kurochkin. Potentiometric biosensor for cholinesterase inhibitor analysis based on mediatorless bioelectrocatalysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 11:873–880, 1996.
- [52] J. Saurina, S. Hernandez-Cassou, E. Fabregas und S. Alegret. Potentiometric biosensor for lysine analysis based on a chemically immobilized lysine oxidase membrane. *Analytica Chimica Acta*, 371:49–56, 1998.
- [53] J. Saurina, S. Hernandez-Cassou, S. Alegret und E. Fabregas. Determination of lysine in pharmaceutical samples containing endogenous ammonium ions by using a lysine oxidase biosensor based on an all-solid-state potentiometric ammonium electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 14:67–75, 1999.
- [54] T.A. Sergeyeva, A.P. Soldatkin, A.E. Rachov, M.I. Tereschenko, S.A. Piletsky und A.V. Elskaya.  $\beta$ -Lactamase label-based potentiometric biosensor for  $\alpha$ -2-interferon detection. *Analytica Chimica Acta*, 390:73–81, 1999.
- [55] F. Uslu, S. Ingebrandt, D. Mayer, S. Böcker-Meffert, M. Odenthal und A. Offenhäusser. Labelfree fully electronic nucleic acid detection system based on a field-effect transistor device. *Biosensors and Bioelectronics*, 19:1723–1731, 2004.
- [56] N. Garcia-Villar, J. Saurina und S. Hernandez-Cassou. Flow injection differential potentiometric determination of lysine by using a lysine biosensor. *Analytica Chimica Acta*, 477:315–324, 2003.
- [57] G. Xu, X. Ye, L. Qin, Y. Xu, Y. Li, R. Li und P. Wang. Cell-based biosensors based on light-addressable potentiometric sensors for single cell monitoring. *Biosensors and Bioelectronics*, 20:1757–1763, 2005.
- [58] H. Ecken, S. Ingebrandt, M. Krause, D. Richter, M. Hara und A. Offenhäusser. 64-channel extended gate electrode arrays for extracellular signal recording. *Electrochimica Acta*, 48:3355–3362, 2003.
- [59] S. Ingebrandt, C.-K. Yeung, M. Krause und A. Offenhäusser. Cardiomyocyte-transistor-hybrids for sensor application. *Biosensors and Bioelectronics*, 16:565–570, 2001.
- [60] C.-K. Yeung, S. Ingebrandt, M. Krause, A. Offenhäusser und W. Knoll. Validation of the use of field effect transistors for extracellular signal recording in pharmacological bioassays. *Journal of Pharmacological and Toxicological Methods*, 45:207–214, 2001.
- [61] J. Wang, R. Krause, K. Block, M. Musameh, A. Mulchandani, P. Mulchandani, W. Chen und M.J. Schöning. Dual amperometric-potentiometric biosensor detection system for monitoring organophosphorus neurotoxins. *Analytica Chimica Acta*, 469:197–203, 2002.
- [62] P. Mulchandani, A. Mulchandani, I. Kaneva und W. Chen. Biosensor for direct determination of organophosphate nerve agents. 1. Potentiometric enzyme electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 14:77–85, 1999.

- [63] A.A. Karyakin, O.A. Bobrova, L.V. Lukachova und E.E. Karyakina. Potentiometric biosensors based on polyaniline semiconductor films. *Sensors and Actuators B*, 33:34–38, 1996.
- [64] M.J. Schöning, R. Krause, K. Block, M. Musahmeh, A. Mulchandani und J. Wang. A dual amperometric/potentiometric FIA-based biosensor for the distinctive detection of organophosphorus pesticides. *Sensors and Actuators B*, 95:291–296, 2003.
- [65] T. Krawczynski vel Krawczyk, M. Moszczynska und M. Trojanowicz. Inhibitive determination of mercury and other metal ions by potentiometric urea biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 15:681–691, 2000.
- [66] C. Ercole, M. Del Gallo, M. Pantalone, S. Santucci, L. Mosiello, C. Laconi und A. Lepidi. A biosensor for *escherichia coli* based on a potentiometric alternating biosensing (PAB) transducer. *Sensors and Actuators*, 83:48–52, 2002.
- [67] M. Kim und M. Kim. Isocitrate analysis using a potentiometric biosensor with immobilized enzyme in a FIA system. *Food Research International*, 36:223–230, 2003.
- [68] J.C.B. Fernandes, L.T. Kubota und G. De Oliveira Neto. Potentiometric biosensor for L-ascorbic acid based on ascorbate oxidase of natural source immobilized on ethylene-vinylacetate membrane. *Analytica Chimica Acta*, 385:3–12, 1999.
- [69] M. Keusgen, J.P. Klook, D.-T. Knobbe, M. Jünger, I. Krest, M. Goldbach, W. Klein und M.J. Schöning. Direct determination of cyanides by potentiometric biosensors. *Sensors and Actuators B*, 103:380–385, 2004.
- [70] M. Keusgen, M. Jünger, I. Krest und M.J. Schöning. Biosensoric detection of the cysteine sulphoxide alliin. *Sensors and Actuators B*, 95:297–302, 2003.
- [71] L. Rotariu, C. Bala und V. Magearu. New potentiometric microbial biosensor for ethanol determination in alcoholic beverages. *Analytica Chimica Acta*, 513:119–123, 2004.
- [72] A. Silber, M. Bisenberger, C. Bräuchle und N. Hampp. Thick-film multichannel biosensors for simultaneous amperometric and potentiometric measurements. *Sensors and Actuators B*, 30:127–132, 1996.
- [73] A.P. Soldatkin, J. Montoriol, W. Sant, C. Martelet und N. Jaffrezic-Renault. Development of potentiometric creatinine-sensitive biosensor based on ISFET and creatinine deiminase immobilised in PVA/SbQ photopolymeric membrane. *Materials Science and Engineering C*, 21:75–79, 2002.
- [74] A. Radomska, R. Kocki, K. Pyrzynska und S. Glab. Bioanalytical system for control of hemodialysis treatment based on potentiometric biosensors for urea and creatinine. *Analytica Chimica Acta*, 523:193–200, 2004.
- [75] B. Liu, R. Hu und J. Deng. Studies of a potentiometric urea biosensor based on an ammonia electrode and urease, immobilized on a gamma-aluminium oxide matrix. *Analytica Chimica Acta*, 341:161–169, 1997.

- [76] E. Leszczynska, S. Glab, A. Sokol, K. Dziegielewski, R. Rokicka und R. Koncki. Potentiometric biosensor for control of biotechnological production of penicillin G. *Analytica Chimica Acta*, 368:205–210, 1998.
- [77] M. Thust. Entwicklung von potentiometrischen Chemo- und Biosensoren durch Abscheidung von organischen Schichten auf ionensensitiven Silizium-Feldeffektstrukturen. Dissertation, RWTH Aachen, 1996.
- [78] P. Schroth. Untersuchungen an Biosensoren auf der Basis von Halbleiter-Isolator-Strukturen am Beispiel des Penicillinsensors. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1997.
- [79] L. Michaelis und M.L. Menten. Die Kinetik der Invertinwirkung. *Biochemische Zeitschrift*, 49:333–369, 1913.
- [80] A. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *Bell System Technical Journal*, 35:333–347, 1956.
- [81] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama und Y. Igarashi. Formation and properties of porous silicon and its application. *Journal Electrochemical Society*, 122:1351–1355, 1975.
- [82] K. Imai. A new dielectric isolation method using porous silicon. *Solid State Electronics*, 24:159–164, 1981.
- [83] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57:1046–1048, 1990.
- [84] R.T. Collins, P.M. Fauchet und M.A. Tischler. Porous silicon: From luminescence to leds. *Physics Today*, 1984.
- [85] P.M. Fauchet, J. von Behren, K.D. Hirschman, L. Tsybeskov und S.P. Duttagupta. Porous silicon physics and device applications: A status report. *Physica Status Solidi A*, 165:3–13, 1998.
- [86] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand und J.L. Ginoux. Porosity and pore size distributions of porous silicon layers. *Journal Electrochemical Society*, 134:1994–2000, 1987.
- [87] L.T Canham und A.J. Groszek. Characterization of microporous Si by flow calorimetry: Comparison with a hydrophobic SiO<sub>2</sub> molecular sieve. *Journal Applied Physics*, 72:1558–1565, 1992.
- [88] S. Barret, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller und I. Ronga. Porous silicon as a material in microsensor technology. *Sensors and Actuators A*, 33:19–24, 1992.
- [89] V. Lehmann, W. Hönlein, H. Reisinger, A. Spitzer, H. Wendt und J. Willer. A new capacitor technology based on porous silicon. *Solid State Technology*, 38:99–102, 1995.
- [90] V. Lehmann. Developments in porous silicon research. *Materials Letters*, 28:245–249, 1996.
- [91] R.C. Anderson, R.S. Muller und C.W. Tobias. Investigations of porous silicon for vapor sensing. *Sensors and Actuators A*, 23:835–839, 1990.

- [92] G.M. O'Halloran, M. Kuhl, P.J. Trimp und P.J. French. The effect of additives on the adsorption properties of porous silicon. *Sensors and Actuators A*, 61:415–420, 1997.
- [93] Z.M. Rittersma, A. Splinter, A. Bödecker und W. Benecke. A novel surface-micromachined capacitive porous silicon humidity sensor. *Sensors and Actuators B*, 68:210–217, 2000.
- [94] M. Bjorkqvist, J. Salonen und E. Laine. Humidity behaviour of thermally carbonized porous silicon. *Applied Surface Science*, 222:269–274, 2004.
- [95] A. Motohashi, M. Kawakami, H. Aoyagi, A. Kinoshita und A. Satou. Gas identification by a single gas sensor using porous silicon as the sensitive material. *Japanese Journal of Applied Physics Part I*, 34:5840–5843, 1995.
- [96] I. Schechter, M. Ben-Chorin und A. Kux. Sensing properties of porous silicon. *Analytical Chemistry*, 67:3727–3732, 1995.
- [97] J.M. Lauerhaas und M.J. Sailor. Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. *Science*, 261:1567–1568, 1993.
- [98] L. De Stefano, L. Moretti, I. Rendina und A.M. Rossi. Porous silicon microcavities for optical hydrocarbons detection. *Sensors and Actuators*, 104:179–182, 2003.
- [99] H.-K. Min, H.-S. Yang und S.M. Cho. Extremely sensitive optical sensing of ethanol using porous silicon. *Sensors and Actuators B*, 67:199–202, 2000.
- [100] P.G. Han, H. Wong und M.C. Poon. Sensitivity and stability of porous polycrystalline silicon gas sensor. *Colloids and Surfaces A*, 179:171–175, 2001.
- [101] V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev und A.A. Evtukh. Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon-silicon structures. *Applied Surface Science*, 234:262–267, 2004.
- [102] M. Ben-Chorin, A. Kux und I. Schechter. Adsorbate effect on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon. *Applied Physics Letters*, 64:481–483, 1994.
- [103] C. Baratto, G. Faglia, E. Comini, G. Sberveglieri, A. Taroni, V. La Ferrara, L. Quercia und G. Di Francia. A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO<sub>2</sub> concentrations. *Sensors and Actuators B*, 77:62–66, 2001.
- [104] L. Pancheri, C.J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini und L. Pavesi. Very sensitive porous silicon NO<sub>2</sub> sensor. *Sensors and Actuators B*, 89:237–239, 2003.
- [105] T. Holec, T. Chvojka, I. Jelinek, J. Jindrich, I. Nemec, I. Pelant, J. Valenta und J. Dian. Determination of sensoric parameters of porous silicon in sensing of organic vapors. *Materials Science and Engineering C*, 19:251–254, 2002.
- [106] T. Chvojka, V. Vrkoslav, I. Jelinek, J. Jindrich, M. Lorenc und J. Dian. Mechanisms of photoluminescence sensor response of porous silicon for organic species in gas and liquid phases. *Sensors and Actuators B*, 100:246–249, 2004.
- [107] S. Green und P. Kathirgamanathan. The quenching of porous silicon photoluminescence by gaseous oxygen. *Thin Solid Films*, 374:98–102, 2000.

- [108] S.E. Letant, S. Content, T.T. Tan, F. Zenhausern und M.J. Sailor. Integration of porous silicon chips in an electronic artificial nose. *Sensors and Actuators B*, 69:193–198, 2000.
- [109] G. Barillaro, A. Nannini, F. Pieri und L.M. Strambini. Temperature behaviour of the APSFET - a porous silicon-based FET gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 100:185–189, 2004.
- [110] M.P. Stewart und J.M. Buriak. Chemical and biological applications of porous silicon technology. *Advanced Materials*, 12:859–869, 2000.
- [111] S. Zairi, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, R. Lamartine, R. M'gaieth, H. Maaref, M. Gamoudi und G. Guillaud. Porous silicon as a potentiometric transducer for ion detection: Effect of the porosity on the sensor response. *Applied Surface Science*, 172:225–234, 2001.
- [112] A. van den Berg, A. Grisel, H.H. van den Vlekkert und N.F. De Rooij. A micro-volume open liquid-junction reference electrode for pH-ISFETs. *Sensors and Actuators B*, 1:425–432, 1990.
- [113] L. Rotiroti, L. De Stefano, I. Rendina, L. Moretti, A.M. Rossi und A. Piccolo. Optical microsensors for pesticides identification based on porous silicon technology. *Biosensors and Bioelectronics*, 20:2136–2139, 2005.
- [114] R.W. Bogue. Novel porous silicon biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 12:xxvii–xxviii, 1997.
- [115] P.S. Chaudhari, A. Gokarna, M. Kulkarni, M.S. Karve und S.V. Bhoraskar. Porous silicon as an entrapping matrix for the immobilization of urease. *Sensors and Actuators B*, 107:258–263, 2005.
- [116] T. Laurell, J. Drott, L. Rosengren und K. Lindström. Enhanced enzyme activity in silicon integrated enzyme reactors utilizing porous silicon as the coupling matrix. *Sensors and Actuators B*, 31:161–166, 1996.
- [117] S. Chan, P.M. Fauchet, Y. Li, L.J. Rothberg und B.L. Miller. Porous silicon microcavities for biosensing applications. *Physical Status Solidi A*, 182:541–546, 2000.
- [118] K. Dill, D.D. Montgomery, W. Wei und C. Julie. Antigen detection using microelectrode array microchip. *Analytica Chimica Acta*, 444:69–78, 2001.
- [119] A. Janshoff, K.-P.S. Dancil, C. Steinem, D.P. Greiner, V.S.-Y. Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M.J. Sailor und M.R. Ghadiri. Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers: Fabrication, characterization, and applications in biosensing. *Journal American Chemical Society*, 120:12108–12116, 1998.
- [120] C.A. Betty, R. Lal, D.K. Sharma, J.V. Yakhmi und J.P. Mittal. Macroporous silicon based capacitive affinity sensor-fabrication and electrochemical studies. *Sensors and Actuators B*, 97:334–343, 2004.
- [121] V.S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P.S. Dancil, M.J. Sailor und M.R. Ghaditran. A porous silicon based optical interferometric biosensor. *Science*, 278:840–842, 1997.

- [122] R. Tantra, R.S. Hutton und D.E. Williams. A biosensor based on transient photoeffects at a silicon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 538–539:205–208, 2002.
- [123] M. Bengtsson, S. Erkström, J. Drott, A. Collins, E. Csöregi, G. Markovarga und T. Laurell. Applications of microstructured porous silicon as a biocatalytic surface. *Physica Status Solidi A*, 182:495–504, 2000.
- [124] A.M. Tinsley-bow, L.T. Canham, M. Hollings, M.H. Aderson, C.L. Reeves, T.I. Cox, S. Nicklin, D.J. Squirrell, E. Perkins, A. Hutchinson, M.J. Sailor und A. Wun. Tuning the pore size and surface chemistry of porous silicon for immunoassays. *Physica Status Solidi A*, 182:533–547, 2000.
- [125] L.H. Lie, S.N. Patole, A.R. Pike, L.C. Ryder, B.A. Connolly, A.D. Ward, E.M. Tuite, A. Houlton und B.R. Horrocks. Immobilisation and synthesis of DNA on Si(111), nanocrystalline porous silicon and silicon nanoparticles. *Faraday Discussions*, 125:235–249 (discussion 293–309), 2004.
- [126] F. Bessueille, V. Dugas, V. Vikulov, J.P. Cloarec, E. Souteyrand und J.R. Martin. Assessment of porous silicon substrate for well-characterised sensitive DNA chip implement. *Biosensors and Bioelectronics*, in press, 21:908–916, 2005.
- [127] K.-P.S. Dancil, D.P. Greiner und M.J. Sailor. A porous silicon optical biosensor: Detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface. *Journal of American Chemical Society*, 121:7925–7930, 1999.
- [128] H. Arwin, M. Gavutis, J. Gustafsson, M. Schultzberg, S. Zangoöie und P. Tengvall. Protein adsorption in thin porous silicon layers. *Physical Status Solidi A*, 182:510–520, 2000.
- [129] M. Archer, M. Christophersen und P.M. Faucher. Macroporous silicon electrical sensor for DNA hybridization detection. *Biomedical Microdevices*, 6:203–211, 2004.
- [130] S. Chan, S.R. Horner, P.M. Fauchet und B.L. Miller. Identification of gram negative bacteria using nanoscale silicon microcavities. *Journal of American Chemical Society*, 123:11797–11798, 2001.
- [131] F.P. Mathew und E.C. Alocilja. Porous silicon-based biosensor for pathogen detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 20:1656–1661, 2005.
- [132] V. Lehmann. Untersuchungen der Siliziumoberfläche mit elektrochemischen Methoden. Dissertation, Universität Nürnberg-Erlangen, 1988.
- [133] V. Lehmann und U. Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58:856–858, 1991.
- [134] M. Thönissen. Spektroskopische Charakterisierung von Schichten und Schichtsystemen aus porösem Silizium im Hinblick auf optische und optoelektronische Anwendungen. Dissertation, Berichte des Forschungszentrums Jülich 3628, 1999.
- [135] R. Houbertz. Untersuchungen zum elektrochemischen Ätzverhalten von Siliziumoberflächen. Dissertation, Universität Ulm, 1993.

- [136] M. Rauscher. Strukturbildung von porösem Silizium. Dissertation, Universität München, 1999.
- [137] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew und A.G. Cullis. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. *Journal of Crystal Growth*, 73:622–636, 1985.
- [138] R.L. Smith und S.D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. *Journal Applied Physics*, 71:R1–R22, 1992.
- [139] E.A. Ponomarev und C. Levy-Clement. Macropore formation on p-type silicon. *Journal of Porous Materials*, 7:51–56, 2000.
- [140] I. Huang und R. Huang. Fabrication and characterization of new planar solid-state reference electrode for ISFET sensors. *Thin Solid Films*, 406:255–261, 2002.
- [141] M.J. Schöning, A. Schaub, L. Becker, W. Zander, J. Schubert, M. Müller-Veggian, P. Kordos und H. Lüth. Dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten für pH-Sensoren auf Halbleiterbasis mittels Laserablation. *VDI*, 1255:381–386, 1996.
- [142] M.J. Schöning, J. Schubert, W. Zander, M. Müller-Veggian, A.V. Legin, Y.G. Vlasov, P. Kordos und H. Lüth. Pulsed laser deposition as a novel preparation technique for chemical microsensors. *Chemical Microsensors and Applications II*, 3857:124–134, 1999.
- [143] M.J. Schöning. Vorlesungsskript Chemo- und Biosensorik, Teil 2. FH-Aachen, Abt. Jülich, 2001.
- [144] M. Dawgul, D.G. Pijanowska, A. Krzyskow, J. Kruk und W. Torbicz. An influence of polyHEMA gate layer properties of ChemFETs. *Sensors*, 3:146–159, 2003.
- [145] M.J. Schöning, A. Simonis, C. Ruge, H. Ecken, M. Müller-Veggian und H. Lüth. A (bio-)chemical field-effect sensor with macroporous Si as substrate material and a  $\text{SiO}_2/\text{LPCVD-Si}_3\text{N}_4$  double layer as pH transducer. *Sensors*, 2:11–22, 2002.
- [146] W.v. Münch. *Einführung in die Halbleitertechnologie*. Teubner Verlag, Stuttgart, 1993.
- [147] M. Madou. *Fundamentals of Microfabrication*. CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 1997.
- [148] A. Poghosian, M.J. Schöning, P. Schroth, A. Simonis und H. Lüth. An ISFET-based penicillin sensor with high sensitivity, low detection limit and long lifetime. *Sensors and Actuators B*, 76:519–526, 2001.
- [149] D.D. Perrin und B. Dempsey. *Buffers for pH and Metal Ion Control*. Chapman and Hall Ltd. London, 1974.
- [150] R. Erbach, B. Hoffmann und A. Vogel. Impedance spectroscopy on Si-based chemical sensors with Langmuir-Blodgett films. *Sensors and Actuators B*, 4:379–384, 1991.
- [151] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [152] J. Kirschner. Abbildung und Analyse von Oberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop. 17. IFF-Ferienkurs, pp. 317–328, 1111.

- [153] L.C. Feldman und J.W. Mayer. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. North-Holland, 1986.
- [154] J.R. Tesmer, M. Nastasi, J.C. Barbour, C.J. Maggiore und J.W. Mayer. *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Material Research Society, 1995.
- [155] J. Ruzicka und E.H. Hansen. *Flow-Injection-Analysis*. John Wiley and Sons, New York, 1981.
- [156] M.U. Kopp, A.J. de Mello und A. Manz. Chemical amplification: Continuous-flow PCR on a chip. *Science*, 280:1046–1048, 1998.
- [157] F. Lisdat, W. Moritz und L. Müller. Referenzelektroden für wässrige und geschmolzene Systeme. *Zeitschrift für Chemie*, 30:427–433, 1990.
- [158] H.J. Lee, U.S. Hong, D.K. Lee, J.H. Shin, H. Nam und G.S. Cha. Solvent-processible polymer membrane-based liquid junction-free reference electrode. *Analytical Chemistry*, 70:3377–3383, 1998.
- [159] K. Cammann. Exchange kinetics at potassium-selective liquid membrane electrodes. *Analytical Chemistry*, 50:936–940, 1978.
- [160] S. Collins und J. Janata. A critical evaluation of the mechanism of potential response of antigen polymer membranes to the corresponding antiserum. *Analytica Chimica Acta*, 136:93–99, 1982.
- [161] D.J.G. Ives und G.J. Janz. *Reference Electrodes*. Academic Press, New York, USA, 1961.
- [162] D. Diamond, E. McEnroe, M. McCarrick und A. Lewenstam. Evaluation of a new solid-state reference electrode junction material for ion-selective electrodes. *Electroanalysis*, 6:962–971, 1994.
- [163] P.J. Kinlen, J.E. Heider und D.E. Hubbard. A solid-state pH sensor based on a Nafion-coated iridium oxide indicator electrode and a polymer-based silver chloride reference electrode. *Sensors and Actuators B*, 22:13–25, 1994.
- [164] D. Rehm, E. McEnroe und D. Diamond. An all solid-state reference electrode based on potassium chloride doped vinyl ester resin. *Analytical Proceedings Including Analytical Communications*, 32:319–322, 1995.
- [165] M.A. Nolan, S.H. Tan und S.P. Kounaves. Fabrication and characterization of a solid state reference electrode for electroanalysis of natural waters with ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry*, 69:1244–1247, 1997.
- [166] K. Nagy, K. Eine, K. Syverud und O. Aune. Promising new solid-state reference electrode. *Journal Electrochemical Society*, 144:L1–L2, 1997.
- [167] Y. Mi, S. Mathison und E. Bakker. Polyion sensors as liquid junction-free reference electrodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2:198–200, 1999.
- [168] K. Cammann. Apparatus and method for an extremely miniaturizable constant-potential reference electrode (DE 4232729). *Chemical Abstracts*, 121:888 (169235), 1994.

- [169] V.V. Cosofret, M. Erdösy, T.A. Johnson, R.P. Buck, R.B. Ash und M.R. Neuman. Microfabricated sensor arrays sensitive to pH and  $K^+$  for ionic distribution measurements in the beating heart. *Analytical Chemistry*, 67:1647–1653, 1995.
- [170] D. Desmond, B. Lane, J. Alderman, J.D. Glennon, D. Diamond und D.W.M. Arrigan. Evaluation of miniaturised solid state reference electrodes on a silicon based component. *Sensors and Actuators B*, 44:389–396, 1997.
- [171] H. Kotte, B. Gründing, B. Strehlitz und K. Ethner. Dickschicht-Bezugselektrode. Patent Nr. DE 42 41 206 A 1, 1994.
- [172] H.J. Yoon, J.H. Shin, S.D. Lee, H. Nam, G.S. Cha, T.D. Strong und R.B. Brown. Solid-state ion sensors with a liquid junction-free polymer membrane-based reference electrode for blood analysis. *Sensors and Actuators B*, 64:8–14, 2000.
- [173] E. Baker. Hydrophobic membranes as liquid junction-free reference electrodes. *Electroanalysis*, 11:788–792, 1999.
- [174] W.H. Ko. *Implantable Sensors for Closed-Loop Prosthetic Systems*. Futura Publishing, New York, USA, Chap. 4, 1985.
- [175] O. Prohaska, P. Goiser, A. Jachomowits, F. Kohl und F. Olcaytug. *Proceedings of the 2nd International Meeting on Chemical Sensors*, Bordeaux, France, pp. 652, 1986.
- [176] R.L. Smith und D.C. Scott. An integrated sensor for electrochemical measurements. *IEEE Transactions on Biochemical Engineering*, 33:83–90, 1986.
- [177] S. Yee, H. Yin und L.K.C. Lam. Miniature liquid junction reference electrode with micromachined silicon cavity. *Sensors and Actuators*, 15:337–345, 1988.
- [178] S.L. Sinsabaugh, C.W. Fu und C.D. Fung. A batch-processed reference micro electrode integrated on a silicon substrate. *Proceedings of the Electrochemical Society*, 86:66–73, 1986.
- [179] I.R. Lauks. Reference electrode, method of making and method of using same. USA patent No. 4933048, 1988.
- [180] Ph. Arquint, A. van den Berg, B.H. van der Schoot, H.F. de Rooij, H. Bühler W.E. Morf und L.F.J. Dürselen. Integrated blood-gas sensor for  $pO_2$ ,  $pCO_2$  and pH. *Sensors and Actuators B*, 13:340–344, 1993.
- [181] A. Mroz, M. Borchardt, C. Diekmann, K. Cammann, M. Knoll und C. Dumschat. Disposable reference electrode. *Analyst*, 123:1373–1376, 1998.
- [182] H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki und I. Karube. Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability. *Sensors and Actuators B*, 46:104–113, 1998.
- [183] H. Suzuki, T. Hirakawa, S. Sasaki und I. Karube. Micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode. *Sensors and Actuators B*, 46:146–154, 1998.

- [184] H. Suzuki, T. Hirakawa, S. Sasaki und I. Karube. An integrated three-electrode system with a micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode. *Analytica Chimica Acta*, 387:103–112, 1999.
- [185] H. Suzuki, H. Shiroishi, S. Sasaki und I. Karube. Microfabricated liquid junction Ag/AgCl reference electrode and its application to a one-chip potentiometric sensor. *Analytical Chemistry*, 71:5069–5075, 1999.
- [186] M. Koudelka. Performance characteristics of a planar Clark-type oxygen sensor. *Sensors and Actuators*, 9:249–258, 1986.
- [187] G. Gernet, M. Koudelka und N.F. de Rooij. Fabrication and characterization of a planar electrochemical cell and its application as a glucose sensor. *Sensors and Actuators*, 18:59–70, 1989.
- [188] A.K. Covington, P.D. Whalley und W. Davison. Improvements in the precision of pH measurements, a laboratory reference electrode with renewable free-diffusion liquid junction. *Analytica Chimica Acta*, 169:221–229, 1985.
- [189] D.E. Dohner, D. Wegmann, W.E. Morf und W. Simon. Reference electrode with free-flowing liquid junction. *Analytical Chemistry*, 58:2585–2589, 1986.
- [190] A.W.J. Cranny und J.K. Atkinson. Thick film silver-silver chloride reference electrodes. *Measurements Science Technology*, 9:1557–1565, 1998.
- [191] P. Bergveld. The operation of an ISFET as an electronic device. *Sensors and Actuators*, 1:17–29, 1981.
- [192] J. Janata und R. Huber. *Solid State Chemical Sensors*. Academic Press Inc., Orlando, USA, 1985.
- [193] W. Pötter, C. Dumschat und K. Cammann. Miniaturized reference electrode based on a perchlorate-selective field effect transistor. *Analytical Chemistry*, 67:4586–4588, 1995.
- [194] W. Moritz, H. Schulz und J. Szeponik. *Polymermodifizierte Elektroden*. Institut für Technologie der Polymere der AdW., Dresden, 1987.
- [195] T. Matsuo und H. Nakajima. Characteristics of reference electrodes using a polymer gate ISFET. *Sensors and Actuators*, 5:293–305, 1984.
- [196] D.E. Yates, S. Levine und T.W. Healy. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *Journal Chemical Society Faraday Transactions I*, 70:1807–1818, 1974.
- [197] M. Fujihira, M. Fukui und T. Osa. Chemically modified parylene gate field effect transistors. *Journal Electroanalytical Chemistry (and Interfacial Electrochemistry)*, 106:413–418, 1980.
- [198] H. Nakajima, M. Esashi und T. Matsuo. The cation concentration response of polymer gate ISFET. *Journal Electrochemical Society*, 129:141–143, 1982.
- [199] S. Tahara, M. Yoshii und S. Oka. Electrochemical reference electrode for the ion-selective field effect transistor. *Chemistry Letters (Chemical Society Japan)*, 1:307–310, 1982.

- [200] H. Perrot, N. Jaffrezic-Renault, N.F. de Rooij und H.H. van den Vlekert. Ionic detection using differential measurement between an ion-sensitive FET and a reference FET. *Sensors and Actuators*, 20:293–299, 1989.
- [201] N. Jaffrezic-Renault, J.M. Chovelon, H. Perrot, P. Le Perchec und Y. Chevalier. Ion-sensitive field-effect transistor sensors with a covalently bound monolayer membrane: Example of calcium detection. *Sensors and Actuators*, 5:67–70, 1991.
- [202] J.M. Chovelon, J.J. Fombon, P. Clechet, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, A. Nyamsi und Y. Cros. Sensitization of dielectric surfaces by chemical grafting: Application to pH ISFETs and REFETs. *Sensors and Actuators B*, 8:221–225, 1992.
- [203] N. Oyama, T. Ohsaka, S. Ikeda und K. Okuaki. A solid-state reference electrode based on bilayer coating with poly(p,p'-biphenol) and polyimide films for the gate of field effect transistor. *Analytical Sciences*, 5:729–734, 1989.
- [204] M. Skowronska-Ptasinska, P.D. van der Wal, A. van den Berg, P. Bergveld, E.J.R. Sudholter und D.N. Reinhoudt. Reference field effect transistors based on chemically modified ISFETs. *Analytica Chimica Acta*, 230:67–73, 1990.
- [205] S. Miyahara, K. Murakami und T. Yamamoto. *Technical Digest of the 7th Sensor Symposium*, Tokyo, pp. 161, A5-3, 1988.
- [206] I. Huang, R. Huang und L. Lo. Improvement of integrated Ag/AgCl thin-film electrodes by KCl-gel coating for ISFET applications. *Sensors and Actuators B*, 94:53–64, 2003.
- [207] M. Lambrechts, J. Suls und W. Sansen. *Proceedings of the 2nd International Meeting on Chemical Sensors*, Bordeaux, France, pp. 572, 1986.
- [208] S. Jaya, T. Prasada Rao und G. Prabhakara Rao. Mono- and multilayer formation studies of silver chloride on silver electrodes from chloride-containing solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 17:635–640, 1987.
- [209] M. Fleischmann und H.R. Thirsk. The potentiostatic study of the growth of deposits on electrodes. *Electrochimica Acta*, 1:146–160, 1959.
- [210] R.D. Giles. The anodic behaviour of silver single crystal electrodes in concentrated chloride solutions. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 27:11–19, 1970.
- [211] V.I. Birss und C.K. Smith. The anodic behavior of silver in chloride solutions - I. The formation and reduction of thin silver chloride films. *Electrochimica Acta*, 32:259–268, 1987.
- [212] B.M. Jovic, V.D. Jovic und D.M. Drazic. Kinetics of chloride ion adsorption and the mechanism of AgCl layer formation on the (111), (100) and (110) faces of silver. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 399:197–206, 1995.
- [213] T. Katan, S. Szpak und D.N. Bennion. Silver/silver chloride electrodes: Surface morphology on charging and discharging. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, 121:757–764, 1974.

- [214] H.R. Kim, Y.D. Kim, K.I. Kim, J.H. Shim, H. Nam und B.K. Kang. Enhancement of physical and chemical properties of thin film Ag/AgCl reference electrode using Ni buffer layer. *Sensors and Actuators B*, 97:348–354, 2004.
- [215] T. Katan, S. Szpak und D.N. Bennion. Silver/silver chloride electrode: Reaction path on discharge. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, 120:883–888, 1973.
- [216] G.W.D. Briggs und H.R. Thirsk. A study of the behaviour of polarized electrodes. *Transactions of the Faraday Society*, 48:1171–1178, 1952.
- [217] T.R. Beck und D.E. Rice. Conductivity of anodic silver chloride during formation. *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, 131:89–93, 1984.
- [218] Xianbo Jin, Juntao Lu, Peifang Liu und Hua Tong. The electrochemical formation and reduction of a thick AgCl deposition layer on a silver substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 542:85–96, 2003.
- [219] K. Kamakura, A. Yanagihara und Y. Nagai. *ibid*, 10:1641, 1976.
- [220] K. Kamakura und T. Kishikawa. *Nippon Kagaku Kaishi*, 9:1261, 1977.
- [221] G. Djelveh, M. Petit und J.B. Gros. Influence of sodium chloride concentration, potassium nitrate and temperature on the apparent diffusion coefficient of chloride ions through agar gels. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 21:103–107, 1988.
- [222] E.F.R. Fraga, J. Schifino und B.P. Chakraborty. Self-diffusion of sodium chloride, cobalt(II), chloride and silver nitrate in agar gel by radio-tracer technique. *Gazetta Chimica Italiana*, 112:43–45, 1982.
- [223] S.P. Kounaves, W. Deng, P.R. Hallock, G.T.A. Kovacs und C.W. Stormont. Iridium-based ultramicroelectrode array fabricated by microlithography. *Analytical Chemistry*, 66:418–423, 1994.
- [224] C.D.T. Bratten, P.H. Cobbold und J.M. Cooper. Micromachining sensors for electrochemical measurement in subnanoliter volumes. *Analytical Chemistry*, 69:253–258, 1997.
- [225] P.A. Comte und J. Janata. A field effect transistor as a solid-state reference electrode. *Analytica Chimica Acta*, 101:247–252, 1978.
- [226] K. Shimada, M. Yano, K. Shibatani, Y. Komoto, M. Esashi und T. Matsuo. Application of catheter-tip ISFET for continuous in-vivo measurement. *Medical Biological Engineering and Computing*, 18:741–745, 1980.
- [227] D. Harame, J. Shott, J. Plummer und J. Meindl. An implantable ion sensor transducer. *Conference paper of the International Electron Devices Meeting: IEEE*, New York, USA, pp.467–470, 1981.
- [228] W. Moritz, F. Lisdat, J. Szeponik, A. Nünchert und L. Müller. Reference electrode for electrochemical measurements (DD 280826). *Chemical Abstracts*, 114:912 (177548), 1991.

- [229] M.J. Schöning, A. Steffen, M. Sauke, P. Kordos, H. Lüth, A. Zundel und M. Müller-Veggian. Improved pH-sensitivity of PECVD silicon nitride as gate material for ion sensitive field-effect transistors (ISFETs). *Proceedings of the 3rd European Conference Sensors for the Environment*, Grenoble, pp. 55–59, 1995.
- [230] T. Matsuo und M. Esashi. Method of ISFET fabrication. *Sensors and Actuators*, 1:77–96, 1981.
- [231] M. Thust, M.J. Schöning, P. Schroth, Ü. Malcoc, C.I. Dicker, A. Steffen, P. Kordos und H. Lüth. Enzyme immobilisation on planar and porous silicon substrates for biosensor applications. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 7:77–83, 1999.
- [232] A. Möschwitzer. *Grundlagen der Halbleiter- und Mikroelektronik*. Carl Hanser Verlag, München, 1992.
- [233] A. Zundel. Herstellung und Charakterisierung pH-sensitiver Gate-Isolator-Materialien als Transducer für potentiometrische Biosensoren auf Halbleiter-Basis. Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, 1995.
- [234] W.M. Sui und R.S.C. Cobbold. IEEE Transactions on Electron Devices Vol. ED-2611, 1979.
- [235] A. Offenhäusser. Auswirkungen von Oberflächenzuständen auf Impedanzmessungen an Silizium-Wasser-Kontakten. Diplomarbeit Universität Ulm, 1985.
- [236] M. Crott. Untersuchungen an porösen Halbleiter-Isolator-Schichtstrukturen im Hinblick auf ihre Eignung für biochemische Sensoranwendungen. Diplomarbeit RWTH Aachen, 1996.
- [237] C. Ruge. Kapazitive Feldeffektsensoren auf der Basis von makroporösem Silizium mit thermisch abgeschiedener SiO<sub>2</sub>- und LPCVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Transducerschicht. Diplomarbeit Fachhochschule Aachen, 2001.
- [238] V. Lehmann und H. Föll. Formation mechanism and properties of electrochemically etched treches in n-type silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 137, 1990.
- [239] S. Rönnebeck, S. Ottow, J. Carstensen und H. Föll. Crystal orientation dependence of macropore formation in n-Si with backside-illumination in HF-electrolyte. *Journal of Porous Materials*, 7:353–356, 2000.
- [240] J.M.T. Hamilton-Miller und J.T. Smith.  *$\beta$ -Lactamases*. Academic Press London, 1979.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. H. Lüth für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen anfertigen zu können, für seine Unterstützung, sein Vertrauen sowie die mir gewährte Freiheit,

Herrn Prof. Dr. A. Offenhäusser für die Übernahme des Korreferats,

Herrn Prof. Dr. M.J. Schöning für die engagierte Betreuung meiner Arbeit, sein ständiges Interesse an den Ergebnissen, seine Diskussionsbereitschaft und die sorgfältige Durcharbeitung des Manuskripts,

Herrn Prof. Dr. J. Wang von der New Mexico State University, Las Cruces, für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der miniaturisierten Referenzelektroden, hergestellt in Dickschichttechnik,

Frau Dr. Y. Mourzina und Herrn Dr. Yu. Ermolenko. für die Einführung in die Thematik der miniaturisierten Referenzelektroden und ihre Diskussionsbereitschaft in Fragen der Elektrochemie,

Herrn C. Ruge für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der porösen pH- und Penicillinsensoren im Rahmen seiner Diplomarbeit,

Frau A. Nokam und Herrn T. Krings für die Unterstützung bei der Charakterisierung der bei uns entwickelten Referenzelektroden,

Herrn Dr. J. Schubert und Herrn W. Zander für die Möglichkeit, die PLD-Anlage nutzen zu können, für ihre tatkräftige Unterstützung bei technischen Schwierigkeiten, für die Aufnahme von RBS-Spektren sowie für die Hilfestellung bei deren Auswertung,

Herrn Dr. M. Dawgul für die konstruktive Zusammenarbeit bei der Nutzung von pHEMA für miniaturisierte Referenzelektroden und die gemeinsame Überwindung der dabei aufgetretenen Schwierigkeiten,

der gesamten Arbeitsgruppe „Chemo- und Biosensorik“ der FH-Aachen, Abt. Jülich, für ihre sehr gute Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre,

Herrn Dipl.-Ing. H.P. Bochem für die Erstellung zahlreicher REM-Aufnahmen und seine ständige Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dipl.-Ing. K.-H. Deussen für die Herstellung der Sensoren aus LPCVD-Nitrid

und dem gesamten Reinraumteam, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. A. Steffen, Herrn J. Müller, Herrn J. Zillikens und Frau A. Pracht für ihre fachkundige Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meinem Vater für sein grenzenloses Vertrauen und seine Unterstützung während des gesamten Studiums. Seine humorvolle Art und sein stetes Interesse waren mir eine wertvolle Hilfe.

# Lebenslauf

**Anette Simonis**

geboren am 18. September 1969 in Kaltenkirchen

|             |                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1976 – 1980 | Städt. Grundschule Jülich (Nord)                                                                                                                                                                                                          |
| 1980 – 1986 | Gemeinschaftshauptschule in Jülich                                                                                                                                                                                                        |
| 1986 – 1989 | Gymnasium Zitadelle in Jülich<br>Abschluss: Allgemeine Hochschulreife                                                                                                                                                                     |
| 1989 – 2000 | Studium der Physik an der RWTH Aachen<br>Abschluss: Diplom-Physikerin                                                                                                                                                                     |
| 1998 – 2000 | Diplomarbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen der Forschungszentrum Jülich GmbH:<br>„Untersuchungen zur Verbesserung der unteren Nachweisgrenze von kapazitiven Enzym-Feldeffektstrukturen am Beispiel eines Penicillinsensors“ |
| 2000 – 2004 | Doktorarbeit am Institut für Schichten und Grenzflächen der Forschungszentrum Jülich GmbH:<br>„Untersuchungen zur Entwicklung einer feldeffektbasierten Biosensoranwendung mit integriertem Referenzsystem“                               |
| seit 2004   | Wissenschaftlerin (Scientist) bei der Sony Deutschland GmbH in Stuttgart                                                                                                                                                                  |