

INAUGURAL – DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Alexander Nesterov-Müller
aus Schatura (Russland)

Tag der mündl. Prüfung: 26. April 2006

Ortsgenaue Ablagerung von Aminosäurepartikeln für die kombinatorische Synthese von Peptidarrays auf einen Chip

Gutachter:

Prof. Dr. Volker Lindenstruth

PD. Dr. F. Ralf Bischoff

Ortsgenaue Ablagerung von Aminosäurepartikeln für die kombinatorische Synthese von Peptidarrays auf einen Chip

Die ortsgenaue Ablagerung von Aminosäurepartikeln auf einen Chip liegt der parallelen kombinatorischen Synthese von Peptidarrays mit Spotdichten oberhalb von 10^4 cm^{-2} zugrunde. Es wurden drei miteinander wechselwirkende Bereiche betrachtet: Die Anpassung der elektrischen Eigenschaften der Partikel, der Partikeltransport zur Chipoberfläche und die Erzeugung von selektiv wirkenden Kräften auf der Chipoberfläche. Die q/m -Werte der Partikel sowie deren Ladungsverteilung wurden mit Hilfe verschiedener Methoden gemessen. Die triboelektrische Aufladung der Partikel beim Kontakt mit Plexiglas und die Abhängigkeit des q/m -Wertes vom Druckluftstrom wurden ebenfalls untersucht. Als Übertragungsmethoden wurden die ortsgenaue Ablagerung der Partikel aus dem Aerosol, die selektive Desorption von Aminosäurepartikeln und die so genannte Positionierung der Partikel evaluiert. Ein qualitatives Modell der Übertragungsprozesse in der Aerosolkammer wurde erstellt. Die kontaminationsfreie Ablagerung von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ aus dem Aerosol kann an Potentialflächen mit einem Raster bis zu $50 \mu\text{m}$ und bei Spannungen oberhalb von 30 V erfolgen. Bei einer Vergrößerung der elektrischen Felder auf der Chipoberfläche wird die Ablagerungselektivität vergrößert. Auf Basis der Übertragungsmethoden wurde ein Anforderungsprofil an das Chipdesign erstellt. Selektiv wirkende elektrische Kräfte wurden mit Hilfe eines CMOS-Chips (AMIS C07M I2T100 Prozess) erzeugt. Die Stromspannungskennlinien der Hochspannungstransistoren mit einer minimalen Breite von $1,8 - 2,0 \mu\text{m}$ wurden gemessen und simuliert. Es wurde die Möglichkeit zur Integration von Photodioden auf einem CMOS-Chip für optische Nachweise bei der Anwendung der Peptidarrays betrachtet.

High resolution deposition of amino acid particles for the combinatorial synthesis of peptide arrays on a chip

The high resolution deposition of amino acid particles on a chip is one of the basic elements of the parallel combinatorial synthesis of peptide arrays with spot density of 10^4 cm^{-2} and above. Three interacting tasks were considered: The adjustment of the electrical characteristics of the particles, the particle transport to the chip surface, and the generation of selectively acting forces on the chip surface. Both the q/m -values of particles and the particle's charge distribution were specified with different methods. The triboelectric charging of particles contacting plexiglass and the dependency of the q/m -values on the airflow were investigated. The high resolution deposition of the particles from an aerosol, the selective desorption of amino acid particles, and the so-called positioning were evaluated. A qualitative model of the transport processes in an aerosol chamber was developed. The deposition of particles with a medium diameter of $10 \mu\text{m}$ from aerosol without contamination can be conducted on electrodes with a grid of down to $50 \mu\text{m}$ and at voltages of 30 V and above. Increasing the electric fields on the chip's surface leads to an improved deposition quality. Requirements to the chip design were determined based on the different transport types. Selective electrical fields were generated with the help of a CMOS-Chip (AMIS C07M I2T100 Process). The current-voltage characteristics of high voltage transistors with a minimal width $1,8 - 2,0 \mu\text{m}$ were measured and simulated. The possibility of integrating photodiodes in the CMOS chip was considered with respect to optical detections in peptide array applications.

Die vorliegende Dissertation wurde am Deutschen Krebsforschungszentrum in Heidelberg in der Abteilung „Chipbasierte Peptidbibliotheken“ und am Lehrstuhl für Technische Informatik am Kirchhoff-Institut für Physik (Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg) angefertigt.

Die Betreuung der Arbeit wurde durch Prof. Dr. V. Lindenstruth vom Lehrstuhl für Technische Informatik am Kirchhoff-Institut für Physik (Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg) wahrgenommen.

Teile der Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht:

Nesterov A., Beyer M., König K., Block I., Felgenhauer T., Fernandez S., Leibe K., Breitling F., Bischoff R., Stadler V., Lindenstruth V., Trunk U., Wenzel C., Jahn A. Hochdurchsatzverfahren zur bioanorganischen Katalyse. Nanofair 2005 - New Ideas for Industry, 4th International Nanotechnology Symposium. VDI-Berichte 2005;1920.

In der vorliegenden Dissertation wurden folgende Veröffentlichungen im Abschnitt „Simulation von aktiven Halbleiterelementen im Nichtgleichgewicht“ zitiert:

Nesterov A., Paasch G., Scheinert S., Lindner T. Simulation study of the influence of polymer modified anodes on the organic LED performance. Synt. Met. 2002; 130: 165-175

Paasch G., Nesterov A., Scheinert S. Simulation of organic light emitting diodes: Influence of charges localized near the electrode. Synt. Met. 2003; 139: 425-432

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	6
1.1	Array-Technologien als Methode zur Untersuchung komplexer Systeme.....	6
1.2	Grundlagen der parallelisierten kombinatorischen Peptidsynthese.	6
1.3	Kombinatorische Synthese von Peptiden mit Hilfe fester Aminosäurepartikel.....	9
1.4	Anwendungen von Peptidbibliotheken.....	10
1.5	Arrays auf einem Chip.....	11
1.6	Besonderheiten der ortsgenauen Ablagerung von Partikeln auf einem Chip.....	12
1.7	Zielsetzung.....	14
2	Adhäsion der Partikel.....	15
2.1	Komponenten der Adhäsionskraft.....	15
2.2	Experimentelle Methoden zur Messung der Adhäsionskraft.....	18
2.3	Adhäsion der Partikel an Hindernissen im Luftstrom.....	20
2.4	Grundgleichungen für die Beschreibung des Zwei-Phasen-Stromes.....	22
3	Transportprozesse.....	26
3.1	Physikalische Parameter von Partikeln.....	26
3.1.1	OKI-Tonerpartikel.....	26
3.1.2	Anpassung der physikalischen Eigenschaften von Aminosäurepartikeln.....	32
3.2	Hilfschips.....	34
3.3	Experimentelle Ergebnisse zum selektiven Übertrag von Tonerpartikeln auf Hilfschips.....	36
3.3.1	Partikelkonglomerate.....	36
3.3.2	Transport der Partikel im Aerosolzustand.....	37
3.3.3	Abschätzung der Adhäsionskraft.....	39
3.4	Ein qualitatives Modell des Übertragungsprozesses der Partikel auf den Chip.....	40
3.4.1	Verhältnis der wirkenden Kräfte.....	40
3.4.2	Partikel im elektrischen Feld.....	41
3.4.3	Der Luftstrom.....	43
3.4.4	Übertragungsprozesse in der Aerosolkammer.....	46
3.5	Positionierungsmethode.....	48
3.6	Selektive Desorption.....	52
3.7	Zusammenfassung von Kapitel 3.....	57
4	Aspekte des Chipdesigns im Hinblick auf die selektive Ablagerung von Partikeln.....	60
4.1	Einführung: Anforderungen an das Chipdesign.....	60
4.2	Simulation von aktiven Halbleiterbauelementen im Nichtgleichgewicht.....	61
4.2.1	Das Drift-Diffusion Model.....	61
4.2.2	Ansätze zur Simulation der mikroelektronischen Bauelemente.....	62
4.3	Hochspannungs-Chiptechnologie.....	63
4.3.1	Übergang von LV- zu HV-Chiptechnologie.....	63

Inhaltsverzeichnis

4.3.2	Messungen zu HV-Transistoren und Simulation der Stromspannungskennlinien.....	67
4.4	Partikelübertrag auf einen CMOS-Chip.....	74
4.4.1	Beschichtung des CMOS-Chips.....	74
4.4.2	Anomalien bei der Beschichtung.....	79
4.5	Partikelübertrag vom Chip auf einen Träger.....	83
4.6	Multipolmatrix.....	88
4.6.1	Prinzip.....	88
4.6.2	Beschichtung der Multipolmatrix.....	90
4.7	Anwendungsrelevante Anforderungen an den Chip	93
4.7.1	Abdeckung für die Bonddrähte und die Platine.....	93
4.7.2	Abschätzung des Photostromes eines Pixel bei der Chemolumineszenz.....	94
4.7.3	Autofluoreszenz der Chips.....	95
4.8	Zusammenfassung von Kapitel 4.....	101
5	Zusammenfassung und Diskussion.....	105
6	Literaturverzeichnis.....	110
	Anhang A: Software für die Berechnung des Kontrastes des Tonerübertrages.....	114
	Anhang B: Fluoreszenzaufnahmen der HV-Transistoren.....	115
	Danksagung.....	116

1 Einleitung

1.1 Array-Technologien als Methode zur Untersuchung von komplexen Systemen

Heutzutage wird eine rasante Entwicklung im Bereich der Array-Technologien beobachtet [SIM03, HUL04]. Array-Technologien ermöglichen die hochgradig parallelisierte Suche nach Bindungspartnern von bestimmten Molekülen oder Materialien, die in Form einer Substanzbibliothek mit definierten Adressen auf einem Träger aufgebracht sind. Besonders verbreitete Anwendungen sind verschiedene Screening-Verfahren z.B. für Biomarker, neuartige Werkstoffe oder katalytische Wirkstrukturen.

Ganz allgemein ergibt sich die Notwendigkeit zur Entwicklung neuer Methoden daraus, dass die Forschung zunehmend auf komplexere Systeme ausgerichtet wird. Die Untersuchung solcher komplexen Systeme hat ein enormes Erfolgspotenzial, weist aber auch eine sehr große Zahl von Variablen auf. Für das Verständnis der zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten werden sowohl großen Mengen empirischer Daten als auch hinreichende Kapazitäten zur deren Verarbeitung benötigt.

Die vorgelegte Arbeit wurde am Deutschen Krebsforschungszentrum in Heidelberg initiiert [DKF]. Dem Projekt liegt die Idee zugrunde, Peptidarrays mit Spotdichten oberhalb von 10^4 cm^{-2} für die biomedizinische Forschung und für die Suche nach bioanorganischen Katalysatoren einzusetzen. Dabei soll die hohe Spotdichte durch parallelisierte kombinatorische Synthese von Peptiden mit Hilfe eines mikroelektronischen Chips erreicht werden. Das Konzept des „Peptidchips“ umfasst darüber hinaus ein in den Chip integriertes System zum Nachweis von Wechselwirkungen der Peptide mit anderen Molekülen. Im Unterschied zu den üblichen Screenings-Verfahren soll der Peptidchip damit die bisherige technologische Trennung zwischen Synthese und Analyse überwinden.

1.2 Grundlagen der parallelisierten kombinatorischen Peptidsynthese

Aminosäuren können untereinander durch Ausbildung von Amidbindungen zu Peptiden polymerisieren. Eine Amid- oder Peptidbindung entsteht infolge der Reaktion zwischen der Aminogruppe und der Carboxylgruppe zweier verschiedener Aminosäuren unter Wasserabspaltung (Abb. 1.2.1). Allerdings ist es nicht trivial, eine definierte Peptidkette aus mehreren Aminosäuren im Reagenzglas zu synthetisieren. Bei einfachem Mischen von chemisch aktivierten Aminosäuren würde sich eine Vielzahl von zufälligen Oligomeren und zyklischen Peptiden bilden.

Einleitung

Die ersten Schritte zur Synthese von definierten Peptiden unternahm im Jahre 1881 Th. Curtius an der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg. Von großer Bedeutung erwies sich die von ihm entwickelte Azid-Methode [JAK73]. Sie basiert auf der Verwendung von chemischen Schutzgruppen zur Unterdrückung der unkontrollierten Bildung von Amidbindungen. Gegenwärtig sind etwa 50 verschiedene Kopplungsmethoden bekannt, wobei sich mit dem BOC- und dem Fmoc-Verfahren lediglich zwei unterschiedliche Schutzgruppenstrategien etabliert haben.

Ein Durchbruch war die Erfindung der Peptidsynthese auf einem Polymerträger (Festphasen-Peptidsynthese) von R.B. Merrifield am Rockefeller-Institut in New York im Jahr 1963 [MER85]. Die Festphasen-Peptidsynthese erlaubte erstmalig die routinemäßige Herstellung von Peptiden im technischen Maßstab.

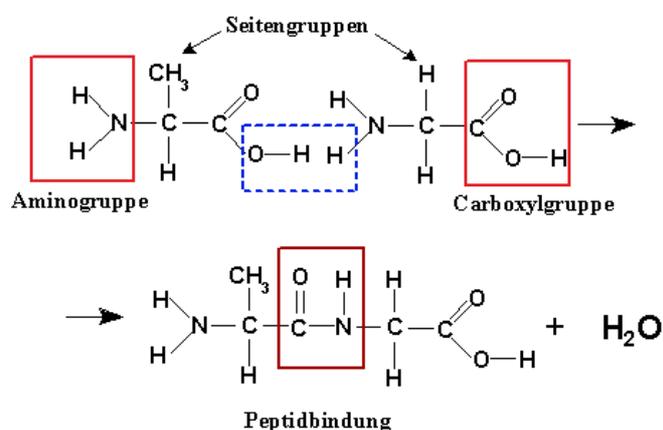


Abb. 1.2.1: Entstehung einer Amid- oder Peptidbindung bei der Reaktion zwischen zwei Aminosäuren

Aminosäure beginnend mit dem Abspalten der N-terminalen Schutzgruppe. Anschließend reagiert die freigesetzte Aminogruppe mit der aktivierten Carboxylgruppe einer weiteren Aminosäure. Durch mehrfache Wiederholung des Zyklus entsteht so eine oligomere Aminosäurekette. Einige der proteinogenen Aminosäuren besitzen Seitenketten, die Hydroxy-, Amino- oder Carboxylgruppen enthalten. Diese müssen während der Synthese mit Seitenschutzgruppen blockiert werden. Nach der vollständigen Synthese des gesamten Peptids werden sie in einem weiteren Reaktionsschritt abgespalten.

Bei der Festphasen-Peptidsynthese werden zwei Hauptstrategien nach der Art der Schutzgruppe für die Aminogruppe unterschieden [PIL00]: Die Fmoc-(9-fluorenylmethoxycarbonyl) und die BOC-(tert-butyloxycarbonyl)-Synthese. Die BOC-Schutzgruppe selbst wird mit TFA-(Trifluoressigsäure)-Lösung entfernt, während die Seitenketten mit Schutzgruppen vom Benzyltyp geschützt werden. Die Seitenkettenschutzgruppen können schließlich mit HF

Abb. 1.2.2 zeigt schematisch das Prinzip der Merrifield-Synthese [PEP02]. Der Grundgedanke der Methode besteht darin, eine Aminosäure mit der C-terminalen Carboxylgruppe an ein unlösliches, leicht filtrierbares Polymer zu knüpfen und vom N-terminalen Ende her die Polypeptidkette stufenweise aufzubauen. Jeder Zyklus führt zum Wachstum der Peptidkette um eine

Einleitung

abgespalten werden. Die BOC-Strategie geht auf Merrifield zurück. Die Fmoc-Synthese ist eine mildere Prozedur. Die Fmoc-Schutzgruppe wird mit einer milden Base, in der Regel Piperidin, entfernt und ist gegenüber starken Säuren wie TFA oder HBr stabil.

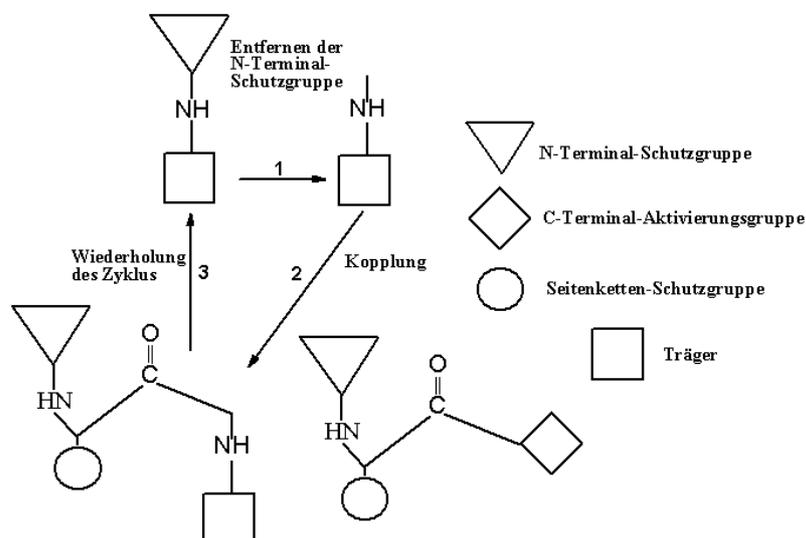


Abb. 1.2.2: Peptidsynthese an einem Festkörperträger (nach [FRA92])

Der Hauptvorteil der Festphasen-Peptidsynthese besteht darin, dass keine aufwendigen Reinigungsschritte notwendig sind. Das Entfernen von Reagenzüberschüssen und Nebenprodukten erfolgt lediglich durch Filtration der Polymerträger und anschließendem Waschen, wobei das Hauptprodukt auf dem Träger verbleibt. Die sich wiederholenden Arbeitsschritte ermöglichen eine Automatisierung, während der Einsatz von großen Reagenzüberschüssen einen fast vollständigen Umsatz begünstigt.

Ein Nachteil der Festphasen-Peptidsynthese ist das mögliche Aggregieren der wachsenden Peptidketten. Die Ketten sind teilweise so miteinander verschlungen, dass ein weiterer Aufbau des Peptidstranges nicht mehr möglich ist. Dieser Abbruch kann ab fünf Kettengliedern erfolgen. Die treibende Kraft dieser Nebenreaktion ist die Ausbildung von hydrophoben Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken. Einige Aminosäuren wie Alanin, Valin, Isoleucin, Asparagin und Glutamin begünstigen diese Nebenreaktion, weshalb die Synthese von Peptiden mit mehr als 15-20 Kettengliedern schwierig ist.

Proteine bestehen aus den 20 proteinogenen Standardamino­säuren. Die Aufeinanderfolge der Aminosäuren im Protein, das durchschnittlich aus etwa 500 Aminosäuren besteht, wird durch den genetischen Code bestimmt. Die Zahl der denkbaren zufälligen Kombinationen für eine solche Kettenlängen (20^{500}) ist größer als die Zahl der

Atome im Weltall. Aus dieser astronomisch großen Zahl von Möglichkeiten ist in der Natur jedoch nur einen Bruchteil für die Bildung von Proteinen umgesetzt worden.

Eine sehr verbreitete Methode zur parallelisierten kombinatorischen Peptidsynthese ist das SPOT-Verfahren [FRA92], das von Ronald Frank Anfang der Neunziger Jahre entwickelt wurde. Bei der SPOT-Synthese werden die Aminosäuren aus Lösung mit einem entsprechenden Roboter oder einem modifizierten Tintenstrahldrucker in sehr kleinen Volumina auf einen Träger aufgetropft. Im Jahre 1992 wurde der erste halbautomatische SPOT-Synthesizer (ASP222) von ABIMED Analysen Technik auf dem Markt angeboten. Mit Hilfe dieser Techniken werden derzeit Arrays mit max. 50.000 Peptiden auf $19 \times 19 \text{ cm}^2$ (Spotdichte $\sim 125 \text{ cm}^{-2}$) synthetisiert [JER].

Für die Genomanalyse stehen mittlerweile Oligonukleotidarrays mit sehr viel höheren Komplexitäten zur Verfügung [SOU99, FOD91]. Bei der lithographischen Synthese nach Fodor et al. [FOD91, AFF] wird durch Lichtmasken der Bereich auf dem Array festgelegt, an dem die Monomere koppeln sollen. Hierzu werden bei der Oligonukleotidsynthese photolabile Schutzgruppen lithographisch von den trägergebundenen Nukleotiden abgespalten, um eine Reaktion mit zugesetzten freien Nukleotiden zu ermöglichen. Verglichen damit sind die Spotdichten der verfügbaren Peptidarrays recht bescheiden, was allerdings auf die komplexere Peptidchemie und die größeren Zahl von Grundbausteinen (20 statt 4) zurückzuführen ist.

1.3 Kombinatorische Synthese von Peptiden auf Basis fester Aminosäurepartikel

Die relativ geringen Spotdichten sowie die großen Abmessungen der verfügbaren Peptidarrays schränken deren Anwendungsspektrum sowie die Effizienz bei der Suche nach Bindungspartnern stark ein. Aus diesem Grunde wird im Deutschen Krebsforschungszentrum in Heidelberg eine neue Methode für die kombinatorische Peptidesynthese entwickelt [BRE, BRE02]. Im Vergleich zur SPOT-Technologie werden trockene Aminosäurepartikel, bei denen die Aminosäuren in eine feste, organische Matrixsubstanz eingeschlossen werden, auf den Träger aufgebracht und dann geschmolzen (Abb.1.3.1). Ein definiertes Schmelzen ermöglicht die Freisetzung der Aminosäuren in der nun flüssigen Matrix und damit eine Kopplungsreaktion an den Träger. Anschließend werden die gleichen Syntheseschritte wie bei der etablierten Merrifield-Synthese ausgeführt. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die festen Aminosäurepartikel im Unterschied zu den flüssigen Substanzen mit wesentlich höherer Auflösung ortsgenau abgelagert werden können. Bei flüssigen Substanzen in Kleinstmengen ist die Auflösung durch starke kapillare Kräfte und Diffusion auf dem

Einleitung

Träger begrenzt. Neben dem Verstopfen von Düsen besteht eine weitere Schwierigkeit darin, kontrollierte Reaktionsbedingungen über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten. Beim Schmelzen der Aminosäurepartikel können diese Probleme durch Einstellen einer öligen Konsistenz einfach umgangen werden.

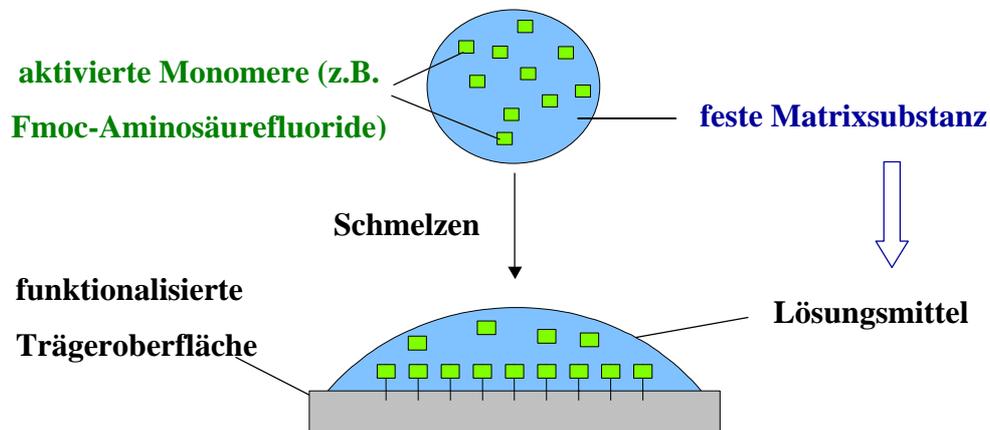


Abb. 1.3.1: Feste Reaktionspartikel für die kombinatorische Peptidsynthese

1.4 Anwendungen von Peptidbibliotheken

Mit Hilfe der kombinatorischen Peptidsynthese werden Oligomere mit üblicherweise 15-20 Aminosäureresten hergestellt. Solche kurzen Moleküle besitzen im Unterschied zu nicht denaturierten längeren Peptiden und Proteinen keine definierte räumliche Struktur. Da die biochemische Aktivität von Proteinen aber durch deren Raumstruktur mitbestimmt wird, eignen sich Peptide nur sehr beschränkt für die Funktionsbestimmung der zugrunde liegenden Proteine. Peptide können aber sehr gut für den Nachweis von Antikörpern und die Bestimmung von Antikörper-Epitopen eingesetzt werden. Als Epitop bezeichnet man den Teil eines Antigens, der von einem bestimmten Antikörper oder T-Zell-Rezeptor erkannt und gebunden wird. Es gibt verschiedene Klassen von Epitopen. So unterscheidet man lineare Epitope, bei denen die Antikörperbindungsstelle aus einer kontinuierlichen Abfolge von Aminosäureresten besteht und konformationelle Epitope, die aus unterschiedlichen Abschnitten des Proteins gebildet werden. Letztere können in der Regel nicht durch kurze synthetische Peptide dargestellt werden. Allerdings besteht hier die Möglichkeit, den entsprechenden Antikörper über kreuzreagierende Peptide (Mimotope) nachzuweisen. Obwohl Mimotope in der Regel keine Rückschlüsse auf das native Antigen zulassen, können sie beim Erfassen von diagnostisch relevanten Antikörpern sehr hilfreich sein. Im Rahmen der geplanten Anwendungen von Peptidarrays sollen Seren von Patienten, die an einer

bestimmten Infektionskrankheit erkrankt sind, mit Normalseren verglichen werden. Hierzu werden die Seren zu einem Array mit Peptiden des Krankheitserregers gegeben. Aus den Mustern der gebundenen Peptide sollen Rückschlüsse auf Art, Stadium und den möglichen Verlauf der Krankheit gezogen werden. Langfristig besteht sogar die Möglichkeit, eine komplexe Diagnostik durchzuführen, indem ein „Superarray“ mit den für unterschiedliche Krankheiten spezifischen Peptidepitopen generiert wird.

Darüber hinaus gibt es noch eine große Zahl von weiteren möglichen Anwendungen für Peptidarrays [PEP95]. Sie können u.a. eingesetzt werden für die Suche nach Enzyminhibitoren, nach therapeutisch aktiven D-Peptiden, nach peptidischen Antibiotika bis hin zu Peptiden mit katalytischer Funktion.

1.5 Arrays auf einem Chip

Ein entscheidender Faktor, der die Effizienz der Array-Technologie bestimmt, ist die Anzahl der Bibliothekskomponenten pro Flächeneinheit. Es ist leicht abzuschätzen, dass mehrere Millionen von synthetisierten Peptiden benötigt werden, um die Gesamtheit der Proteine einer Zelle (das Proteom) abzudecken. Daher muss der Flächenbedarf pro Komponente möglichst minimiert werden. Heutige mikroelektronische Chiptechnologien weisen hohe Auflösungen auf, was sie für die kombinatorische Synthese interessant macht. Ein weiterer Vorteil liegt in der schnellen Informationsverarbeitung bei der Synthese und der Auslese von Bibliotheken, die durch elektronische Schaltungen möglich wird. Damit diese Vorteile genutzt werden können, ist eine Reihe von Problemen zu lösen. Die Hauptaufgabe ist dabei die ortsgenaue, hochaufgelöste Ablagerung von festen Aminosäurepartikeln auf einen mikroelektronischen Chip. Eine Methode zur ortsgenaue Ablagerung von kombinatorischen Aminosäurepartikeln, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, könnte für eine Vielzahl der unter 1.4 aufgeführten Anwendungen nützlich sein.

In dieser Arbeit wird der Begriff „Biochip“ bewusst vermieden, weil er in der Literatur sehr verbreitet ist, aber keine feste Definition hat. Unter einem Biochip versteht man in der Regel Arrays verschiedener biologischen Substanzen wie DNA-Fragmente, Proteine oder Antikörper, die mit definierten Adressen auf einem festen Träger synthetisiert bzw. aufgebracht werden. Im Folgenden wird unter der Bezeichnung „Chip“ daher kein Biochip verstanden, sondern stets ein im Rahmen der Halbleitertechnologie hergestellter mikroelektronischer Chip.

1.6 Besonderheiten der ortsgenauen Ablagerung von Partikeln auf Chips

Im Prinzip verfügt ein Chip an sich schon über die funktionellen Möglichkeiten, eine ortsgenaue selektive Wirkung auf Partikel auszuüben, ohne zusätzlich auf andere Technologien (z.B. Maskentechnologie) zurückgreifen zu müssen. Ein Computerchip kann zur Erzeugung von magnetischen oder elektrischen Feldern sowie von thermischer Energie, eingesetzt werden. In diesem Abschnitt werden die funktionellen Möglichkeiten mit Blick auf die selektive Wirkung auf Partikel diskutiert.

Eine ortsgenaue Erhitzung der Chipoberfläche kann nur in einem sehr geringen Zeitraum t_{sel} ablaufen, weil Silizium einen hohen Thermodiffusionskoeffizienten $\chi = 0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$ aufweist [IOF]. Aus der Formel $t_{\text{sel}} = \delta^2/\chi$, die die Größen t_{sel} und χ mit einer charakteristischen Länge δ verbindet, ergibt sich eine Abschätzung $t_{\text{sel}} = 20 \text{ }\mu\text{s}$, wobei $\delta = 40 \text{ }\mu\text{m}$ als Zielgröße für eine kombinatorische Adresse angenommen wird. Um innerhalb dieses Zeitraums die notwendige Wärme zuzuführen, müsste eine Schaltung mit einer hinreichend großen Leistung W eingesetzt werden, welche dem Widerstand R proportional ist ($W = I^2R$, I ist der Strom). Andererseits liegt eine Begrenzung für den Widerstand vor, weil sich die Relaxationszeit $t_{\text{rel}} = CR$ mit dem Widerstand vergrößert (C ist die Kapazität der Schaltung). Zudem muss mit mechanischen Deformationen des Chips aufgrund des großen Temperaturgradienten gerechnet werden. Daher ist das ortsgenaue Erhitzen einer Chipoberfläche weniger gut geeignet, eine selektive Wirkung auf Partikel auszuüben.

Elektrischer Strom erzeugt ein magnetisches Feld. In einem magnetischen Feld \mathbf{H} wirkt die Kraft $\mathbf{F}_h = \text{grad}(\mathbf{mH})$ auf einen Körper mit dem magnetischen Moment \mathbf{m} . Wesentlich ist die Tatsache, dass die Kraft nicht zur Größe des Feldes, sondern zum Gradienten des Feldes proportional ist. Die Erzeugung von großen und zugleich ausgedehnten Feldgradienten an einer Chipoberfläche ist jedoch sehr schwierig. In magnetischen Fallen werden sie zum Beispiel bei der ortsgenauen Ablagerung von „kalten“ Atomen auf einem Atomchip benutzt [FOL00]. In diesem Fall ist die Größe eines Atoms allerdings vernachlässigbar klein im Vergleich zu dem Bereich, in dem große Feldgradienten erzeugt werden. Die Erzeugung großer Gradienten benötigt auch eine entsprechend große Leistung der Schaltung.

Die auf eine Ladung q wirkende Kraft ist der Größe des elektrischen Feldes \mathbf{E} proportional: $\mathbf{F}_e = q\mathbf{E}$. Da eine ähnliche Aufgabe der ortsgenauen Ablagerung beim xerographischen Druckverfahren mittels elektrostatischer Kräfte erfolgreich gelöst wird

[PAI93], ist es von Interesse, hinsichtlich einer potenziellen elektrostatischen Wirkung von Computerchips das Laserdruckverfahren zu betrachten.

Ein Laser-Drucker ist im Prinzip ein Hochspannungsgerät [PAI93], wobei für die Aufladung der Photowalze eine Koronaentladung benutzt wird. Um diese Koronaentladung zu induzieren, wird auf einer speziellen Elektrode in der Nähe der Photowalze eine Spannung von über 1000 V angelegt. Im Entwicklungsbereich mit einer charakteristischen Größe zwischen 20 und 50 μm , in dem der selektive Übergang von Tonerpartikeln auf die Photowalze stattfindet, herrschen Spannungen von etwa 200 V und höher. Die Tonerpartikel müssen vor einem Übergang triboelektrisch aufgeladen werden, um mit den elektrischen Feldern zu wechselwirken.

Tonerpartikel mit einem Durchmesser von 25 μm können auf einen Elektret aus PMMA auf einem Siliziumsubstrat, auf dem zuvor ein Ladungsmuster erzeugt wurde, selektiv abgelagert werden [JAC01, JAC02]. Das Ladungsmuster wird mit Hilfe eines auf der PMMA-Schicht angelegten Stempels erzeugt, indem orts aufgelöst 10 mA/cm^2 Strom durch die 80 nm dicke PMMA-Schicht bei Spannungen von 10-30 V geleitet wird. Die dadurch erzeugten elektrischen Felder liegen im Bereich von 10 kV/cm . Zum Vergleich beträgt das Durchschlagfeld in Luft unter Normalbedingungen etwa 30 kV/cm . Zuerst werden die Partikel auf der PMMA-Schicht mit einem vorher erzeugten Ladungsmuster großflächig aufgebracht und anschließend mit einem Luftstrom abgetragen (entwickelt). Die selektive elektrische Kraft ist in diesem Fall wesentlich größer als die Adhäsionskraft der Partikel auf der Oberfläche. Das Ergebnis der Ablagerung ist vom Vorzeichen des Ladungsmusters unabhängig, was auf die Wirkung der elektrophoretischen Kraft hinweist.

Die Manipulation von Nanopartikeln wird heutzutage als ein aussichtsreicher Forschungsbereich angesehen. In mehreren Artikeln [JAC03, KRI02, KRI01] wird die Ablagerung von Nanopartikeln aus der Gasphase theoretisch und experimentell behandelt. Die Besonderheit der Bewegung von Nanopartikeln besteht darin, dass sie sich in der Gasphase ohne Strömungskraft gemäß der Brownschen Dynamik bewegen können. Mikropartikel sind im Gegensatz zu den Nanopartikeln sehr massiv. Ihre Bewegung wird in Abwesenheit des Luftstroms durch die Gravitationskraft bestimmt. Bei der Untersuchung der ortsgenauen Ablagerung von Nanopartikeln geht es um unterschiedliche Anwendungen: Die Erzeugung von Nanodrähten [JAC03, KRI02], von nanostrukturierten Schichten [KUL03] oder die Herstellung eines Single-Electron-Transistors [CAR99, KIM03, DUN03]. Ein Single-Electron-Transistor wird durch Ablagerung eines metallischen Nanopartikels zwischen zwei Elektroden hergestellt, die durch eine 5 nm breite Lücke getrennt sind. Dabei zeigte sich,

dass die Ablagerung der Nanopartikel aus der flüssigen Phase wesentlich effizienter als aus dem Aerosol erfolgt, weil die Dichte der Partikel in der Gasphase sehr gering ist [DUN03]. Bei diesen Arbeiten wurde der Aspekt einer kontaminationsfreien, ortsgenauen Ablagerung der Partikel nicht behandelt.

In weiteren Artikeln wird die ortsgenaue elektrophoretische Ablagerung von kolloidalen Partikeln auf einer ITO-(Indium Tin Oxide)-Elektrode mithilfe einer UV-Bestrahlung der Elektrode beschrieben [SYU97, HAY00]. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass eine intensive Ablagerung der kolloidalen Partikel in den beleuchteten Bereichen der ITO-Elektrode stattfindet. Laut den Autoren basiert der Einfluss des UV-Lichtes auf der orts aufgelösten Vergrößerung der Stromdichte an der ITO-Elektrode [BÖH96].

1.7 Zielsetzung

Eine Mikrochiptechnologie, die sowohl ein aktives selektives Ablagern von Aminosäurepartikeln als auch eine integrierte Analyse auf einem Chip erlauben würde, ist die CMOS-Technologie (CMOS: Complementary Metal Oxide Semiconductor) [ALL87]. CMOS ist heute die dominierende Technologie im Vergleich zu anderen Mikrochiptechnologien (bipolar, NMOS, PMOS). Im Rahmen der CMOS-Technologie können sehr effiziente analoge und digitale integrierte Schaltungen hergestellt werden. Ein herkömmlicher CMOS-Chip wird mit Spannungen von 5 V und weniger betrieben. Dieser Wert ist für die selektive Ablagerung von Reaktionspartikeln deutlich zu klein. In Hochspannungs-CMOS-Prozessen werden jedoch Transistoren verwendet, die Spannungen von bis zu 100 V erlauben [EUR]. Die Zusammensetzung der Aminosäurepartikel kann ebenfalls angepasst werden, um so ihre elektrische Aufladbarkeit oder Polarisierbarkeit zu optimieren. Zudem ist es wichtig, dass die Kraft, die den Transport von Partikeln zur Chipoberfläche bewirkt, kleiner als die selektiv wirkende Kraft ist.

Daher besteht die zu lösende Aufgabe der ortsgenauen Partikelablagerung aus drei miteinander in Beziehung stehenden Teilaspekten:

- Dem Partikeltransport zur Chipoberfläche,
- der Erzeugung von selektiv wirkenden Kräften auf der Chipoberfläche sowie
- der Anpassung der elektrischen Eigenschaften der Partikel.

Tatsächlich müssen sich Array- und Mikrochiptechnologien noch „anfreunden“. Eine bedeutende Rolle sollte hierbei der Partikeltransport spielen.

2 Adhäsion der Partikel

Im diesem Kapitel werden mehrere Aspekte der Theorie der Adhäsionskräfte behandelt, die in Kapitel 3 für die Interpretation von Simulationen und entsprechenden Experimenten zur ortsgenaue Ablagerung der Partikel auf den Chip relevant sind. Die Entwicklung der Adhäsionstheorie dauerte bislang mehr als ein Jahrhundert, wobei noch heute neue weitere Fortschritte erzielt werden. Während dieser Forschungen entstand eine breite Basis von theoretischen Herangehensweisen und Experimenten. Das ist insofern von Bedeutung, als dass Partikel mit einem Durchmesser von 0,1-10 μm viele Anwendungen in der Mikro- und Nanotechnologie finden. Allerdings ist bekannt, dass gerade Partikel dieses Größenbereichs starke Adhäsionskräfte aufweisen [DES99].

2.1 Komponenten der Adhäsionskraft

In mehreren Monographien [ZIM82, AER66] wird die Natur der Adhäsion ausführlich behandelt. Die Adhäsion umfasst eine große Zahl von Einzelprozessen, die beim Kontakt der Partikel mit der Oberfläche ablaufen. So bleiben z.B. mikroskopische Partikel nicht nur

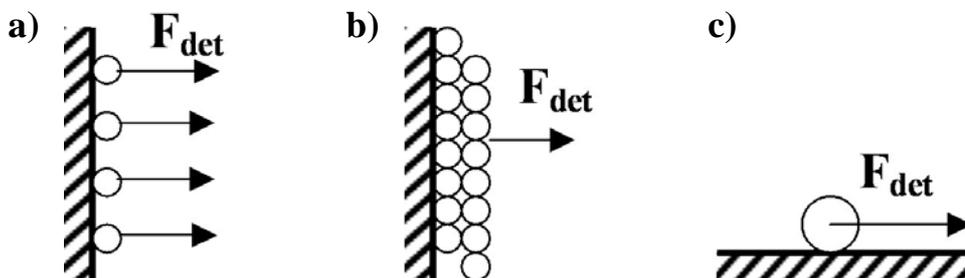


Abb. 2.1.1: Mögliche Arten der Partikelablösung: (a) Ablösung eines einzelnen Partikels durch eine Kraft senkrecht zur Oberfläche, (b) Ablösung eines Partikels aus einer geschlossenen Schicht durch eine Kraft senkrecht zur Oberfläche, (c) Ablösung eines einzelnen Partikels durch eine tangentielle Kraft.

wegen der molekularen Kräfte zwischen zwei verschiedenen Körpern oder Phasen an einer Oberfläche kleben, sondern auch aufgrund der Kapillarkräfte der Flüssigkeit, die in dem Raum zwischen den Körpern kondensiert. Die Adhäsion hängt nicht nur von Eigenschaften der kontaktierenden Körper, sondern auch von deren Umgebung ab. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Monoschicht- und Polyschicht-Adhäsion: Bei der Monoschicht-Adhäsion wirkt die Abtrennungskraft F_{det} auf ein einzelnes, isoliertes Partikel (Abb. 2.1.1a). Im Falle der Polyschicht-Adhäsion muss F_{det} zusätzlich die Anziehungskraft zwischen den Partikeln überwinden (Abb. 2.1.1b). Für eine tangential gerichtete Abtrennungskraft (Abb. 2.1.1c) wirkt das Drehmoment $M_{\text{det}} = F_{\text{tan}}r$, wobei r der Radius des Partikels ist. Der erste Schritt in der Ablösung des Partikels ist in diesem Fall ein Rollen oder Gleiten des Partikels.

Das Verhältnis zwischen tangentialen und normalen Kräften ist hier mit dem Kontaktradius r_c verbunden [BEA66]:

$$F_{\text{det}}/F_{\text{tan}} = 4r/r_c . \quad (2.1)$$

Im Allgemeinen verwendet man für die Charakterisierung der Partikeladhäsion die Adhäsionszahl γ_F oder den Abtrennungskoeffizienten α_F :

$$\gamma_F = (N/N_0)100 [\%], \alpha_F = 100\% - \gamma_F . \quad (2.2)$$

N ist die Zahl der verbliebenen, N_0 die Zahl der ursprünglich vorhandenen Partikel. Im Falle von polydispersen Partikeln verwendet man für die Größen in (2.2) einen Mittelwert, der von der Partikelgrößenverteilung abhängt.

Die Adhäsionskraft selbst setzt sich in ihrer Summe aus mehreren Einzelkomponenten zusammen: So wirkt zwischen Körpern vom Radius r in kleinen Abständen eine molekulare Anziehung [DER35]:

$$F = \pi r A / x_a^2 , \quad (2.3)$$

wobei A die Konstante der molekularen Wechselwirkung (van der Waals-Konstante) und x_a der Abstand zwischen den Körpern ist. Die Formel (2.3) ergibt sich aus der Betrachtung der Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen und ihrem Integral über das Volumen.

Im Moment des Kontaktes zwischen einem Partikel und der Oberfläche kann eine Ladung entstehen, da sich infolge der unterschiedlichen Werte des Fermi-Potentials der kontaktierenden Körper ein Kontaktpotential bildet. Die resultierende elektrische Kraft hat die Form

$$F_e = 2\pi\sigma_s^2 S , \quad (2.4)$$

wobei σ_s die Ladungsdichte der elektrischen Doppelschicht und $S \sim r^{2/3}$ die Kontaktfläche ist [ZIM63]. Besitzt ein Partikel schon vor dem Kontakt eine Ladung q , so wird auf ihn auf einer metallischen Oberfläche die Bildkraft F_b wirken:

$$F_b = q^2 / (4\pi\epsilon_0 d^2), \quad (2.5)$$

wobei d der Durchmesser des Partikels ist.

Die kapillaren Kräfte können mit folgender Formel abgeschätzt werden:

$$F_c = 2\pi\sigma r(\cos\theta_1 + \cos\theta_2), \quad (2.6)$$

wobei θ_1 und θ_2 die Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit bzw. Oberfläche und dem Partikel sind und σ der Koeffizient der Oberflächenspannung ist. Bei einer Luftfeuchtigkeit über 70% können die kapillaren Kräfte im Vergleich zu anderen Komponenten sehr hohe Werte annehmen [KOR60].

Für die hier vorgelegte Arbeit ist die Abhängigkeit der Adhäsionskraft vom Radius von besonderem Interesse. Dieser Aspekt ist in der Literatur allerdings sehr widersprüchlich dargestellt. Man kann experimentelle Arbeiten mit Hinweisen sowohl auf direkt proportionale oder umgekehrt proportionale Abhängigkeit als auch auf keinerlei Abhängigkeit vom Radius finden. Tabelle 2.1 fasst die Abhängigkeit vom Radius der Einzelkomponenten der Adhäsionskraft auf Grund der Formeln (2.3)-(2.6) zusammen. Im Falle der Bildkraft muss die Abhängigkeit der Ladung vom Radius ebenfalls berücksichtigt werden.

Tab 2.1: Abhängigkeit der Einzelkomponenten der Adhäsionskraft vom Radius. Bei einer räumlichen Ladungsverteilung im Partikel ist $n = 3$, bei einer Ladungskonzentration an der Oberfläche (z.B. im Falle der triboelektrischen Aufladung) gilt $n = 2$.

Komponente der Adhäsionskraft:	Bildkraft (2.5)	Kontaktpotenzial (2.4)	Molekulare Kräfte (2.3)	Kapillare Kräfte (2.6)
Abhängigkeit vom Radius:	r^{2n-2}	$r^{2/3}$	r	r

Da die Adhäsionskraft aus mehreren Komponenten besteht, kann sie eine Abhängigkeit von weiteren Faktoren aufweisen [ZIM82, AER66]. Zu diesen Faktoren gehören Kontamination und Rauigkeit der Oberfläche, die Agglomeration der Partikel und die Temperatur. Lösbare Stoffe oder unlösbare Submikron-Partikel beeinflussen den Kontakt zwischen größeren Partikeln und der Oberfläche. Die Unregelmäßigkeiten der Oberfläche von Partikeln und dem Substrat ändern sowohl die Kontaktfläche als auch den Reibungskoeffizienten [BOW54]. Die Haftkräfte zwischen sich zu Agglomeraten gruppierten Partikeln hängen von deren Form ab und können um den Faktor 10 größer als die

Adhäsionskraft einzelner Partikel sein [BEE64]. Die Temperatur kann zudem die Oberflächenspannung und Luftfeuchtigkeit beeinflussen.

2.2 Experimentelle Methoden zur Messung der Adhäsionskraft

Mehrere experimentelle Methoden zur Messung der Adhäsionskräfte wurden entwickelt, so unter anderem die Mikrobalance Methode [COR61], die Pendelmethode [FAR50], die zentrifugale Methode, die Vibrationsmethode, die elektrostatische [NOV89] und die aerodynamische Methode [LAR58].

Bei der zentrifugalen Methode werden die Partikel in einer Zentrifuge so untergebracht, dass die zentrifugale Kraft entweder senkrecht oder parallel zum Substrat wirken kann. Die auf einen Partikel wirkende Kraft hat dann die Form:

$$F_z = m\omega^2 R_z, \quad (2.7)$$

wobei m die Masse des Partikels, ω die Drehfrequenz und R_z der Abstand zwischen der Rotationsachse der Zentrifuge und dem Substrat ist.

Bei der Vibrationsmethode benutzt man eine vibrierende Unterlage zur Abschätzung der Adhäsionskräfte [AER66]. Die Koordinate z einer harmonisch schwingenden Ebene mit der Amplitude A und der Frequenz f hat die Form: $z(t) = A\cos(2\pi ft)$, daher ist die auf einen Partikel wirkende durchschnittliche Kraft:

$$F_v = mAf^2/2. \quad (2.8)$$

Ein Partikel ist dann im Stande, sich von der Unterlage abzulösen, wenn $F_v \geq F_{ad}$.

Die elektrostatische Methode ist nur für leitfähige Partikel verwendbar. Sie basiert auf der Tatsache, dass ein Partikel auf einer Fläche eine größere Ladekapazität als die Fläche selbst aufweist. Wenn ein Partikel auf einer Kondensatorplatte mit definiertem Potenzial liegt und die zweite Platte geerdet ist, so entsteht eine Kraft:

$$F_e = 1,37\pi\epsilon_0 d^2 E^2, \quad (2.9)$$

die das Partikel von der Oberfläche ablöst.

Mit Hilfe eines Fluids (z.B. Luft) mit definierter Geschwindigkeit kann die Strömungskraft und anschließend ebenfalls die Adhäsionskraft ermittelt werden (aerodynamische Methode):

$$F_{dr} = \mu_r F_{ad}, \quad (2.10)$$

$$F_{dr} = C_w \rho S u_p^2 / 2, \quad (2.11)$$

wobei μ_r der Reibungskoeffizient, ρ die Dichte des Fluids, S der Mittelwert des Partikelquerschnitts und u_p die Geschwindigkeit des Fluids in Höhe des Partikelzentrums ist. In diesem Fall gilt:

$$C_w = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} & \text{für } Re_p \leq 0,1 \\ \frac{24}{Re_p} (1 + 0,15 Re_p^{0,687}) & \text{für } 0,1 < Re_p < 10^3 \end{cases} \quad (2.12)$$

Für die Reynolds Zahl des Partikels mit einer Geschwindigkeit v in einem bewegten Fluid mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit u und einer dynamischen Viskosität μ gilt:

$$Re_p = \frac{\rho |v_i - u_i| d}{\mu}. \quad (2.13)$$

Der Index $i = 1,2,3$ entspricht den kartesischen Koordinaten. Die Nachteile dieser Methode sind zusätzliche unbekannte Bedingungen, nämlich der Reibungskoeffizient μ_r und die Geschwindigkeit u_p . Der Charakter des Zusammenwirkens zwischen dem Fluid und dem Partikel kann auf Grund der Reynoldszahl bestimmt werden [RUM53]:

$$\begin{aligned} du_{det}/v < 5 & \quad \text{laminare Wirkung,} \\ 5 < du_{det}/v < 70 & \quad \text{laminar-turbulente Wirkung,} \\ du_{det}/v > 70 & \quad \text{turbulente Wirkung,} \end{aligned} \quad (2.14)$$

wobei u_{det} die Abtrennungsgeschwindigkeit ist.

Für die Berechnung der Strömungskraft bei der Ablösung von Partikeln unter laminaren Bedingungen in der Randschicht wird folgende Formel verwendet [LOI73]:

$$F_{\text{dr}} = 0,94 \rho d^2 u_{\infty} (v/x)^{1/2}, \quad (2.15)$$

wobei v die kinematische Viskosität des Fluid, u_{∞} die Geschwindigkeit des freien Fluidstroms und x die charakteristische Länge des Substrates (in der Regel der Abstand vom Rand des Substrates bis zum Partikel) ist. Im Falle der turbulenten Randschicht nimmt die Strömungskraft folgende Form an [LAR58]:

$$F_{\text{dr}} = 19,8 \rho d^{1,44} u_{\infty}^{1,36} v^{0,54} / x^{0,14}. \quad (2.16)$$

2.3 Adhäsion der Partikel im Luftstrom an Hindernissen

Die Zahl N der an einem Hindernis abgelagerten Partikel kann mit folgendem Ausdruck berechnet werden:

$$N = \eta_0 n S_h v t \cos(\alpha), \quad (2.17)$$

wobei n die Konzentration der Partikel in der Nähe des Hindernisses, S_h dessen Querschnittsfläche, v die Geschwindigkeit der Partikel, t die Zeit der Bestäubung, α der

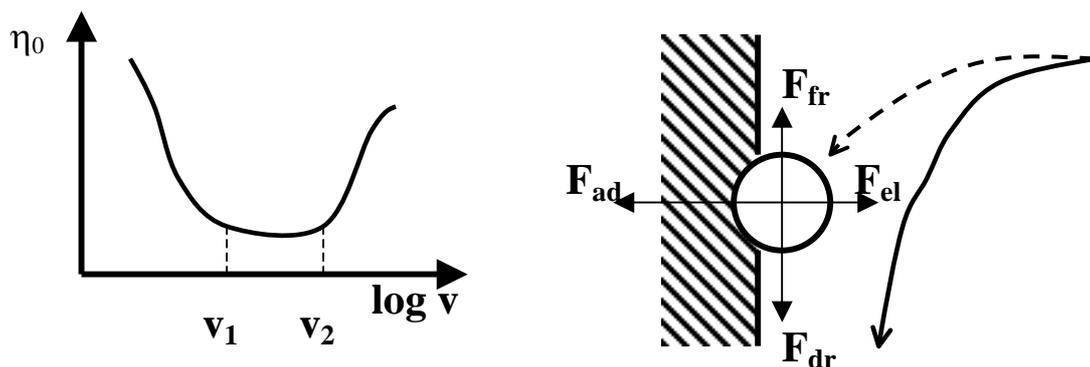


Abb. 2.3.1: Die Zahl der abgeschiedenen Partikel als Funktion der Geschwindigkeit (links). v_1 und v_2 sind die erste und die zweite kritische Geschwindigkeit. Das Kräftegleichgewicht beim Kontakt eines Partikels mit der Oberfläche (rechts). Die gestrichelte bzw. durchgezogene Linie entsprechen Partikeltrajektorie bzw. Luftstromlinie.

Fallwinkel (der Winkel zwischen dem Vektor der Geschwindigkeit und dem normalen Vektor zur Oberfläche) und η_0 der Abscheidungskoeffizient ist. Der Abscheidungskoeffizient η_0 ist als das Verhältnis der Zahl der abgelagerten Partikel zur Gesamtzahl der die Oberfläche

erreichenden Partikel definiert. Der Abscheidungskoeffizient hängt von den Strombedingungen und der Wahrscheinlichkeit des Abprallens eines Partikels von der Oberfläche ab.

Die Adhäsion eines Partikels im Luftstrom an der Hindernisoberfläche ist dann möglich, wenn so starke Kräfte entstehen, dass es nicht mehr abgelöst werden kann. Wichtigste Bedingungen dabei sind die Annäherung zur Oberfläche und der eigentliche Kontakt. Ein wichtiger Faktor ist die Geschwindigkeit, mit der ein Partikel die Oberfläche berührt. Abb. 2.3.1 zeigt eine charakteristische Abhängigkeit der Zahl der abgelagerten Partikel von der Geschwindigkeit [ZIM69].

Folgende Gleichung beschreibt die dynamischen Bedingungen beim Kontakt (Abb. 2.2):

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}_{ad} + \mathbf{F}_{dr} + \mathbf{F}_{el} + \mathbf{F}_{fr}. \quad (2.18)$$

wobei m und \mathbf{a} die Masse und die Beschleunigung des Partikels sind, \mathbf{F}_{ad} die Adhäsionskraft, \mathbf{F}_{dr} die Strömungskraft des Luftstromes, \mathbf{F}_{el} die Elastizitätskraft und \mathbf{F}_{fr} die Reibungskraft ist. Die Bedingung für die Ablagerung hat die Form:

$$\begin{cases} \mathbf{F}_{ad} > \mathbf{F}_{el} \\ \mathbf{F}_{dr} < \mu_r (\mathbf{F}_{ad} - \mathbf{F}_{el}) \end{cases} \cdot \quad (2.19)$$

Die experimentell ermittelte Formel für die elastische Kraft lautet [AER66]

$$F_{el} = K_{el} r^2 v^{6/5}, \quad (2.20)$$

wobei K_{el} eine von Materialeigenschaften abhängige Konstante ist und v und r die Geschwindigkeit und der Radius des Partikels sind. Bei Vergrößerung der Geschwindigkeit ist es demnach schwieriger, die Bedingung (2.19) für die Ablagerung der Partikel zu erfüllen. Somit charakterisiert die erste kritische Geschwindigkeit v_1 den Wert, bei dem der Betrag der Elastizitätskraft sein Maximum erreicht. Die Änderung der Abhängigkeit in den weiteren Bereichen von Grafik 2.3.1 ($v_1 < v < v_2$) und ($v > v_2$) ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktion der Oberfläche eine unelastische Komponente bei größeren Geschwindigkeiten aufweist, die ab der zweiten kritischen Geschwindigkeit v_2 die Dynamik des Kontakts bestimmt.

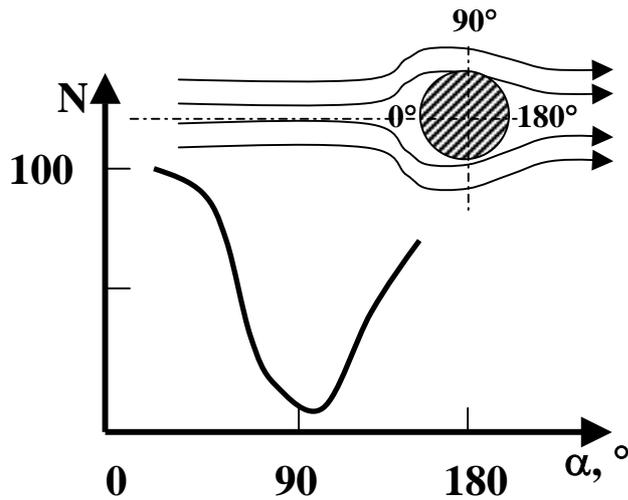


Abb. 2.3.2: Die Zahl der auf den Zylinder abgelagerten Partikeln als Funktion des Fallwinkels sowie eine schematische Darstellung der Stromlinien um den Zylinder. Die Geschwindigkeit der Luft beträgt 5 m/s.

Die Abhängigkeit vom Fallwinkel (2.17) wurde experimentell bei der Bestäubung eines Zylinders aus Quarz mit einem Durchmesser von $300 \mu\text{m}$ untersucht [KOC61]. Die Bestäubung wurde mit einem Luftstrom mit Paraffinpartikeln unterschiedlicher Größe ($5 \mu\text{m}$ bis $25 \mu\text{m}$) durchgeführt. Wegen der Turbulenzen wurde eine starke Adhäsion insbesondere der Feinfraktion des Pulvers auf der Rückseite des Zylinders beobachtet (Abb. 2.3).

2.4 Grundgleichungen für die Beschreibung des Zwei-Phasen-Stromes

Zwei Ansätze sind möglich, um einen Zwei-Phasen-Strom zu beschreiben [DUR84]. Der erste Ansatz behandelt eine Phase als Fluid und die andere als einzelne Partikel. Dieser LaGrange'sche Ansatz bestimmt die Trajektorien der Partikel im Fluid als ein Resultat der auf ein Partikel wirkenden Kräfte. Die Behandlung der Partikel als flüssige Phase und die Lösung der entsprechenden Kontinuitätsgleichungen für beide Phasen wird als Euler'scher Ansatz bezeichnet.

Die LaGrange'sche Beschreibung wird meist bei kleineren Partikelkonzentrationen im Fluid verwendet [MIG67]. Sie ist auch geeignet, wenn die Partikel eine definierte Größenverteilung aufweisen.

Der stationäre Strom eines nicht kompressiblen Fluids kann mit Hilfe der Kontinuitäts- und Impulsgleichungen beschrieben werden:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial \rho u_j u_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right], \quad (2.22)$$

wobei u_i die Komponenten der durchschnittlichen Geschwindigkeit des Fluids sind, ρ die Dichte des Fluids, μ die dynamische Viskosität und p der statische Druck ist. Das System (2.21)-(2.22) kann mit anderen Gliedern und Gleichungen ergänzt werden, um turbulente und dissipative Prozesse im Fluid zu berücksichtigen [LAU74]. Für die Berechnung des Systems (2.21)-(2.22) gelten folgende Randbedingungen:

Einlassöffnung: u_1 und u_2 angegeben,

$$\text{Wand: } u_1 = 0 \text{ und } u_2 = 0. \quad (2.23)$$

Die Gleichung für die Bewegung eines Partikels im Fluid hat die folgende Form:

$$m \frac{dv_i}{dt} = -\frac{\pi \rho C_w d^2}{8C_c} |v_i - u_i| (v_i - u_i) + F_i, \quad (2.24)$$

$$\frac{dx_i}{dt} = v_i, \quad (2.25)$$

$$C_c = 1 + \text{Kn}(1.257 + 0.4 \exp(-1.1/\text{Kn})), \quad (2.26)$$

$$\text{Kn} = 2\lambda/d, \quad (2.27)$$

wobei F_i die auf den Partikel wirkende Kraft ist, λ die molekulare mittlere freie Weglänge des Gases und Kn die Knudsen-Zahl ist. C_w wird in (2.12) definiert.

Das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung (2.24) beschreibt die Strömungskraft F_{dr} aufgrund der relativen Bewegung zwischen dem Partikel und dem Fluid. Das zweite Glied hat im Falle der elektrostatischen Kraft die Form:

$$F_{ei} = qE_i, \quad (2.28)$$

wobei q die Ladung des Partikels und E das elektrische Feld ist. Wird ein Partikel im elektrischen Feld polarisiert, so wirkt die elektrophoretische Kraft gemäß [JON95]

$$F_{epi} = 2\pi\epsilon_1 r^3 \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \right) \frac{\partial E^2}{\partial x_i}, \quad (2.29)$$

wobei ε_1 und ε_2 die Dielektrizitätskonstanten des Fluides und des Partikels sind. Das elektrische Feld kann mit der Laplace'schen Gleichung berechnet werden:

$$\Delta\varphi = 0, \quad (2.30)$$

$$E_i = \partial\varphi/\partial x_i, \quad (2.31)$$

wobei φ das elektrische Potential ist.

Die Gleichung (2.24) mit der Kraft F_i in Form von (2.28) lässt sich in eine dimensionslose Form mit Hilfe der dimensionslosen Variablen $t^* = tu_0/h$, $u_i^* = u_i/u_0$, $v_i^* = v_i/u_0$, $q^* = q/q_0$, $E_i^* = E_i/E_0$ umschreiben:

$$\frac{dv_i^*}{dt^*} = \frac{1}{Stk} (u_i^* - v_i^*) + \frac{E_s}{Stk} q^* E_i^*. \quad (2.32)$$

Hier stellt die Zahl Stk das Verhältnis der Trägheit zur Strömungskraft basierend auf der Viskosität dar. Die elektrostatische Zahl E_s beschreibt das Verhältnis der elektrostatischen Kraft zur Strömungskraft aufgrund der Viskosität:

$$Stk = \frac{\rho_p C_c u_0 d^2}{18\mu h}, \quad E_s = \frac{C_c q_s E_0}{3\pi\mu u_0 d}. \quad (2.33)$$

Diese beiden Zahlen sind wichtig für die Abschätzungen des Einflusses der Trägheit und des elektrischen Feldes auf die Bewegung eines Partikels, wenn die charakteristischen Parameter der Berechnung bekannt sind.

Den Euler'schen Ansatz verwendet man sowohl bei Partikeln mit vernachlässigbar kleiner Trägheit als auch bei hohen Partikelkonzentrationen, insbesondere, wenn die Partikel den Zwei-Phasen-Strom wesentlich beeinflussen. Der Euler'sche Ansatz hat gegenüber der LaGrange'schen Beschreibung den Vorteil, dass bei einer Vergrößerung der Partikelkonzentration keine zusätzliche Rechner-Kapazität nötig ist. Die ausführliche Beschreibung des Euler'schen Ansatzes wird u. a in [DUR84, GUH97] aufgeführt. Im einfachen Fall des Zwei-Phasen-Stromes in einem Rohr kann die Ablagerungsgeschwindigkeit der Partikel v_d auf Basis folgender Formeln bestimmt werden [LAI00]:

$$J = -(\varepsilon_{td} + D) \frac{\partial C}{\partial r}, \quad (2.34)$$

$$v_d = \frac{|J(r = r_{tub})|}{C_\infty}, \quad (2.35)$$

wobei J der Partikelstrom zur Oberfläche durch eine Randschicht, ε_{td} der Koeffizient der turbulenten Diffusion der Partikel, D der Koeffizient der Brownschen Diffusion, C die Konzentration der Partikel im Fluid, C_∞ die Konzentration der Partikel außerhalb der Randschicht und r_{tub} der Durchmesser des Rohrs ist. Die aus den Kontinuitäts- und Impulsgleichungen abgeleitete Formel (2.34) ist nichts anderes als das erste Fick'sche Gesetz, das besagt, dass der Strom dem Gradienten der Konzentration proportional ist.

3 Transportprozesse

Aufbauend auf den in Kap. 2 erarbeiteten theoretischen Grundlagen werden in diesem Kapitel die Transportprozesse von Mikropartikeln behandelt. Im Unterschied zu den klassischen Fragestellungen der Partikelübertragung ist der Fokus dieser Abhandlung auf die ortsgenaue Abscheidung gerichtet. Die Besonderheit der Betrachtung besteht darin, dass eine Abscheidungsgenauigkeit in einem Größenbereich von unterhalb 100 μm angestrebt wird.

3.1 Physikalische Parameter von Partikeln

3.1.1 OKI-Tonerpartikel

Für die Untersuchung der Transportprozesse wird ein kommerzieller OKI-Laserdruckertoner eingesetzt [OKI]. Es wird dabei angenommen, dass die physikalischen Parameter der Aminosäurepartikel entweder denen der Tonerpartikel ähneln oder diesen angepasst werden können.

Abb. 3.1.1 zeigt eine mit einem Malvern Mastersizer (Malvern Instruments Ltd.) gemessene Verteilung des Durchmessers der Tonerpartikel. Dem Messprinzip liegt die Tatsache zugrunde, dass der Streuwinkel eines auftreffenden Laserstrahls umgekehrt proportional zur Partikelgröße ist. Für die durchschnittliche Dichte der Tonersubstanz wurde

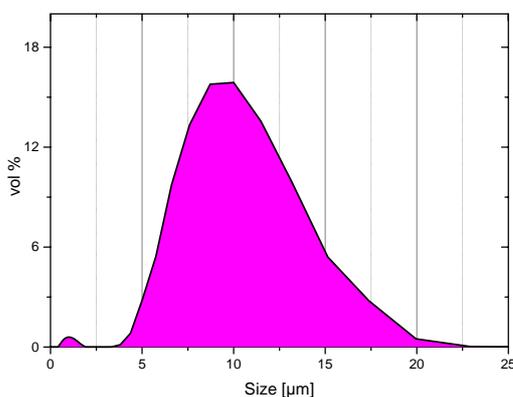


Abb. 3.1.1: Verteilung des Durchmessers von OKI-Tonerpartikeln

ein Wert von 1 g/cm^3 angenommen, woraus sich die durchschnittliche Partikelmasse von etwa $5 \cdot 10^{-10} \text{ g}$ ergibt.

Ein wichtiger Parameter, der die dynamischen Eigenschaften der Partikel im elektrischen Feld bestimmt, ist der q/m -Wert (q ist die Ladung, m die Masse eines Partikels). In unserem Fall ist die Ladung q triboelektrischer Abstammung [PAI93, AND00]: Beim Kontakt zweier Materialien mit verschiedenen Fermi-

Niveaus entsteht ein Kontaktpotential. Ein plötzlicher Abbruch des Kontaktes wie z.B. bei von einer Oberfläche reflektierten Partikeln führt zu einer triboelektrischen Aufladung. Leider führt die Bestimmung der triboelektrischen Ladung über die Berechnung von Energieniveaus insbesondere bei Isolatoren selten zu richtigen Werten. Der Grund hierfür liegt in der Komplexität der Oberfläche kontaktierender Körper, die je nach Herstellungs- und

Bearbeitungsmethode unterschiedliche energetische Zustände aufweist. Basierend auf ihren triboelektrischen Eigenschaften wurden Stoffe experimentell untersucht und schließlich zu triboelektrischen Reihen gruppiert. In seltenen Fällen wird für Isolatoren die empirische Regel von Coehn verwendet, um die Ladungsdichte zu bestimmen [SUH96]. Sie besagt, dass die oberflächliche Ladungsdichte $\sigma = 15 \times 10^{-6} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \text{ C/m}^2$ beträgt, wobei ϵ_1 und ϵ_2 Dielektrizitätskonstanten sind. Allerdings gilt diese Regel in erster Linie für Kontakte zwischen zwei makroskopischen dielektrischen Körpern.

Die Größe der triboelektrischen Aufladung hängt bei einem Reibungskontakt von der relativen Geschwindigkeit zwischen den Kontaktpartnern ab [ZIM70, NEM03]. In [WAH74] wurde eine Zunahme der Aufladung mit zunehmender Geschwindigkeit beobachtet. Eine mögliche Erklärung dieses Effektes besteht darin, dass bei einer höheren Geschwindigkeit eine größere Normalkraft auf die Kontaktfläche wirkt. Dass eine heftigere Kontaktierung zu einer höheren Aufladung führt, wurde auch in [ZIM70] bestätigt. Kritisch anzumerken ist, dass die Reibung eine Temperaturerhöhung der Kontaktfläche verursacht, die ebenfalls eine Änderung der elektrischen Eigenschaften bewirkt. Die triboelektrischen Erscheinungen sind bis heute noch nicht vollständig untersucht, obwohl sie grundlegende Impulse zur Entdeckung der Elektrizität gegeben haben [STE04].

Der q/m -Wert kann mit verschiedenen Methoden ermittelt werden. Eine der

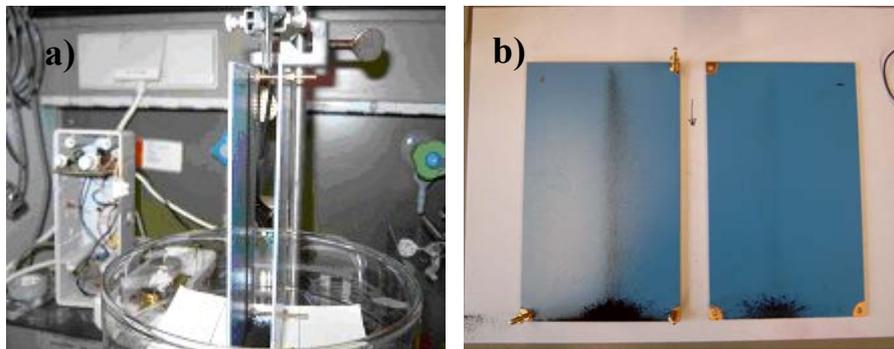


Abb. 3.1.2: Metallische Platten, Höhe 10 cm, Abstand 2 cm, $U=1000 \text{ V}$. Partikel fallen durch einen Trichter aus Glas zwischen die Platten (a). In diesem Beispiel sind die meisten Partikel auf der linken Platte gelandet, d.h. mehrheitlich negativ geladen (b).

Methoden basiert auf der Messung der Trajektorien einzelner Partikel unter der Wirkung der bekannten Kräfte und der anschließenden Berechnung des q/m -Wertes aus der entsprechenden Differentialgleichung. Einfachere Messungen können mithilfe eines so genannten q/m -Meters durchgeführt werden und beruhen auf der Messung der Partikelladung q in einer elektrisch isolierten Faradayzelle bei Kenntnis der Gesamtmasse m . Dabei wird jedoch nur ein mittlerer q/m -Wert ermittelt.

Die Partikeltrajektorien wurden durch Einfallen der Partikel zwischen die Platten eines geladenen Kondensators beobachtet (Abb.3.1.2). Aus den Messungen der Partikeltrajektorien und der Lösung der Eulergleichung für Partikeldynamik unter Berücksichtigung der Gravitationskraft, der elektrischen Kraft und der Strömungskraft durch den Luftwiderstand ergab sich für den q/m -Wert eine Abschätzung von $\approx -10^{-3}$ C/kg. Allerdings wurde eine Verbreiterung der q/m -Verteilung bei Werten unterhalb von -10^{-5} C/kg beobachtet. Diese Verteilungsbreite kann teilweise auf das Vorhandensein von Partikelagglomeraten unterschiedlicher Größe sowie eine variierende Intensität des Kontaktes der Partikel mit dem Zufuhrtrichter zurückgeführt werden. Messungen mit dem automatisierten q/m -Meter 210HS-2 (TREC Inc.) für die nicht aktivierten OKI-Tonerpartikel ergaben einen Wert von kleiner als -10^{-4} C/kg. Die triboelektrische Aufladung der Partikel kann jedoch durch Verwendung eines geeigneten Kontaktmaterials oder durch Intensivierung des Kontaktes vergrößert werden.

OKI-Tonerpartikel können mithilfe von Magnetit ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) aktiviert werden. Diese Art der Aktivierung verwendet man bei so genannten Zwei-Komponenten-Tonern. Das Magnetit weist eine Abweichung von einer regulären Stöchiometrie auf, was darauf zurückzuführen ist, dass Magnetit bei höheren Sauerstoffpartialdrücken mit einem Kationendefizit δ vorliegt [DIE75]. Im Magnetit ist ein Platztausch zwischen Fehlstellen und Kationen möglich, zusätzlich ist unter Umständen deren Bewegung im Zwischengitter zu berücksichtigen. Diese Mechanismen sind für die Leitfähigkeit des Eisenoxids zuständig, die etwa 10% der Leitfähigkeit von reinem Eisen beträgt. Die eingesetzten Magnetit-Partikel weisen im Pulverzustand einen negativen q/m -Wert von $-0,2$ bis $-0,6 \cdot 10^{-3}$ C/kg auf. Im Kontakt mit Glas, Aluminium und insbesondere Polyethylen nehmen die Magnetit-Partikel jedoch eine positive Ladung an. Das wurde mit Hilfe der oben beschriebenen Ladungskammer festgestellt, indem Trichter aus verschiedenen Materialien eingesetzt wurden. Für die Messung des q/m -Wertes im aktivierten Zustand mit Hilfe des Q/m -Meters wurde eine Mischung aus hinreichend großen Magnetitpartikeln von ca. $80 \mu\text{m}$ Durchmesser und kleineren Tonerpartikeln von $10 \mu\text{m}$ Durchmesser vorbereitet. Anschließend wurden die Tonerpartikel der Mischung durch ein metallisches Netz mit einer Maschenweite von $50 \mu\text{m}$ abgesaugt und in die Faradayzelle geleitet. Die OKI-Tonerpartikel weisen nach dieser Methode deutlich negativere q/m -Werte von -7 bis $-3 \cdot 10^{-3}$ C/g auf.

Die OKI-Tonerpartikel können im Luftstrom beim Kontakt mit den Wänden einer kegelförmigen Kammer aus Plexiglas triboelektrisch aufgeladen werden (Abb. 3.1.3). Dank der spiralartigen Luftstromlinien in der Kammer werden die Partikel entlang dieser Linien beschleunigt und durch die zentripetale Kraft an die Wand der Kammer gedrückt. Je größer

die Geschwindigkeit der Partikel ist, desto größer ist die auf die Partikel wirkende Normalkraft und folglich die Intensität der triboelektrischen Aufladung. Die Partikel, die die Kammer durch die kleinere Öffnung am unteren Ende des Kegels verließen, wurden in den q/m-Meter eingesaugt. Abb. 3.1.4 zeigt demzufolge die Abhängigkeit der triboelektrischen Ladung der Partikel vom Druckluftstrom in der Kammer. Die Geschwindigkeit der Partikel

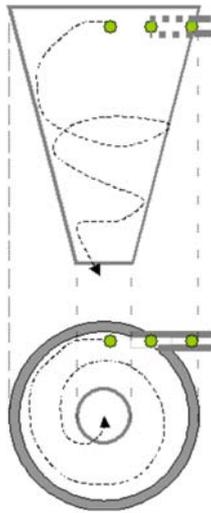


Abb. 3.1.3: Kammer für die triboelektrische Aufladung der Partikel

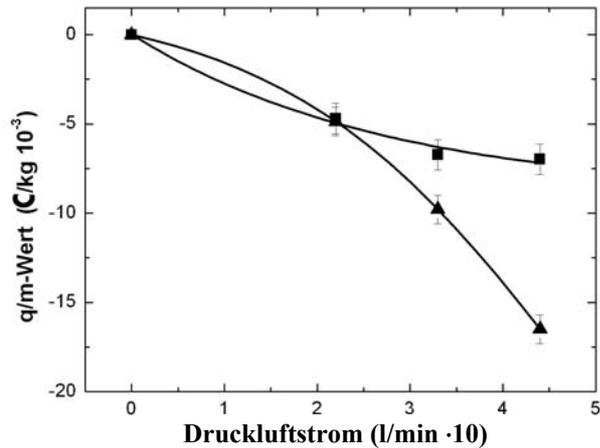


Abb. 3.1.4: Abhängigkeit des q/m-Wertes der OKI-Partikel (▼ für OKI-Cyan, ■ für OKI-Magenta) vom Druckluftstrom.

ergibt sich aus der Geometrie der Kammer und dem Druckluftstrom und ist nicht konstant auf den Trajektorien der Partikel. An der Auslassöffnung erreichen die Partikel ihre maximale Geschwindigkeit. Während der q/m-Wert für die OKI-Magenta-Partikel bei Druckluftströmen oberhalb von 30 l/min eine Sättigung erreicht, weisen die OKI-Cyan-Partikel in diesem Bereich eine lineare Abhängigkeit auf. Die ermittelten Werte haben eine ähnliche

Größenordnung wie bei der Aktivierung mithilfe von Magnetit.

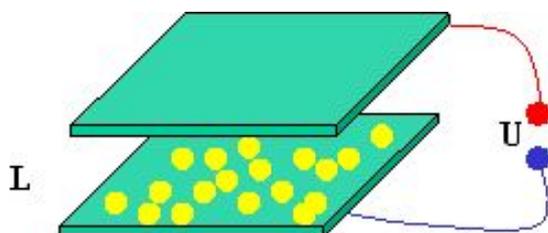


Abb. 3.1.5: Aufbau zur Ermittlung der Ladungsverteilung von Partikeln. L bezeichnet den Abstand und U die Spannung zwischen den beiden leitenden Platten.

Zur Ermittlung einer Ladungsverteilung der Partikel bietet sich eine Methode an, die auf dem Vergleich der elektrischen Kräfte mit den Adhäsionskräften basiert. Hierzu wird eine Platte eines Kondensators mit OKI-Magenta-Partikeln, die zuvor in der

Kammer bei einem Druckluftstrom von 33 l/min wie oben beschrieben aktiviert wurden, gleichmäßig bestäubt (Abb.3.1.5). Der Sprung der Partikel von einer Kondensatorplatte zur anderen erfolgt, wenn:

$$F_{\text{ah}}=qU/L, \quad (3.1)$$

wobei F_{ah} die Adhäsionskraft eines Partikels auf der Platte und q die Ladung des Partikels ist, L und U sind der Abstand und die Spannung zwischen zwei den leitenden Platten des Kondensators. Die Wirkung der Gravitationskraft ist im Bezug auf die Adhäsionskraft klein und wird daher nicht berücksichtigt. Die Zahl der auf die obere Platte übertragenen Partikel $N_d(U)$ wird mit dem Integral

$$N_d(U) = \int_{q(U)}^{q_{\text{max}}} N(q) dq \quad (3.2)$$

angegeben, wobei $N(q)$ die Ladungsverteilung der Partikel ist. Hier ist $q_{\text{max}}=F_{\text{ad}} \cdot L/U_{\text{min}}$, wobei U_{min} die minimale Spannung ist, bei der die Übertragung beginnt. Die Funktion $q(U)$ wird aus (3.1) ermittelt. Falls die ursprünglich bestäubte Oberfläche eine schmale Verteilung der

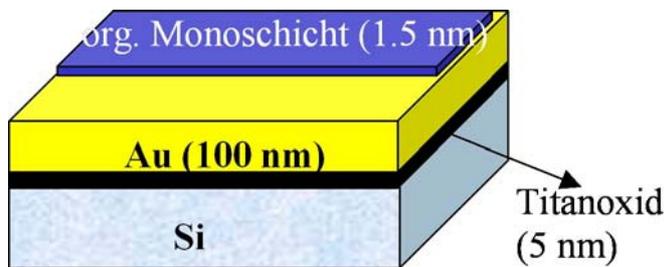


Abb. 3.1.6: Kondensatorplatte für die Ermittlung der Ladungsverteilung von Tonerpartikeln

Adhäsionskraft aufweist und die Funktion $N_d(U)$ experimentell bekannt ist, liefert die Lösung der Volterra'schen Integralgleichung (3.2) die gesuchte Ladungsverteilung.

Für die Ermittlung der Ladungsverteilung von Partikeln wurde eine Platte mit einer modifizierten Oberfläche eingesetzt (Abb. 3.1.6). Auf die Oberfläche der Platte wurde eine selbstorganisierende organische Monoschicht aus hydrophoben Dodecanthiol aufgebracht [ULM96], um die Adhäsionskraft stabil gegen Variationen der Luftfeuchtigkeit zu halten. Die Ermittlung der Adhäsionskraft der Partikel auf der Hilfschipoberfläche wurde mit einer Minifuge T (Heraeus SAPATECH) nach der zentrifugalen Methode (siehe Kapitel 2.2) durchgeführt. Für eine Kondensatorplatte ohne Monoschicht variierte die Adhäsionskraft zwischen 400 und 1600 g·m, wobei g die Fallbeschleunigung ist. Für die Platte mit der

organischen Schutzschicht wurde nach Gleichung (2.7) ein konstanter Wert von etwa 760 g·m ermittelt. Abb. 3.1.7 zeigt den Abtrennungskoeffizienten α_F (2.2) als eine Funktion der Spannung. Es gilt hier $\alpha_F(U)=100\% \cdot N_d(U)/N_0$, wobei N_0 die Gesamtzahl aller Partikel ist. Die Werte von α_F wurden mit einer speziell dafür entwickelten Software ermittelt, welche die Bestäubungsdichte auf der Plattenoberfläche vor und nach dem Übertrag vergleicht (siehe Anhang A).

Anstatt die Integralgleichung direkt zu lösen, kann man annehmen, dass die gesuchte Ladungsverteilung folgende standardde Laguerre-Gauss-Form hat [NES00]:

$$N(q) = \frac{2}{a} (q_{\max} - q) \exp\left\{-\frac{(q_{\max} - q)^2}{a}\right\}. \quad (3.3)$$

Basierend auf dieser Annahme und den Simulationskurven in Abb. 3.1.7 kann davon ausgegangen werden, dass die gesuchte Kurve zwischen den beiden simulierten Verteilungen liegt. In Abb. 3.1.8 wird die gesuchte Verteilungskurve als rote, gestrichelte Kurve dargestellt. Die in der Kammer aktivierten Partikel weisen demnach eine relativ breite Ladungsverteilung auf. Der mittlere q/m-Wert für die Kurve beträgt ca. $-3 \cdot 10^{-3}$ C/kg und ist kleiner als der mit dem q/m-Meter ermittelte Wert von ca. $-6 \cdot 10^{-3}$ C/kg nach Aktivierung in der Kammer (siehe Abb. 3.1.4). Das könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Partikel beim Kontakt mit der Oberfläche der Kondensatorplatte einen Teil ihrer Ladungen verlieren.

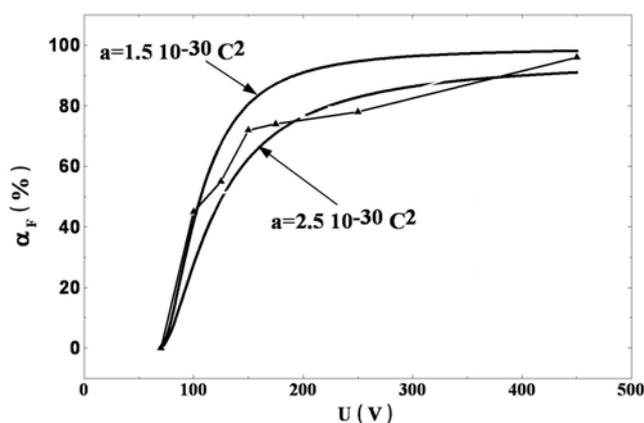


Abb. 3.1.7: Abtrennungskoeffizient α_F gegen die angelegte Spannung U . Die Linie mit Messpunkten entspricht der experimentell ermittelten Abhängigkeit. Die fetten Linien sind Anpassungen der Verteilung (3.3) an die gemessenen Werte mit unterschiedlichen Parametern a .

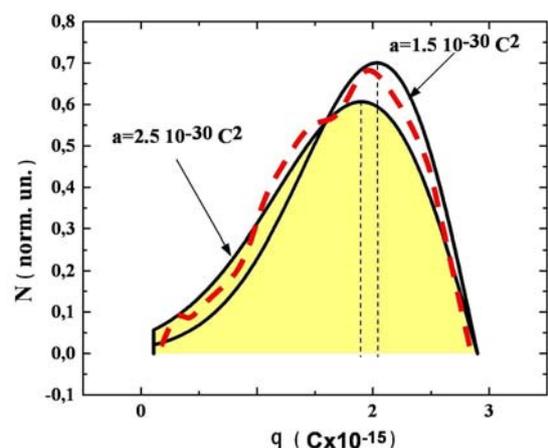


Abb. 3.1.8: Ladungsverteilung der Tonerpartikel (rot) nach Abschätzung gemäß (3.2) und (3.3)

Die ermittelten Werte erlauben folgende Rückschlüsse: Jedes Partikel enthält durchschnittlich mehrere Tausende von Elementarladungen. Die oberflächliche Ladungsdichte σ eines in der Kammer aktivierten OKI-Magenta-Partikels beträgt ca. $-1,2 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2$. Der Wert der maximal möglichen Ladungsdichte eines Partikels in Luft, bei dem das elektrische Feld an der Oberfläche die Luft durchschlägt, beträgt $\sigma = -2,6 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2$ [HUG84]. Daran sieht man, dass sich Tonerpartikel (insbesondere OKI-Cyan-Partikel) sehr effektiv aufladen lassen. Die Ladung geht nach Kontakten teilweise verloren.

3.1.2 Anpassung der physikalischen Eigenschaften von Aminosäurepartikeln

Da die Ladung und der Durchmesser des Partikels von entscheidender Bedeutung für deren ortsgenaue Ablagerung sind, ist es wichtig diese Parameter kontrollierbar ändern zu können. Durch Hinzufügen von so genannten „Charge Control Agents“ (Ladungskontrollagenzien) und „Charge Stabilizers“ (Ladungsstabilisatoren) zur Partikelmatrix lässt sich die Effizienz der triboelektrischen Aufladbarkeit beeinflussen. Bei

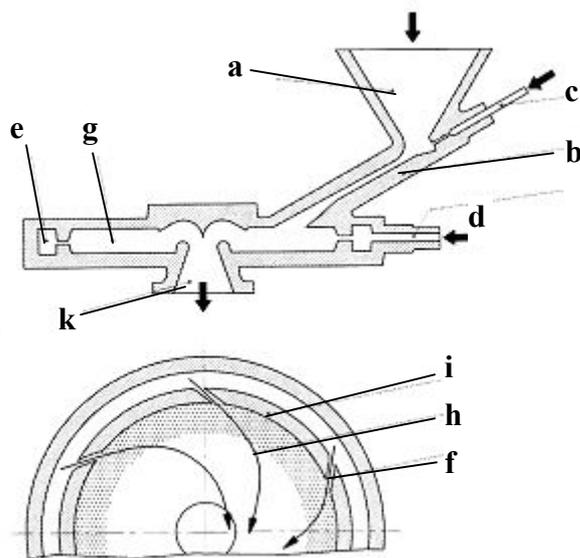


Abb. 3.1.9 Luftstrahlmühle [ALP]: Aufgabetrichter (a), Injektor (b), Treibluft (c), Mahlluft (d), Luftleitring (e), Düse (f), Mahlraum (g), Strömungsspirale (h), Düsenring (i), Austragsöffnung (k)

der Suche nach geeigneten Additiven wird oft Gebrauch von der Kenntnis der Zusammensetzung von konventionellen Tonerpartikeln gemacht, die im Laserdruckverfahren eingesetzt werden. Der q/m -Wert der Aminosäurepartikel bzw. Biotonerpartikel beträgt nach Aktivierung in der Kammer bei einem Druckluftstrom von 33 l/min ca. $-2,0 \cdot 10^{-3} \text{ C/kg}$. Bei der Aktivierung mithilfe von Magnetit wurden vergleichbare Werte wie bei konventionellen OKI-Tonerpartikeln beobachtet (siehe Kapitel 3.2.1).

Die Herstellung der Partikel wird in [BRE02, DKF] beschrieben. Aus den Einzelkomponenten (aktive Aminosäuren, Matrixsubstanz, Ladungskontrollagenzien, Ladungsstabilisatoren usw.) wird zunächst eine feste Masse hergestellt. Zur Herstellung von Mikropartikeln wird die auskristallisierte Masse mit einer Luftstrahlmühle 50AS (Hosokawa ALPINE Aktiengesellschaft & Co. OHG) gemahlen. Abb. 3.1.9 zeigt den Luft- und Produktweg in der Luftstrahlmühle. Die zerkleinerte Rohmasse wird durch den

Aufgabetrichter (a) in die Anlage dosiert. Durch den am Injektor (b) herrschenden Unterdruck wird am Einlauftrichter Luft angesaugt. Beim Eintritt in die Mühle wird diese Luft zusammen mit der Rohmasse in den Treibluftstrom (c) des Injektors aufgegeben, beschleunigt direkt in den Mahlraum eingeblasen. Die Mahlluft (d) wird durch den Luftleitring (e) eingeblasen und tritt durch die Düsen (f) in den Mahlraum (g) ein. Durch die Energie des spiralartigen Düsenstrahls (h) wird die Partikelmasse weiter beschleunigt. Die Zerkleinerung der Teilchen findet durch deren gegenseitiges Aufeinanderprallen und durch Aufprallen an den Düsenring (i) statt. Das Feingut wird von der Mahlluft zur Auftragsöffnung getragen, Grobgut wieder nach außen geschleudert und erneut zerkleinert. Das gemahlene Produkt gelangt aus der Mühle durch die Austragsöffnung (k) in einen Filterschlauch, wo das Produkt aus dem Gasstrom abgeschieden wird. Die Einstellung der Trenngrenze erfolgt über den Druck der Mahlluft. Abb. 3.1.10 zeigt den Einfluss des Mahldrucks auf die Größenverteilung der Partikel. Im Allgemeinen liefert ein größerer Mahldruck Partikelkollektive mit einem kleineren mittleren Durchmesser.

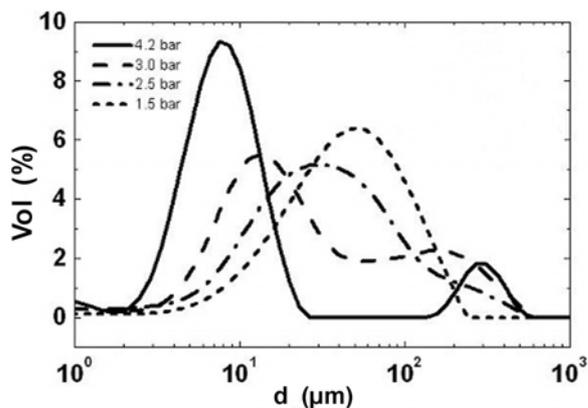


Abb.3.1.10: Partikelgrößenverteilung gegen Mahldruck bei jeweils gleicher Zusammensetzung der Partikelmatrix

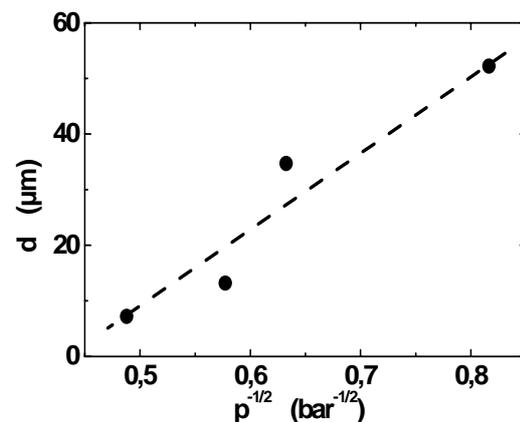


Abb. 3.1.11: Spitzenwerte der Größenverteilungen aus Abb. 3.1.10 gegen die reziproke Wurzel des Mahldrucks ($p^{-1/2}$)

Diese experimentelle Abhängigkeit lässt sich quantitativ auf Basis der Bedingungen für die Partikelabfuhr durch die Austragsöffnung abschätzen: $F_{\text{zent}} = F_{\text{dr}}$, wobei F_{zent} die zentripetale Kraft und F_{dr} die Strömungskraft ist (2.22). Da $F_{\text{zent}} \sim d^3 v^2$ und $F_{\text{zug}} \sim dv$, wobei d der Durchmesser und v die Geschwindigkeit eines Partikels ist, ergibt sich $v \sim d^{-2}$. Bei dieser Abschätzung wurde angenommen, dass das Verhältnis zwischen den normalen und tangentialen Komponenten der Partikelgeschwindigkeit im Mahlraum nicht vom Druck abhängt. Der letzte Ausdruck lässt sich durch den Mahldruck umschreiben zu $p \sim d^{-2}$, weil v

laut der Betriebsanleitung der Luftstrahlmühle proportional zu p ist. Abb. 3.1.11 vergleicht das ermittelte Verhältnis zwischen der reziproken Wurzel des Mahldrucks und dem Partikeldurchmesser mit den experimentellen Daten aus Abb. 3.1.10, wobei entsprechend den Erwartungen eine lineare Abhängigkeit beobachtet wurde.

Diese Gesetzmäßigkeit ist jedoch bei größeren Drücken nicht mehr gültig. Die Vergrößerung des Mahldrucks führt dann zu keiner weiteren Verfeinerung des Mahlprodukts, sondern zu einem stärkeren Partikelniederschlag an den Wänden des Mahlraums. Beim nicht-elastischen Kontakt der Partikel miteinander oder mit den Wänden des Mahlraums wird ein Teil der Energie in Wärme umgewandelt und verursacht ein Aufschmelzen der Partikel. Derartige inelastischen Kontakte beobachtet man bei Geschwindigkeiten, die größer als die zweite kritische Geschwindigkeit v_2 sind (siehe Kapitel 2.3). Die Größenverteilung des Mahlprodukts hängt weiterhin von dem Schmelzpunkt der einzelnen Komponenten ab. Die Verwendung von Komponenten mit höheren Schmelztemperaturen in der Partikelmatrix erlaubt generell die Herstellung von feineren Partikeln mit Hilfe der Luftstrahlmühle.

Für eine weitere Anpassung der Größenverteilung können die hergestellten Partikel zusätzlich gesiebt und gesichtet werden.

Um Agglomerationen durch Feuchtigkeit und Wärme zu vermeiden und zur Schonung der eingebetteten aktivierten Aminosäuren, werden die fertigen Aminosäurepartikel unter Stickstoff und Kühlung bei -4°C im Dunkeln aufbewahrt.

3.2 Hilfschips

Mehrere Hilfschips wurden für die Untersuchung des Partikelübertrags eingesetzt.

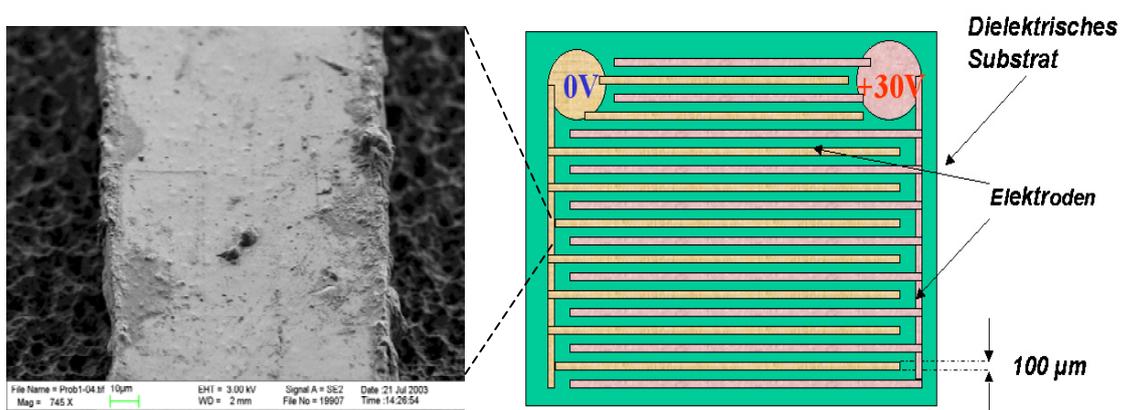


Abb. 3.2.1: Hilfschip 1

Ein erster Hilfschip 1 wurde in Form von zwei kammartigen Elektroden auf einem dielektrischen Substrat aus Glasepoxid gefertigt und für die Untersuchung der allgemeinen

Gesetzmäßigkeiten der Übertragungsprozesse verwendet (Abb. 3.2.1). Die Elektroden wurden lithographisch aus einer Cu-Ni-Sn-Legierung hergestellt. Die Höhe der Metallschicht beträgt $20\ \mu\text{m}$.

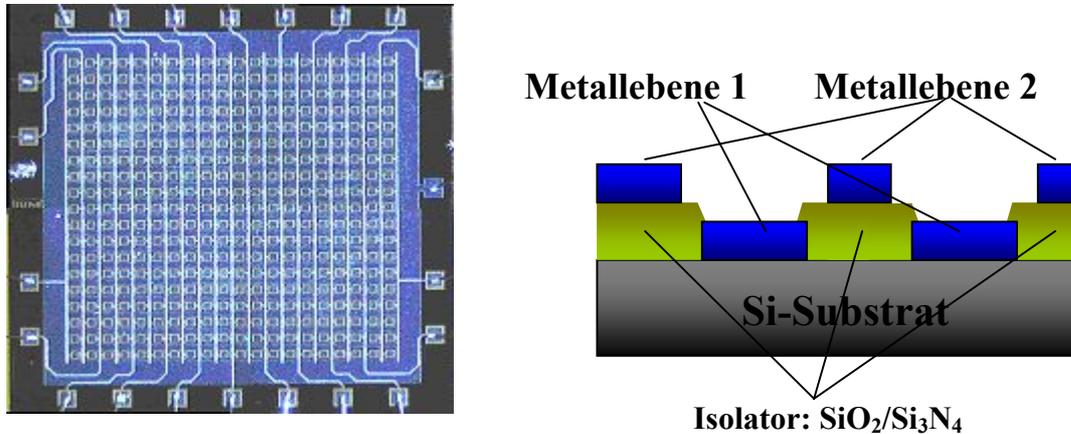


Abb. 3.2.2: Hilfschip 2 für die Untersuchung der Übertragungsprozesse (Hergestellt im IHM der TU-Dresden)

Hilfschip 2 mit einem Array von 400 Pixelelektroden von $80 \times 80\ \mu\text{m}^2$ (Abb. 3.2.2) wurde an der TU Dresden am Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik [IHM] gefertigt und verfügt bei einer Höhe der Metallschichten von $0,5\ \mu\text{m}$ über eine Isolatorschicht von $0,8\ \mu\text{m}$ Dicke. Alle Pixelelektroden liegen in der ersten Metallebene, während die zweite Metallebene aus einem Abschirmungsgitter besteht, das über dem Bereich zwischen den Pixelelektroden liegt. Die Abschirmung ist immer an Masse angeschlossen. Die Pixel sind mit Anschlusspads am Rande des Chips verbunden, sodass auf dem Chip unterschiedliche Ladungsmuster generiert werden können.

Hilfschip 3 (Abb. 3.2.3) wurde in derselben Technologie wie Hilfschip 2 gefertigt. Im Unterschied zu Hilfschip 2 wurde ein kleineres Raster von $50\ \mu\text{m}$ gewählt, sodass der Flächeninhalt einer Pixelelektrode $15 \times 15\ \mu\text{m}^2$ betrug.

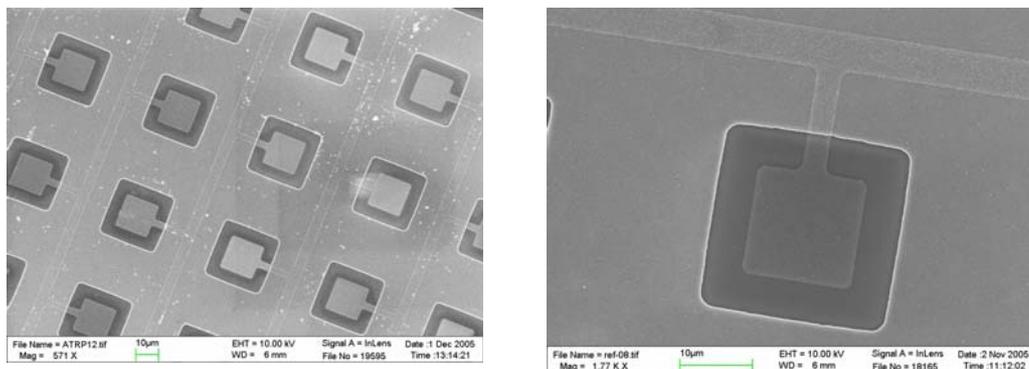


Abb. 3.2.3: Abschnitte des Hilfschips 3. SEM-Aufnahme.

3.3 Experimentelle Ergebnisse zum selektiven Übertrag von Tonerpartikeln auf Hilfschips

3.3.1 Partikelkonglomerate

Erste Versuche hatten zum Ziel, einen direkten Übergang von gleichmäßig verteilten

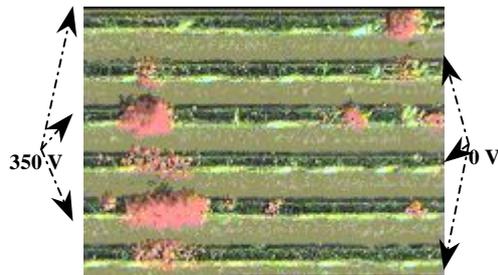


Abb. 3.3.1: Hilfschip nach dem direkten Übergang der Partikelkonglomerate. Beim Aufprall lösen sich die Konglomerate teilweise auf und kontaminieren ungeladene Metallbahnen.

Partikeln von einer ebenen Platte auf geladene Elektroden zu erzeugen. Dafür wurde Hilfschip 1 mit zwei kammartig angeordneten Elektroden eingesetzt, an die Spannungen von 350 V bzw. 0 V gelegt wurden. Der Abstand zwischen Hilfschip 1 und einer mit Partikeln bedeckten Fläche betrug etwa 1 mm. Die Fläche mit Partikeln wurde leicht geschüttelt, da sonst vermutlich aufgrund starker Adhäsionskräfte ein Übergang nicht zu beobachten war. Auf den Elektroden landeten jedoch keine einzelnen Partikel,

sondern Partikelkonglomerate (Abb. 3.3.1).

Das Verhalten der Partikel wird in dieser Situation durch molekulare und elektrostatische Kräfte bestimmt. Da

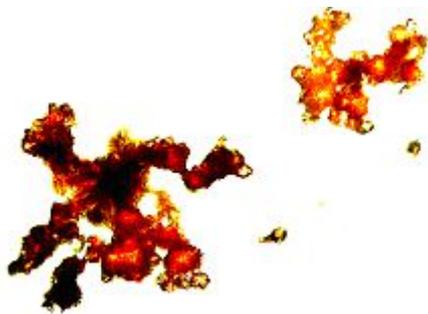


Abb. 3.3.2: Agglomerate von Aminosäurepartikeln und einzelne Partikel von 20 µm Durchmesser

Partikelkonglomerate eine größere Ladung als einzelne Partikel besitzen und durch leichte Vibrationen die Adsorptionskräfte z. T. überwinden können, gehen diese vermutlich als erstes auf die Elektroden über. Durch die kinetische Energie des Aufpralls lösen sich kleinere Konglomerate bzw. einzelne Partikel ab und beschmutzen so die ungeladenen Metallbahnen des Hilfschips. Abb.

3.3.2 zeigt Agglomerate von auf Glas aufgetragenen Aminosäurepartikeln. Die Agglomerate gruppieren sich zu Gebilden aus 50-100 Partikeln, deren Größe mehrere Hundert Mikrometer beträgt. Neben den Agglomeraten können einzelne Partikel vorliegen. Vor einem selektiven Transfer von Aminosäurepartikeln auf einen Chip müssen derartige Agglomerate zerschlagen bzw. deren Bildung von vornherein gänzlich vermieden werden.

3.3.2 Transport der Partikel im Aerosolzustand

Ein verbesserter Transport der Partikel zur Chipoberfläche ist im Aerosolzustand möglich. Für die Aerosolbildung und den Transport der Aminosäurepartikel zur Chipoberfläche kann ein Luftstrom genutzt werden. Für experimentelle Zwecke wurde daher eine Aerosolkammer konstruiert (Abb. 3.3.3), die zwei Funktionen hat: Die Zerschlagung von Partikelkonglomeraten und die triboelektrische Aufladung der Partikel. Die Partikel werden mit einem Luftstrom am unteren Ende aus der Aerosolkammer gesaugt und durch einen Strömungskanal in eine weitere, zyklonförmige Kammer zur triboelektrischen Aufladung befördert. Der Luftstrom am Eingang dieser Kammer ist daher so ausgerichtet, dass sich die meisten Partikel zur Kontaktmaximierung an den Wänden der Kammer entlang auf spiralartigen Trajektorien bewegen (siehe Abb. 3.1.3). Auf diesem Weg werden auch die

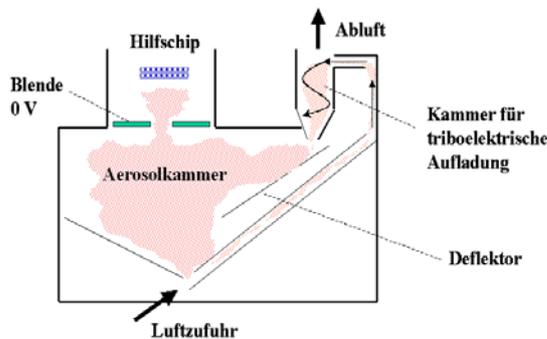


Abb. 3.3.3: Aerosolkammer für Aerosolbildung und Transport der Partikel

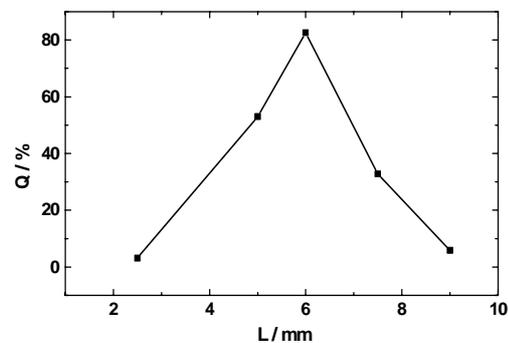


Abb. 3.3.4: Kontrast Q des Transfers der Reaktionspartikel gegen den Abstand L zwischen Chip und Blende. Die Spannungsdifferenz beträgt 30 V.

Partikelkonglomerate zerschlagen. Anschließend gelangen die Partikel erneut in die Aerosolkammer und erreichen im Aerosolzustand die Chipoberfläche. Folglich bewegen sich die Partikel in einem geschlossenen Umlauf.

Mit Hilfe der Aerosolkammer wurde nun die ortsgenaue Ablagerung von Aminosäurepartikeln auf den Hilfschip 1 untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Ablagerung von der Konzentration der Reaktionspartikel im Aerosol abhängt. Bei hohen Konzentrationen wurden Elektroden und Substrat vollständig bedeckt, bei kleineren Konzentrationen und einer Chipspannung von 0 V fiel der Transfer sehr gering aus, wobei die wenigen Partikel ausschließlich auf den Elektroden adsorbierten.

Demzufolge wurde bei kleineren Konzentrationen die ortsgenaue Ablagerung der Reaktionspartikel untersucht, indem Spannungen von 0 V und +30 V an die zwei Elektroden des Hilfschips angelegt wurden. Die Größe „Kontrast“ wurde für die quantitative Beschreibung der ortsgenaue Ablagerung mit einer speziell dafür entwickelten Software

ermittelt (Anhang A). Die Software wandelt die farbige Mikroskopaufnahme in ein logisches Bild um und berechnet das Verhältnis von „schwarzer“ Fläche zur Gesamtfläche. Dabei zeigte

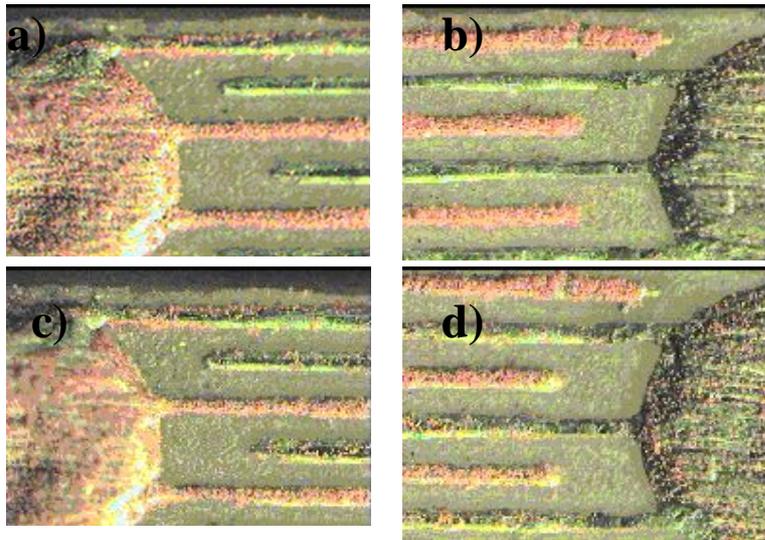


Abb. 3.3.5: Partikeltransfer in der Aerosolkammer bei Elektrodenspannungen von $U=0$ und $+30$ V auf Hilfschip 1. Zwei verschiedene Abschnitte des Chips sind gezeigt (a, b). Partikeltransfer auf der Chipoberfläche außerhalb der Aerosolkammer (c, d): An den Chip mit den vorher selektiv abgelagerten Partikeln (a, b) wurden Spannungen von $U = +350$ und 0 V angelegt, um ev. eine Kontrastumkehr zu beobachten (c, d).

sich, dass der Kontrast des Transfers entscheidend vom Abstand zwischen dem Chip und der Blende abhängt, wobei ein optimaler Abstand von 6 mm existiert (Abb. 3.3.4). Allerdings muss angemerkt werden, dass der Kontrast auf den Metallbahnen größer als auf den runden, größeren Abschnitten der Elektroden war (Abb. 3.3.5a, b). Die Gleichmäßigkeit der Beschichtung hängt zusätzlich von den geometrischen Parametern der

Aerosolkammer ab, einschließlich von der Geometrie des Bereiches, in dem Partikel mit der Luftzufuhr abgesaugt werden.

Ein Beispiel des selektiven Übertrages von OKI-Tonerpartikeln auf Hilfschip 2 ist in Abb. 3.3.6 dargestellt. Hierfür wurde ein schachbrettartiges Ladungsmuster mit Spannungen von 100 V bzw. 0 V generiert und das Abschirmungsgitter an Masse angeschlossen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Dichte des Übertrages nicht regelmäßig ist. Zudem muss hinzugefügt werden, dass es bei vielen Versuchen zu Kontaminationen kam, weil die Konzentration der Partikel im Aerosol schwer kontrollieren ist.

Das Aerosol kann auch mit Hilfe einer Vibrationsunterlage erzeugt werden. Das gleiche Prinzip benutzt man zur Abschätzung der Adhäsionskräfte (siehe Kapitel 2.2). Für die Untersuchung der Aerosolbildung wurde ein geschlossenes Gefäß mit einer Vibrationsunterlage verwendet. Bei kleineren Frequenzen sprangen zuerst Konglomerate, bei großen Frequenzen dagegen kleinere Partikel. Diese Sprünge waren nicht regulär, auch weil die Toner Masse bei den Schwingungen nicht gleichmäßig auf der Oberfläche des Tellers verteilt wurde. Das Aerosol entstand nur dann, wenn die angelegte Frequenz der Eigenfrequenz der Vibrationsunterlage entsprach, d.h., bei großen Schwingungsamplituden von $A \cong 1$ mm. Bei einer Frequenz von etwa 100 kHz war der Luftstrom in der

Aerosolkammer so hoch, dass ein Strom von Partikeln von unten nach oben entstand. Ohne zusätzliche Luftabfuhr wurde keine Ablagerung der Partikel auf der Chipoberfläche beobachtet, wobei die Partikel bei kleineren Schwingungsfrequenzen triboelektrisch aufgeladen wurden. Der Nachteil dieser Methode gegenüber der Aerosolkammer besteht darin, dass viele Konglomerate erhalten bleiben und wesentlich größere Mengen des Toners für die selektive Beschichtung von Chips benötigt werden.

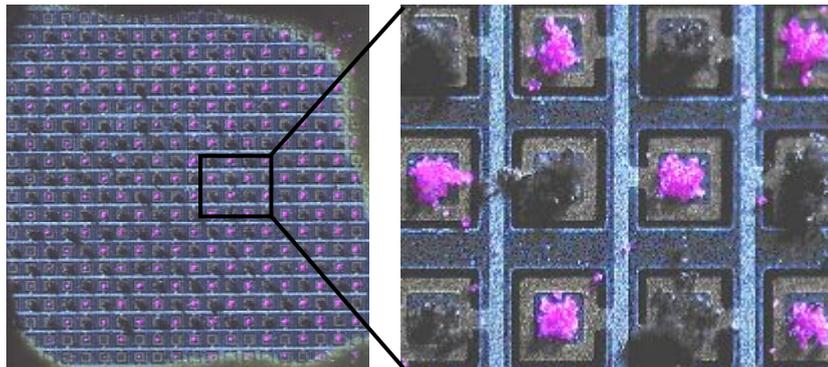


Abb. 3.3.6: Transfer eines OKI-Toners (magenta) mit Hilfe der Aerosolkammer und eines zweiten OKI-Toners (schwarz) mit Hilfe der Vibrationskammer

3.3.3 Abschätzung der Adhäsionskraft

Die Abschätzung der Adhäsionskräfte der Tonerpartikel auf der Hilfschipoberfläche wurde analog zu Kapitel 3.2 mit einer Zentrifuge durchgeführt. Zuerst wurde die ganze Oberfläche des Hilfschips 1 mit magentafarbenen OKI-Tonerpartikeln bedeckt. Anschließend wurde der Hilfschip mit der Zentrifuge bis $a = 3046 \cdot g$ beschleunigt, wobei a die zentripetale Beschleunigung und g die Fallbeschleunigung ist. Dabei zeigte sich, dass die partikulären Adhäsionskräfte um drei Größenordnungen größer als die Gravitationskraft sind und eine breite Verteilung aufweisen.

Eine weitere Abschätzung der partikulären Kräfte wurde wie folgt durchgeführt: Zuerst wurden Partikel in der Aerosolkammer auf den Elektroden des Hilfschips 1 mit Spannungen von $U = 0 \text{ V}$ bzw. $+30 \text{ V}$ selektiv abgelagert (Abb. 3.3.5a, b). Anschließend wurde der Chip der Aerosolkammer entnommen, die Spannung auf den Elektroden umgepolt und auf $U = +350$ bzw. 0 V erhöht. Dabei sprangen einige Partikel auf die Elektrode mit $+350 \text{ V}$ über, die meisten aber verblieben auf der geerdeten Elektrode mit $U = 0 \text{ V}$ (Abb. 3.3.5c, d). Eine grobe Näherung zeigt, dass die Ergebnisse dieses Versuches mit den Resultaten des Zentrifugen-Experimentes übereinstimmen.

Für die Aerosolbildung mithilfe der Vibrationsunterlage wird eine größere Kraft benötigt. Nach Formel (2.6) ergibt sich für die Vibrationsunterlage eine Kraft von $F_v = 5 \cdot 10^5 \text{ g}$, was wesentlich größer als die oben abgeschätzte Adhäsionskraft ist.

3.4 Ein qualitatives Modell des Übertragungsprozesses der Partikel auf den Chip

3.4.1 Verhältnis der wirkenden Kräfte

Die Kräfte, die beim Übertragungsprozess in der Aerosolkammer auf Aminosäurepartikel wirken, werden in Tab. 3.1 aufgezählt und in Abb. 3.4.1 grafisch dargestellt.

Tab. 3.1 Wirkende Kräfte beim Partikelübertrag

KRAFT	ABSCHÄTZUNG
Gravitationskraft	$F_g = mg$
Bildkraft	$F_b = q^2 / (4\pi\epsilon_0 d^2)$ (2.5)
Elektrostatische Kraft	$F_e = qU/L$ (3.5)
Adhäsionskraft	$F_{ad} = 3046 m \cdot g$, Experiment (3.3.3)
Strömungskraft	$F_d = -\pi\rho C_w d^2 v^2 / 8$ (2.24)

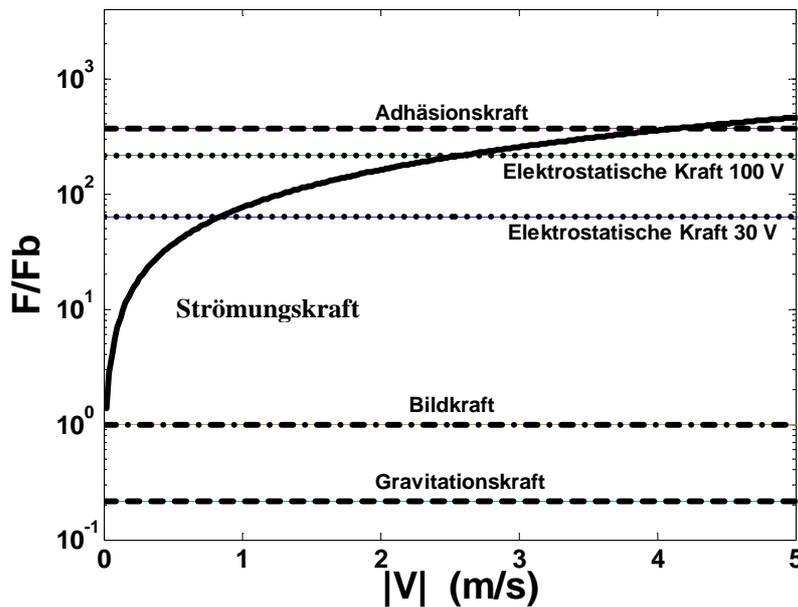


Abb. 3.4.1: Wirkende Kräfte beim Partikelübertrag in der Aerosolkammer. Die Strömungskraft hängt von der Geschwindigkeit der Partikel ab.

Hier steht g für die Fallbeschleunigung. Für die Berechnung der elektrostatischen Kraft an der Chipoberfläche wurde ein Mittelwert $E = U/L$ gewählt, wobei U die an der Elektrode angelegte Spannung und L die Kantenlänge dieser Elektrode ist. Dieser Mittelwert ergibt sich aus Abschätzungen des elektrischen Feldes auf Oberfläche für ein periodisches Potential mit einer Periode $2L$ (siehe Abb. 3.4.2). Die Lösung der Gleichung (2.30) mit den periodischen Randbedingungen

$$\begin{cases} \varphi_{xx} + \varphi_{yy} = 0 \\ \varphi|_{x=0} = U \cdot (1 + \sin(y/2L)) \end{cases} \quad (3.4)$$

liefert für das elektrische Feld schließlich den Ausdruck

$$E(x \ll L, y = \pi L) = \frac{U}{2L} (1 + \sin(y/2L)) \cdot \exp(-x/2L) \approx \frac{U}{L}, \quad (3.5)$$

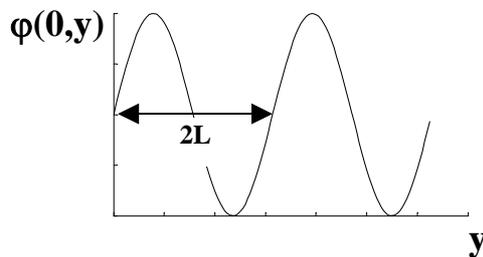


Abb. 3.4.2: Periodische Randbedingungen für Abschätzung des elektrischen Feldes

Mit Gleichung (3.5) bekommt man die in Tab. 3.1. angeführte Abschätzung für die Kraft F_e . Daraus resultiert ein Kräfteverhältnis von $F_g : F_b : F_e : F_{ad} = 0,2 : 1 : [65;212] : 366$, wobei die Adhäsionskraft größer als die anderen beteiligten Kräfte ist und eine breite Verteilung aufweisen kann.

3.4.2 Partikel im elektrischen Feld

Wenn eine Elektrode scharfe Kanten oder Ecken aufweist, d.h. Abschnitte mit höheren Kapazitäten, kann die elektrische Kraft an solchen Stellen die Abschätzung (3.5) deutlich übersteigen. Allerdings ist der Einfluss solcher Felder auf die Trajektorien der Partikel sehr

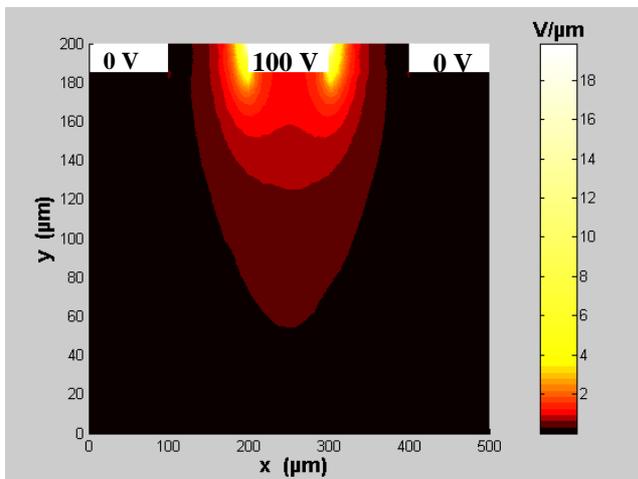


Abb. 3.4.2: Simulierte Verteilung des elektrischen Feldes über drei Elektroden

gering, weil in kleinen Bereichen von der Größenordnung der Krümmung der metallischen Oberfläche lokalisiert sind und den Übertragsprozess somit nicht entscheidend beeinflussen. Abb. 3.4.2 zeigt eine nach Differentialgleichung (2.30) simulierte Verteilung des elektrischen Feldes von drei Elektroden, an die Spannungen von 0 V bzw. 100 V angelegt wurden. Das elektrische Feld weist demnach oberhalb von 30 μm ein Maximum in der Mitte der Elektrode auf.

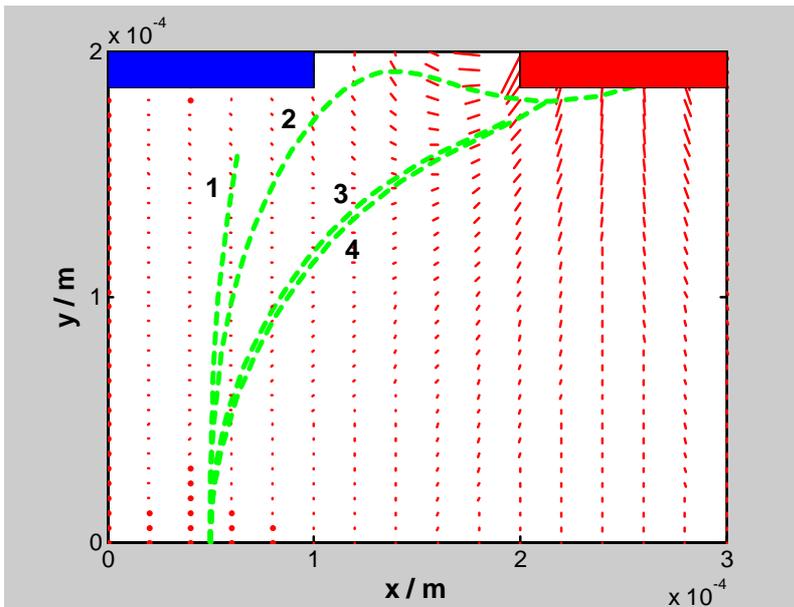


Abb. 3.4.3: Partikelflugbahnen bei einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,1m/s (1), 0,05 m/s (2), 0,01m/s (3), 0,001 m/s (4); $q/m = 10^{-3} \text{ C/kg}$; $U = 30 \text{ V}$

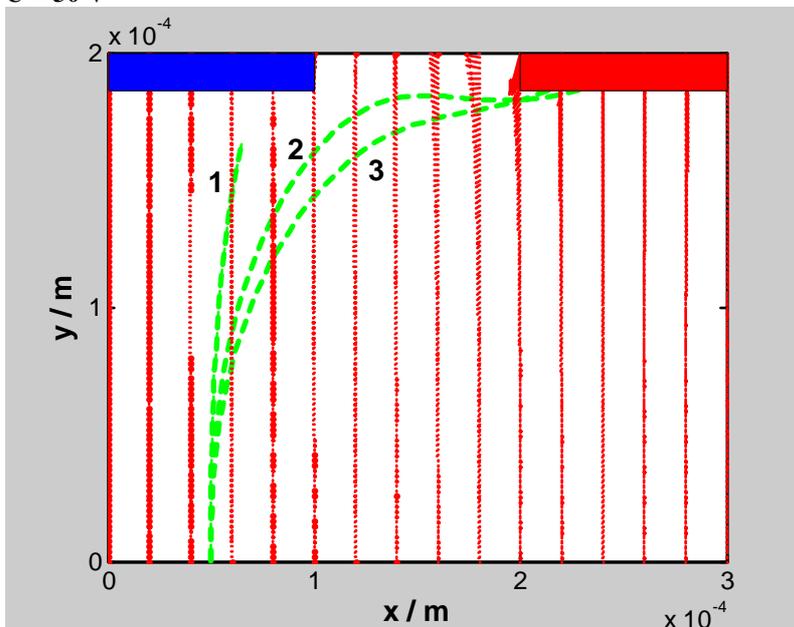


Abb. 3.4.4: Partikelflugbahnen bei einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,01 m/s; $q/m = 10^{-6} \text{ C/kg}$ (1), $5 \cdot 10^{-5} \text{ C/kg}$ (2), 10^{-4} C/kg (3); $U = 30 \text{ V}$

Daraus erklärt sich die Tatsache, dass Partikel im Experiment (siehe Abb. 3.3.7) mehrheitlich in der Mitte der Pixelelektroden abgeschieden wurden.

In diesem Abschnitt werden die Flugbahnen der Partikel im elektrischen Feld über der Chipoberfläche analysiert. Die Verteilung des elektrischen Feldes E wurde basierend auf den Gleichungen (2.22)-(2.23) als eine Funktion der Koordinaten für die Berechnung der Flugbahnen eingeführt. Die Strömungskraft wird in diesen Berechnungen nicht berücksichtigt, da diese bei

Geschwindigkeiten unterhalb von 0,3 m/s im Vergleich zur elektrostatischen Kraft

vernachlässigbar klein ist (siehe Abb. 3.4.1). Das Ziel der Simulation besteht in der Ermittlung von charakteristischen Anfangsgeschwindigkeiten, bei denen die Partikel durch das elektrische Feld von ihren in die Richtung nicht geladener Elektroden ausgerichteten Anfangstrajektorien abgelenkt werden und folglich die geladenen Pixel erreichen. Abb. 3.4.3 - 3.4.6 skizzieren die Ergebnisse der Simulation: Pfeile zeigen schematisch Richtung und Betrag des elektrischen Feldes an, die roten und blauen Rechtecke entsprechen Elektroden mit Spannungen von 30 V (100 V in Abb. 3.4.5) bzw. 0 V. Die grün gestrichelten Linien entsprechen den resultierenden Partikelflugbahnen. Das elektrische Feld hat demnach nur

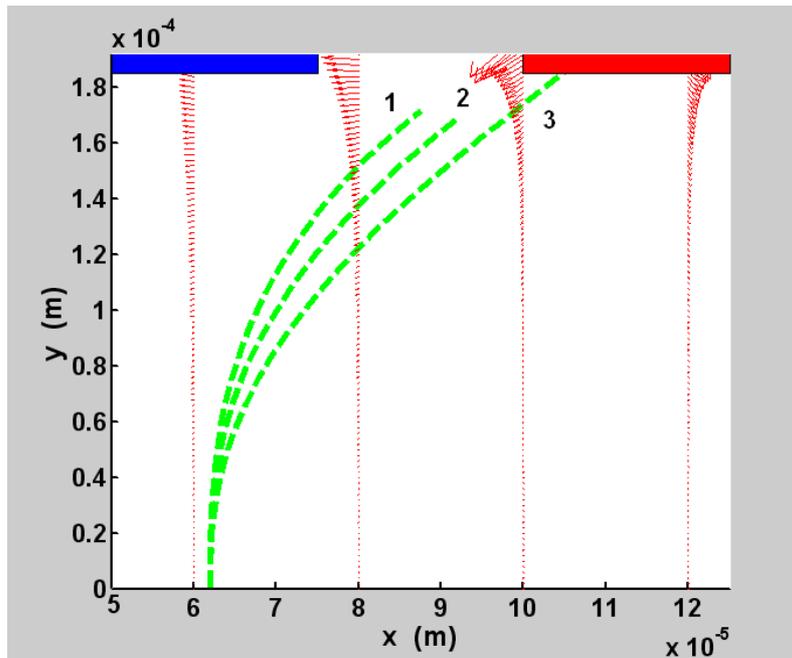


Abb. 3.4.5: Partikelflugbahnen der mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,4 m/s (1), 0,3 m/s (2), 0,2 m/s (3); $q/m = 10^{-3}$ C/kg; $U = 100$ V

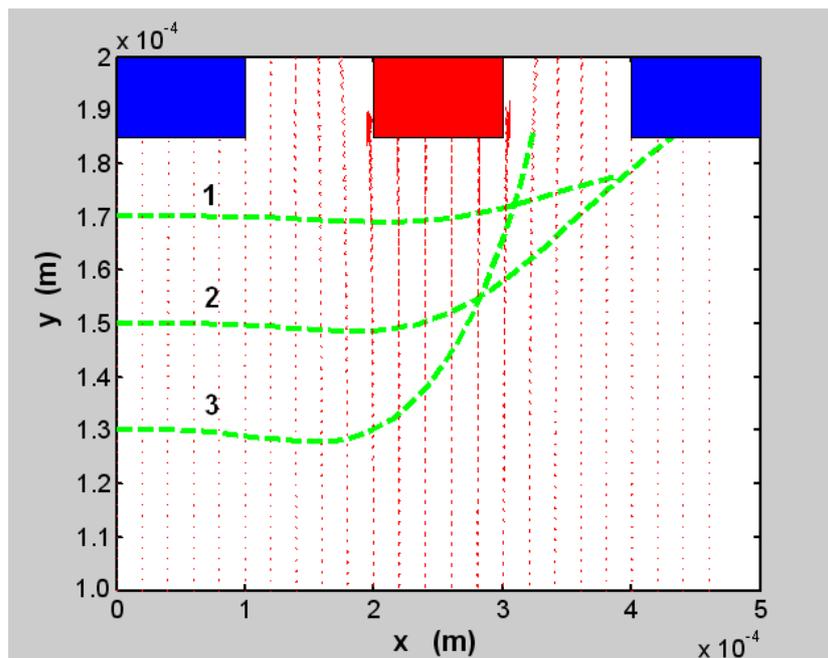


Abb. 3.4.6: Flugbahnen der Partikel mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 0,6 m/s (1), 0,3 m/s (2), 0,1 m/s (3). $q/m = 10^{-3}$ C/kg; $U = 30$ V

einen geringen Einfluss auf die Bewegung von Partikeln mit Geschwindigkeiten größer als 0,1 m/s (Abb. 3.4.3). Abb. 3.4.4 zeigt weiterhin den Einfluss des q/m -Wertes der Partikel auf die selektive Wirkung des elektrischen Feldes.

In Abb. 3.4.5 werden die Partikelflugbahnen bei veränderter Elektrodengeometrie simuliert. Die Pixelelektroden weisen eine Kantenlänge von 25 μm auf, was auf Hilfschip 3 realisiert wurde und einer Spotdichte von 40.000 cm^{-2} entspricht. Bei einer Spannung von 100 V werden Partikel mit Geschwindigkeiten unterhalb von ca. 0,2 m/s vom elektrischen

Feld für eine selektive Partikelabscheidung ausreichend stark abgelenkt. In Abb. 3.4.6 ist dargestellt, wie verschieden schnelle Mikropartikel mit einem Geschwindigkeitsvektor parallel zur Chipoberfläche auf ungeladenen Elektroden (blau) unselektiv abgeschieden werden können.

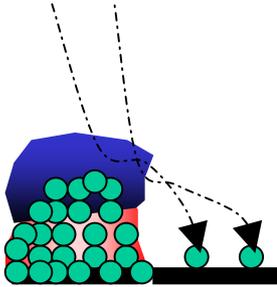


Abb. 3.4.7: Kontamination aufgrund von abstoßenden Feldern geladener Partikel

Abb. 3.4.7 zeigt schematisch einen weiteren denkbaren Kontaminationsmechanismus, der bei vollständig mit Partikeln bedeckten Elektroden auftreten könnte. Dabei füllen negativ geladene Partikel den ganzen Raum, in den sich das positive Feld (rot) erstreckt. Die obersten Partikelschichten erzeugen ein eigenes negatives Feld (blau), das abstoßend auf neue, sich annähernde Partikel wirkt. Eine Partikelschicht mit einer Ladungsdichte $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2$ (siehe Kapitel 3.1) kann ein großes elektrisches Feld von $E = \sigma/\epsilon_0 = 6,8 \text{ kV/cm}$ ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$) generieren. Das entspricht dem elektrischen Feld einer Elektroden mit einer Kantenlänge von $50 \mu\text{m}$ bei einer Spannung von 70 V . Der Effekt der abstoßenden Felder geladener Partikel wurde experimentell beobachtet (siehe Abb. 3.6.10).

3.4.3 Der Luftstrom

Da der Luftstrom für den Transport der Aminosäurepartikel zur Chipoberfläche verantwortlich ist, ist es wichtig, seine Parameter in der Aerosolkammer zu bestimmen und zu kontrollieren. Die unmittelbare Berechnung der Luftstromparameter ist jedoch aufgrund der komplizierten Geometrie der Aerosolkammer und unvermeidlicher Turbulenzen sehr aufwendig. Daher wurde ausschließlich der Bereich zwischen dem Chip und der Blende für die Simulation gewählt (siehe Kapitel 3.3.2). Dazu wurde angenommen, dass die Luft in diesem Bereich als ein ideales, nicht komprimierbares Medium stationär strömt. Mit Hilfe dieser Annahme kann der Vektor der Luftgeschwindigkeit durch den Gradienten eines skalaren Potentials ausgedrückt werden, was Gleichung (2.19) zur Laplace'schen Gleichung für das skalare Potential reduziert, analog zur Poisson-Gleichung (2.30) für das skalare Potential des elektrostatischen Feldes. Als Randbedingungen wurden $v_0 = 0$ an Chip und Blende sowie $v_0 = 1 \text{ m/s}$ im Bereich der Blendenöffnung gewählt.

In Abbildung 3.4.8 ist der Betrag der Luftgeschwindigkeit bei Abständen zwischen Blende und Chipoberfläche von $0,2 \text{ cm}$ (a) und $0,6 \text{ cm}$ (b) dargestellt. Die zwei Spitzen am Rand der Blendenöffnung stellen Bereiche dar, an denen mit großer Wahrscheinlichkeit

Turbulenzen auftreten. Die Spitzen zeichnen sich durch eine enge Nachbarschaft von ausschließlich parallelen und ausschließlich senkrechten Geschwindigkeitskomponenten aus.

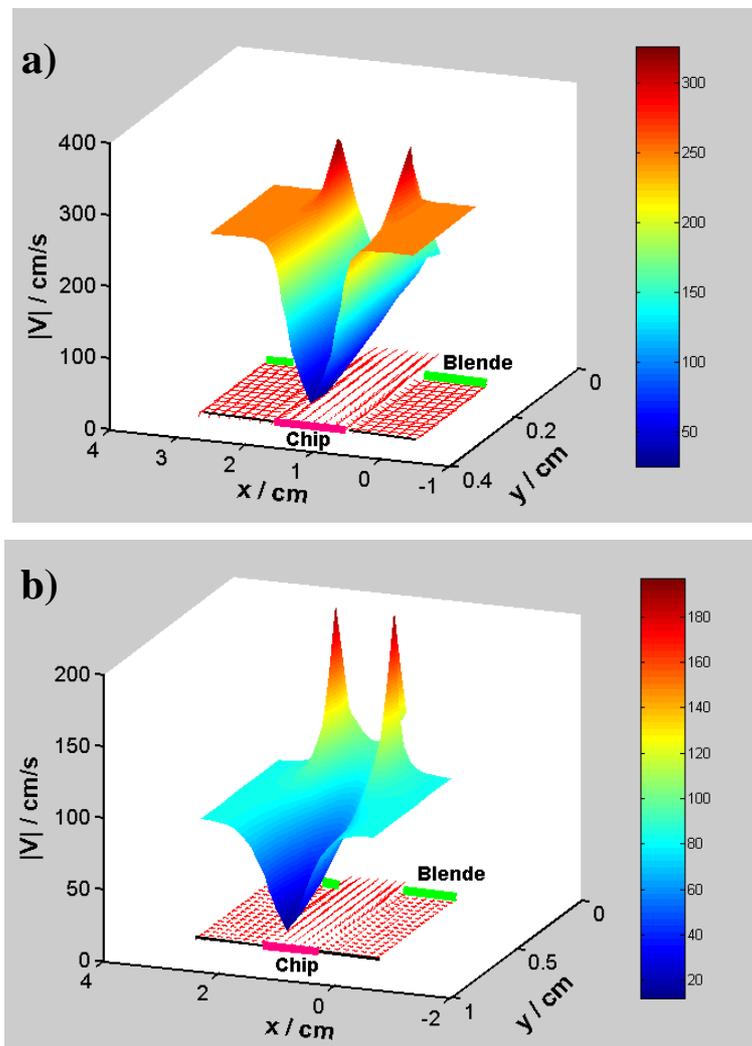


Abb. 3.4.8: Richtungsverteilung (rote Pfeilchen) und Betrag der Luftgeschwindigkeit. Der Abstand zwischen Blende und Chipoberfläche beträgt 0,2 cm (a); 0,6 cm (b). $v_0 = 1$ m/s.

Die Geschwindigkeit in diesen Bereichen ist maximal, wobei die Turbulenzen einen stationären Strom stören können. Im Falle des kleineren Abstandes (a) sind diese Bereiche nah der Chipoberfläche, weshalb u.U. ein Partikel die Chipoberfläche mit einer unerwünscht hohen Geschwindigkeit erreichen kann. Die Reynolds-Zahl an der Blendenöffnung mit einer charakteristischen Länge von 1 cm beträgt ca. 300 bei einer Geschwindigkeit des Luftstroms von 0,5 m/s. Mit der Vergrößerung des Abstandes zwischen Chip und Blende wird der turbulente Bereich enger und entfernt sich immer weiter von der Chipoberfläche, was den schlechten Abscheidungskontrast bei Abständen von weniger als 0,6 cm (Abb. 3.3.4) erklärt.

In beiden Fällen ist die Geschwindigkeit in der Nähe der Chipoberfläche um eine Größenordnung kleiner als die Anfangsgeschwindigkeit an der Blendenöffnung ($v_0 = 1$ m/s als

Randbedingung). Jedoch reicht eine Transportgeschwindigkeit von 0,1 m/s nach wie vor nicht aus, um die Partikel selektiv und kontaminationsfrei zu adsorbieren (Abb. 3.4.3). Vermutlich weisen die Partikel an der Blendenöffnung eine breite Geschwindigkeitsverteilung auf, die sowohl einen Bereich unterhalb von 0,5 m/s als auch einen Bereich oberhalb von 0,5 m/s bis hin zu 2-4 m/s abdeckt. Die erste Gruppe der Partikel kann selektiv adsorbiert werden, die zweite verursacht Kontaminationen. Die Verteilung weist keine höhere Geschwindigkeit auf, da die Strömungskraft bei Geschwindigkeiten oberhalb von 4 m/s die Adhäsionskraft überwinden kann (siehe Abb. 3.4.1) und zur Desorption von Partikel an der Blende führen würde, was im Experiment jedoch nicht beobachtet wurde. Die Adhäsionskraft der Partikel besitzt an der metallischen Blende ungefähr den gleichen Wert wie an den Elektroden des Testchips.

Die Knudsen-Zahl ist gemäß Gleichung (2.27) $Kn = 0,03$ und kann in der Aufgabe vernachlässigt werden. Bei der Abschätzung wurde angenommen, dass

$$\lambda = kT_n / (\pi d_m^2 p_n) \quad (3.6)$$

wobei $T_n = 293$ K und $p_n = 101$ kPa Temperatur und Luftdruck unter normalen Bedingungen sind, und $d_m = 0,3$ nm dem Durchmesser des Moleküls eines idealen Gases entspricht.

Für die Stokeszahl und die elektrostatische Zahl (Gleichung 2.33) ergeben sich bei $E_0 = 3$ kV/cm die Abschätzungen $Stk = 60u_0$ und $E_s = 3,9/u_0$, wobei u_0 (m/s) die Geschwindigkeit des Partikels ist. Daraus ist ersichtlich, dass die Trägheit der Partikel im Bereich an der Oberfläche hoch ist und die Flugbahnen bei Geschwindigkeiten oberhalb 0,05 m/s von den Stromlinien der Luft abweichen können. Das wiederum bedeutet, dass Partikel mit solchen Geschwindigkeiten senkrecht gegen die Chipoberfläche prallen können. Das Verhältnis $E_s/Stk = 0,07/u_0^2$ besagt, dass die Wirkung der selektiven Kraft unterhalb der Geschwindigkeit von 0,1 m/s groß ist ($E_s/Stk > 7$), was mit den Ergebnissen der Simulation im Prinzip übereinstimmt (siehe Kapitel 3.4.2).

3.4.4 Übertragungsprozesse in der Aerosolkammer

Unter Berücksichtigung der durchgeführten Experimente und Simulationen bildet sich eine konkrete Vorstellung über den Partikeltransport heraus (Abb. 3.4.9): Ein Luftstrom mit Geschwindigkeiten oberhalb von 5 m/s zieht Partikel von der Aerosolkammer in die Aufladungskammer, wo sie triboelektrisch aufgeladen und Agglomerate zerschlagen werden. Anschließend geraten die Partikel erneut in die Aerosolkammer und verlieren wesentlich an

Geschwindigkeit, da die Dimensionen der Aerosolkammer größer als die Dimensionen der Aufladungskammer sind (Bernoulli-Gesetz). Ein Teil der Partikel fliegt durch die Blendeöffnung in Richtung des Chips bzw. Hilfschips. Der turbulente Luftstrom führt die Partikel, die eine sehr breite Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, bis zur Chipoberfläche (100 μm -Bereich). Das weitere Schicksal eines Partikels hängt nun von seiner Geschwindigkeit ab. Partikel mit einer Geschwindigkeit unterhalb von 0,05 m/s werden vom elektrischen Feld abgefangen und von den geladenen Pixelelektroden angezogen. Partikel mit größeren Geschwindigkeiten können ungeladene Pixel erreichen, wo sie entweder durch den elastischen Stoß reflektiert oder adsorbiert werden. Die Kontamination hat also einen Wahrscheinlichkeitscharakter und kann qualitativ nach Gleichung (2.17) beschrieben werden. Ihre Ausmaß wächst mit der Erhöhung der Partikelkonzentration oder mit der Verlängerung der Bestäubungszeit. Die größte Kontaminationswahrscheinlichkeit haben Partikel mit zur Oberfläche des Chips senkrechten Geschwindigkeitsvektoren. Die Abhängigkeit der Kontamination von der Geschwindigkeit wird durch die Form des Abscheidungskoeffizienten η_0 bestimmt. In unserem Fall ist diese Abhängigkeit mit dem Abschnitt der Kurve in Abb. 2.3.1 links von der ersten kritischen Geschwindigkeit dargestellt. Daher kann die Verringerung des Kontrastes bei Abständen zwischen Blende und Chipoberfläche von größer als 0,6 cm evtl. darauf zurückgeführt werden, dass der Abscheidungskoeffizient bei der Verringerung der Geschwindigkeit schnell wächst. Sind Partikel einmal adsorbiert, haften sie bei den beschriebenen Strömungsparametern aufgrund der hohen Adhäsionskraft fest an der Oberfläche.

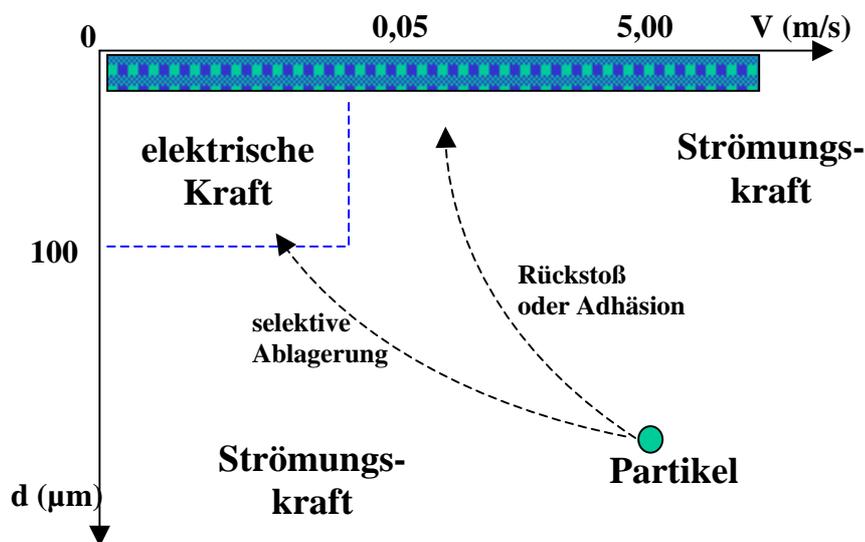


Abb.3.4.9: Modell des Partikelübertrags aus dem Aerosol

3.5 Positionierungsmethode

Die Positionierung der Partikel kann als Alternative zum Transport aus dem Aerosol betrachtet werden. Hierbei wird der xerographische Prozess adaptiert, auf dem das Laserdruckverfahren basiert. Eine Transferwalze im Drucker liefert die triboelektrisch geladenen Tonerpartikel zur Oberfläche einer Photowalze, an der vorher ein Ladungsmuster mit Hilfe einer LED-Zeile oder eines Lasers erzeugt wurde. Aufgrund der relativ hohen elektrostatischen Felder zwischen den Walzen und einem Transferband (kleiner Abstand bei hohen Spannungen) sowie der überwiegend geringen Adhäsionskraft auf der Photowalze erfolgt schließlich der ortsgenaue Druck von Tonerpartikeln.

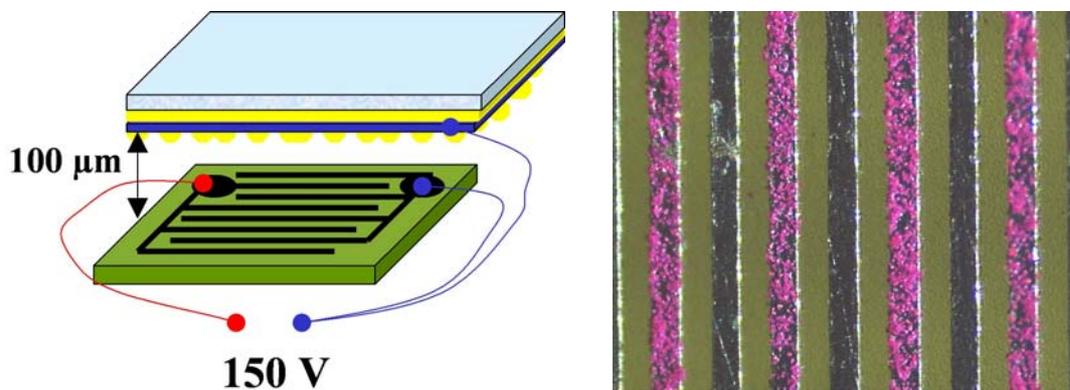


Abb. 3.5.1: Übertrag von OKI-Tonerpartikeln mit Hilfe der Positionierung auf die kammartigen, 100µm breiten Elektroden

Um die Partikel an definierte Positionen auf einem Chip zu übertragen, wird wie in einem Kondensator eine zweite Elektrodenplatte verwendet. Die Positionierung der Tonerpartikel mit Hilfe der Elektrodenplatte (siehe Abb. 3.1.5) wurde schon in Kapitel 2.2 als eine Methode zur Ermittlung der Ladungsverteilung vorgestellt. Die Partikel werden in der Aerosolkammer aufgeladen und homogen auf die Elektrodenplatte aufgebracht. Die Elektrodenplatte wird in einem bestimmten Abstand parallel zur Oberfläche eines aus zwei kammartigen Elektroden bestehenden Hilfschips positioniert (Abb. 3.5.1). Anschließend werden Spannungen an den Chip und an die Elektrodenplatte angelegt, wodurch ein elektrostatisches Feld zwischen den zwei leitfähigen Flächen entsteht (Kondensatoreffekt). Dies führt letzten Endes zum selektiven Übertrag der Partikel gemäß dem am Chip angelegten Ladungsmuster, wenn die elektrostatische Kraft größer als die Adhäsionskraft der Partikel auf der Elektrodenplatte ist. Als Anschlag wird ein ca. 100µm dickes Klebeband verwendet. Bei ausreichend hohen Spannungen (im Falle von Abb. 3.5.1 150 V) erfolgt der vollständige Übergang der Partikel auf die geladene kammartige Elektrode.

Ein kontaminationsfreier Übergang der Partikel von der Elektrodenplatte auf den Chip kann mit Hilfe eines so genannten elektrostatischen Siebes bei wesentlich kleineren Chipspannungen erreicht werden. Abb. 3.5.2 veranschaulicht das zugrunde liegende Prinzip:

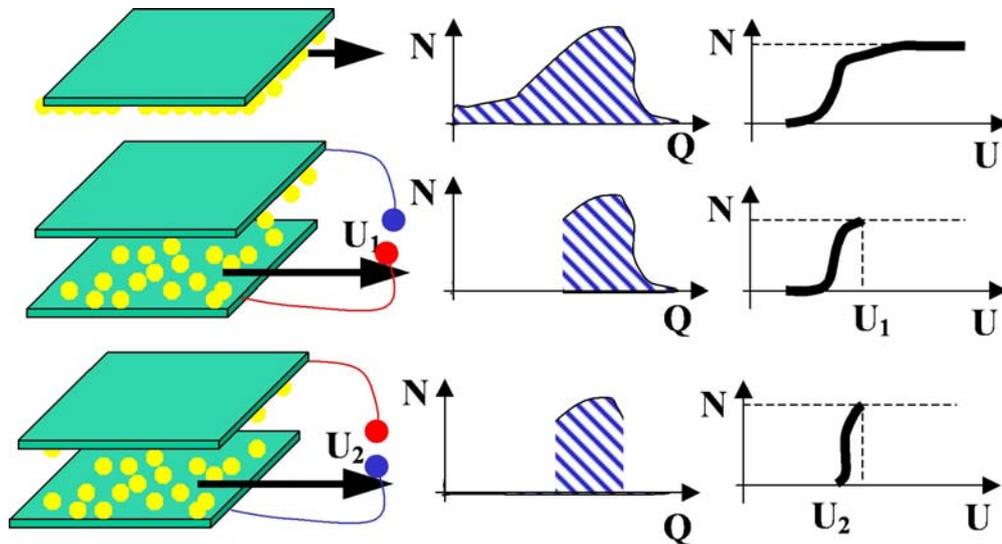


Abb. 3.5.2: Prinzip des elektrostatischen Siebes

Links sind die Elektrodenplatten mit den angelegten Spannungen schematisch dargestellt, in der Mitte die Ladungsverteilung der Partikel und rechts die Übertragungsfunktion (3.2) der resultierenden Partikelkollektive. Nach Bestäubung in der Aerosolkammer befindet sich auf der Oberfläche der Elektrodenplatte zunächst ein Partikelkollektiv mit einer breiten Ladungsverteilung (Zeile 1). Die entsprechende Übertragungsfunktion ist über einen breiten Spannungsbereich verteilt. Ziel des elektrostatischen Siebes ist die Selektion denjenigen Partikeln, deren Ladung im Zentrum der Verteilung liegt. Das lässt sich mit Hilfe einer zweiten Elektrodenplatte verwirklichen (Zeile 2, unten), die über eine positiven Spannung U_1 alle Partikel mit einer zur Überwindung der Adhäsionskraft hinreichend großen Ladung anzieht. Partikel mit kleineren Ladungen verbleiben auf der oberen Elektrode. Der nächste Schritt (Zeile 3) besteht nun in der Umpolung der Spannung, indem die positive Spannung U_2 ($U_2 < U_1$) an die obere Elektrodenplatte angelegt wird. Dadurch werden die Partikel mit den größten Ladungen der unteren Elektrodenplatte entnommen und die Ladungsverteilung der unten verbleibenden Partikel weiter eingengt. Würde man nun an einem Chip die Spannung $\Delta U = U_1 - U_2$ und an der Platte mit den selektierten Partikeln die Spannung U_1 anlegen, so würden die Partikel selektiv auf die positiv geladenen Elektroden auf dem Chip übergehen, während die negativ geladenen Elektroden kontaminationsfrei blieben. Das Funktionieren des elektrostatischen Siebes basiert auf der Tatsache, dass die triboelektrische Ladung der Partikel trotz des Kontakts mit dem Metall der Elektrodenplatte nur teilweise abfließt. Es verbleibt

eine konstante Ladung, die sich von der ursprünglichen triboelektrischen Partikelladung etwa um den Faktor 2 unterscheidet (siehe Kapitel 3.1.1).

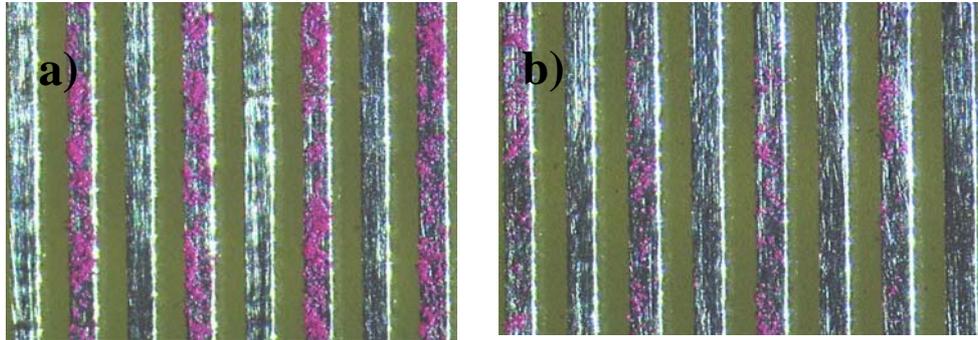


Abb. 3.5.3: Übertrag der elektrostatisch gesiebten OKI-Tonerpartikel mit Hilfe der Positionierung auf kammartige, 100 μm breite Elektroden: a) gesiebt bei $U_1 = 115\text{ V}$, $U_2 = 150\text{ V}$; $U_{\text{platte}} = -100\text{ V}$; $U_{\text{chip}} = 50\text{ V}$; b) gesiebt bei $U_1 = 135\text{ V}$, $U_2 = 150\text{ V}$; $U_{\text{platte}} = -120\text{ V}$; $U_{\text{chip}} = 30\text{ V}$

In Abb. 3.5.3 werden experimentelle Beispiele für den Übertrag von elektrostatisch gesiebten Partikeln angeführt. Obwohl die Kontaminationen sehr gering sind, ist die Dichte der Bestäubung inhomogen. Je kleiner die Differenz $\Delta U = U_1 - U_2$ ist, desto größere Übertragungsinhomogenitäten sind am Chip bei abnehmenden Partikeldichten zu beobachten. Allerdings könnte dieser Nachteil durch die mehrfache Anwendung des elektrostatischen Siebs kompensiert werden.

Für weitere Experimente zur Positionierung wurde ein lithographisch hergestellter Chip in Form einer Matrix aus 20x20 Pixelelektroden oder „Pads“ verwendet, der in Kapitel 3.2 näher beschrieben wird. Die Fläche eines einzelnen Pads beträgt $80 \times 80\ \mu\text{m}^2$, der Abstand

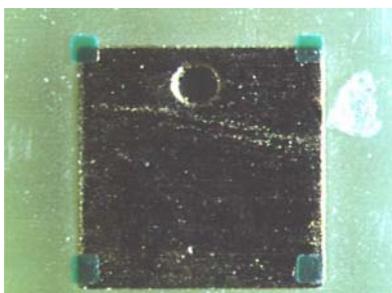


Abb. 3.5.4: Elektrodenplatte mit 40 μm hohen Anschlägen (Rechtecke aus Lack in den Ecken der Platte) für die Positionierung der Partikel.

zwischen zwei Nachbarpads liegt bei 80 μm . Die Pads der Matrix sind direkt mit Bondpads verbunden, sodass man mehrere Ladungsmuster einschließlich eines Schabrettmusters ohne elektronische Bauelemente (Transistoren, Dioden usw.) generieren kann. Alle Pads liegen in einer ersten, untersten Metallebene. Die zweite Metallebene besteht aus einem Abschirmungsgitter, das über den Bereichen zwischen den Pads liegt. Die Abschirmung ist

immer an Masse angeschlossen. Für die Positionierung der Partikel wurde aus einer Ni/Au-Legierung eine Elektrodenplatte hergestellt und mit 40 µm hohen Anschlägen aus Lack versehen (Rechtecke in den Ecken der Platte, Abb. 3.5.4).

Abb. 3.5.5 zeigt exemplarisch zwei mit Hilfe der Positionierung generierte Partikelmuster auf dem Chip. Die inhomogene Partikeldichte ist darauf zurückzuführen, dass die Elektrodenplatte nicht vollständig parallel zur Chipoberfläche ausgerichtet war. Zudem hängt die Beschichtungsdichte der Elektrodenplatte in der Aerosolkammer vom Luftdruck und der Bestäubungszeit ab und kann daher ebenfalls leicht variieren. Die Dicke der Schicht darf in diesem Fall nicht größer als drei Partikellagen sein, denn sonst können die Partikel die Chipoberfläche kontaktieren und dadurch ungeladene Pads kontaminieren.

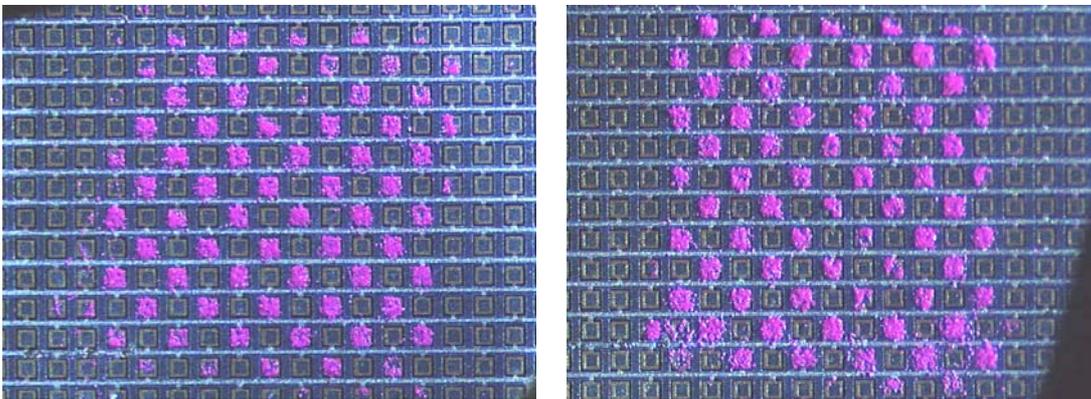


Abb. 3.5.5: Übertrag von OKI-Tonerpartikeln mit Hilfe der Positionierung auf einen Hilfschip mit Pads von $80 \times 80 \mu\text{m}^2$. Es wurde eine Elektrodenplatte mit Anschlägen (Abb. 3.5.4) verwendet. Die Spannung an den Pads betrug 90 V bzw. -45 V (rechts und links), an der Abschirmung -45 V und an der Elektrodenplatte 0 V.

Die experimentelle Realisierung dieser Methode wird im Wesentlichen durch die Elektrodenplatte eingeschränkt. Die technische Lösung dieses Problems kann in der Chipstechnologie liegen, mit deren Hilfe die notwendige Parallelität der Oberflächen, präzise Anschläge und ein elektrischer Kontakt mit der Spannungsquelle gewährleistet werden könnte. Die Adhäsionseigenschaften der Elektrodenplatte können jedoch stark von der Umgebung abhängen (z.B. Luftfeuchtigkeit) und daher instabil sein. Hier kann zukünftig möglicherweise die Funktionalisierung der Elektrodenoberfläche mit selbstorganisierenden Monoschichten Abhilfe bieten.

Trotz der erwähnten Probleme weist diese Transportmethode mehrere Vorteile auf: Zunächst einmal sind die von dem Luftstrom verursachten Instabilitäten des Partikeltransports ausgeschlossen. Weiterhin verlangt die Positionierung keine Speicherelemente in der Chipschaltung. Dieser Umstand kann später, zur Erweiterung der Chipfunktionen z.B. durch

Einbau von Sensoren benutzt werden. Das Positionierungskonzept reduziert die Aufgabe der selektiven Tonerablagerung lediglich auf die Ausrichtung und die Wahl einer geeigneten Elektrodenplatte, die eine relativ kleine Adhäsionskraft gegenüber dem Toner aufweisen sollte. Denkbar ist auch, die elektrischen Felder zwischen Elektrodenplatte und Chipoberfläche durch die Geometrie der Platte vergrößern (Elmsfeuereffekt). Die Geometrie der Elektrodenplatte kann im Vergleich zur Struktur der Chipoberfläche leicht variiert werden.

Zusammenfassend lässt sich die Positionierung durchaus als eine aussichtsreiche Methode für den ortsgenauen Partikelübertrag auf einen Chip werten.

3.6 Selektive Desorption

In den vorherigen Kapiteln wurde belegt, dass die Adhäsionskräfte größer als die selektive Kraft sind. Daher war es beim selektiven Übertrag sowohl aus dem Aerosol als auch mit Hilfe

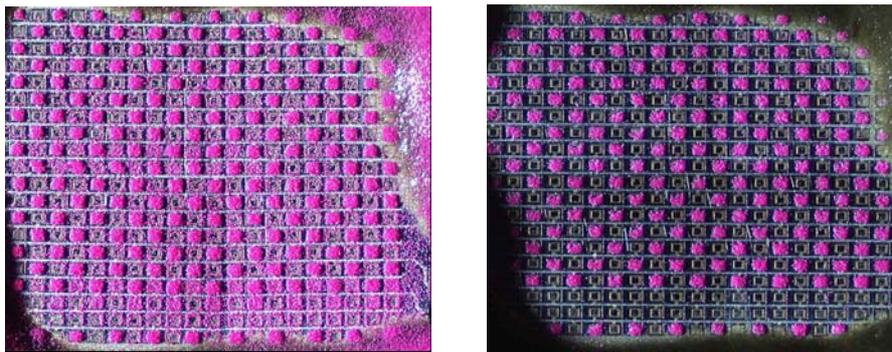


Abb. 3.6.1: Selektive Desorption von OKI-Tonerpartikeln. Der in der Aerosolkammer bestäubte Chip (links) nach der selektiven Desorption (rechts). Die Geschwindigkeit des Luftstromes beträgt ca. 5 m/s. Die Spannung an den geladenen Pixel liegt bei 100 V, andere Pixel und das Abschirmgitter sind an Masse angeschlossen.

der Positionierung wichtig, einen direkten, unselektiven Kontakt der Partikel mit der Chipoberfläche nach Möglichkeit zu vermeiden. In beiden Fällen war ein ausgedehntes elektrisches Feld gemäß Abschätzung (3.5) für den selektive Übertrag von Partikeln verantwortlich. Eine Simulation zeigt, dass die Kanten der Elektroden lokale elektrische Felder aufweisen, die Abschätzung (3.5) wesentlich übersteigen (siehe Abb. 3.4.2). Diese Bereiche zeichnen sich auch durch hohe Feldgradienten aus. Während die Feldstärke in der Luft durch das Durchschlagfeld begrenzt ist, gibt es für den Feldgradienten, d.h. für die elektrophoretische Kraft F_{ep} gemäß Gleichung (2.29), keine Begrenzung. Wenn $F_e + F_{ep} > F_{ad}$, kann eine selektive Desorption mit Hilfe eines Luftstromes verwirklicht werden.

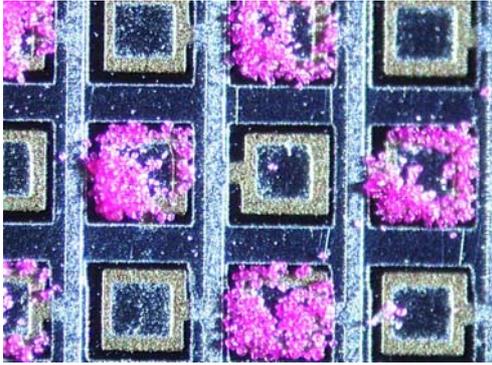


Abb. 3.6.2: Chipfragment nach der selektiven Desorption der OKI-Partikel bei

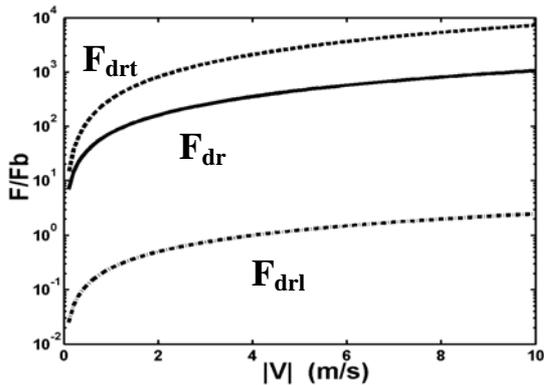


Abb. 3.6.3: Die Strömungskräfte F_{dr} in Luft (2.24), F_{drt} in der turbulenten Randschicht (2.16) und F_{drl} in der laminaren Randschicht (2.15) für Partikeldurchmesser von $d = 10 \mu\text{m}$; $x = 5 \text{ mm}$

Elektrodenkanten, also von Bereichen mit hohen Feldgradienten, entfernt.

Abb. 3.6.1. zeigt ein Beispiel der selektiven Desorption von OKI-Tonerpartikeln. Hilfschip 2 mit einem angelegten Schachbrettspannungsmuster von 0 V bzw. 100V wurde in der Aerosolkammer bei hoher Aerosoldichte bestäubt (Abb. 3.6.1, links). Anschließend wurde der Chip mit einem Luftstrom behandelt, indem ein Schlauch mit einem

Durchmesser von 6 mm und einer Anfangsluftgeschwindigkeit von 5 m/s senkrecht zur Chipoberfläche in einem Abstand von ca. 5 cm angebracht wurde. Das resultierende Partikelmuster ist in Abb. 3.6.1 rechts dargestellt. Eine weitere Erhöhung der Luftgeschwindigkeit führte zunächst zur Ablösung von Partikeln, die in der Mitte der geladenen Pixel abgelagert waren (Abb. 3.6.2). Zuletzt wurden gemäß den Erwartungen die Partikel an den

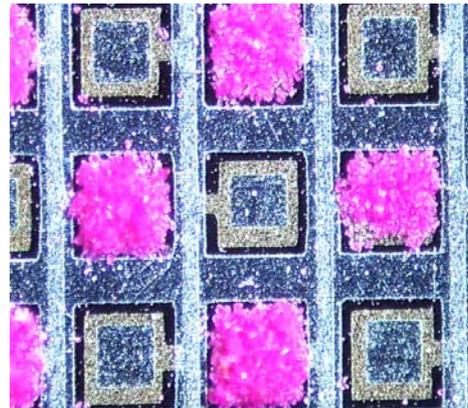
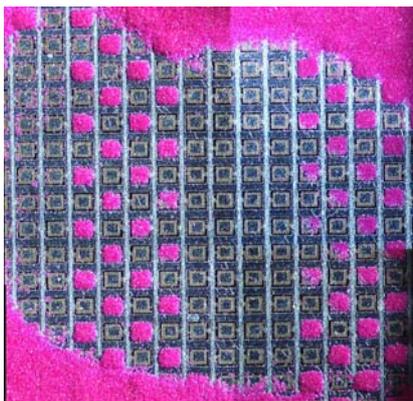


Abb. 3.6.4: Der Chip nach der selektiven Desorption von OKI-Partikeln (links) sowie eine Detailansicht (rechts). Die Partikel wurden mit einem Spatel auf den Chip aufgebracht. Die Abtrennungsgeschwindigkeit des Luftstromes beträgt ca. 5 m/s. Die Spannung an den geladenen Pixeln beträgt 100 V, die anderen Pixel und das Abschirmgitter sind an Masse angeschlossen.

Für die Reynoldszahl von Partikeln mit einem Durchmesser von $d = 10 \mu\text{m}$ und einer Abtrennungsgeschwindigkeit $u_{det} = 5 \text{ m/s}$ ergibt sich $Re_p = 3,3$ (die kinematische Viskosität der Luft ist $\nu = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$). Daraus folgt laut (2.14), dass der Luftstrom auf die Partikel eine

laminare Wirkung ausübt und ein Partikel in der laminaren Randschicht des Luftstroms liegt. Allerdings ist die Strömungskraft in der laminaren Schicht für Partikeldurchmesser von $d = 10 \mu\text{m}$ zu klein, um die Partikel von der Oberfläche abzulösen (siehe Abb. 3.6.3). Dieser Widerspruch kann beseitigt werden, wenn die Wirkung des Luftstromes nicht auf einzelne Partikel, sondern auf deren Agglomerate bezogen wird. Bestehen Agglomerate mindestens aus 10-15 Partikeln, liegt der Wert der Strömungskraft zwischen F_{drl} (2.15) und F_{drt} (2.16). Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Strömungskraft als eine tangentielle Kraft wirkt und um den Faktor $4r/r_c$ (2.1) kleiner als die Adhäsionskraft sein kann.

Die selektive Desorption wurde auch ohne Aerosolkammer, d.h. ohne triboelektrische

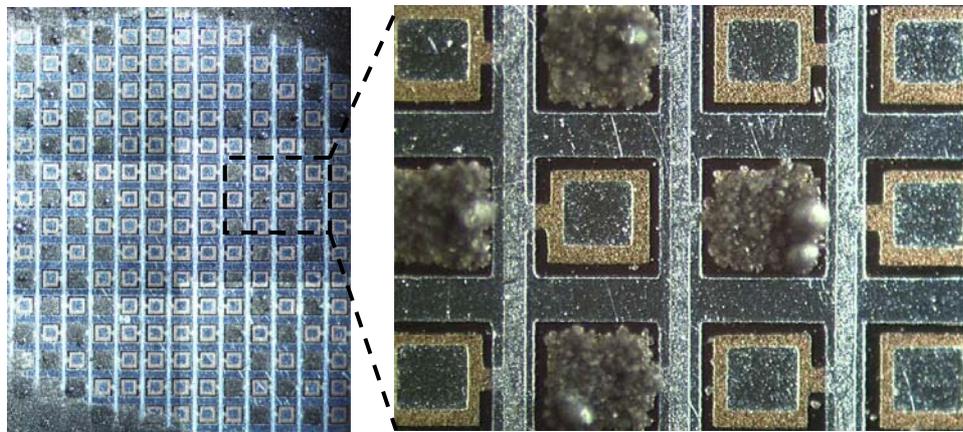


Abb. 3.6.5: Der Chip nach der selektiven Desorption von Magnetitpartikeln. Die Partikel wurden mit dem Spatel auf den Chip aufgebracht. Die Abtrennungsgeschwindigkeit des Luftstromes beträgt ca. 3 m/s. Die Spannung an den geladenen Pixels ist 100 V, andere Pixel und das Abschirmgitter sind an Masse angeschlossen.

Aktivierung realisiert (Abb. 3.6.4). OKI-Partikel wurden mit einem Spatel auf den Chip aufgebracht und anschließend durch den Luftstrom desorbiert. Weitere Beispiele zeigen die Anwendung der selektiven Desorption anhand von Magnetitpartikeln ($10\text{-}45 \mu\text{m}$, Abb. 3.6.5) bzw. Aminosäurepartikeln ($3\text{-}10 \mu\text{m}$, Abb. 3.6.6) ohne vorherige Aktivierung in der Aerosolkammer. Die selektive Desorption der Magnetitpartikel erfolgt bei kleineren Luftgeschwindigkeiten und praktisch ohne Kontaminationen. Die Besonderheit der selektiven Desorption der Aminosäurepartikel besteht darin, dass eine starke Kontamination durch die kleineren Partikel der Feinstaubfraktion ($< 5 \mu\text{m}$) erfolgt.

Für die auf die Bildkraft normierte elektrophoretische Kraft mit $E = 10 \text{ kV/cm}$, $dE/dx = E/L$, $L = 100 \mu\text{m}$ und $\epsilon_2 = 5$ ergibt sich die Abschätzung $F_{\text{ep}}/F_b = 187$. Die normierte elektrische Kraft beträgt bei einer Spannung von 100 V $F_e/F_b = 212$ (siehe Abb. 3.4.1). Der Wert für F_{ep}/F_b gilt jedoch nur für die mittleren Bereiche einer Pixelelektrode. Obwohl beide Werte kleiner sind als die bei der Desorption angelegte Strömungskraft eines Luftstromes von 5 m/s, bleiben Partikel in der Mitte der Pixel adsorbiert.

Das kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass die Strömungskraft durch die an den Rändern der Elektrode liegenden Partikel abgeschwächt wird. An den

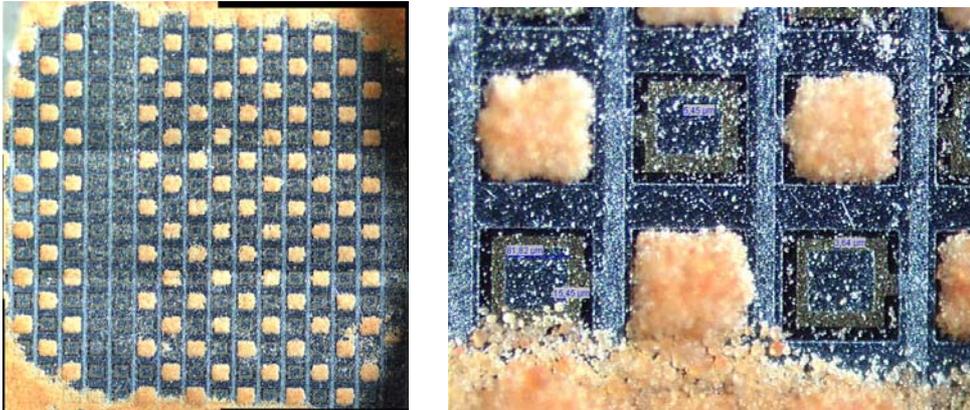


Abb. 3.6.6: Der Chip nach der selektiven Desorption von Aminosäurepartikeln. Die Partikel wurden mit einem Spatel auf den Chip aufgebracht. Die Abtrennungsgeschwindigkeit des Luftstromes beträgt ca. 5 m/s. Die Spannung an den geladenen Pixels ist 100 V, die anderen Pixel und das Abschirmgitter sind an Masse angeschlossen.

Kanten einer Pixelelektrode ist das elektrische Feld an der Chipoberfläche etwa um einen Faktor 5 größer (siehe Abb. 3.4.2). Die Tatsache, dass die Ladung im Falle nicht aktivierter OKI-, Magnetit- und Aminosäurepartikel mindestens um eine Größenordnung kleiner ist, lässt darauf schließen, dass nicht die elektrische, sondern nur die elektrophoretische Kraft bei der selektiven Desorption von Bedeutung ist.

Die starken Kontaminationen im Falle der kleineren Aminosäurepartikel (Abb. 3.6.6) können nicht eindeutig erklärt werden. Laut den in Tab. 2.1 angeführten theoretischen Abhängigkeiten der Adhäsionskraft vom Durchmesser führt dessen Verkleinerung zu einer

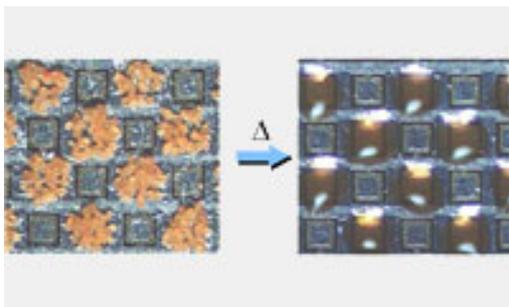


Abb. 3.6.7: Selektive Desorption von Aminosäurepartikeln mit einem Durchmesser oberhalb von 30 μm vor (links) und nach Aufschmelzen der Partikel (rechts).

Verringerung der Adhäsionskraft, was letzten Endes die selektive Desorption also nicht negativ beeinträchtigen sollte. Die Reynoldszahl von Partikeln mit einem Durchmesser von 5 μm beträgt $Re_p < 1,7$. Das bedeutet, dass die Partikel in der laminaren Schicht liegen und eine wesentlich kleinere Strömungskraft F_{drl} auf sie wirkt (Abb. 3.6.3). Diese Erklärung kann jedoch nur unter der Bedingung angenommen werden,

dass die Partikel der Feinstaubfraktion mit Durchmessern von $< 5 \mu\text{m}$ andere Agglomerationseigenschaften als die größeren Partikel aufweisen. Zudem könnte ihre nicht reguläre Form zu einer größeren Adhäsionskraft beitragen. Beim Einsatz von

Aminosäurepartikeln mit einem Durchmesser oberhalb von 30 μm wurden keine Kontaminationen beobachtet (Abb. 3.6.7).

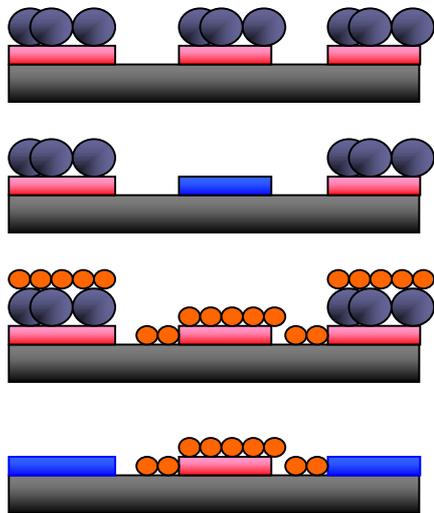


Abb. 3.6.8.: Prinzip der selektiven Ablagerung von Aminosäurepartikeln mittels eines Hilfstoners

mit Magnetit ohne Magnetit

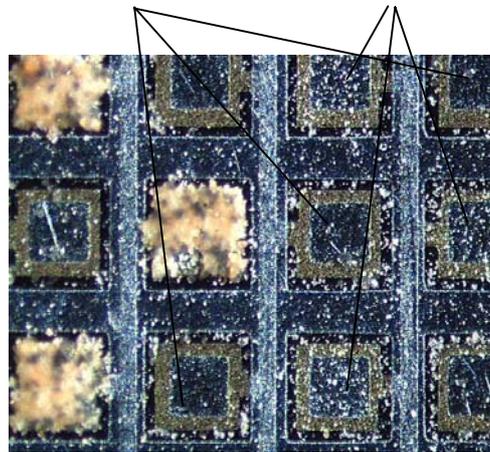


Abb. 3.6.9.: Selektive Desorption der Aminosäurepartikel mit Hilfe eines Magnetit-Hilfstoners

Die oben erwähnten Kontaminationen bei der selektiven Desorption der Aminosäurepartikel können mit Hilfe eines so genannten Hilfstoners reduziert werden. Abb. 3.6.8 veranschaulicht das Prinzip des Hilfstonerkonzepts. Es basiert auf der Verwendung von „idealen“ Partikeln, die analog zu einer Photomaske in der Lithographie als Templat für die Ablagerung dienen. Diese „idealen“ Hilfstonerpartikel sollten chemisch inert und unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit sein. Der Schmelzpunkt des Hilfstoners muss höher als der Schmelzpunkt der Aminosäurepartikel sein. Abb. 3.6.9 zeigt ein Beispiel der selektiven Ablagerung von Aminosäurepartikeln mit Hilfe von Magnetitpartikeln als Hilfstoner. Zuerst wurden Magnetitpartikeln auf den Chip selektiv aufgebracht. Anschließend wurden Aminosäurepartikel großflächig auf allen Pads abgelagert. Nach Anlegen eines Spannungsmusters wurden die Partikel mit Hilfe eines Luftstroms von ungeladenen Pads entfernt. Die ungeladenen Pads, wo Aminosäurepartikel mit Magnetitpartikeln abgelagert wurden, weisen kleinere Kontaminationen auf. Die Qualität der selektiven Ablagerung wäre voraussichtlich besser, wenn das Magnetitpulver eine engere Größenverteilung besäße und die Aminosäurepartikel eine größere Adhäsionskraft aufweisen würden.

Ein weiteres Experiment (siehe Abb. 3.6.10) könnte als Beweis des angenommenen Kontaminationsmechanismus betrachtet werden, der schon in Abb. 3.4.7 skizziert wird. Mit Hilfe der selektiven Desorption wurden Magenta-Tonerartikel in einem Schachbrettmuster auf dem Chip abgelagert. Bei dieser Methode füllten die Partikel den ganzen Raum über dem

Pixel aus, in dem das elektrische Feld vorlag. Anschließend wurde eine Spannung von 100 V an alle Pixel des Chips angelegt und der Chip in der Aerosolkammer mit Aminosäurepartikeln bestäubt, wobei die Aminosäurepartikel (weiß) ausschließlich auf den freien Pixeln landeten. Folglich muss von den negativ geladenen Tonerpartikeln eine abstoßende Wirkung auf die ebenfalls negativ geladenen Aminosäurepartikeln ausgegangen sein, was als eine Ursache für Kontaminationen bei der Abscheidung aus dem Aerosolzustand und hohen Partikelbelegungen vermutet wurde.

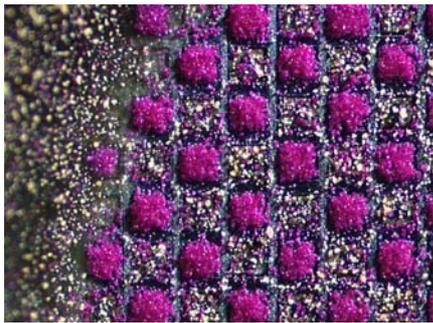


Abb. 3.6.10 : Abstoßende Wirkung der negativ geladenen OKI-Partikel (magenta) auf die negativ geladenen Reaktionspartikel (weiß)

Zu den Vorteilen der selektiven Desorption gehört deren einfache technische Realisierung. Da nur lokale Gradienten des elektrischen Feldes zur Partikeladressierung genutzt werden, gibt es keine prinzipielle Begrenzung im Bezug auf die Größe der Pixel. Die Größe der Elektrode wird erst dann wichtig, wenn ihre Größe gleich oder kleiner der Partikelgröße ist. Bei der Anwendung der Methode auf kleinere Aminosäurepartikel muss allerdings damit gerechnet werden, dass die elektrophoretische Kraft F_{ep} mit der Verkleinerung des Durchmessers dem Verhältnis $F_{ep} \sim d^3$ folgend stark abnimmt. Zu den Nachteilen der Methode gehört sowohl die Notwendigkeit, hohe Spannungen von 100 V und mehr anzulegen, als auch die Kontrolle über die Adhäsionskräfte auf der Chipoberfläche zu erlangen. Allerdings werden diese beiden Probleme mit dem Einsatz des Hilfstoners umgangen.

3.7 Zusammenfassung von Kapitel 3

In diesem Kapitel wurden die Transportprozesse von Mikropartikeln auf Basis des zweiten Kapitels behandelt. Im Unterschied zu den klassischen Fragestellungen der Partikelübertragung war der Fokus dieser Abhandlung auf die ortsgenaue Abscheidung gerichtet. Die Besonderheit der Betrachtung bestand darin, dass die Abscheidungsgenauigkeit in einer Größenordnung von weniger als 100 μm angestrebt wurde.

Für die Untersuchung der Transportprozesse wurde ein kommerzieller OKI-Toner mit einem Durchmesser von ca. 10 μm verwendet. Es wurde dabei angenommen, dass die physikalischen Parameter der Tonerpartikel entweder denen der Aminosäurepartikel ähnlich sind oder letzere entsprechend angepasst werden können.

Die q/m -Werte der triboelektrisch aktivierten und nicht aktivierten Partikel wurden mit Hilfe eines geladenen Kondensators durch Bestimmung der Partikelflugbahnen sowie mittels eines automatisierten q/m -Meters mit einer Faradayzelle gemessen. Die triboelektrische Aufladung der OKI-Partikel wurde beim Kontakt mit Plexiglas untersucht, wobei insbesondere die Abhängigkeit des q/m -Wertes vom Druckluftstrom gemessen wurde. Dabei ergaben sich q/m -Werte zwischen $-5 \cdot 10^{-3}$ C/kg und $-17 \cdot 10^{-3}$ C/kg bei einem Luftdruckstrom zwischen 22 l/min und 44 l/min. Die Oberflächenladungsdichte der triboelektrisch geladenen Partikel lag mit $-1,2 \cdot 10^{-5}$ C/m² nahe an der maximal möglichen Ladungsdichte in Luft. Weiterhin wurde die Ladungsverteilung der triboelektrisch aufgeladenen Partikel ermittelt.

Ausgehend von den Transportmechanismen ist es gelungen, die Aufgabe des Partikelübertrags zu systematisieren und Anforderungen an Chipdesign und Partikeleigenschaften zu bestimmen. Die auf Partikel wirkenden Kräfte wurden abgeschätzt und die ortsgenaue Ablagerung der Partikel aus dem Aerosol, mit Hilfe der selektiven Desorption sowie der Positionierung untersucht.

Es wurde ein qualitatives Modell der Übertragung der Partikel auf den Chip in der Aerosolkammer erstellt. Dabei wurden die Bewegungen der geladenen Partikel im elektrischen Feld des Chips und der Luftstrom im Bereich zwischen der Blende und der Chipoberfläche simuliert.

Die kontaminationsfreie Ablagerung von Mikropartikeln aus dem Aerosol kann an den Potentialflächen mit einem Raster von bis hinab zu 50 μm bei Spannungen oberhalb von 30 V erfolgen. Dabei ist es wichtig, die Geschwindigkeit der Partikel zu kontrollieren und einen q/m -Wert oberhalb von 10^{-3} C/kg zu gewährleisten. Die ortsgenaue Ablagerung erfolgt demnach bei Partikelgeschwindigkeiten unterhalb von 5 cm/s. Die Kontaminationen wachsen mit steigenden Abscheidungskoeffizienten der Chipoberfläche und mit zunehmenden Partikelgeschwindigkeiten. Sie können zudem durch Anpassung der Geometrie der Aerosolkammer minimiert werden. Die Ergebnisse der Simulation stimmen mit den Abschätzungen mithilfe der Stokeszahl Stk und der elektrostatischen Zahl überein. Hier stellt die Zahl Stk das Verhältnis der Trägheit und die elektrostatische Zahl E_s das Verhältnis der elektrostatischen Kraft zur Strömungskraft aufgrund der Viskosität dar.

Bei der Ablagerung der Partikel mit Hilfe der Positionierung einer Elektrodenplatte in einem bestimmten Abstand von der Chipoberfläche hängen die notwendigen Spannungen von der Adhäsion und der Ladung der Partikel auf der Elektrodenplatte ab. Hierfür wurde ein elektrostatischer Sieb realisiert. Die Adhäsionseigenschaften des Chips sind irrelevant, die Adhäsionseigenschaften der Elektrodenplatte können hinreichend einfach angepasst werden.

Man kann zudem das Relief der Elektrodenplatte so wählen, dass das elektrische Feld durch eine Art Elmsfeuereffekt verstärkt wird. Die Schwierigkeit dieser Methode liegt in der technischen Realisierung einer reproduzierbar genauen Positionierung der Elektrodenplatte.

Die selektive Desorption mit Hilfe eines Luftstroms verlangt Spannungen oberhalb von 100 V an der Chipoberfläche. Da die Partikel durch die elektrophoretische Kraft angezogen werden, ist hierbei nur deren Dielektrizitätskonstante relevant. Die Wirkung des Luftstromes bezieht sich nicht auf einzelne Partikel, sondern auf Agglomerate von etwa 10-15 Partikeln. Starke Kontaminationen wurden durch Partikel mit einem Durchmesser unterhalb von 5 μm hervorgerufen, deren Reynoldszahl $Re_p < 5$ beträgt. Das bedeutet, dass die Partikel in der laminaren Schicht liegen und einer wesentlich kleineren Strömungskraft F_{dr1} ausgesetzt sind. Die Kontaminationen können mit Hilfe eines Hilfstoners oder durch eine Anpassung der Größenverteilung der Aminosäurepartikel reduziert werden. Die Methode der selektive Desorption ist leicht technisch zu realisieren, allerdings darf die Modifikation der Chipoberfläche infolge der kombinatorischen Synthese nicht zu einer wesentlichen Vergrößerung der Adhäsionskräfte führen.

4 Aspekte des Chipdesigns im Hinblick auf die selektive Ablagerung von Partikeln

4.1 Anforderungen an das Chipdesign

Um eine ortsgenaue Ablagerung der Partikel zu gewährleisten, muss der Chip bestimmten Anforderungen genügen. Diese Anforderungen sind sehr stark von der Methode abhängig, mit der die Partikel auf den Chip transferiert werden. Allerdings lässt sich auf Basis der durchgeführten Experimente und Simulationen von Übertragungsprozessen bereits ein allgemeines Anforderungsprofil formulieren:

Bei Erhöhung der elektrischen Feldstärke an der Chipoberfläche wird auch die Ablagerungsselektivität vergrößert. Um diesen Effekt nutzen zu können, sollte der Chip hohe Spannungen tolerieren und folglich in Hochspannungschiptechnologie ausgeführt werden.

Ferner sollte der Chip eine möglichst große Zahl von Pixelelektroden besitzen, um eine hohe Komplexität der auf dem Chip aufgebrachten Molekülbibliothek zu gewährleisten. Um im Idealfall mehrere Millionen von Pixeln ansteuern zu können, soll der Chip neben den Hochspannungsabschnitten eine programmierbare digitale Schaltung enthalten. Die Hochspannungsschaltung eines Pixels soll eine möglichst kleine Fläche belegen.

Den beschriebenen Anforderungen wird die HV-CMOS Technologie am ehesten gerecht. Ein wichtiges Element der CMOS-Technologie ist der Transistor. Im vorliegenden Kapitel werden die Eigenschaften der HV-Transistoren beschrieben. In Kapitel 4.2 werden zwei unterschiedliche Niveaus der Simulation von Transistoren vorgestellt, die eine Basis für das Verständnis der Funktionsweise der Transistoren bilden. Gegenstand von Kapitel 4.3 ist die Beschreibung der Besonderheiten der HV-CMOS-Technologie, die den Übergang von LV- zu den HV-Transistoren ermöglicht hat, sowie die experimentelle Ermittlung der Strom-Spannungs-Kennlinien der HV-Transistoren des AMIS I2T-Prozesses, die im Weiteren in einem CMOS-Chip benutzt werden. Ferner wird die Möglichkeit der Anpassung von Parametern des im Designtool vorhandenen Simulationsmodells an die ermittelten Kurven gezeigt. In Kapitel 4.4 wird der Übertrag der Partikel auf den CMOS-Chip untersucht. Kapitel 4.5 konzentriert sich auf Anforderungen an den Chip bezüglich möglicher Anwendungen.

Die Chiptechnologie beinhaltet nicht nur die Herstellung und das Design des eigentlichen Chips, sondern auch technologische Schritte wie das Bonden des Chips auf die Platine und das Aufbringen einer schützenden Deckschicht (Glob-Top) auf Bonddrähte und Teile des Chips. Da eine Peptidsynthese auf der Chipoberfläche durchzuführen ist, müssen

alle eingesetzten Stoffe resistent gegenüber den bei der Aktivierung der Chipoberfläche und während der Peptidsynthese verwendeten Lösungen und Säuren (siehe Kapitel 1.2) sein. Zu untersuchen sind darüber hinaus die Anforderungen an den Chip für die optische Detektion der synthetisierten Moleküle.

4.2 Simulation von aktiven Halbleiterbauelementen im Nichtgleichgewicht

Ein Halbleiterelement nennt man aktiv, wenn es einen oder mehrere pn-Übergänge enthält. Zu den aktiven Halbleiterelementen gehören z.B. Dioden, Photodioden und Transistoren. Die Simulation der aktiven Halbleiterelemente im Nichtgleichgewicht (in unserem Falle bei einer angelegten äußeren Spannung) basiert auf dem Drift-Diffusions Modell.

4.2.1 Drift-Diffusions Modell

Durch das Anlegen einer äußeren Spannung geht der pn-Übergang in einen bestimmten Nichtgleichgewichtszustand über. Man muss zwei verschiedene chemische Potentiale zulassen, eines für die Elektronen φ_{Fn} und eines für die Löcher φ_{Fp} . Die beiden chemischen Potentiale - Quasi-Fermi-Potentiale genannt - sind voneinander unabhängige Größen, die zusammen mit dem elektrischen Potential φ gesondert berechnet werden. Das System besteht aus der Poisson-Gleichung und den Kontinuitätsgleichungen für die Dichten der Löcher und Elektronen [END92].

$$\begin{cases} \nabla \varepsilon \varepsilon_0 (-\nabla \varphi) = e \left(p - n + \sum_m N_m \right) \\ \nabla e p \mu_p (-\nabla \varphi_{Fp}) = -e \frac{\partial p}{\partial t} - \sum_k U_k \\ \nabla e n \mu_n (-\nabla \varphi_{Fn}) = -e \frac{\partial n}{\partial t} + \sum_k U_k \end{cases} \quad (4.1)$$

$$p = n_i \exp\left\{ \frac{\varphi_{Fp} - \varphi}{U_T} \right\}, \quad n = n_i \exp\left\{ \frac{\varphi - \varphi_{Fn}}{U_T} \right\}, \quad n_i = \sqrt{N_V N_C} \exp\left\{ -\frac{E_g}{2eU_T} \right\}, \quad (4.2)$$

wobei $U_T = k_B T / e$ die thermische Spannung, n_i die intrinsische Dichte, E_g die Energielücke, N_V und N_C effektive Dichten der Zustände, $\sum N$ der Beitrag der Fallen, Donatoren sowie

Akzeptoren und ΣU der Beitrag von Rekombination und Generation der Elektron-Loch-Paare ist. $\mu_p = D_p / U_T$ $\mu_n = D_n / U_T$ sind Diffusionskoeffizienten. Auf Grund der ermittelten Quasi-Fermi-Potentiale und des elektrischen Potentials können die Stromdichten für Elektronen und Löcher im Halbleiterbauelement berechnet werden

$$\begin{aligned} j_n &= en\mu_n \nabla\phi + eD_n \nabla n \\ j_p &= ep\mu_p \nabla\phi + eD_p \nabla p \end{aligned} \quad (4.3)$$

Der Ausdruck $j = j_n + j_p$ gilt für die Gesamtstromdichte.

Die Flexibilität des Drift-Diffusions Modells besteht darin, dass es viele unterschiedliche Modelle in sich integrieren lässt, die z.B. im Rahmen der Quantenmechanik abgeleitet werden. So kann man den Einfluss von Fallen auf die Strom-Spannungskennlinien beschreiben, wenn die Energieverteilung der Fallen angegeben ist [PAA01, NES02-1]. Schottky- oder Ohmsche Kontakte zwischen einem Halbleiter und einer metallischen Elektrode lassen sich als Randbedingungen für das System (4.1) implementieren [ISE]. Das Drift-Diffusions Modell kann für die Simulation der mehrschichtigen aktiven Halbleiterbauelemente eingesetzt werden. Dabei kann der Einfluss der festen Ladungen oder eingebauten hochdotierten Schichten untersucht werden [NES02-2, PAA03].

Umfangreiche Möglichkeiten zur 2D und 3D Analyse einschließlich der Erstellung von Banddiagrammen bieten kommerzielle Programme für die Simulation von Bauelementen in der Mikroelektronik wie ATLAS [DEV97] oder ISE TCAD [ISE].

4.2.2 Ansätze zur Simulation mikroelektronischer Bauelemente

Es gibt zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze zur Simulation der Halbleiterelemente im Nichtgleichgewicht. Beide basieren auf dem Drift-Diffusions Modell, unterscheiden sich aber im Grad der Übereinstimmung der Parameter mit den realen physikalischen Größen.

Der erste Ansatz hat das Ziel, die ablaufenden physikalischen Prozesse zu beschreiben und auf Grund dieser Erkenntnis passende Wege zur gewünschten Modifikation des Halbleiterbauelements zu finden. Dieser Ansatz verlangt 2D- oder 3D-Lösungen des Systems (4.1), damit inhomogene Verteilungen der Dotierungen, der elektrischen Felder oder der Fallen berücksichtigt werden können, die bei realen Halbleiterbauelementen häufig vorkommen und maßgeblich ihre Funktionsweise beeinflussen. Ein anschauliches Beispiel dieses Ansatzes ist die Simulation der Degradationseffekte in MOSFETs. Das Verständnis dieser Effekte ermöglichte auch den Übergang von der LV- zur HV-Chiptechnologie.

Der zweite Ansatz nutzt analytische Formeln, die aus dem 1D Drift-Diffusions Modell durch Integrieren über eine Koordinate abgeleitet wurden. Dabei wurden mehreren Annahmen zur Vereinfachung des Integrierens getroffen [BAC98]. Die Formeln wurden durch viele zusätzliche „elektrische“ Parameter ergänzt, um damit ein breites Spektrum von experimentellen Kurven anpassen zu können. Der Vorteil dieses Ansatzes besteht in der Möglichkeit zur schnellen und zuverlässigen Simulation komplexer elektronischer Schaltungen. Die Simulation der in Kapitel 4.3 beschriebenen HV-MOSFETs wurde nach diesem Schema unter Verwendung vom SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) durchgeführt [FOT97].

Im SPICE wird die elektronische Schaltung als eine Gesamtheit von unterschiedlichen Elementen behandelt, die in einem Netz mit nummerierten Knoten zusammengeschlossen sind. Eine elektronische Schaltung aus N Knoten wird in SPICE als eine $N \times N$ Matrix dargestellt. Wenn zwei Knoten mittels eines Elements verbunden sind, ist das entsprechende Matrixelement nicht gleich Null. Die Modelle von Elementen treten als Unterprogramme auf. Die Methode wurde als ein Standard für die Simulation von elektronischen Schaltungen etabliert. Zu den zahlreichen SPICE-MOSFET Modellen gehört das BSIM3v3 (Berkeley Short Channel IGFET (insulated gate field-effect)) Modell. Im BSIM3v3 sind der Drain-Source-Strom und seine ersten Ableitungen kontinuierlich, wodurch sich die Konvergenzprobleme bei der numerischen Lösung minimieren. Die Betriebsbereiche gliedern sich in „starke Inversion“ ($U_{gs} > U_{th}$), „schwache Inversion“ ($U_{gs} < U_{th}$) und Übergangsbereich ($U_{gs} \sim U_{th}$). Der Bereich der starken Inversion wird in eine „Triodenregion“ ($U_{ds} < U_{dsat}$) und eine Sättigungsregion ($U_{ds} > U_{dsat}$) untergeteilt. Hier ist U_{gs} die Gate-Source-Spannung, U_{th} die Schwellenspannung und U_{dsat} die Sättigungsspannung. Das Modell beinhaltet auch Glättungsfunktionen. Das Modell eines Transistors kann aus mehreren Elementen bestehen. So wird das Modell eines 100V-pdmos Transistors mit in Serie geschalteten Widerständen für die Simulation der Drain-Drift-Region ergänzt [AMI02]. Zudem enthält es zwei Dioden um „drain to bulk“ und „bulk to p-substrate“ Übergänge zu modellieren. Es gibt ca. 120 Parameter zum Modellieren der Rausch- und Temperatureffekte.

4.3 Elemente der Hochspannungschiptechnologie

4.3.1 Übergang von der LV- zur HV-Chiptechnologie

Der Übergang von LV- zu HV-Chiptechnologie wäre undenkbar ohne die Analyse der Degradationseffekte in den Halbleiterbauelementen. Das Spektrum dieser Erscheinungen ist groß und betrifft sowohl den Si-Teil des Chips, als auch die isolierende Schicht aus

Siliziumoxid und wird ausführlich z.B. in [BAL99] behandelt. Im vorliegenden Abschnitt werden nur einige Aspekte dieses Problems beleuchtet, die der Meinung des Autors nach für die selektive Ablagerung von Partikeln relevant sind.

4.3.1.1 Durchschlagfeld des Isolators

Ein Platinenchip ist die einfachste Option unter allen Chiparten, weil er eine direkte Ansteuerung jedes einzelnen Pads realisiert. Im Grunde genommen, besteht der Platinenchip nur aus Zuleitungsebenen und Isolationsschichten (siehe 3.2 über Hilfschips). Diese einfache Struktur hat den Vorteil, dass Spannungen von über 100 V angelegt werden können und sich somit viele Möglichkeiten für die Untersuchung des Übertrages von Partikeln ergeben. Die Durchschlagsspannung hängt von der Dicke einer Isolationsschicht und dem kritischen elektrischen Feld E_{cr} im SiO_2 ab, das je nach Abscheidungsqualität und Abscheidungsmethode 3-12 MV/cm beträgt. E_{cr} wird begrenzt durch die Rauigkeit der Oberfläche, Defekte der Kristallstruktur und Bereiche mit einer dünnen SiO_2 -Schicht [BAL99]. Die beste Qualität der Abscheidung liefert die trockene thermische Oxidation ($\text{Si} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO}_2$) [ONG75]. Sowohl

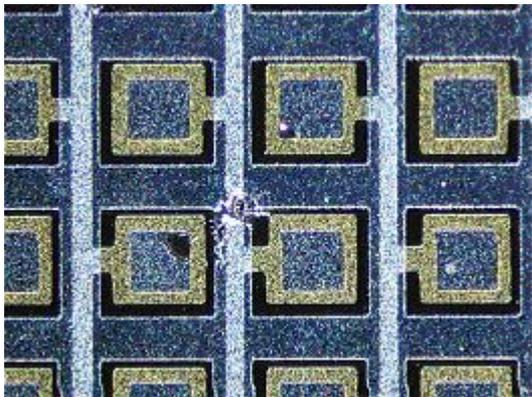


Abb. 4.3.1: Durchschlag am Hilfschip zwischen der ersten Metallisierungsebene (helle Streifen) und der zweiten Metallisierungsebene

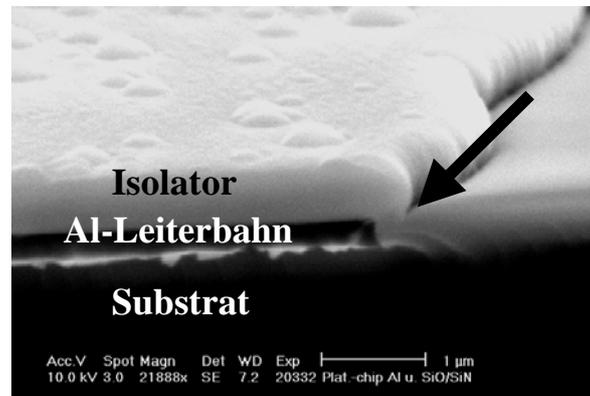


Abb. 4.3.2: Geometrie des Querschnittes des Hilfschips. SEM-Aufnahme [TUD].

diese Methode als auch die nasse thermische Oxidation ($\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$) werden für die Herstellung des Gate-Oxides verwendet. Mittels CVD-Abscheidung (Chemical-Vapor Deposition: $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) wird eine isolierende SiO_2 -Schicht zwischen den Metallebenen erzeugt [VOS78]. Die Funktion des Isolators kann auch Siliziumnitrid übernehmen, das in der Regel bei den gängigen Chiptechnologien zur Passivierung dient. Das entsprechende kritische elektrische Feld von Siliziumnitrid bei der CVD-Abscheidung beträgt 8-9 MV/cm [CHA02, ARA98].

Abb. 4.3.1 zeigt einen Bereich auf dem Hilfschip, in dem ein Durchschlag zwischen der ersten Metallisierungsebene (helle Streifen) und dem Abschirmgitter in der zweiten Metallisierungsebene beobachtet wurde. Die beschädigten geschmolzenen Ecken der daneben liegenden Pixelelektroden sind die Folge einer Entladung durch die Luft, die durch den Kurzschluss ionisiert wurde. An den Pixeln und am Abschirmgitter wurden Spannungen von 100 V bzw. 0 V angelegt. Beim Anlegen einer Spannung von 100 V zwischen den Metallebenen ergibt sich aus der Struktur des Hilfschips 2 (siehe Abb. 3.2.2) ein Feld von 1,3 MV/cm. Die Isolatorschicht des Hilfschips 2 besteht aus einer 500 nm dicken Siliziumoxid Schicht und einer 300 nm dicken Siliziumnitrid Schicht. Kurzschlüsse dieser Art erfolgten stochastisch sowohl beim ersten Anlegen der Spannung als auch beim Betrieb des Hilfschips. Etwa 90% der getesteten Hilfschips wiesen solche Kurzschlüsse auf. Die Ursache der Kurzschlüsse liegt in einem kritischen Bereich in der Isolatorschicht direkt über den Leiterbahnkanten (Abb. 4.3.2, Pfeil). An dieser Stelle ist der Isolator um den Faktor 1,5-2,0 dünner. Durch Verwendung einer dünneren Metallebene 1 mit einer Dicke von 100 nm konnte die Wahrscheinlichkeit von Kurzschlüssen um 20-30% reduziert werden. Eine Lösung dieses Problems besteht im Planarisieren des Chips. Diese Methode wird von den Chip-Herstellern bevorzugt, da sich so die Anzahl der Metallager praktisch beliebig steigern lässt [FAS].

4.3.1.2 Degradation der Transistoren und prinzipieller Aufbau des HV-Transistors

Es gibt ein maximales elektrisches Feld E_{\max} , das an die verarmte Zone angelegt werden kann. Für Silizium beträgt diese maximale Feldstärke 300 kV/cm. Für die Durchschlagsspannung des in Umkehrrichtung betriebenen pn-Überganges gilt die Formel [ALL89],

$$BV \cong \frac{\epsilon_{\text{si}}(N_A + N_D)}{2eN_A N_D} E_{\max}^2, \quad (4.4)$$

wobei N_A und N_D die Konzentrationen der Akzeptoren und Donatoren sind, ϵ_{si} die Si-Elektrizitätskonstante und e die elementare Ladung. Die typischen limitierenden Faktoren in diesem Fall sind die sogenannten heißen Elektronen/Löcher (eng.: hot electrons/holes), die im elektrischen Feld der verarmten Zone beschleunigt werden können [ONG75]. In einem Transistor tritt dieser Effekt im Drain-Bereich auf. Die heißen Elektronen erzeugen im Silizium durch Stoßionisation Elektron-Loch-Paare, was bei der großen Spannung einen

Lawinendurchschlag in der Drain-Region oder im Gate-Oxid verursachen kann. Ab einer bestimmten Energie können die heißen Elektronen die Barriere Si-SiO₂ überwinden und ins Gate-Oxid gelangen. Ein Teil dieser Ladungsträger bewirkt die Aufladung der Fallen im Oxid oder erzeugt schnelle Grenzflächenzustände (eng.: fast interface states). Die gefangene Ladung führt zur Modifikation der elektrischen Charakteristiken wie Schwellenspannung oder Steilheit in der linearen Region. Die Oberflächenladung kann die Größe der Verarmungszone an der Grenze zwischen Si und SiO₂ beeinflussen. Man verwendet Feldplatten (eng.: field plates), um den Einfluss der Oberflächenladung zu minimieren und einen Oberflächendurchschlag zu vermeiden.

Die Degradation des Transistors durch heiße Ladungsträger kann durch die Verkleinerung des maximalen elektrischen Feldes im Kanal erreicht werden. Dies kann durch Hinzufügen einer schwach dotierten Puffer-Region (NTUB) oder eines schwach dotierten Drain (LDD = lightly doped drain) sowie dem Einbau einer tiefer liegenden stark dotierten Schicht (eng.: buried layer) erreicht werden. Bei geeigneter Wahl der relativen Dotierungskonzentrationen kann die Ausbreitung der Verarmungszone kontrolliert werden, so dass sich die Verarmung in die Tiefe der Epitaxialschicht (p-EPI) ausdehnt [ONG75]. Die Lawinendurchschlagsspannung vergrößert sich mit schwächerer Dotierung und größerer Dicke der EPI-Schicht. Ein größerer Abstand zwischen der Gate-Kante und der Drain-Region schützt den Transistor vor dem Durchschlag des Isolators (siehe Abb. 4.3.3).

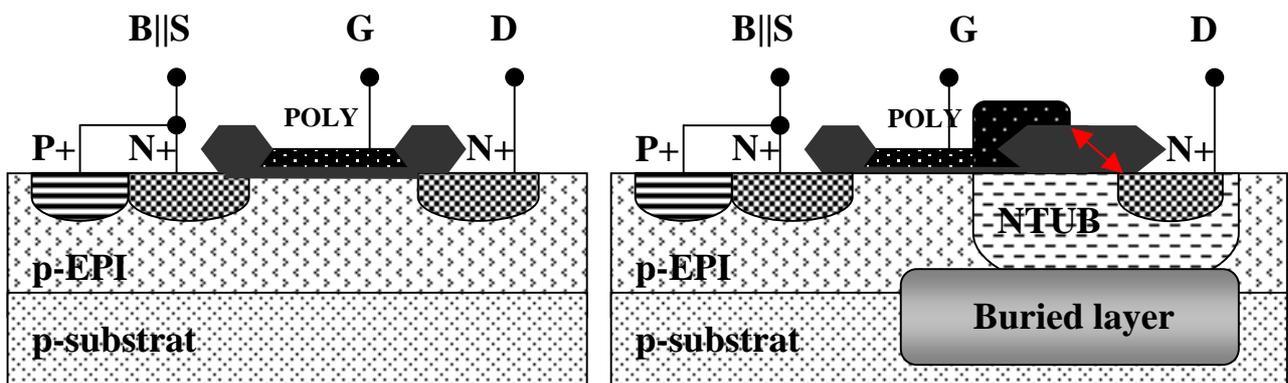


Abb. 4.3.3: Prinzipieller Aufbau der LV- (links) und HV-(rechts) NMOS-Transistoren.

Das nächste wichtige Element eines HV-Transistors ist der sogenannte Guardring (Abschirmungsring), ein Ring aus der p⁺ Diffusion, der den HV-Transistor vollständig umschließt. Die Schwellenspannungen für die Metallebene 1 über ein p-Substrat liegen im Bereich zwischen 15 V und 30 V. Daher ist eine derartige Isolierung notwendig um das Entstehen von parasitären Kanälen durchs Substrat zwischen unterschiedlichen HV-Transistoren zu vermeiden. Aufgrund der Guardringe sind HV-Transistoren wesentlich größer

als entsprechende LV-Transistoren. So betragen die Mindestflächen eines 60 V- Transistors ca. $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ und die eines 100 V-Transistors $30 \times 40 \mu\text{m}^2$ [AMI02].

Die oben angeführten Modifikationen können ausgehend von der üblichen LV-CMOS-Technologie durch die Einführung von mehreren zusätzlichen Prozessschritten realisiert werden. Dieser Ansatz erlaubt es, auf einem Chip sowohl HV- als auch LV-Bauteile unterzubringen. Ein Beispiel hierfür ist die I2T-Technologie (Intelligent Interface Technology), die auf Basis des Standard- $0.7\mu\text{m}$ -CMOS Prozesses von Alcatel Microelectronics entwickelt wurde [AMI02].

Es gibt CMOS-Technologien, die ausschließlich für die HV-ICs (ohne LV-Option) entwickelt wurden. Ein charakteristisches Merkmal dieser Technologien ist eine dickere Gate-Oxid Schicht von mehr als 100 nm Dicke [IMS]. Die HV-ICs können entsprechend Spannungen bis zu 1000 V und Ströme bis zu $100 \mu\text{A}$ aushalten [ONG75].

4.3.2 Messungen zu HV-Transistoren und Simulation der Stromspannungskennlinien

4.3.2.1 Aufgabenstellung und Messaufbau

In Kapitel 4.4 wird der Übertrag von Mikropartikeln auf einen CMOS-Chip untersucht. Für die Realisierung des Chips wurde der AMIS C07M I2T100 Prozess gewählt

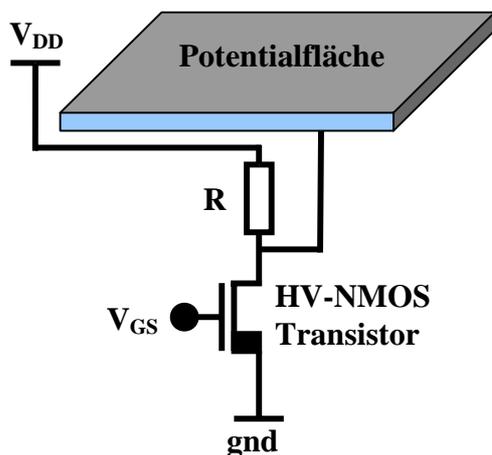


Abb. 4.3.4: Schaltungsprinzip des HV-Teils

Transistoren gezielt zu untersuchen.

Abb. 4.3.4 zeigt schematisch die Schaltung des HV-Teils. Eine ausführliche Beschreibung der Schaltung ist in [KÖN05] nachzulesen. Der Schaltung liegt ein Spannungsteiler zugrunde, der die Spannung an der Potenzialfläche durch Veränderung der

[KÖN05]. Da möglichst kleine Pixel angestrebt werden, wurden beim Design HV-Transistoren mit der minimalen im Prozess verfügbaren Breite von $1,8 - 2,0 \mu\text{m}$ gewählt. In der Dokumentation zum benutzten Prozess sind nur elektrische Charakteristiken der Transistoren mit Breiten über $20 \mu\text{m}$ angegeben. Zudem ist im entsprechenden Handbuch vermerkt, dass manche Parameter, z.B. Schwellenspannungen, bei kleineren Breiten abweichen können [AMI02]. Daher war es wichtig, die Charakteristiken der im Hochspannungsteil eingesetzten HV-

Gate-Source-Spannung V_{GS} steuert. Bei $V_{GS} = 0 \text{ V}$ ist der Widerstand des HV-NMOS-Transistors R_{tr} viel größer als der Widerstand R und die Potenzialfläche wird bis zu einem Potential V_{DD} aufgeladen. Bei $V_{GS} = 5 \text{ V}$ ist $R_{tr} \ll R$ und die Potenzialfläche liegt auf Masspotential. Der Widerstand R beim aktuellen CMOS-Chip wird mit Hilfe eines PMOS-Transistors realisiert, dessen Gate auf einer Biasspannung nahe der Schwellenspannung gehalten wird. Der HV-Teil wird mit einer LV-Schaltung durch das Gate des HV-NMOS-Transistors verbunden, was eine programmierbare Kontrolle der V_{GS} und folglich der Spannung an der Potenzialfläche erlaubt. Eine Matrix, die aus solchen Potenzialflächen besteht, bildet auf dem Chip die Oberfläche, an der unterschiedliche Muster von elektrischen Feldern generiert werden können.

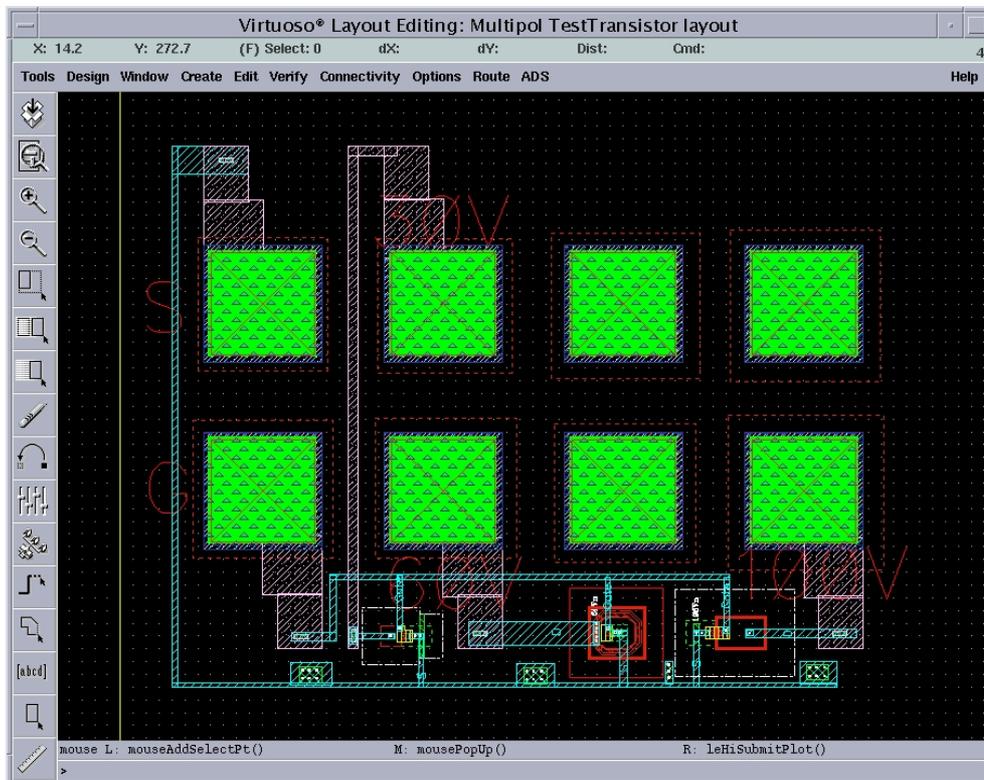


Abb. 4.3.5: Layout der Teststruktur für Messungen der Parameter von 30 V-, 60 V- und 100 V-NMOS-Transistoren

In Hinblick auf das Schaltungsprinzip des HV-Teils sind Parameter des HV-Transistors wie Schwellenspannung U_{th} und Sättigungsstrom I_{sat} von besonderem Interesse. Es wird auch untersucht, ob sich die experimentell ermittelten Strom-Spannungs-Kennlinien für die HV-Transistoren mit minimaler Breite unter Verwendung der vom Prozessanbieter gelieferten Modelle simulieren lassen.

Aus der Schaltung in Abb. 4.3.4 ist ersichtlich, dass der NMOS-Transistor im gesperrten Zustand eine hohe Source-Drain Spannung aushalten soll. Die Umschaltzeit τ_s ist

trotz der großen Kapazität der Potenzialfläche relativ kurz. Bei der Kapazität $C = 105 \text{ pF/mm}^2$, Potenzialfläche $S = 50 \times 50 \text{ } \mu\text{m}^2$ und einem Widerstand des Transistors von $1 \text{ M}\Omega$ ist $\tau_s \sim 10^{-6} \text{ s}$. Für die Chipsynthese werden maximal 10^3 Umschaltvorgänge benötigt. Folglich liegt die Gesamtzeit des Betriebes des Transistors im offenen Zustand bei 10^{-3} s . Bei der Gate- Source Spannung 1 V beträgt die voraussichtliche Lebensdauer des 30 V NMOS-Transistors gemäß Manual ca. 25 Jahre [ONG75]. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob der 30 V Transistor auch bei größeren Spannungen betrieben werden kann. Dies wäre von Vorteil, weil der 30 V NMOS-Transistor nur etwa die Hälfte der Fläche des 60 V oder 100 V NMOS-Transistors einnimmt.

Zum einem wegen der Größe der HV-Transistoren, zum anderem wegen des

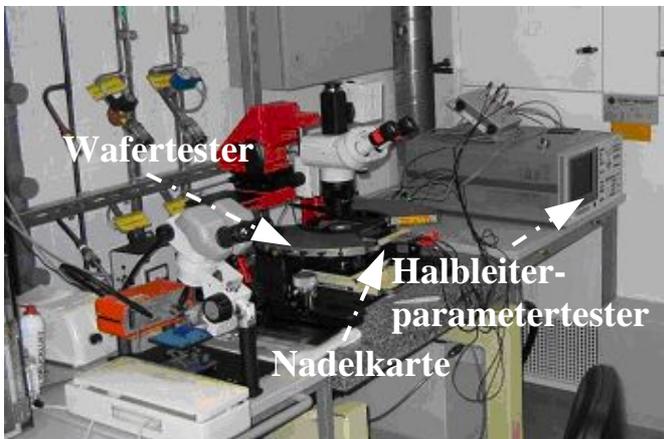


Abb. 4.3.6: Messplatz zur Ermittlung der Parameter von Transistoren

Vorhandenseins der zusätzlichen dotierten Schichten im Si-Substrat ist die Fläche der pn-Übergänge bei den HV-Transistoren im Vergleich zu den LV-Transistoren wesentlich größer. Daher ist zu erwarten, dass HV-Transistoren höhere Photoströme aufweisen.

Auf dem CMOS-Chip sind mehrere unterschiedliche Teststrukturen

vorgesehen. Abb. 4.3.5 zeigt eine dieser Teststrukturen, die für die Messungen der Charakteristiken von 100 V -, 60 V - und 30 V -Transistoren konzipiert wurde. Die Teststrukturen sind mit Pads (zwei Reihen aus je vier Rechtecken; siehe Abb. 4.3.5) versehen, über die der Kontakt zu den Spannungsquellen mit Hilfe einer Nadelkarte hergestellt wurde. Der Messplatz wurde im Reinraum des ASIC-Labors im Kirchhoff Institut für Physik aufgebaut. Der Wafertester wurde zur Positionierung der Nadelkarte genutzt (Abb. 4.3.6). Mit Hilfe des Halbleiterparameter-testers HP 4155A (Hewlett Packard) wurden vorprogrammierte Spannungsmuster an die Kontakte der Nadelkarte angelegt.

4.3.2.2 Ergebnisse der Messungen und der Simulation

Die Schwellenspannungen U_{th} werden aus der gemessenen Funktion I_{DS} gegen U_{GS} bei einer festen Spannung U_{DS} ermittelt, wobei I_{DS} der Drain-Source Strom ist. U_{GS} und U_{DS} sind Gate-Source und Drain-Source Spannungen. Dabei wird folgende Formel genutzt:

$$U_{th} = \frac{\sqrt{I_{DS0}}}{\left. \frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{GS0}, I_{DS0}}} - V_{GS0} \quad (4.5)$$

Dabei bilden I_{DS0} und V_{GS0} die Werte, bei denen die Ableitung in der Formel (4.5) ihr Maximum erreicht. Die Formel (4.5) ergibt sich aus dem Ausdruck für den Strom I_{DS} im Sättigungsbereich [ALL87].

Tab. 4.1. Schwellenspannungen von HV-Transistoren (siehe Kommentare im Text)

Transistor	Breite, μm	$U_{th}, \text{V}(\text{Wafer1})$	$U_{th}, \text{V}(\text{Wafer2})$
nmos30	2,2	1,16	1,16
nmos60	2,2	2,22	2,30
nmos100	2,2	1,16	1,16
pmos40	2,2	-2,50	-2,50
pmos75	1,8	-1,13	-1,14
pmos100	2,2	-1,01	-1,00

Tabelle 4.1 enthält die ermittelten Werte für U_{th} für Chips von zwei verschiedenen Wafern. Die Werte von U_{th} für PMOS-Transistoren sind in guter Übereinstimmung mit den Werten im Manual [AMI02]. Der Einfluss der Breite des Transistors ist in diesem Falle unbedeutend. Bei den NMOS-Transistoren sind hingegen einige Variationen zu beobachten. U_{th} für 30 V und 100 V NMOS-Transistoren sind um 0,13 V höher als die Werte für die entsprechenden Transistoren mit der Breite oberhalb von 20 μm . Beim 60 V NMOS-Transistor beträgt der Unterschied 0,15 - 0,13 V. Zudem variiert U_{th} des 60 V-Transistors für verschiedene Wafer. Die Si/SiO₂-Oberfläche weist immer eine feste Ladung mit der Oberflächendichte von 10^{10} cm^{-2} auf [BLI81]. Diese Ladung zieht die Elektronen an und reduziert damit U_{th} des NMOS-Transistors, was für den üblichen Betrieb des NMOS-Transistors nicht erwünscht ist. Um U_{th} zu vergrößern verwendet man eine zusätzliche Bor-Dotierung des dünnen Si-Bereichs unter dem Gate [BLI81]. Die Variationen der Schwellenspannung bei den NMOS-Transistoren können auf Variationen des Dotierungsprofils zurückgeführt werden, die beim Fertigungsprozess mit großer Wahrscheinlichkeit entstehen.

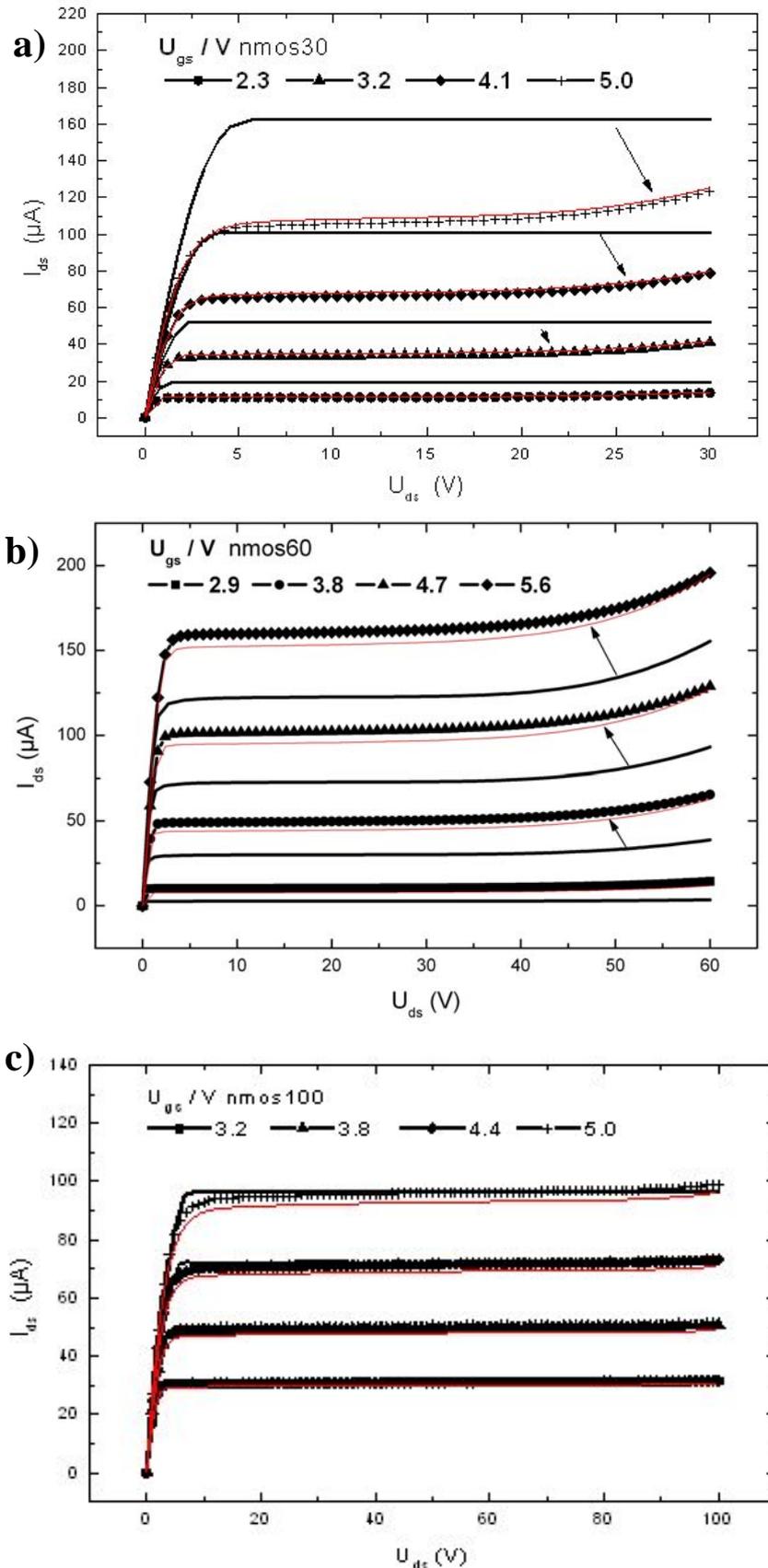


Abb. 4.3.7: Stromspannungskennlinien der 30 V (a), 60 V (b) und 100 V (c) NMOS-Transistoren bei verschiedenen Gate-Source-Spannungen (Kurven mit Symbolen). Die roten ununterbrochenen Kurven sind die Stromspannungskennlinien der entsprechenden Transistoren vom zweiten Wafer. Die schwarzen durchgezogenen Kurven sind die simulierten Kurven mit Parametern des Prozessanbieters

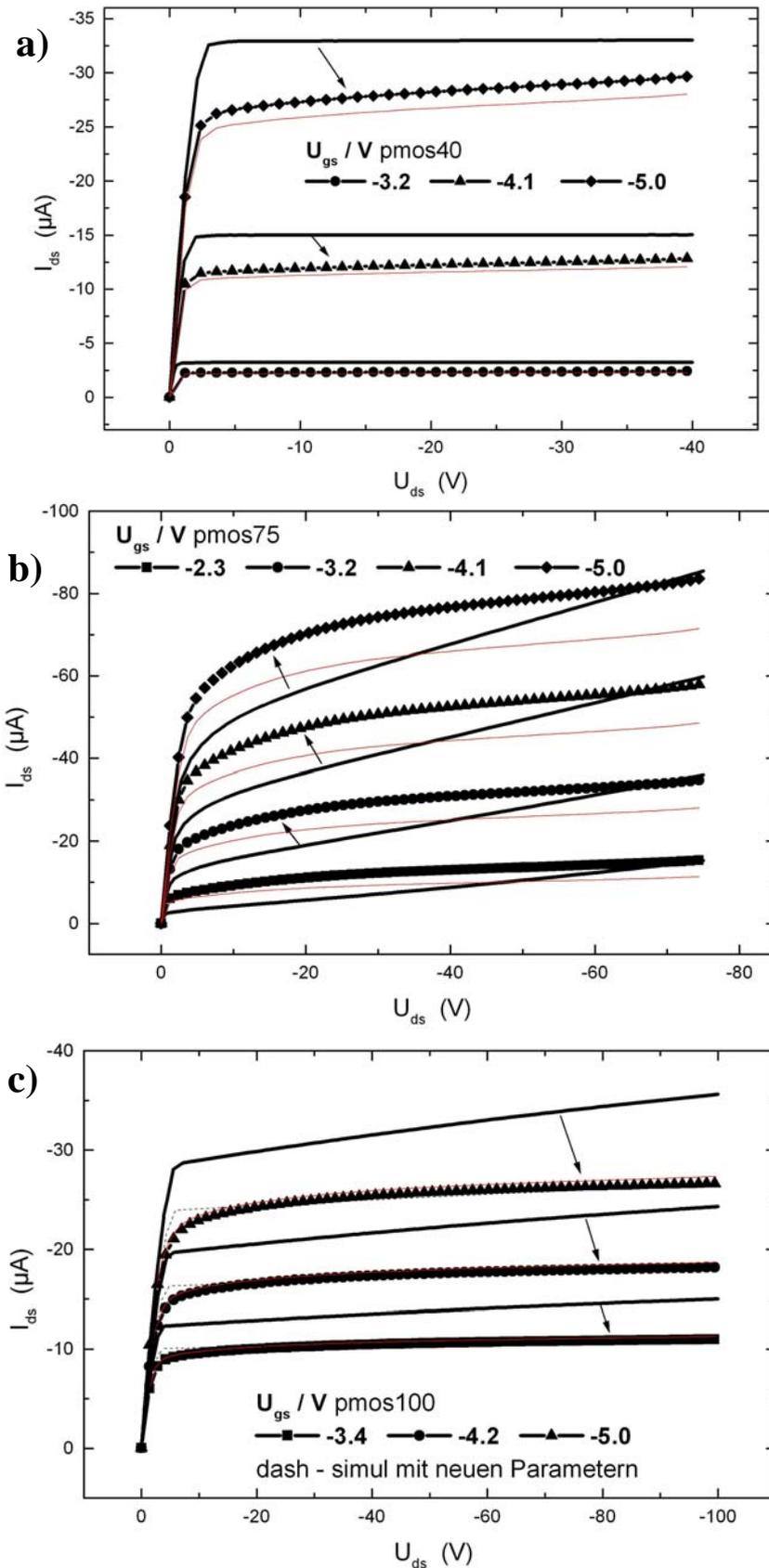


Abb. 4.3.8: Stromspannungskennlinien der 40 V (a), 75 V (b) und 100 V (c) NMOS-Transistoren bei verschiedenen Gate-Source-Spannungen (Kurven mit Symbolen). Die roten ununterbrochenen Kurven sind die Stromspannungskennlinien der entsprechenden Transistoren vom zweiten Wafer. Die schwarzen durchgezogenen Kurven sind die simulierten Kurven mit Parametern des Prozessanbieters

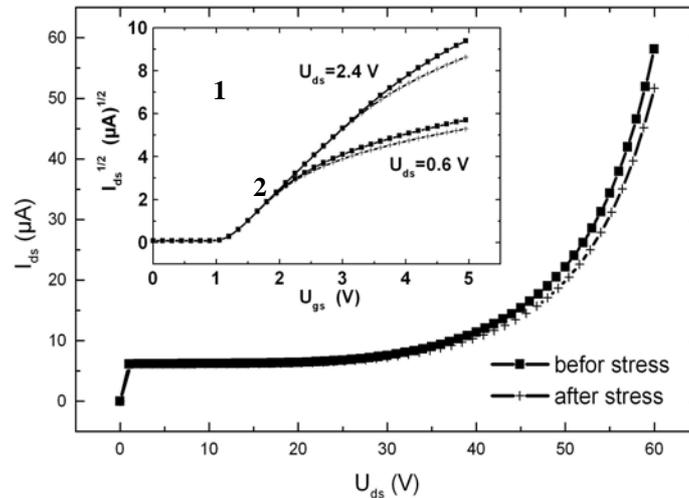


Abb. 4.3.10: Stromspannungskennlinien des 30 V NMOS-Transistors vor (1) und nach (2) der Belastung: Anlegen der Spannung von 60 V innerhalb von 15 min.

Abb. 4.3.7 und 4.3.8 zeigen die Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten Transistoren bei verschiedenen Gate-Source Spannungen. Die roten durchgezogenen Kurven stellen die Strom-Spannungs-Kennlinien der entsprechenden Transistoren vom zweiten Wafer dar. Mit Ausnahme des 75 HV-PMOS-Transistors stimmen die Kurven von verschiedenen Wafern gut überein. Die schwarzen durchgezogenen Kurven wurden mit den Parametern des Prozessanbieters simuliert. Die Simulationen wurden in der CADENCE Analog Design

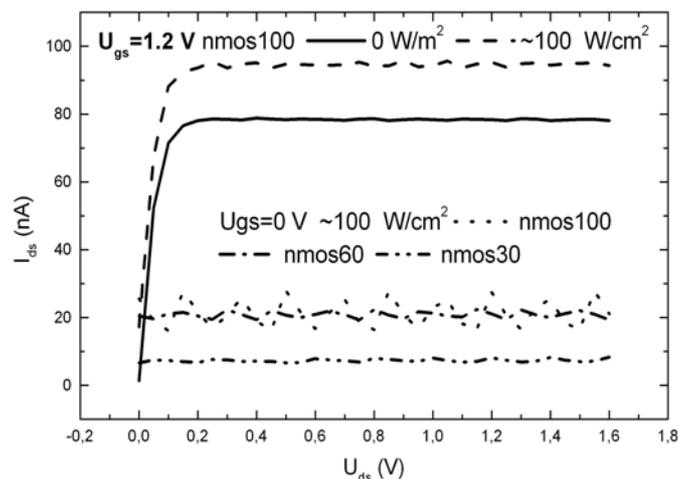


Abb. 4.3.11: Photostrom der HV-Transistoren bei der $U_{GS} = 0$ V und 1,2 V. Die Intensität des Lichtes ist ca. 100 W/m^2 .

Oberfläche mit Hilfe des Spectre-Simulators durchgeführt. Die Transistoren wurden mit dem SPICE-MOSFET Modell BSIM3v3 simuliert (siehe 4.2.2). Die Unterschiede zwischen den gemessenen und simulierten Kurven ergeben sich insbesondere bei der Steigung im Sättigungsbereich (Abb. 4.3.7a, 4.3.8a,b,c) oder der Größe des Sättigungsstroms (Abb. 4.3.7b). Der 100 V NMOS-Transistor kann hinreichend gut mit den angegebenen Parametern

beschrieben werden (Abb. 4.3.7c). Die Nichtübereinstimmungen bei anderen Transistoren können behoben werden, indem man Parameter des Modells - die Dicke vom Gate Oxid t_{ox} und den Channel Modulation Parameter λ variiert. Ein Beispiel der Anpassung der simulierten Kurven (gestrichelte Linien) zu den experimentell ermittelten zeigt Abb. 4.3.8c.

Abb. 4.3.10 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien des 30 V NMOS-Transistors vor und nach der Belastung. Die Belastung bestand darin, dass die Spannungen $U_{DS} = 60$ V und $U_{GS} = 2,4$ V für eine Dauer von 15 min an den Transistor angelegt wurden. Die Vergrößerung des Widerstandes des Transistors nach der Belastung ist im Hinblick auf das Verhältnis der Widerstände im leitenden und gesperrten Zustand sehr gering. Die Belastung hat keine Änderung der Schwellenspannung des Transistors verursacht (Abb. 4.3.10). Damit ist der Einsatz des 30V NMOS-Transistors bei größeren Spannungen U_{DS} möglich.

Die Photoströme der HV-Transistoren liegen bei einer Intensität des einfallenden Lichtes von ca. 100 W/cm^2 im nA-Bereich (Abb. 4.3.11). Der Photostrom bei kleinen Gate-Source-Spannungen ist spannungsunabhängig.

Im Ganzen sind die HV-Transistoren mit minimaler Breite im Rahmen der HV-I2T Technologie für die Realisierung der HV-Schaltung (Abb. 4.3.4) geeignet.

4.4 Partikelübertrag auf einen CMOS-Chip

4.4.1 Beschichtung des CMOS-Chips

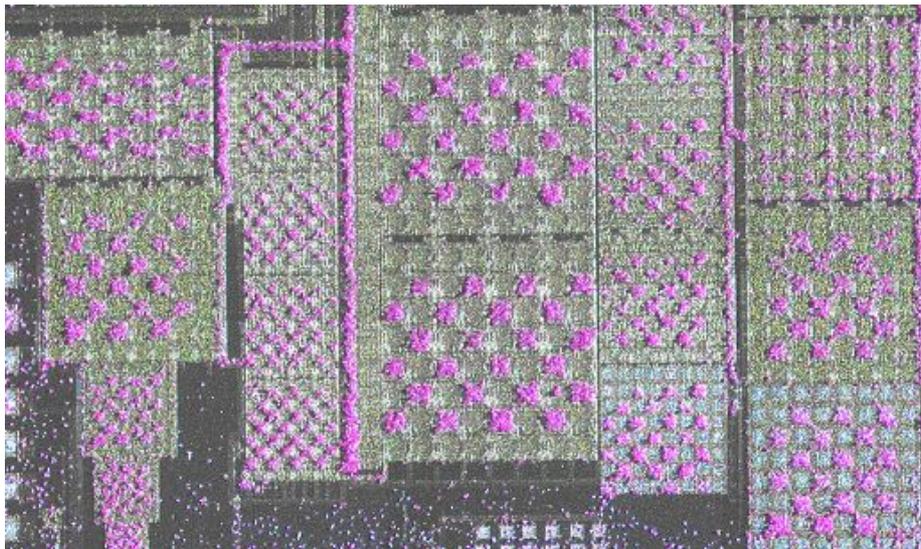


Abb. 4.4.1: Ausschnitt des mit dem OKI-Toner beschichteten CMOS-Chips. Ein Schachbrettspannungsmuster aus Spannungen 0 V und 30 V wurde für alle Matrizen generiert. Die Spannung am Gitter betrug 15 V.

Das Design des eingesetzten CMOS-Chips wird ausführlich in [KÖN05] beschrieben. In Abb. 4.4.1 und 4.4.2 sind Ausschnitte der beschichteten CMOS-Chips dargestellt. Auf der Chipoberfläche sieht man mehrere Matrizen, die sich nach der Größe und Form der Potentialflächen unterscheiden. Die erste und zweite Spalte der Matrizen von rechts besitzen Potentialflächen, die mit 100V und 60V CMOS-Transistoren versehen sind. Eine Spannung von max. 30 V kann an Potentialflächen anderer Matrizen angelegt werden. Der Schaltung aller Pixel liegt der im Abschnitt 4.3.2 behandelte Spannungsteiler (Abb. 4.3.4) zugrunde. Alle Matrizen sind mit einer Abschirmelektrode (Gitter) analog zu Hilfschip 2 (siehe Abb. 3.2.2) versehen. Im Falle des CMOS-Chips wurde das Gitter mit Siliziumnitrid von der Umgebung isoliert.

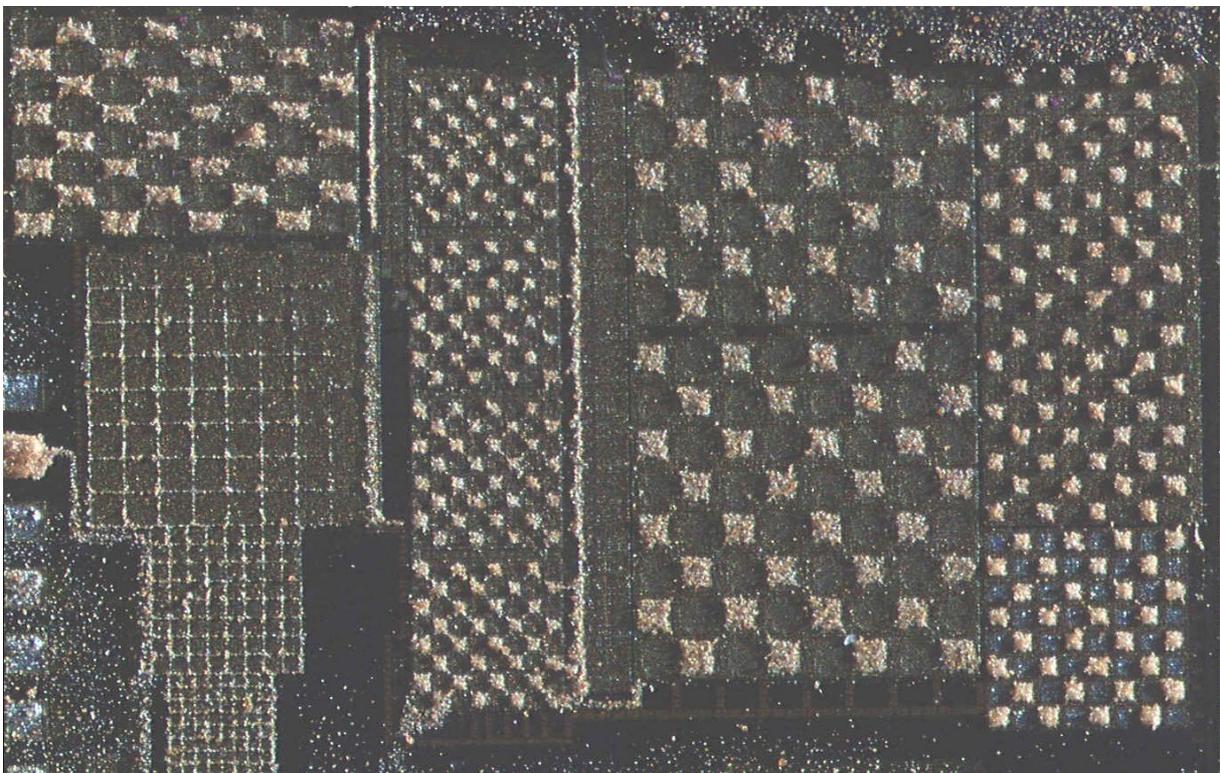


Abb. 4.4.2: Ausschnitt eines mit Aminosäurepartikeln beschichteten CMOS-Chips. Ein Schachbrettspannungsmuster aus Spannungen von 0 V und 30 V (erste, zweite und dritte Spalte von links) und von 0 V und 50 V (vierte Spalte von links) wurde für alle Matrizen generiert. Die Spannung am Gitter betrug 15 V. Die drei unteren Matrizen in der ersten Spalte von links hatten keine Spannung an ihren Pixeln.

Die Beschichtung des Chips wurde in der Aerosolkammer (siehe Abb. 3.3.3) durchgeführt. Es wurde kein großer Einfluss der Spannungen im Bereich von 30 V bis 100 V auf die Qualität der Beschichtung beobachtet. Im Unterschied zu den Experimenten in Abschnitt 3.3.2 gab es keine Abhängigkeit der Qualität der Beschichtung vom Abstand zwischen Chipoberfläche und Blende. Die Beschichtung ohne Blende hat zu keiner Verschlechterung des Kontrastes geführt. Die Matrizen mit dem Raster 50 μm (die vierte

Spalte von rechts) wurden wie Matrizen mit größeren Rastern fast ohne Kontaminationen beschichtet.

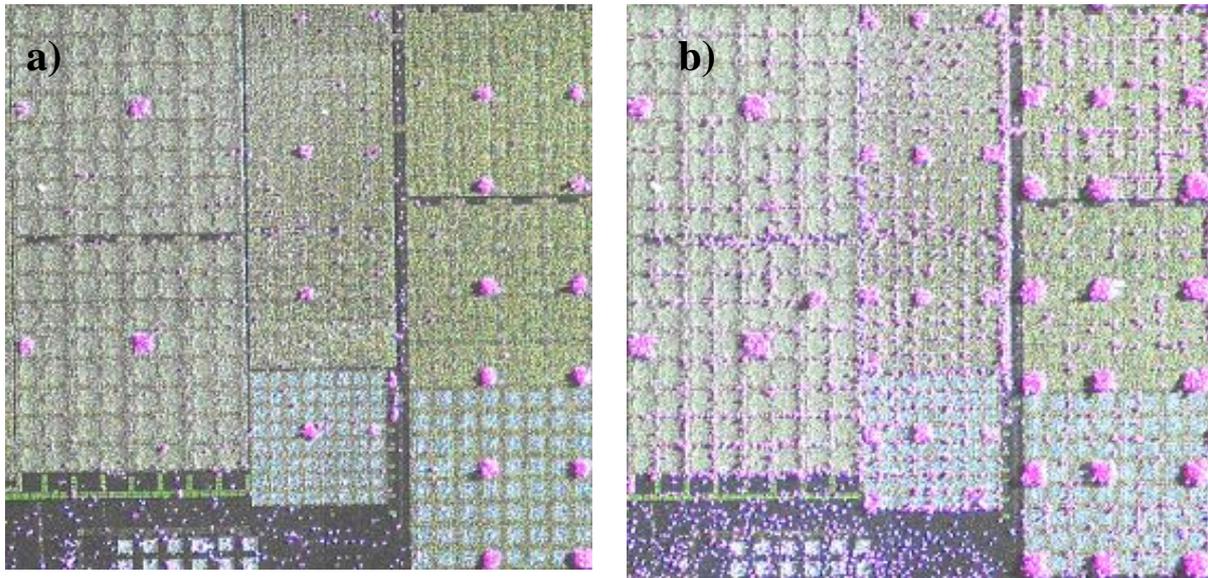


Abb. 4.4.3: Ausschnitt des mit dem OKI-Tonerpartikeln beschichteten CMOS-Chips. Ein Ladungsmuster aus Spannungen von 0 V und 30 V wurde für alle Matrizen generiert. Die Spannung am Gitter betrug 0 V (a) und 15 V (b)

Das Schachbrettspannungsmuster ist das optimale Ladungsmuster für die Beschichtung aus dem Aerosol, weil sich dabei das positive elektrische Feld über die ganze Fläche des Chips erstreckt. Bei anderen Spannungsmustern wie z.B. in Abb. 4.4.3 bleiben

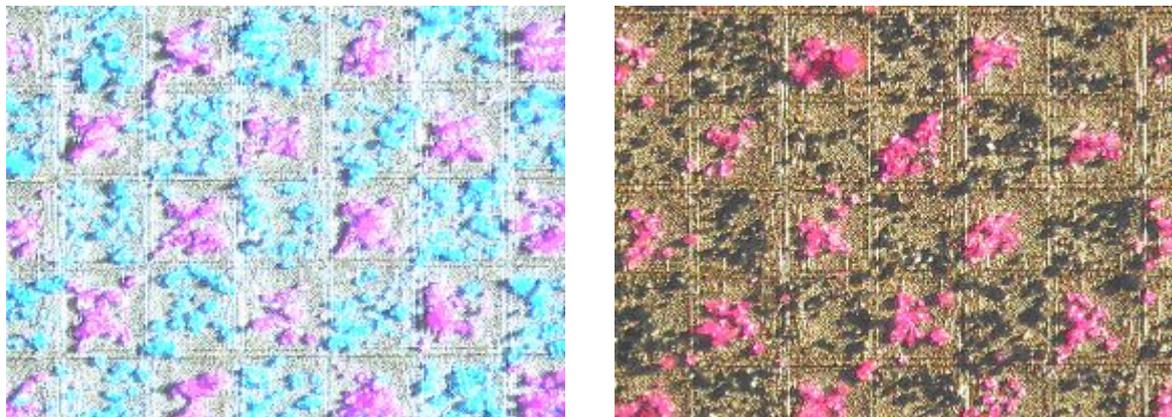


Abb. 4.4.4: Übertrag zweier Arten von OKI-Tonerpartikeln mit Hilfe zweier Aerosolkammern: Magenta und Cyan (links) oder Magenta und Schwarz (rechts). Druckluftstrom 33 l/min. Schachbrettladungsmuster aus 0 und 30 V wurden hintereinander generiert. Raster: 100 μm .

große Bereiche der Chipoberfläche ohne Spannung, sodass Partikel ohne Ablenkung auf ungeladene Potenzialflächen aufprallen können. Abb. 4.4.3a zeigt einen Chipausschnitt, in dem die Kontaminationen auf der Oberfläche unterschiedlich verteilt sind. Die erste Spalte der Matrizen von rechts ist weniger kontaminiert, als die anderen.

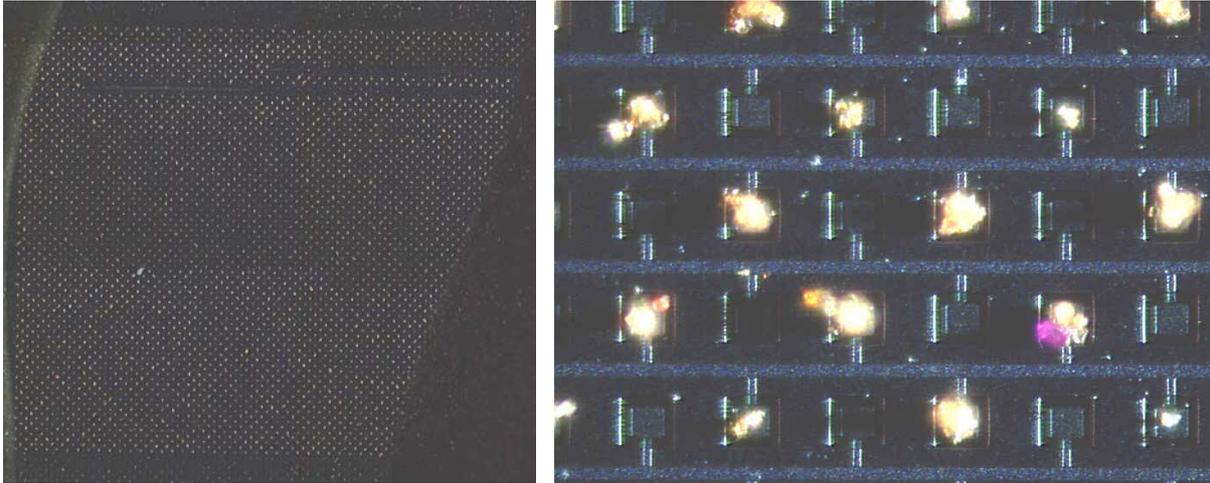


Abb. 4.4.5: Hilfschip 3 (links) und ein Ausschnitt (rechts). Raster: 50 μm . Padgröße 25 \times 25 μm^2 . Beschichtung mit den Aminosäurepartikeln in der Aerosolkammer. Schachbrettmuster aus 0 und 100 V. Die Spannung am Gitter beträgt 0 V.

Die beobachteten Besonderheiten der Beschichtung des CMOS-Chips sind vor allem darauf zurückzuführen, dass die Chipoberfläche einen kleinen Abscheidungskoeffizienten η_0 (siehe Abb. 2.3.1) im breiten Spektrum der Partikelgeschwindigkeiten aufweist. Daher prallten die meisten Partikel beim Kontakt mit der Oberfläche zurück. Das betraf sowohl die Al_2O_3 -Schicht auf den Al-Pads (siehe in Abb. 4.4.1 zwei untere Matrizen in den ersten und zweiten Spalten von rechts) als auch die Passivierung aus Si_3N_4 . Die Kontamination der Matrizen in Abb. 4.4.3a wird von Partikeln verursacht, die infolge des turbulenten Luftstromes die Chipoberfläche mit sehr kleinen Geschwindigkeiten berühren. Ein Gitter mit positiver Spannung kann die ungeladenen Potentialflächen vor Kontaminationen schützen, indem es Partikel mit niedrigen Geschwindigkeiten auf sich ablenkt (Abb. 4.4.3b).

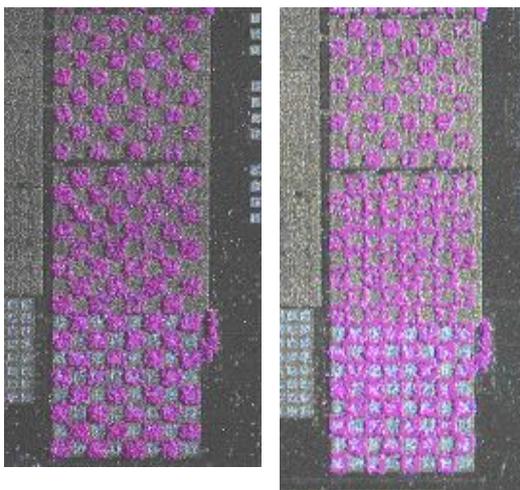


Abb. 4.4.6: Selektive Desorption der Tonerpartikel bei Schachbrettmuster 0 V und 100 V. Die Luftstromgeschwindigkeit ist rechts größer als links.

Abb. 4.4.4 zeigt ein Beispiel des Übertrages zweier Arten des OKI-Toners auf eine Matrix mit einem Raster von 100 μm . Das Schachbrettmuster aus Partikeln wurde mit Hilfe zweier baugleicher Aerosolkammern bei gleichem Druckluftstrom erzeugt. Zuerst wurden in der ersten Kammer Magenta-Tonerpartikel auf die Matrix nach dem Schachbrettladungsmuster aufgebracht. Anschließend wurde die Matrix in der zweiten Aerosolkammer mit Cyan-Tonerpartikeln nach dem komplementären Schachbrettladungsmuster

beschichtet. In der Abb. 4.4.4 wird deutlich, dass die Magenta-Tonerpartikel innerhalb der Potentialfläche kompakter als die blauen abgelagert sind, obwohl die Cyan-Tonerpartikel eine größere Ladung aufweisen (siehe Abb. 3.1.4). Diese Beobachtung scheint auf den ersten Blick der Tatsache zu widersprechen, dass Partikel mit größerer Ladung besser vom elektrischen Feld abgelenkt werden. In unserem Fall nähern sich die Partikel der Oberfläche mit Geschwindigkeiten oberhalb von 5 cm/s an, sodass das elektrische Feld nicht im Stande ist, die schnell fliegenden Partikel abzulenken. Nach unelastischem Kontakt mit der Oberfläche oder durch Zusammenstöße mit anderen Partikeln verliert ein Partikel an Geschwindigkeit und wird anschließend vom Feld abgefangen. Der Kontakt kann allein durch hohe Adhäsionskraft auf der Oberfläche unelastisch sein. So entstehen langsame Partikel unmittelbar über der Oberfläche in einer Höhe bis 20 μm . Nach dem unelastischen Kontakt haben die Cyan-Tonerpartikel eine ausreichend große Geschwindigkeit, um die Wirkung der kurzreichweitigen Adhäsionskraft zu überwinden. Sie werden aber aufgrund der elektrostatischen Kraft von den geladenen Pixeln angezogen. Für die Cyan-Tonerpartikel liegt das Maximum des elektrischen Feldes an den Rändern des Pixels. Der Verlust an kinetischer Energie während des Kontaktes ist bei Magenta-Tonerpartikeln kleiner. Daher können sie sowohl die Anziehungskraft sowie der Adhäsion als auch des starken, aber räumlich sehr begrenzten elektrischen Feldes an den Rändern des Chips überwinden. Die Verteilung des elektrischen Feldes das in einer Höhe zwischen 30 μm und 100 μm sein Maximum in der Pixelmitte hat, sorgt für eine kompaktere Lage der roten Partikel.

Eine ortsgenaue Ablagerung von Partikeln aus dem Aerosol ist auch bei kleineren Potentialflächen möglich (Abb. 4.4.5). Die Größe einer Potentialfläche des Hilfschip 3 beträgt $25 \times 25 \mu\text{m}^2$. Die Beschichtung wurde beim Schachbrettspannungsmuster 0 V und 100 V durchgeführt. Das Gitter besitzt die gleiche Breite wie die Kante der Potentialfläche. Je kleiner eine Potentialfläche ist, desto weniger Partikel können auf der Potentialfläche abgelagert werden und um so größer ist auch der Unterschied in der relativen Ablagerungsdichte für unterschiedliche Potentialflächen.

Zwei Beispiele der selektiven Desorption (siehe 3.6) auf dem CMOS-Chip bei den verschiedenen Luftgeschwindigkeiten sind in Abb. 4.4.6 dargestellt. Das Schachbrettmuster bestand aus Potentialflächen mit 0 und 100 V. Das Raster der Matrizen beträgt ca. 100 μm . Die obere Matrix weist eine kleinere Potenzialfläche und ein breiteres Gitter auf, was die kompakteren Anhäufungen von Partikeln auf dieser Matrix erklärt. In der Mitte der Potenzialflächen haben sich partikelfreie Räume gebildet, weil die elektrischen Felder hier wesentlich kleiner als am Rand der Potenzialfläche sind (siehe Kapitel 3.4). Mit kleineren

Potentialflächen kann die Bildung dieser freien Räume vermieden und daher die selektive Desorption ohne Beeinträchtigung der Ablagerungsqualität bei den kleineren Rastern realisiert werden.

4.4.2 Anomalien bei der Beschichtung

Die Reproduzierbarkeit der selektiven Ablagerung der Partikel aus dem Aerosol wird von zwei Faktoren beeinträchtigt. Zum einen ist es schwierig, die gleiche und homogene

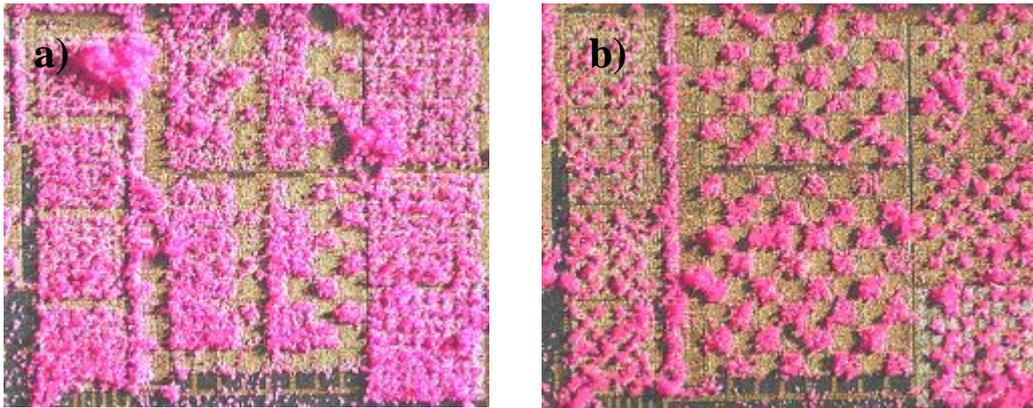


Abb. 4.4.7: Unprogrammierte großflächige Ladungsmuster (a). Schachbrettspannungsmuster aus 0 und 30V (b). Die Spannung am Gitter ist 15 V.

Dichte des Aerosols zu gewährleisten. Zum anderen treten bei der Beschichtung zwei Anomalien auf, die in diesem Abschnitt als unprogrammierte großflächige Spannungsmuster und als „Abschattung“ der Spannung an Matrizen bezeichnet werden.

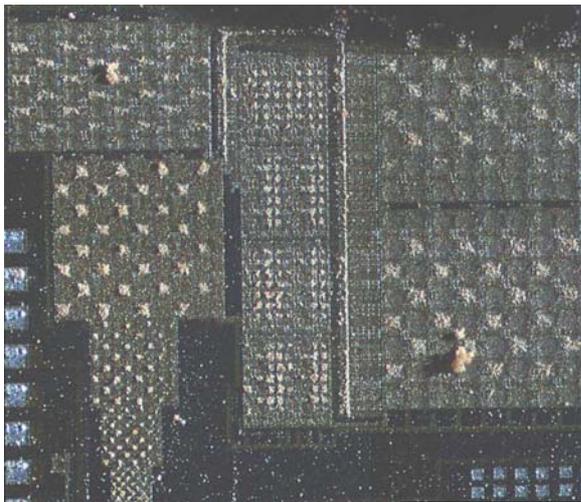


Abb. 4.4.8: Unprogrammierte großflächige Ladungsmuster. Schachbrettspannungsmuster aus 0 und 30V (b). Die Spannung am Gitter ist 15 V. Biotoner.

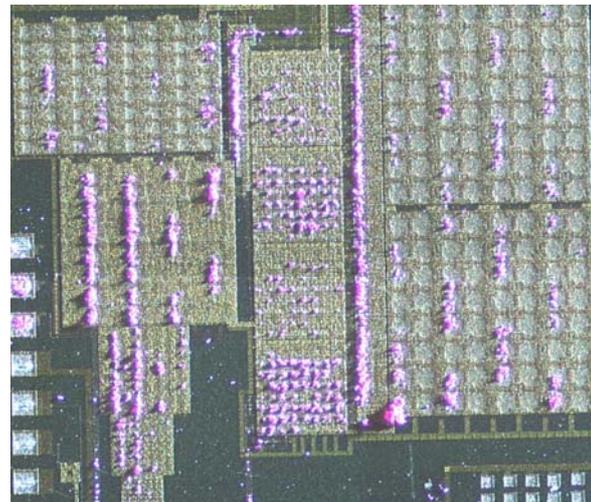


Abb. 4.4.9: Beschichtungsanomalie bei programmiertem unsymmetrischem Muster

Abb. 4.4.7a zeigt unprogrammierte großflächige Spannungsmuster, die statt des Schachbrettladungsmusters entstehen. Die Anomalie tritt nur nach dem Aufladen der Aerosolkammer mit den frischen Magenta-Tonerpartikeln oder Aminosäurepartikeln

(Abb. 4.4.8, mittlere Spalte) und bei der Beschichtung mit hohen Aerosoldichten auf. Der Effekt ist sehr instabil. Schon der nächste Versuch zur Beschichtung der Matrizen nach 10 min. bei denselben Parametern ergab keine Anomalie (Abb. 4.4.7b). Bei den Matrizen mit Spannungen über 60 V an den Potenzialflächen wurde diese Anomalie nicht beobachtet. Die Anomalien treten nicht bei der Beschichtung mit den blauen und Schwarz-Tonerpartikel auf.

Unprogrammierte großflächige Spannungsmuster traten bei den vorprogrammierten unsymmetrischen Spannungsmustern auf (Abb. 4.4.9). Eine Verteilung des Toners gemäß des unsymmetrischen vorprogrammierten Spannungsmusters zeigt sich auf den Matrizen in der ersten Spalte von rechts. Die großflächigen unprogrammierten Spannungsmuster sind bei den Matrizen in der Mitte zu erkennen. Die Matrizen in der linken Spalte weisen zusätzlich auf die Abweichung vom vorprogrammierten Muster hin.

Eine größere Spannung am Gitter führt auch mit größerer Wahrscheinlichkeit zum

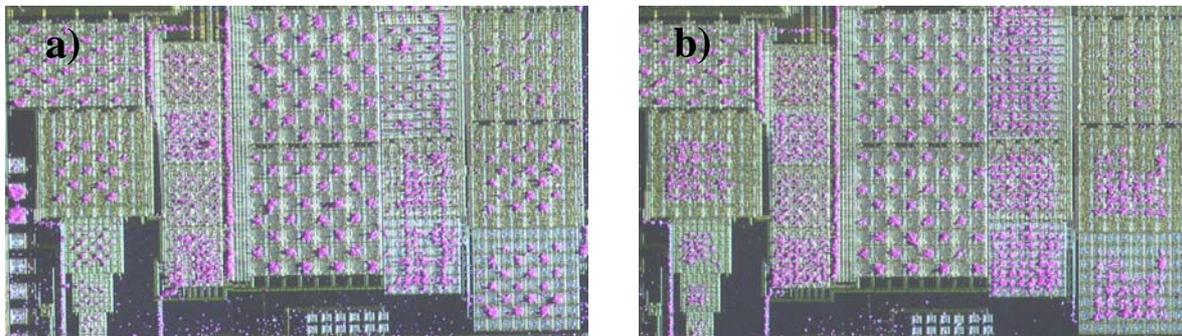


Abb. 4.4.10: Anomalien bei der Spannungen am Gitter 20 V (a) und 25 V (b). Das Schachbrettspannungsmuster aus 0 V und 30 V.

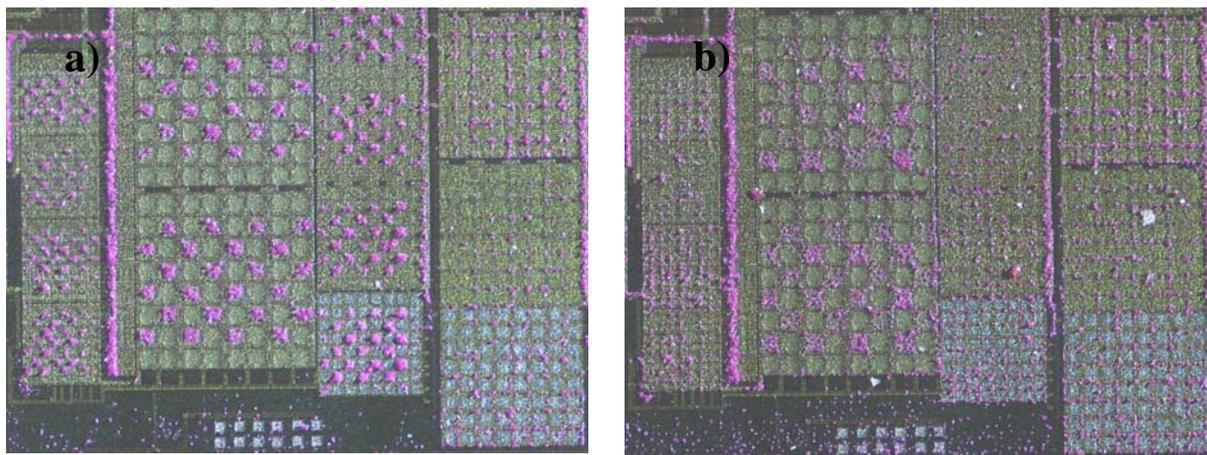


Abb. 4.4.11: Abschattung der Spannung an Matrizen. Schachbrettmuster aus 0 V und 30 V (a) und 0 V und 25 V (b). Spannung am Gitter ist 15 V. Bei der Abschattung wird nur das Gitter beschichtet.

Auftreten der Anomalie. Abb. 4.4.11 zeigt diese Tendenz bei Gitterspannungen von 20 V (a) und 25 V (b). Bei einer Gitterspannung von 20 V tritt die Anomalie bei den Matrizen mit den kleinen Rastern in den zweiten und vierten Spalten von rechts

auf. Bei einer Spannung am Gitter von 25 V werden von der Anomalie zusätzlich die Matrizen in den ersten und fünften Spalten betroffen.

Ein weiterer Effekt ist die Abschattung der Spannung an den Matrizen beim Anlegen von Spannungen unterhalb 45 V. Dieser Effekt kann in Abb. 4.4.11 bei den Matrizen in der ersten Spalte von rechts beobachtet werden. Die Potentialflächen der Matrizen in der ersten Spalte von rechts sind mit 100 V Transistoren versehen. Beim Anlegen der Spannung nach dem Schachbrettmuster 0 V und V_{DD} (siehe Schaltung in Abb. 4.3.4) unterhalb von 45 V wird nur das Gitter beschichtet, an das eine Spannung von 15 V angelegt wurde. Bei Verkleinerung der V_{DD} Spannung auf 25 V fallen Matrizen aus, die mit 60 V Transistoren (zweite Spalte) und mit 30 V Transistoren (vierte Spalte) versehen sind. Bei der V_{DD} Spannung von 20 V fallen die Matrizen in der dritten Spalte aus. Der Effekt ist wesentlich stabiler als die oben behandelten unprogrammierten großflächigen Spannungsmuster. Nach mehreren Stunden ohne Betrieb konnte dieser Effekt am Chip nicht reproduziert werden.

Eine mögliche Erklärung dieser Effekte wäre ein Ladungsübertrag von den negativ geladenen Partikeln auf die Passivierung wo die negative Ladung die Funktionsweise der Schaltung beeinträchtigt. Dieser Einfluss könnte als eine Blockierung der LV- Einheit der Pixelschaltung (Abb. 4.3.4), die die Gate Spannung am HV-NMOS-Transistor steuert oder als eine Anreicherung der negativen Ladung in der Nähe des Kanals des HV-NMOS-Transistors auftreten. Für diese Erklärung spricht die Tatsache, dass die Anomalien schlecht reproduzierbar sind. Die Messungen im Abschnitt 3.1 zeigen, dass triboelektrisch aktivierte Partikel etwa die Hälfte ihrer Ladungen beim Kontakt verlieren können.

So kann der Ladungsübertrag zum Entstehen von fixierten negativen Ladungen in der Passivierung führen, deren elektrisches Feld das Feld von positiv geladenen Potenzialflächen kompensiert und dadurch die Anomalie „Abschattung der Spannung an Matrizen“ verursachen könnte.

Ein Ladungsübergang zwischen dielektrischen Partikeln und der leitenden Oberfläche in Anwesenheit des stationären elektrischen Feldes wurde in [COL76] untersucht und als dynamische Aufladung bezeichnet. Im Unterschied zu unserem Fall wurden Partikel mit einem Durchmesser von größer 127 μm eingesetzt. Dabei wurde festgestellt, dass die beim Kontakt übertragene Ladung proportional zum elektrischen Feld ist. Die Abschattung der Spannung an Matrizen hängt auch von der Spannung V_{DD} ab. Der Effekt könnte darauf hinweisen, dass der Ladungsübertrag bei den Transistoren mit der größeren V_{DD} intensiver verlief.

Bemerkenswert ist, dass die Cyan-Tonerpartikel beim Kontakt mit dem Chip keine Anomalie auslösen, obwohl sie eine größere Ladung aufweisen und eigentlich einen besseren Ladungsübertrag ermöglichen sollten. Die Ursache liegt vermutlich im Charakter des Kontaktes der Partikel mit der Oberfläche. Wie bereits in Abschnitt **4.4.1** gezeigt wurde, weisen die Cyan-Tonerpartikel im Unterschied zu den roten beim Kontakt mit dem Chip zum Teil unelastische Stöße auf.

4.5 Partikelübertrag vom Chip auf einen Träger

Ein Chip mit selektiv abgelagerten Partikeln könnte als Stempel verwendet werden, sodass ein Partikelmuster vom Chip auf ein Substrat, z.B. einen Objektträger, übertragen wird. Diese Methode hat folgende Vorteile: Der Chip kommt nicht in Berührung mit Chemikalien, die bei der anschließenden Synthese eingesetzt werden und den Chip beschädigen können. Deshalb kann der Chip ausschließlich im Rahmen der üblichen Chiptechnologie hergestellt werden. Mithilfe eines im Vergleich zu einfachen Glasplatten teuren Chips könnten zahlreiche Molekülbibliotheken auf billigen Trägern synthetisiert werden. Bildlich ausgedrückt: man bräuchte nicht zu jeder neuen Schallplatte einen neuen Schallplattenspieler zu kaufen. Weiterhin spielt die Oberflächenstruktur bei der Festphasensynthese eine wichtige Rolle. Anstatt sich damit abzufinden, was sich aus der Chiptechnologie ergibt, könnten Chemiker aus einer großen Wahl an Oberflächen zum Aufbau der Molekülbibliothek freiwählen.

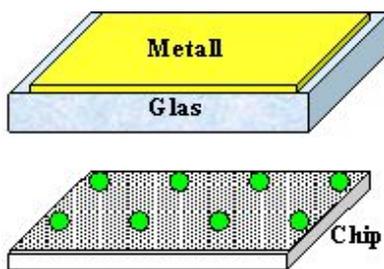


Abb. 4.5.1: Partikelübertrag vom Chip auf einen Träger. Der Träger wird gegenüber dem Chip positioniert, der Übergang durch Anlegen der Spannung an den Träger eingeleitet.



Abb. 4.5.2: Die Oberfläche der Trägerplatte (Kontaktseite zum Chip), auf die die Partikel abgelagert werden.

Zu den Nachteilen dieser Methode gehört zum einen die Notwendigkeit einer mechanischen 3D-Positionierung des Chips auf der Oberfläche des Trägers. Da der Chip nur als Hilfselement zur Partikelablagerung dient, schließt diese zum anderen Methode die Verwendung zusätzlicher Chipfunktionen zum optischen Nachweis von Peptid-Proteinwechselwirkungen aus. Wie die durchgeführten Experimente zudem zeigen, können Kontaminationen beim Übertrag der Partikel vom Chip auf Glas nicht vollständig vermieden werden.

Als Träger wurde eine Platte analog zur in Abb. 3.1.6 skizzierten Anordnung eingesetzt. In ersten Versuchen wurden Partikel selektiv auf einen CMOS-Chip abgelagert (Abb. 4.5.1, unten) und die Platte (Abb. 4.5.1, oben) auf den Chip gelegt. Der Übergang der Partikel erfolgte nach dem Anlegen von Spannungen im Bereich von 400 V bis 1000 V an die Metallschicht der Platte, ohne Spannung erfolgt grundsätzlich kein Übergang. Abb. 4.5.2 zeigt die Siliziumoberfläche der Platte, die mit dem Chip kontaktiert und auf der Partikel abgelagert werden müssen. Helle Punkte stellen Unebenheiten der Platte dar und sollten nicht mit Kontaminationen verwechselt

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

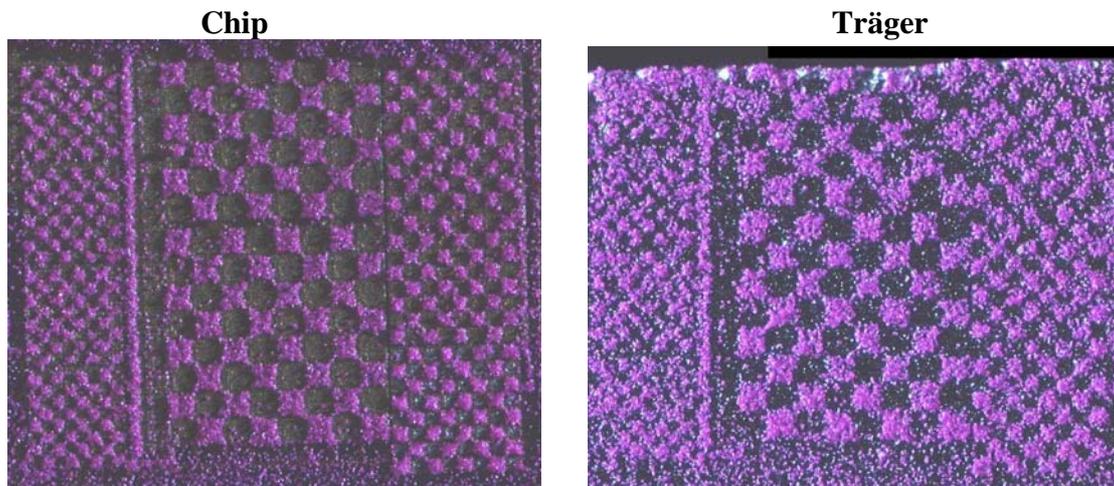


Abb. 4.5.3: Partikelmuster auf dem Chip und auf der Platte nach Übertrag bei einer Spannung von 400 V. werden.

Abb. 4.5.3 zeigt eine Chipoberfläche mit schachbrettartig abgelagerten Partikeln sowie das entsprechende Partikelmuster nach Übergang auf die inaktive Trägeroberfläche bei einer Spannung von 400 V. Der Chip selbst war dabei weder an eine Spannungsquelle noch an Masse angeschlossen. Zur Vereinfachung des Vergleichs wird in Abb. 4.5.3 und im Folgenden ein Spiegelbild des Ablagerungsmusters dargestellt. Man erkennt eine Verschlechterung der

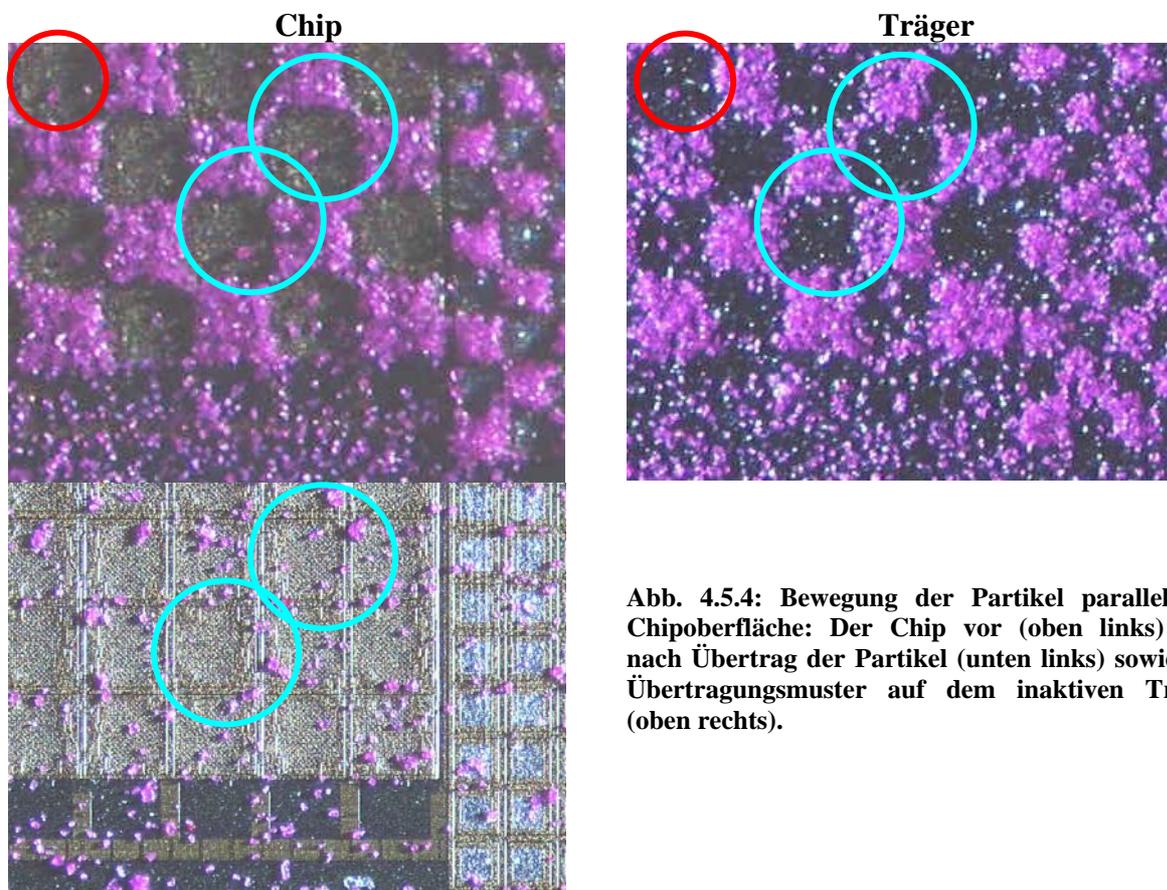


Abb. 4.5.4: Bewegung der Partikel parallel zur Chipoberfläche: Der Chip vor (oben links) und nach Übertrag der Partikel (unten links) sowie das Übertragungsmuster auf dem inaktiven Träger (oben rechts).

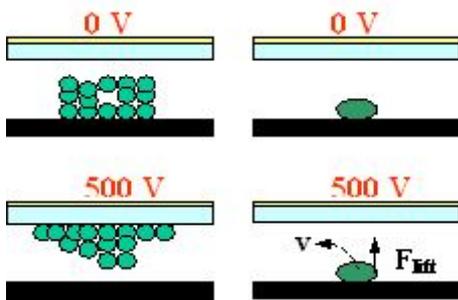
Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Qualität des Übertrags mit der Verkleinerung des Rasters, wobei größere Spannungen bis 1000 V die Qualität des Übertrages nicht verbessern. Auch die Verwendung der in Kapitel 3.5 beschriebenen Anschläge zur Abstandsregulierung zwischen Chip und Platte beseitigt die Kontaminationen nicht.

Abb. 4.5.4 zeigt drei Ausschnitte des Chips vor und nach dem Partikelübergang (oben und unten links) sowie des Trägers nach dem Übergang (rechts). Zu vergleichende Bereiche wurden mit Kreisen markiert. Das Partikel im Zentrum des roten Kreises wurde ohne Verschiebung in vertikale Richtung auf den Träger übertragen. Die Partikel in den blauen Kreisen hingegen wurden beim Übertrag in der horizontalen Ebene verschoben. Man findet sie weder auf der Trägerplatte noch auf dem Chip an der ursprünglichen Stelle. Eine horizontale Verschiebung der Partikel, die zwangsläufig zu Kontaminationen führen kann, kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. So führt eine minimale Neigung der Platte zum Chip zu einem Feldgradienten in der horizontalen Richtung und daher zu einer wirkenden elektrophoretischen Kraft F_{ep} gemäß 2.29. Für eine Abschätzung der elektrophoretischen Kraft kann folgende Formel benutzt werden:

$$F_{ep\ i} = 2\pi\epsilon_1 r^3 \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \right) \frac{U^2}{L^3} \text{tg}(\beta), \quad (4.6)$$

wobei β der Winkel zwischen den Ebenen der Chipoberfläche und der Platte, U die Spannung an der Platte, L der mittlere Abstand zwischen dem Chip und der Platte ist. Die Abschätzung des Verhältnisses der F_c/F_{ep} liefert einen Wert von 0,05. Dabei wurde angenommen, dass



4.5.5: Die Ursachen der horizontalen Verschiebung der Partikel beim Übergang

$\text{tg}(\beta) = 0,2$, $U = 500 \text{ V}$, $L = 30 \mu\text{m}$, $r = 5 \mu\text{m}$, $\epsilon_1 = \epsilon_0$, $\epsilon_2 = 5\epsilon_0$ ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$) ist und ein Partikel eine Ladung von $q = 2 \cdot 10^{-15} \text{ C}$ trägt. Die Abschätzung zeigt, dass die elektrophoretische Kraft in der horizontalen Ebene wesentlich kleiner als die elektrische Kraft senkrecht zur Oberflächen ist. Die Wirkung der elektrophoretischen Kraft könnte nur bei schlecht geladenen Partikeln zu Stande kommen.

Einige wahrscheinliche Ursachen der horizontalen Verschiebung werden schematisch in Abb. 4.5.5 dargestellt. Eine Zerstörung der kompakten Lage der Partikel beim Übergang kann zur horizontalen Verschiebung führen (linke Spalte). Dies würde eine schlechtere Qualität des Überganges bei den kleineren Rastern erklären (siehe Abb. 4.5.3). Eine nicht ideale Form der

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

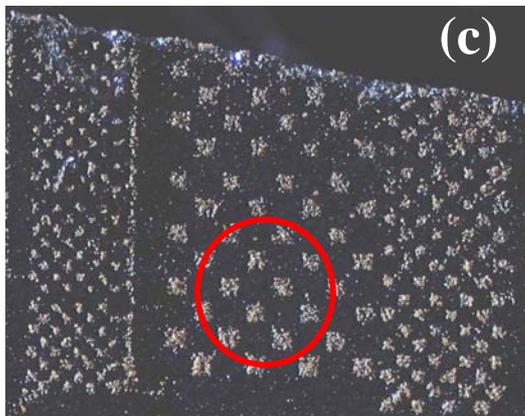
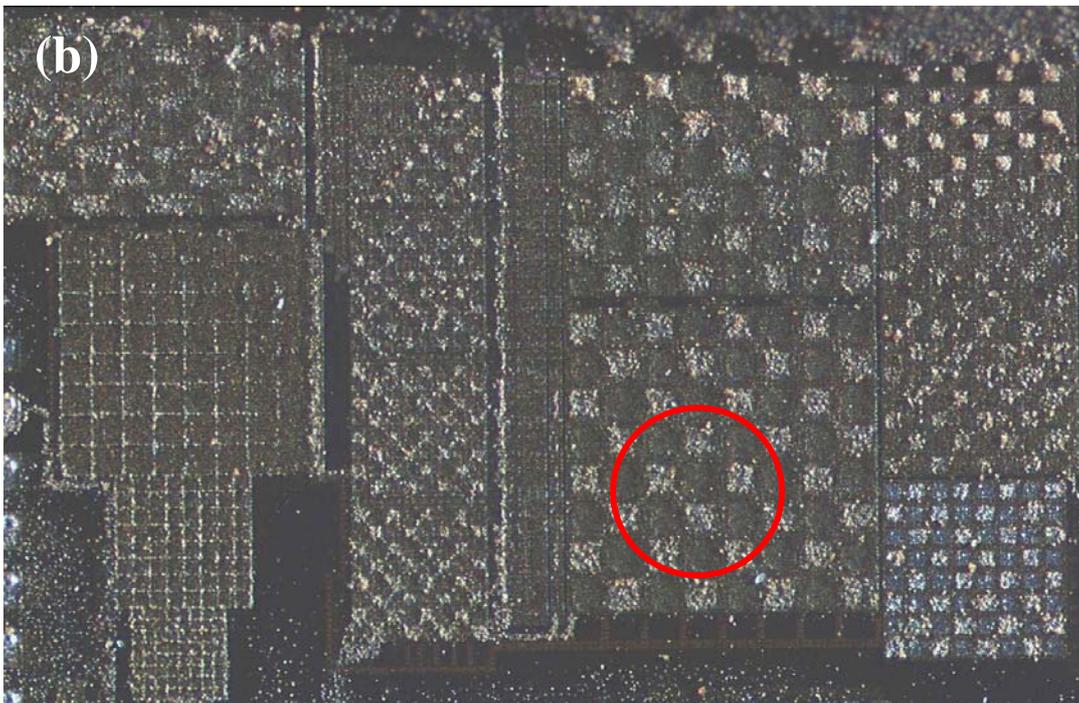
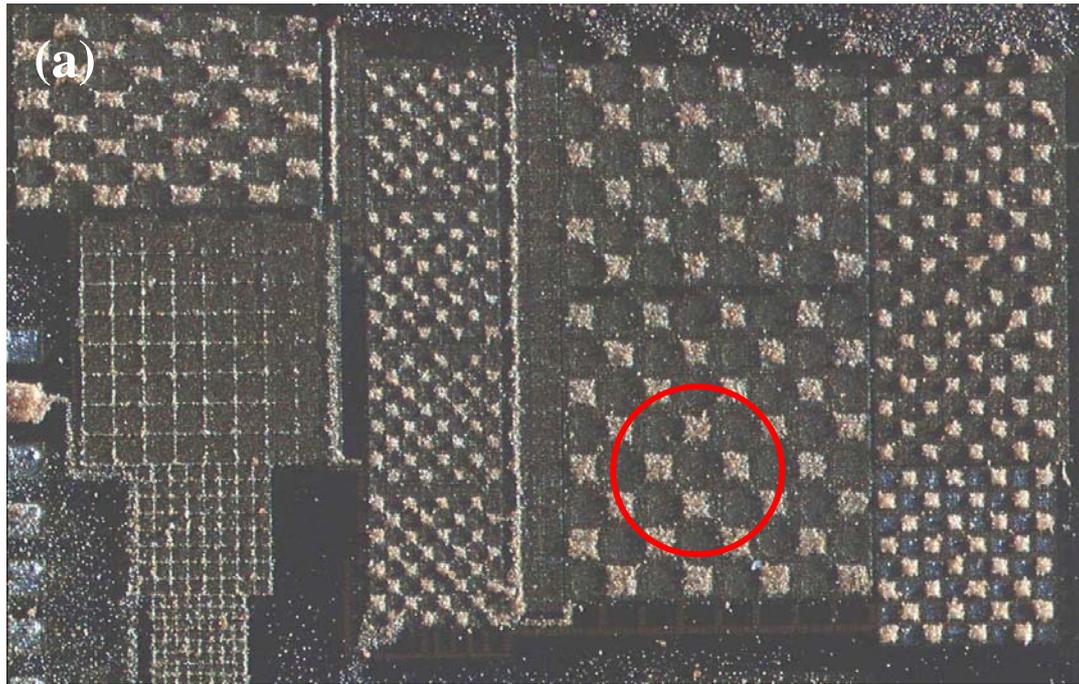


Abb. 4.5.6: Schachbrettmuster von Aminosäurepartikeln auf dem CMOS Chip vor (a) nach dem Übertrag (b) auf Glas (c) bei 800 V. Kontaminationen sind durch einen roten Kreis gekennzeichnet.

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Partikel und eine nicht homogene Oberfläche des Chips verursachen eine inhomogen verteilte



Abb. 4.5.7: Vergrößerung von Abb. 4.5.6, Aminosäurepartikel auf Glas mit verschiedenen Rastergrößen von 100 μm (oben links), 76 μm (oben rechts) und 50 μm (unten)

Adhäsionskraft, die auf einen Partikel wirkt, was zur verschobenen Abtrennungskraft F_{lift} und folglich zum Drehmoment des Partikels führt (rechte Spalte). Eine bessere Qualität des Übertrages wurde bei der Verwendung der Aminosäurepartikel beobachtet (Abb. 4.5.6). Der Übertrag benötigte im Unterschied zu den OKI-Tonerpartikeln eine größere minimale

Spannung von 800 V, da die Aminosäurepartikel eine kleinere Ladung aufweisen (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.1.2). Einige Kontaminationen, die nach der Chipbeschichtung in der Aerosolkammer erkennbar waren, blieben nach dem Partikelübertrag auf die Platte auf dem Chip liegen (rote Kreise, Abb. 4.5.6). Eine Vergrößerung von Abb. 4.5.6 zeigt, dass hier die Qualität des Übergangs unabhängig von der Rastergröße auf dem Chip ist (Abb. 4.5.7). Die Aminosäurepartikel weisen eine größere Agglomeration und eine größere Adhäsion auf der Chipoberfläche auf, was mit dieser Methode einen fast kontaminationsfreien Übertrag ermöglicht.

4.6 Multipolmatrix

4.6.1 Prinzip

Die Größe der Transistoren ist ein wichtiger Faktor, der die Auflösung der selektiven Ablagerung bei den eingesetzten Partikelgrößen limitiert. Beim Einsatz von 60 V- oder 100 V- Transistoren bspw. beträgt die minimale Kantenlänge des Pixels ca. 60 bzw. 80 μm [KÖN05]. Daher ist es von Interesse, andere Möglichkeiten zur Generierung starker, ortsaufgelöster elektrischer Felder zu finden, die nicht für jede Pixelelektrode einen eigenen Transistor benötigen. Hierfür bietet sich das sogenannte Multipolkonzept an.

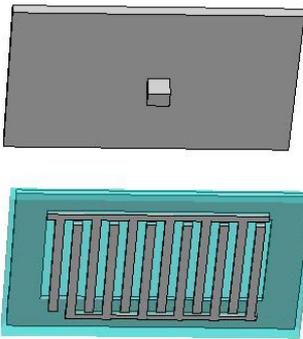


Abb. 4.6.1: Aufbau eines Multipolpixels. Die obere Platte dient zur Simulation der elektrischen Felder bei der Positionierung (Kapitel 3.5)

Abb. 4.6.1 zeigt unten den prinzipiellen Aufbau eines Multipolpixels. Die obere Platte mit dem quaderförmigen Stift in der Mitte dient zur Simulation der elektrischen Felder bei der Positionierung (siehe Kapitel 3.5). Der Pixel besteht aus zwei ineinander greifenden kammartigen Elektroden sowie einer abschirmenden Elektrode am Rand. Die Simulation in Abb. 4.6.2 veranschaulicht die Funktionsweise des Multipolpixels.

Wenn an die kammartigen Elektroden Spannungen von +80 V und -80 V (links) angelegt werden, verkleinert sich das elektrische Feld mit dem Abstand über der Oberfläche sehr schnell. Dies entspricht dem charakteristischen Verhalten von Multipolen großer Ordnungen. Wird an beide kammartigen Elektroden eine Spannung von +80 V angelegt, so unterscheidet sich das entstehende elektrische Feld (rechts) nur unwesentlich von dem elektrischen Feld

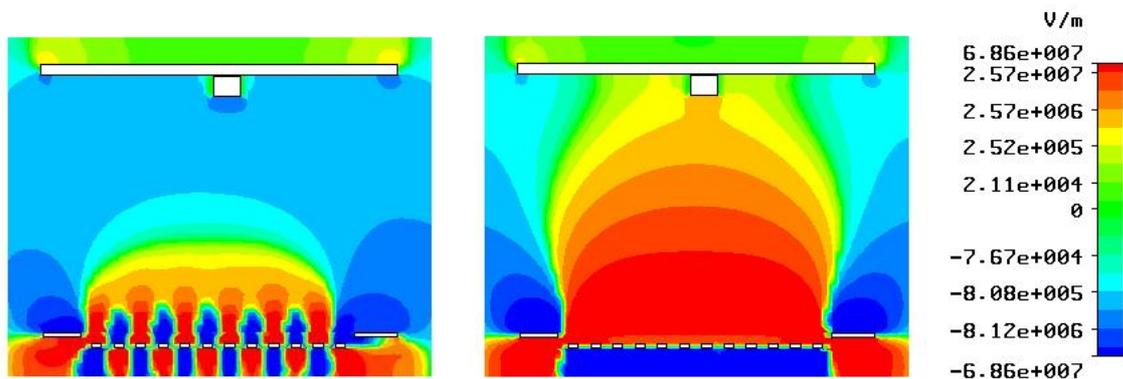


Abb. 4.6.2: Die elektrischen Felder des Multipolpixels im aus- (links) bzw. eingeschalteten (rechts) Zustand. Die Fläche des Pixels beträgt ca. 50 μm^2 , die Breite eines Elektrodenstreifens 2 μm , der Abstand zwischen den Streifen 2 μm bei Spannungen von $\pm 80\text{V}$. Der Abstand der zweiten Platte beträgt 50 μm , die Spannung an der Platte 0 V und an der Abschirmung -40 V.

einer geschlossenen Potenzialfläche bei gleicher Spannung. Wird eine Spannung -80 V an beide Elektroden angelegt, hat das elektrische Feld über der Chipoberfläche überall ein

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

negatives Vorzeichen. In Abb. 4.6.2 ist die zur Oberfläche senkrechte Komponente des simulierten elektrischen Feldes dargestellt.

Ein Beispiel skizziert die Ansteuerung der Multipolpixels für die Positionierung der Partikel mit Hilfe der Elektrodenplatte (Abb. 4.6.3). Die kammartigen Elektroden der in einer Spalte liegenden Pixel sind miteinander verbunden, gleiches gilt für die Elektroden der Pixel in einer Zeile. Die Multipolmatrix wird durch

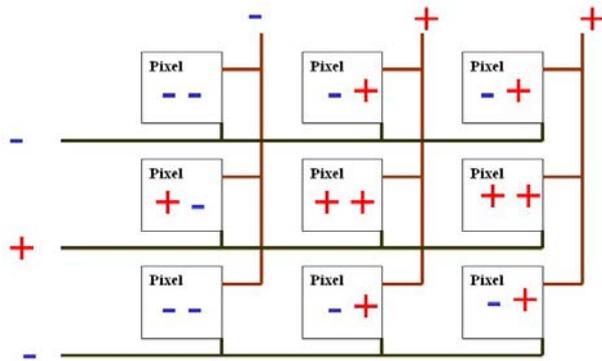


Abb. 4.6.3: Steuerung einer Multipolmatrix

das Anlegen von Spannungen an die jeweiligen Reihen und Zeilen gesteuert. Bei der Spannung ++ erfolgt der Partikelübertrag von der Platte auf das Pixel. Bei den Spannungen +- oder -- erreicht das positive Feld die gegenüberliegende Platte nicht, es erfolgt kein Partikeltransport. Die Modifizierung der Elektrodenplatte durch

Einführung des Stiftes kann wie gezeigt die Feldeffekte verstärken. Bei Anwendung der selektive Desorption würden die Spannungen +-, +0 und ++ durch ihre großen Feldgradienten die Partikel am Pixel halten, während die Spannungen -- bzw. 00 zur Ablösung der Partikel führen würden.

Abb. 4.6.4 zeigt ein Layout einer Multipolmatrix im Rahmen der HV-I2T-Technologie

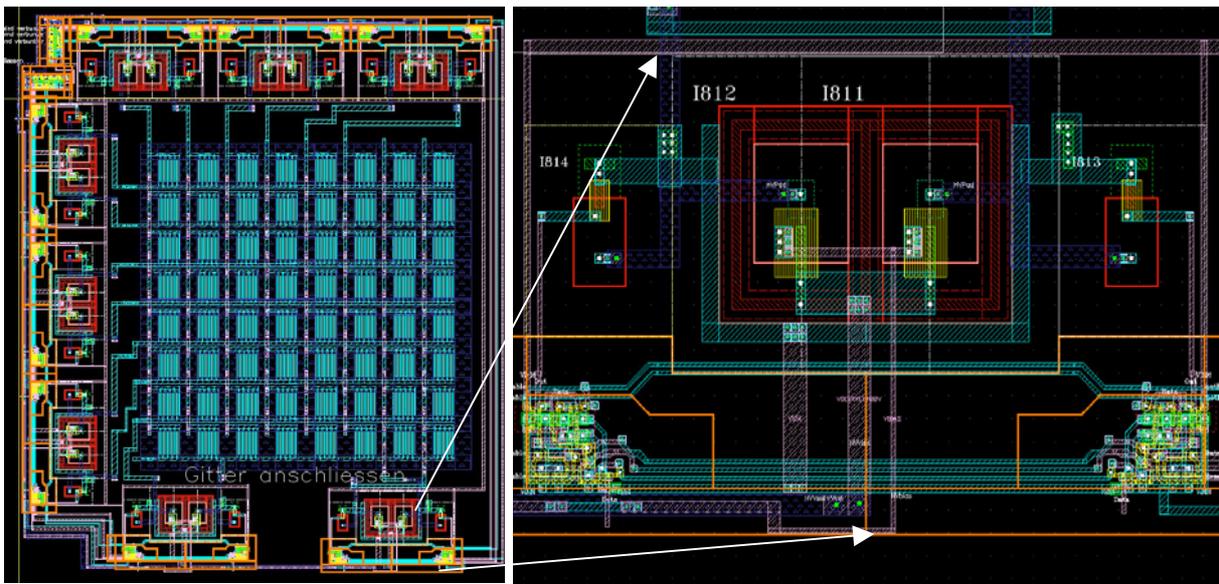


Abb. 4.6.4: Layout einer Multipolmatrix. Die Zeilen und Spalten werden von HV-Transistoren gesteuert. (siehe Kapitel 4.3). Die Multipolmatrix ist mit HV-Schaltungen umgeben, die für die Steuerung der Zeilen und der Spalten im Sinne von Abb. 4.6.3 vorgesehen wurden. Der

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Schaltung liegt ein Spannungsteiler zu Grunde (siehe Abb. 4.3.4), der schon für die automatisierte Steuerung der Spannung an den Potenzialflächen von Pixelelektroden beim CMOS-Chip (Kapitel 4.4) verwendet wurde. Die Multipolmatrizen wurden nachfolgend in den Experimenten zur selektiven Ablagerung von Partikeln eingesetzt.

4.6.2 Selektive Ablagerung von Partikeln auf die Multipolmatrix

Eine Multipolmatrix mit einem Raster von 100 μm wurde in der Aerosolkammer mit

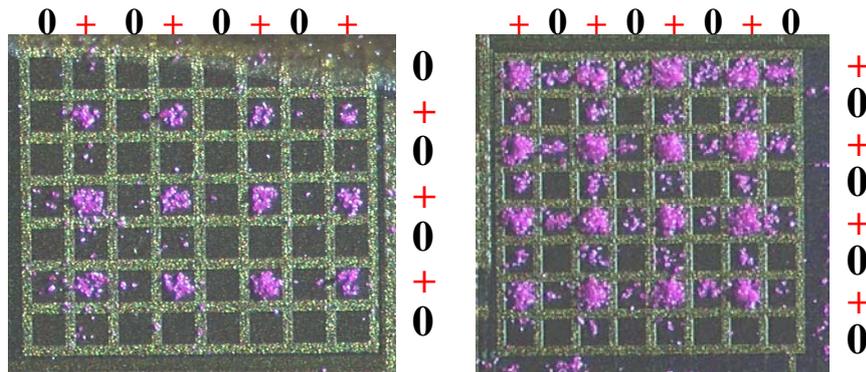


Abb. 4.6.5: Multipolmatrix mit einem Raster von 100 μm (80 μm Pixelkante und 20 μm Gitterbreite) bei einer Spannung von 30 V (links) und 100 V (rechts). Die Spannung am Abschirmgitter beträgt 15 V. Die Breite eines Elektrodenstreifens beträgt 1,5 μm , der Abstand zwischen zwei Streifen 2 μm .

konventionellen OKI-Tonerpartikeln bestäubt. Abb.4.6.5 zeigt die beschichtete Matrix und die angelegten Spannungsmuster. Bei der Beschichtung betrug die Spannung am Gitter 15 V,



Abb. 4.6.6: Multipolmatrix mit einem Raster von 50 μm , selektive Desorption Luftgeschwindigkeiten von 2,3, 2,5 und 2,7 m/s. Die Spannung beträgt 100 V. Die Breite eines Elektrodenstreifens beträgt 1,4 μm , der Abstand zwischen zwei Streifen 1,6 μm .

weshalb keine Abschirmung der „0 0“- oder „0 +“-Pixel erfolgte.

Da die Chipoberfläche einen kleinen Abscheidungskoeffizienten aufweist, blieben die „0 0“-Pixel bei einer Spannung von 30 V weitgehend unbeschichtet. Im Gegensatz dazu sind auf den „0 +“-Pixeln Kontaminationen durch abgeschiedene Partikel erkennbar. Bei einer

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

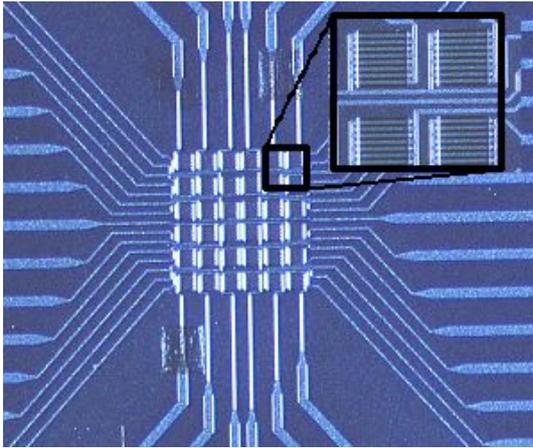


Abb. 4.6.7: Multipolmatrix aus 6×6 Pads mit einem Raster von 120 µm. Die Breite eines Streifens beträgt 10 µm, der Abstand zwischen zwei Streifen 5 µm.

Spannung von 100 V steigt die Partikeldichte sowohl auf den „+ +“- als auch auf den „0 +“-Pixel deutlich an.

Die Ergebnisse der selektive Desorption der Partikel auf der Multipolmatrix bei unterschiedlichen Luftgeschwindigkeiten sind in Abb. 4.6.6 dargestellt, wobei das gleiche Ladungsmuster wie in Abb. 4.6.5 generiert wurde. Bei einer optimalen Luftgeschwindigkeit von ca.

2,5 m/s zeigt die mittlere Matrix das erwünschte Resultat: Die Pixel „+ +“ und „+ 0“ sind mit Partikeln beschichtet, während die Pixel „0 0“ frei

von Partikeln bleiben. Eine Vergrößerung der Streifenbreite d_z der kammartigen Elektroden kann die Wirkung der elektrophoretischen Kraft noch verstärken. Ist die Breite des Streifens kleiner als der Durchmesser des Partikels d , bleibt ein Teil des Partikelvolumens außerhalb des Feldgradienten, was die selektive Anziehung der Partikel an die Pixelelektrode wesentlich reduzieren kann. Wenn jedoch $d_z \geq d$ ist, sollte die Wirkung der elektrophoretischen Kraft auf die Partikel maximal sein.

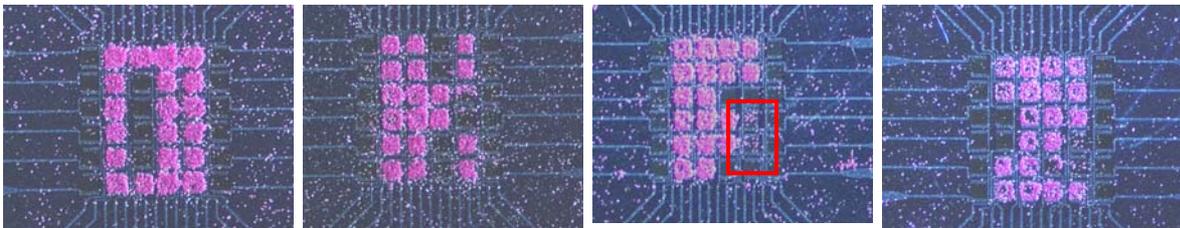


Abb. 4.6.8: Ortgenaue Ablagerung von OKI-Magenta-Partikeln in Form von Buchstaben mithilfe der selektiven Desorption. Die Spannungen an den Streifen betragen 0 V und 100 V. Die Spannungsmuster wurden nach Tab. 4.2 generiert.

Dementsprechend wurde die selektive Desorption von Partikeln auf einer Multipolmatrix aus 6×6 Pads mit breiteren Elektrodenstreifen untersucht (Abb. 4.6.7). Hierbei betrug die Breite eines Streifens einer Kammelektrode 10 µm bei einem Abstand zwischen zwei Streifen 5 µm. Die Multipolmatrix wurde analog zum Hilfschip 3 lithographisch hergestellt. Die Reihenfolge der an die Multipolmatrix angelegten Spannungsmuster ist in Tab. 4.2 schematisch aufgeführt, wobei Pads mit den Spannungen „+ +“ und „0 +“ die gleiche Wirkung auf die Partikel haben. So besteht die selektive Partikelablagerung in Form des Buchstaben „K“ aus zwei Schritten. Zuerst wurden die Partikel großflächig auf die Matrix übertragen. Anschließend wurde ein erstes Spannungsmuster (Schritt 1) geschaltet und ein

**Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der
Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln**

Luftstrom zur selektiven Entfernung der Partikel eingesetzt. Nachdem die Partikel ein entsprechendes Muster auf der Oberfläche der Multipolmatrix gebildet hatten, wurde an die Multipolmatrix ein zweites Spannungsmuster angelegt (Schritt 2). Die anschließende Anwendung des Luftstromes führte zum Partikelmuster in Form des Buchstaben „K“.

Tab. 4.2: Reihenfolge der angelegten Spannungsmuster an die Multipolmatrix aus Abb. 4.6.7 für die Erzeugung von Partikelmustern in Form von Buchstaben (Abb. 4.6.8) mithilfe der selektiven Desorption

BUCHSTABE	SCHRITT 1	SCHRITT 2	SCHRITT 3
D	<p>0 + + 0 + 0</p>		
K	<p>0 + + 0 + 0</p>	<p>0 + + + 0 0</p>	
F	<p>0 + + 0 0 0</p>	<p>0 + + + 0 0</p>	
Z	<p>0 0 + + + 0</p>	<p>0 + + 0 0 0</p>	<p>0 + + + 0 0</p>

Die Ergebnisse der selektiven Desorption sind in Abb. 4.6.8 gezeigt. Die Oberfläche der Chips weist im Unterschied zu Hilfschip 2 eine generell stärkere Adhäsion auf. Man sieht starke Kontaminationen sowohl auf der Multipolmatrix als auch in anderen Bereichen des Chips. Wurden die Partikel vor Desorption von einem Pad elektrophoretisch angezogen, resultiert daraus nach Abschalten der entsprechenden Spannung eine deutlich höhere Haftung an die Multipolmatrix. So mussten beim „F“ im zweiten Schritt Partikel von zwei Pads

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

entfernt werden, die bei ersten Schritt durch die Schaltung „0 +“ angezogen wurden. Wie Abb. 4.6.8 (Buchstabe „F“, rotes Rechteck) zeigt, ist die Kontamination dieser zwei Pads größer als der anderen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass Partikelkonglomerate durch die Anziehung teilweise zerschlagen wurden und die Kontaktfläche der Partikel mit den Pads größer wurde, was letzten Endes die Vergrößerung der Adhäsion verursachte.

Interessant ist, dass die Anziehung der Partikel an den Rändern der Elektrodenpads größer ist als auf der Mitte der Kammelektroden selbst (siehe Leerstellen beim „Z“, Abb. 4.6.8). Ursache dafür ist ein elektrisches Feld, das sich an den Rändern zwischen der geerdeten Abschirmung in der oberen Metallschicht und der nahe liegenden Kammelektrode in der unteren Metallschicht bildet. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass der Abstand zwischen den Metallschichten lediglich 800 nm beträgt und somit um einen Faktor von mehr als 5 kleiner ist als der Abstand zwischen den Streifen.

4.7 Anwendungsrelevante Anforderungen an den Chip

4.7.1 Abdeckung für Bonddrähte und Platine

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass wichtige Elemente der Chipstechnologie wie die Platine, auf der ein Chip aufgeklebt wird, sowie das konventionelle Glob-Top aus Epoxidharz, das die Bonddrähte gegen mechanische Einwirkungen schützt, gegen die in der Peptidsynthese eingesetzten Chemikalien wie z.B. Trifluoressigsäure (TFA) chemisch nicht resistent sind. So wurde die komplette Zerstörung des Glob-Tops durch 95%ige TFA beobachtet, wobei schon nach einer Minute die ersten Auflösungserscheinungen zu sehen waren. Neben TFA werden in der Peptidsynthese Methanol, Dimethylformamid (DMF) und die Base Piperidin eingesetzt. Es zeigte sich, dass diese Lösungsmittel das Glob-Top aus Harz ebenfalls angreifen.

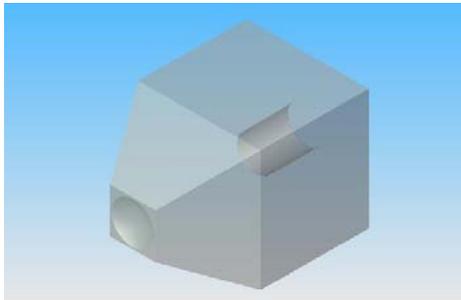


Abb. 4.7.1: Stempel aus Teflon für den Schutz der Potenzialflächen

Statt des konventionellen Glob-Tops wurde daher eine Zwei-Komponenten-Vergussmasse (Potting Compound Liquid Encapsulant, Polysciences, Inc.) eingesetzt. Diese Vergussmasse weist neben guten Adhäsionseigenschaften auf Oberflächen aus Kunststoff und Metall eine starke Resistenz gegenüber Feuchtigkeit und die während der Peptidsynthese verwendeten Lösungsmittel auf. Die Vergussmasse wird mit Hilfe eines Teflonstempels (Abb. 4.7.1) auf Chip und die Platine aufgebracht. Der Stempel hat die Form einer abgeflachten

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Pyramiden mit einer runden Vertiefung in der Mitte. Der Bereich des Chips unter der runden Vertiefung wird somit von der Umgebung isoliert. Zuerst wird der Stempel mittig auf dem Chip positioniert und leicht angepresst. Anschließend wird die Vergussmasse in dem Bereich um den Stempel und auf die Platine aufgebracht und gemäß der Anweisung des Herstellers erhitzt. Die mechanischen Spannungen beim Aushärten der geschmolzenen Vergussmasse sind klein genug, um die Drähte nicht zu beschädigen. Die gemessenen Abreißkräfte der Drähte betragen 3-5 cN, wobei standardmäßig 7-15 cN gefordert werden.

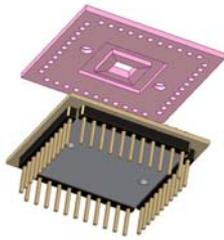


Abb. 4.7.2: Die Abdeckung (oben) aus Teflon für Bonddrähte und die Platine (unten)

Eine alternative Möglichkeit zur Vergussmasse besteht in der Verwendung einer 2 mm dicken Teflonplatte mit einer Öffnung über den Potentialflächen (Abb. 4.7.2). Durch Anpressen der Abdeckung ggf. unter Verwendung zusätzlicher O-Ringe lassen sich die Bonddrähte ebenfalls schützen. Die Verwendung der Teflonplatte verlangt allerdings einen größeren Abstand von 2 bis 4 mm zwischen der Matrix der Potentialflächen und den Bondpads. So wurde eine Teflonabdeckung für Hilfschip 3 angefertigt und getestet. Es zeigte sich, dass sich durch das Anpressen der Teflonplatte tatsächlich ein flüssigkeitsdichter Kontakt zwischen Abdeckung und Chipoberfläche realisieren lässt, wobei die Langlebigkeit dieser Schutzmaßnahme noch nicht ausreichend hoch genug ist.

4.7.2 Abschätzung des Photostromes eines Pixels bei optischen Nachweisen

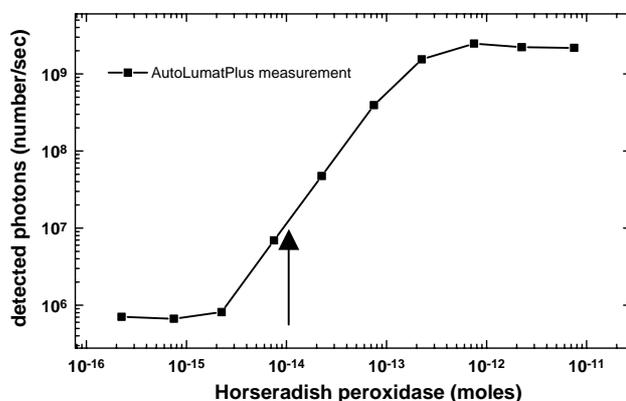


Abb. 4.7.3: Photonenzahl als Funktion der Stoffmenge des Markers (Horseradish peroxidase) beim Kontakt mit dem Substrat

In der biomedizinischen Forschung verwendet man eine ganze Reihe von optischen Verfahren für die Detektion von spezifischen Interaktionen zwischen zwei Molekülen [MET93]. Dabei wird eines der Moleküle (z.B. ein Antikörper) mit einem so genannten Marker versehen, der nach Bindung an das zweite Molekül durch Lichtanregung (Fluoreszenz) oder

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

chemische Stimulation (Chemolumineszenz) Photonen einer bestimmten Wellenlänge aussendet. Von großer praktischer Bedeutung wäre daher die Möglichkeit, spezifische Bindungsereignisse an Molekülen eines Arrays auf einem Chip mit Hilfe von integrierten Photodioden zu erfassen, die unter jeder einzelnen Potentialfläche untergebracht werden könnten. Naturgemäß sollten solche Potentialflächen Löcher größer als die Wellenlänge des zu detektierenden Lichtes haben. Bei der Realisierung dieser Möglichkeit muss man davon ausgehen, dass die Photoströme sehr klein werden, da auch die Pixelfläche und die Intensität des Emissionslicht klein sind. Abb. 4.7.3 zeigt eine Abhängigkeit der Photonenerate von der Konzentration eines Markers (Horseradish Peroxidase) bei Kontakt mit einem Substrat, was für die Abschätzung der Größenordnungen der Photoströme benutzt wird. Die Chemolumineszenz der Horseradish Peroxidase (Firma „Amersham“) wurde mit dem AutoLumatPlus LB953 gemessen. Die Messungen wurden innerhalb von 15 min nach Aktivierung des Markers durchgeführt, die Messdauer jeder Probe betrug 1 min. Auf einer Potentialfläche $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ ist eine Stoffmenge des Markers von 10-100 fMol zu erwarten. Aus der Formel für den Photostrom

$$I_{\text{ph}} = Q_A e \frac{dN}{dt},$$

mit $Q = 30\%$ als übliche Ausbeute der Photonenabsorption für Photodioden, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ als Elementarladung und dN/dt als die aus Abb. 4.7.3 ermittelte Photonenerate für die oben abgeschätzte Stoffmenge ergibt sich eine Abschätzung von 0,5 – 50,0 pA. Um eine Detektion bei diesen kleinen Werten durchzuführen, muss der Photostrom verstärkt oder integriert werden.

4.7.3 Autofluoreszenz des Chips

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob die Autofluoreszenz der hier eingesetzten Chips einen optischen Fluoreszenznachweis von spezifischen Interaktionen mit Hilfe der üblichen Fluoreszenzmarker stört oder gar verhindert. Entsprechende Fluoreszenznachweise werden auf Platinenchips der Fa. Nanogen routinemäßig durchgeführt [NAN]. Allerdings muss die Anwendbarkeit dieses Nachweisverfahrens für jeden Fall speziell untersucht werden. Wichtig sind dabei sowohl die Flächenkonzentration der Farbstoffmoleküle als auch die Struktur des Chips. CMOS-Chips können bis 5 Metallschichten aufweisen, wobei die dotierten Bereiche des Substrats die Autofluoreszenz des Chips verstärken können.

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Die Messungen wurden an einem konfokalen Laser Scanning Mikroskop (Leica TCS SP [LEI]) durchgeführt. Im Unterschied zu einem konventionellen Mikroskop erzeugt das konfokale Mikroskop zunächst nur einen Bildpunkt, der genau einen Punkt aus der Brennebene des Objektivs darstellt. Um ein vollständiges Bild des Objekts zu erhalten, muss das Objekt daher Punkt für Punkt mit dem Laser abgerastert werden. Das Lichtsignal jedes Punktes wird von einem Photomultiplier (PMT) verstärkt und die dabei gesammelten Bildpunkte von einem Rechner zu einem vollständigen Bild zusammengesetzt. Beim konfokalen Mikroskop wird Licht, das nicht aus der Brennebene des Objektivs kommt, durch eine konfokal zur Beleuchtungsquelle angeordnete Lochblende unterdrückt. Die Spannung am PMT, der Durchmesser der Blende (Pinhole) und die Leistung des Lasers sind dabei die wichtigsten Parameter des konfokalen Mikroskops. Tab. 4.3 beschreibt die Fluoreszenzkanäle, die bei den Messungen verwendet wurden.

Tab. 4.3: Fluoreszenzkanäle

	Anregungswellenlänge, nm	Emissionsbereich, nm
Kanal 1	488 (blau)	530 ± 30 (grün)
Kanal 2	568 (gelb)	600 ± 30 (gelb-rot)
Kanal 3	647 (rot)	LP 665 (rot)

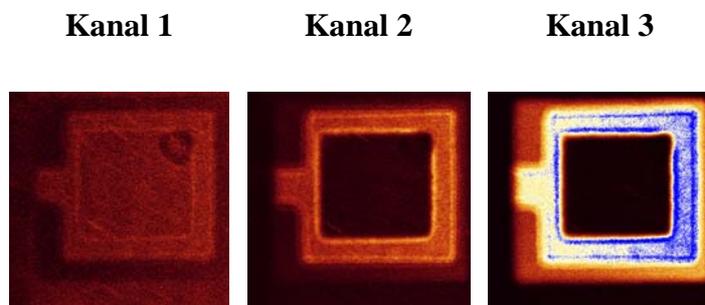


Abb. 4.7.4: Hilfschip 2 (Ausschnitt), Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 50 %, Objektiv 63x1,4; PMT1 = 753 V; PMT2 = 753 V; PMT3 = 753 V; Pinhole = 1,98.

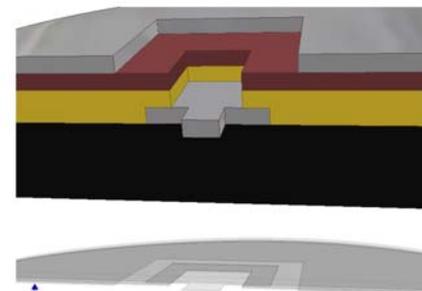


Abb. 4.7.5: Der vertikale Querschnitt im Bereich eines Pad (oben) und die Projektion der Schichten auf eine horizontale Ebene (unten).

In Abb. 4.7.4 wird die Autofluoreszenz eines Pad auf Hilfschip 2 in allen drei Kanälen gezeigt. Die Struktur des angeführten Ausschnitts ist in Abb. 4.7.5 (siehe auch Kapitel 3.2) skizziert. Zwei Abschnitte aus Aluminium (grau) werden mit einem zweischichtigen Isolator (Si_3N_4 – braun, SiO_2 – dunkelgelb) voneinander isoliert, wobei in der Mitte des Pads im Isolator ein rechteckiges Fenster ausgeschnitten ist. Die stärkste Autofluoreszenz wird in Kanal 3 in dem Bereich beobachtet, in dem der Isolator auf dem unteren Metallabschnitt liegt. Dieser Bereich ist in der Projektion der Schichten des Chips auf eine Ebene in Abb. 4.7.5

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

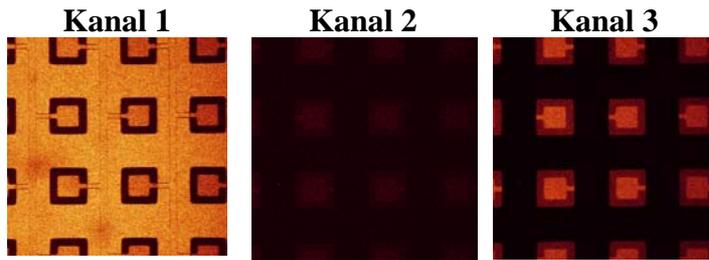


Abb. 4.7.6: Hilfschip 3 (Ausschnitt), Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 50 %; Objektiv 63x1.4; PMT1 = 753 V; PMT2 = 753 V; PMT3 = 753 V; Pinhole = 1,98.

deutlich zu erkennen. Hieraus ist ersichtlich, dass die Struktur des stark leuchtenden Bereiches einen Fabry-Perrot-Interferenz-Resonator bildet: Das Licht wird von unten vom Metall reflektiert, oben erfolgt die Reflektion an der Grenze zwischen Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes

($n(\text{Si}_3\text{N}_4) \cong 2,05$; $n(\text{SiO}_2) \cong 1,40$; $n(\text{Luft}) \cong 1,00$). Der Resonator-Effekt führt so zu einer höheren Intensität der Anregung und verstärkt damit die Autofluoreszenz des Chips.

Die Messung der Autofluoreszenz von Hilfschip 3 bestätigt die Ergebnisse für Hilfschip 2 (Abb. 4.7.6). Hilfschip 3 weist mit Ausnahme des Isolatorfensters die gleiche

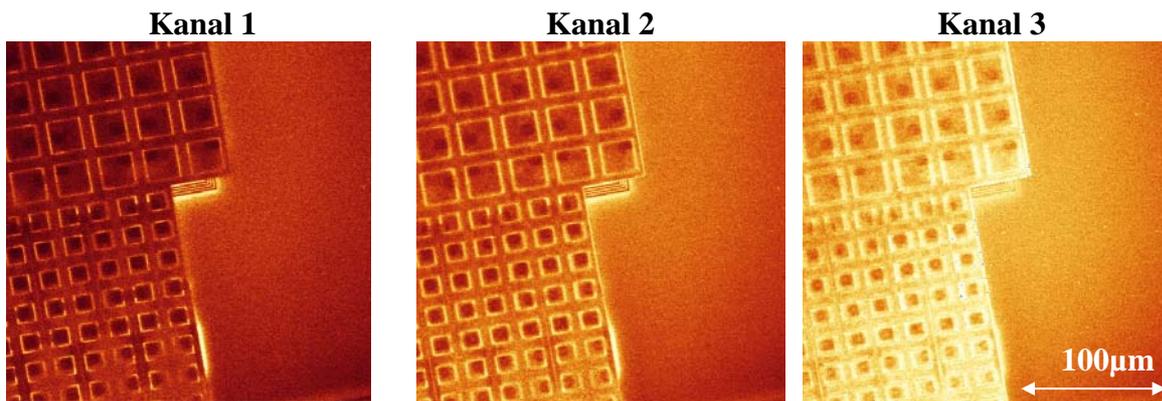


Abb. 4.7.7: CMOS-Chip. Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 25 %; Objektiv 40x1.4; PMT1 = 647 V; PMT2 = 672 V; PMT3 = 661 V; Pinhole = 1,98

Struktur auf, weshalb in diesem Fall der ganze Bereich auf dem unteren Aluminiumabschnitt aus leuchtet (Abb. 4.7.6, Kanal 3). Die starke Fluoreszenz wurde in Kanal 3 bei gleichen Mikroskopeinstellungen wie in Abb. 4.7.5 beobachtet.

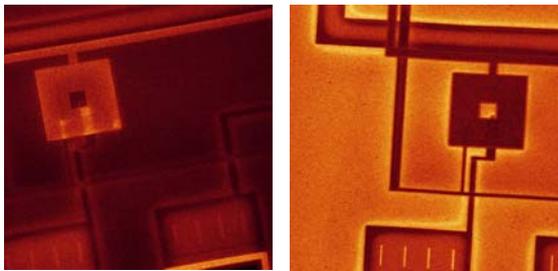


Abb. 4.7.8: CMOS-Chip (Ausschnitt). Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 25 %; Objektiv 40x1.4; PMT2 = 672 V; Pinhole = 1,98 (links) und PMT2 = 714 V; Pinhole = 1,78 (rechts)

Der Resonator-Effekt tritt auch im Falle des CMOS-Chips auf. In Abb. 4.7.7 ist die Autofluoreszenz zweier Matrizen dargestellt. Das Gitter und die Pads werden aus Al hergestellt und liegen in Metallebene 2. Die dünnen Drähte für die direkte Verbindung der Pads liegen in Metallebene 1 (in der Mitte von Abb. 4.7.7 an der Matrizengrenze). Kontakte

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

zwischen zwei Metallebenen, VIAs genannt, sehen wie schwarze Punkte aus (auf jedem Pad in Abb. 4.7.7). In diesem Fall bilden sich stehende Wellen in den Bereichen zwischen den Metallebenen und dem Si-Substrat und in den 1,5-3,0 μm dicken Bereichen des Isolators zwischen metallischen Abschnitten in einer Metallebene. Der Resonator-Effekt kann sich auf homogene Bereiche ausdehnen, wenn sie sich in der Nähe der metallischen Strukturen befinden (siehe Abb. 4.7.7, rechte Seite der Aufnahme in allen Kanälen). Diese Ausdehnung wird aufgrund der verschiedenen Brechungsindexe des Si-Substrats und der Isolator-Schichten ermöglicht.

Die Autofluoreszenz des CMOS-Chips ist von der Lage der Brennebene des anregenden Laserstrahls abhängig. Abb. 4.7.8 zeigt, dass der Resonator-Effekt bei einer tiefen Fokussierung in den Chip unterhalb der Metallebene (links) und bei einer Fokussierung auf der Oberfläche des Chips oberhalb der Metallebene (rechts) auftritt.

Abb. 4.7.9 zeigt ein Chipausschnitt, der 100V-PMOS- und 100V-NMOS-Transistoren enthält (siehe das Layout dieses Abschnitts in Abb. 4.6.4). Weitere Fluoreszenzaufnahmen zu HV-Transistoren werden in Anhang B dargestellt. Aus diesen Aufnahmen folgt, dass der Gardring (n^+ -Diffusionsbereiche in n^- -Tube) in HV-PMOS-Transistoren in allen Kanälen am stärksten fluoresziert.

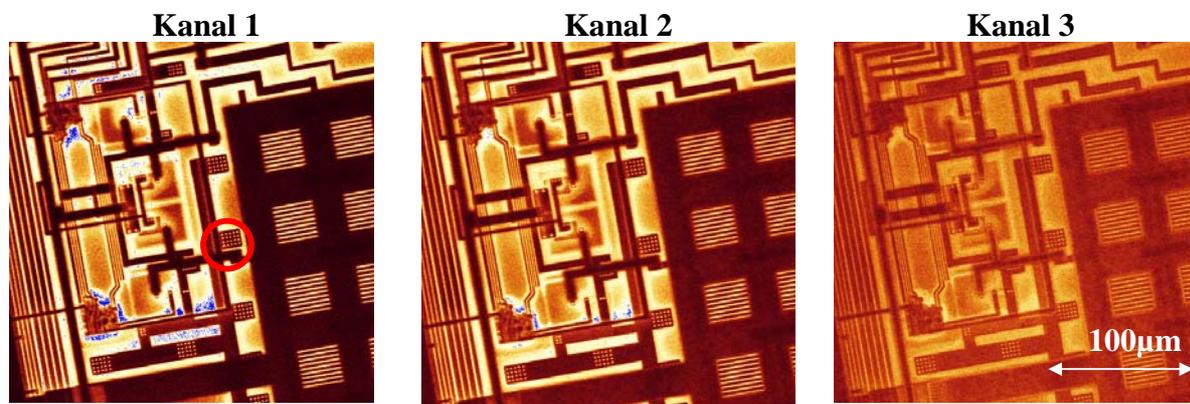


Abb. 4.7.9: CMOS-Technologie. 100V-Transistoren. Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 25 %; Objektiv 40x1.4; PMT1 = 753 V; PMT2 = 753 V; PMT3 = 753 V; Pinhole = 1,98 .

Relativ intensiv fluoreszieren Kontakte der Metallschicht 1 zum p-Substrat, zu den Diffusionsbereichen und zum Polysilicon Gate. Exemplarisch wird eine Matrix der Kontakte zum p-Substrat in Abb. 4.7.9 dargestellt (Kanal 1, roter Kreis). Diese intensive Autofluoreszenz können Hohlräume über der Metallschicht 1 an den Stellen des Kontaktes verursachen, die wiederum einen Resonator-Effekt ermöglichen.

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

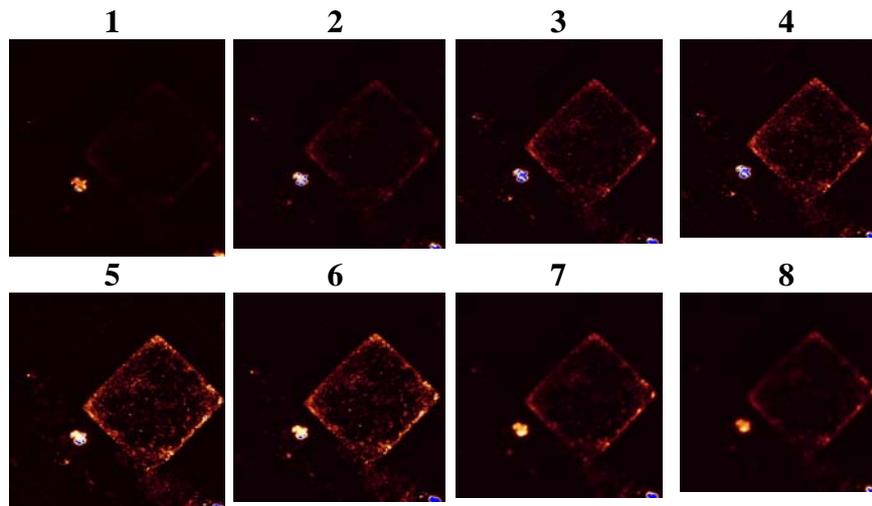


Abb. 4.7.10: Fluoreszenz der FITC-dotierten Nanopartikel auf dem Hilfschip 2; Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 25 %; PMT1= 573 V (Kanal 1); Pinhole = 1,87; ObjectiveType 63x1,4 oil. Die Zahlen über den Bildern bezeichnen die Nummer des Schritts. Jeder Schritt beträgt 1,7 μm .

Um die Stärke der Autofluoreszenz der Chips abzuschätzen, wurden kommerzielle fluoreszierende Polystyren-Nanopartikel (Duke Scientific Corp) verwendet. Der Durchmesser der Partikel beträgt $r_b = 100 \text{ nm}$. Die Polystyren-Nanopartikel werden mit üblichen Farbstoffmolekülen (FITC oder Rhodamin) dotiert. Jeder Partikel enthält schätzungsweise $N_k = 10^3\text{-}10^4$ Farbstoffmoleküle.

Abb. 4.7.10 zeigt die Fluoreszenz der mit den FITC-Farbstoffmolekülen dotierten Nanopartikel, die auf ein Pad des Hilfschips 2 aufgebracht wurden. Die Aufnahmen wurden bei den verschiedenen vertikalen Positionen der Brennebene in Kanal 1 gemacht. Die Nanopartikel fluoreszierten stärker als der Chip. Die Fluoreszenzsignale in den Kanälen 2 und

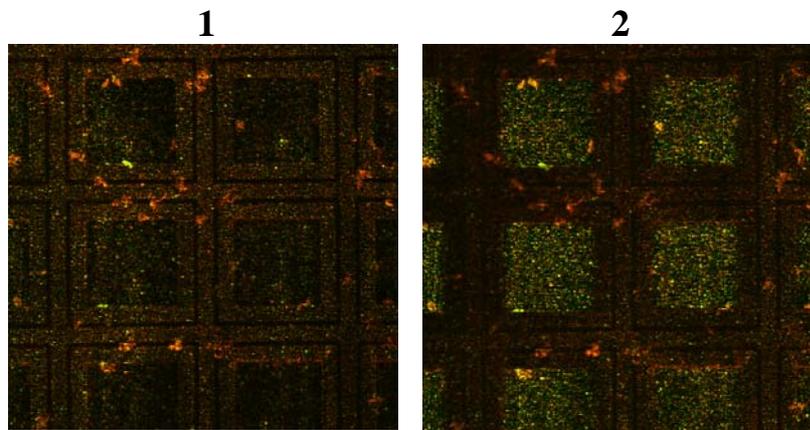


Abb. 4.7.11: Fluoreszenz der FITC- und Rhodamin-dotierten Nanopartikel auf dem CMOS. Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 25 %; PMT1 = 675 V; PMT2 = 735 V; Pinhole = 0,45; Objective Type 63x1.4. Die Zahlen über den Bildern bezeichnen die Nummer des Schritts. Der Schritt beträgt 1,5 μm .

3 waren wesentlich schwächer bei den gleichen Einstellungen des konfokalen Mikroskops. Um Konglomerate zu zerstören, wurden die Nanopartikel vorher in einem Ultraschallbad behandelt. Für die Flächendichte der Farbstoffmoleküle bei den Nanopartikeln ergibt sich der

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Wert $N_{sn} = N_k / \pi r_b^2 \sim 10^{17} - 10^{18} \text{ 1/m}^2$. Die Flächendichte der Farbstoffmoleküle, die bei der Detektion der synthetisierten Peptide zu erwarten ist, beträgt ca. 10^{18} 1/m^2 . Aus diesen Abschätzungen ist ersichtlich, dass die optische Detektion der synthetisierten Peptide durch die Fluoreszenz des Chips nicht verhindert werden kann. Ähnliche Ergebnisse wurden im Falle der mit den Rhodamin-Farbstoffmolekülen dotierten Nanopartikel erhalten.

Abb. 4.7.11 zeigt die Fluoreszenz der beiden Sorten von Nanopartikeln auf dem CMOS-Chip. Die Aufnahmen in Kanälen 1 und 3 wurden zu einem Bild zusammengefasst. Unabhängig von der Tiefe der Brennebene des anregenden Strahls können die Fluoreszenzsignale der Nanopartikel deutlich erkannt werden.

Die Fluoreszenz einer Oligonukleotidlösung (IBA Nucleic Acid Synthesis, Farbstoff TAMRA) auf dem Hilfschip 2 wird in Abb. 4.7.12 dargestellt. Die Aufnahmen werden in Kanal 2 angeführt. Die Formel $N_{so} = 2N_v \cdot h / M_d$ wurde für die Abschätzung der Flächenkonzentration der Farbstoffmoleküle auf dem Chip verwendet, wobei $M_d = 6,5 \text{ kDa}$ das durchschnittliche

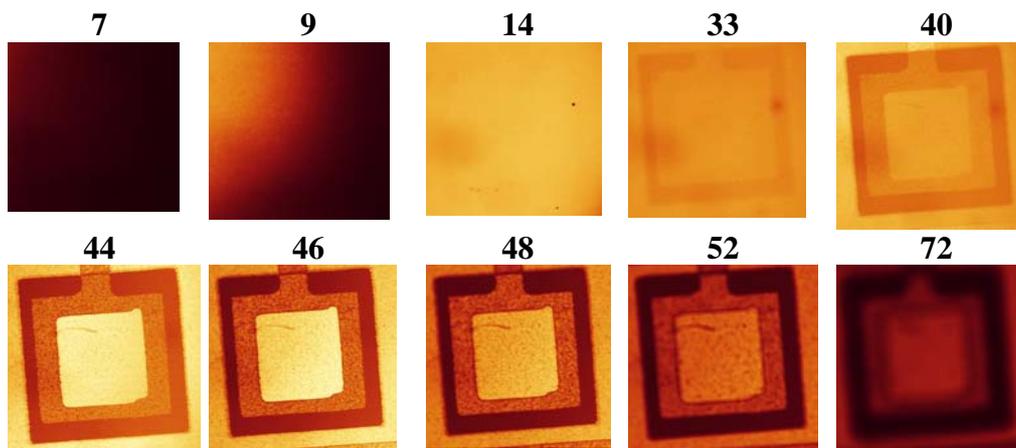


Abb. 4.7.12: Fluoreszenz der TAMRA-gefärbten Oligonukleotide auf Hilfschip 2. Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 12,5 %; PMT2 = 474 V (Kanal 2); Pinhole = 0,787; ObjectiveType 63x1,4. Die Zahlen über den Bildern bezeichnen die Nummer des Schritts. Der Schritt beträgt $0,4 \mu\text{m}$.

Molekulargewicht eines gefärbten Oligonukleotids, $N_v = 47\text{ng}/2\mu\text{L}$ die Konzentration der Oligonukleotide in der Lösung, $h = (48-9)0,4 \mu\text{m} = 15,6 \mu\text{m}$ der Abstand zwischen der Chipoberfläche und dem Deckglas ist. Der Wert für den Abstand h wird aus Abb. 4.7.12 ermittelt. Jedes Oligonukleotid ist mit zwei Farbstoffmolekülen an beiden Enden des Stranges versehen. Aus dieser Formel ergibt sich die Abschätzung $\sim 10^{20} \text{ 1/m}^2$. Die Fluoreszenz in Kanälen 1 und 3 war wesentlich schwächer. In diesem Fall fluoresziert der Chip nicht, sondern reflektiert das vom Farbstoff emittierende Licht. Daher sehen die metallischen Abschnitte des Chips heller als die Oberfläche des Isolators aus.

4.8 Zusammenfassung von Kapitel 4

Bei einer Vergrößerung der elektrischen Felder an der Chipoberfläche wird auch die Ablagerungsselektivität vergrößert. Daher sollte der Chip möglichst hohe Spannungen aushalten.

Ein Platinenchip wurde eingesetzt. Er ist die einfachste Option unter allen Chiparten, weil der Platinenchip eine gerade Steuerung jedes einzelnen Pads realisiert. Diese einfache Struktur hat den Vorteil, dass sie sehr hohe Spannungen von 100 V und mehr prinzipiell aushalten kann und damit viele Möglichkeiten für die Untersuchung des Übertrages von Partikeln anbietet. Die Durchschlagsspannung hängt von der Dicke einer Isolationsschicht und dem kritischen elektrischen Feld E_{cr} im Isolator ab, das je nach der Abscheidungsqualität und Abscheidungsmethode 3-12 MV/cm beträgt. Die Versuche mit dem Hilfschip 2 haben gezeigt, dass die aus dem Verhältnis U/E_{cr} abgeschätzte Dicke des Isolators allein nicht ausreicht um einen Hochspannungschip herzustellen. An den kritischen Stellen über den Leitbahnkanten ist der Isolator um den Faktor 1,5-2 dünner.

Auf Grund der Komplexität der auf dem Chip basierenden molekularen Bibliothek soll der Chip neben den Hochspannungsabschnitten eine programmierbare digitale Schaltung enthalten. Diese Möglichkeit bietet heutzutage die HV-CMOS Technologie. Der verwendete Chip wurde im Rahmen der schon vorhandenen HV-CMOS-Technologie (AMIS C07M I2T100 Prozess) realisiert. Da möglichst kleine Pixel angestrebt werden, werden beim Design HV-Transistoren mit der minimalen im Prozess erlaubten Breite von 1,8 - 2,0 μm eingesetzt. Die Charakteristiken der in dem Hochspannungsteil eingesetzten HV-Transistoren wurden gezielt untersucht.

Die Schwellenspannungen U_{th} wurden aus der gemessenen Funktion des Drain-Source-Stromes I_{DS} gegen Gate-Source-Spannung U_{GS} bei einer festen Drain-Source-Spannung U_{DS} ermittelt. Die Werte von U_{th} für PMOS-Transistoren waren in guter Übereinstimmung mit den Werten im Manual. Bei den NMOS-Transistoren waren hingegen einige Variationen zu beobachten. Die Strom-Spannungs-Kennlinien (I_{DS} gegen U_{DS}) der untersuchten Transistoren bei verschiedenen Gate-Source-Spannungen wurden gemessen.

Die Belastung des 30V NMOS-Transistors mit den größeren Spannungen U_{DS} hat gezeigt, dass sein Einsatz bei $U_{DS} = 60 \text{ V}$ und $U_{GS} = 2,4 \text{ V}$ für die verwendete Schaltung möglich ist.

Die Charakteristiken der HV-Transistoren wurden mit dem SPICE-MOSFET Modell BSIM3v3 simuliert.

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Im Ganzen waren die HV-Transistoren mit minimaler Breite im Rahmen der HV-I2T Technologie für die Realisation der HV-Schaltung geeignet.

Die Größe der HV-Transistoren ist ein wichtiger Faktor, der die Auflösung der selektiven Ablagerung bei den eingesetzten Partikelgrößen limitiert. Statt der Steuerung jeder einzelnen Potenzialfläche mit Hilfe der HV-Transistoren wurde das Multipolkonzept getestet. Ein Multipolpixel bestand aus ineinander greifenden kammartigen Elektroden, die entsprechend den angelegten Potentialen elektrisch als eine Potentialfläche oder als ein Multipol wirken konnten. Das Multipolkonzept ist für die selektive Desorption oder die Positionierung geeignet. Die Größe der Multipolstrukturen ist nur durch die Strukturgrößen der Chiptechnologie begrenzt.

Die Beschichtung des CMOS-Chips wurde in der Aerosolkammer durchgeführt. Kein großer Einfluss der Spannungen im Bereich von 30 V bis 100 V auf die Qualität der Beschichtung wurde beobachtet. Die beobachteten Besonderheiten der Beschichtung des CMOS-Chips sind vor allem darauf zurückzuführen, dass die Chipoberfläche einen kleinen Abscheidungskoeffizienten im breiten Spektrum der Partikelgeschwindigkeiten aufweist. Daher prallten die meisten Partikel beim Kontakt mit der Oberfläche zurück. Das betraf sowohl die Al_2O_3 -Schicht auf den Al-Pads als auch die Passivierung aus Si_3N_4 . Der kontaminationsreine Übertrag zweier Arten des OKI-Toners wurde auf eine Matrix mit einem Raster von 100 μm realisiert, wobei das Schachbrettmuster aus Partikeln mit Hilfe zweier baugleicher Aerosolkammern erzeugt wurde. Die ortsgenaue Ablagerung von Partikeln aus dem Aerosol wurde bei kleineren Potentialflächen getestet. Die beste Abscheidungsqualität wurde bei der Matrix erreicht, bei der die Gitterbreite gleich der Kantenlänge der Potentialfläche ist. Die kontaminationsfreie selektive Desorption der Partikel wurde auf dem CMOS-Chip bei den verschiedenen Luftgeschwindigkeiten erzielt. Die Matrix mit kleineren Potenzialflächen und einem breiteren Gitter weist kompaktere Anhäufungen von Partikeln auf.

Die Reproduzierbarkeit der selektiven Ablagerung der Partikel aus dem Aerosol wurde von Anomalien beeinträchtigt. Bei der Beschichtung traten zwei Anomalien auf, die als unprogrammierte großflächige Spannungsmuster und „Abschaltung“ der Spannung an Matrizen bezeichnet wurden. Eine mögliche Erklärung dieser Effekte wäre ein Ladungsübertrag von negativ geladenen Partikeln zur Passivierung und anschließender Einfluss dieser negativen Ladung auf die Funktionsweise der Schaltung.

Die Möglichkeit des Übertrages der auf einem CMOS-Chips selektiv abgelagerten Partikel auf eine metallisierte Si-Platte wurde untersucht. Die Si-Platte wurde unmittelbar

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

über der Oberfläche des CMOS-Chips positioniert. Die Spannungen von 400 V bis 1000 V wurden an die metallisierte Seite der Platte angelegt. Starke Kontaminationen traten beim Übertrag der OKI-Toner-Partikel auf. Eine bessere Qualität des Übertrages wurde bei der Verwendung der Biotonerpartikel beobachtet. Der Übertrag benötigte im Unterschied zu den OKI-Partikeln eine größere minimale Spannung von 800 V an der Platte, weil die Biotonerpartikel eine kleinere Ladung aufwiesen. Die größere Agglomeration und größere Adhäsion der Biotonerpartikel auf der Chipoberfläche ermöglichten einen fast kontaminationsfreien Übertrag. Diese Methode hat folgende Vorteile: Der Chip kommt nicht in Berührung mit Chemikalien, die bei der anschließenden Synthese eingesetzt werden und den Chip beschädigen können. Mithilfe eines teuren Chips könnten zahlreiche Molekülbibliotheken auf billigen Trägern synthetisiert werden. Anstatt sich damit abzufinden, was sich aus der Chiptechnologie ergibt, könnten Chemiker aus einer großen Wahl an Oberflächen zum Aufbau der Molekülbibliothek freiwählen. Zu den Nachteilen dieser Methode gehört die Notwendigkeit der mechanischen Positionierung des Chips relativ zur Oberfläche. Die Positionierung soll in zwei Dimensionen parallel zur Oberfläche erfolgen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die wichtigen Elemente der Chiptechnologie wie die Platine, auf der ein Chip aufgeklebt wird, und das konventionelle Glob-Top aus Epoxidharz, das die Bonddrähte gegen mechanische Einwirkungen schützt, gegen die in der Peptidsynthese verwendeten Lösungen chemisch nicht resistent sind. Statt des konventionellen Glob-Top wurde ein Zwei-Komponenten-Encapsulant-Material (Potting Compound Liquid Encapsulant, Polysciences, Inc.) eingesetzt. Das Encapsulant-Material wurde mit Hilfe des Stempels aus Teflon auf den Chip und die Platine aufgebracht. Eine andere Möglichkeit zum Schutz der Drähte und der Platine besteht in der Verwendung einer Teflonplatte mit der Öffnung über den Potentialflächen. Die Verwendung der Teflonplatte verlangte allerdings einen größeren Abstand zwischen der Matrix der Potentialflächen und den Bondpads.

Die CMOS-Technologie ermöglicht eine Integration von Detektoren auf dem Peptidchip. Von großer praktischer Bedeutung wäre die Möglichkeit der Erfassung von Bindungsereignissen zwischen Molekülen auf einem Chip mit Hilfe von Photodioden, die unter jeder einzelnen Potentialfläche untergebracht werden könnten. Die Abhängigkeit der Photonrate der Chemolumineszenz von der Konzentration des Markers (Horseradish Peroxidase) beim Kontakt mit dem Substrat wurde gemessen und die Größenordnung der zu erwartenden Photoströme abgeschätzt.

Aspekte des Chipdesigns im Zusammenhang mit der Aufgabe der selektiven Ablagerung von Partikeln

Die Autofluoreszenz der Chips wurde untersucht. Der Resonator-Effekt führte zu einer höheren Intensität der Anregung im Chip und verstärkt damit die Autofluoreszenz. Die Autofluoreszenz des CMOS-Chips war von der Lage der Brennebene der anregenden Laserstrahls abhängig. Der Guardring (n^+ -Diffusionsbereiche in n^- -Tube) in HV-PMOS-Transistoren und Kontakte der Metallschicht 1 zum p-Substrat, zu den Diffusionsbereichen und zum Polysilicon Gate fluoreszierten am stärksten. Um die Stärke der Autofluoreszenz der Chips abzuschätzen, wurden kommerzielle fluoreszierende Nanopartikel verwendet. Aus diesen Abschätzungen geht hervor, dass die Autofluoreszenz kein Hindernis für die optische Detektion der synthetisierten Peptide darstellt.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Gegenstand dieser Arbeit ist der selektive Übertrag von Mikropartikeln auf einen mikroelektronischen Chip. Die Aufgabenstellung entstand aus der Notwendigkeit der ortsgenauen Ablagerung von Aminosäurepartikeln für eine neuartige Methode zur hochaufgelösten kombinatorischen Synthese von Peptiden. Diese kombinatorische Synthese mit festen Aminosäuremikropartikeln kann die Anwendung von Peptidarrays auf ein qualitativ neues Niveau bringen, weil sie die Herstellung derartiger Arrays mit Spotdichten oberhalb von 10.000 Spots/cm² grundsätzlich erst ermöglicht. Mit den heute üblichen verfügbaren Technologien können bislang nur Peptidarrays mit einer Spotdichte von max. 125 Spots/cm² synthetisiert werden [JER].

Der Fokus dieser Arbeit war dabei auf die relevanten Parameter einer exakten Positionierung von Mikropartikeln auch bei mehrfachen Beschichtungszyklen gerichtet. Die Besonderheit dieser Betrachtung besteht darin, dass eine Abscheidungsgenauigkeit in einem Größenbereich von weniger als 100 µm angestrebt wird. Die Neuartigkeit dieser Aufgabe liegt nicht nur in ihrer Komplexität: Die Eigenschaften von Mikropartikeln in Hinblick auf ihren Transport waren bisher insbesondere unter Berücksichtigung einer exakten Adressierung von Mikropartikeln für biologische Anwendungen nicht ausreichend untersucht. Beim gut entwickelten Laserdruckverfahren gilt eine Auflösung von 100 µm für die Lokalisierung von Tonerpartikeln als ausreichend. Andererseits gehören Partikel unterhalb von 10 µm zu Objekten, bei denen es äußerst schwierig ist, Eigenschaften mit Hilfe einer theoretischen Beschreibung vorherzusagen. Das liegt vor allem an zwei seit langem bekannten und zugleich wenig systematisierten Phänomenen: Triboelektrizität und Adhäsion von Mikropartikeln. So gibt es bis heute keine zuverlässige Theorie der Triboelektrizität, weshalb Forscher auf empirische triboelektrische Reihen angewiesen sind. Eine Theorie der Adhäsion besagt, dass die Adhäsionskraft mit der Verkleinerung des Partikeldurchmessers abnimmt. Es gibt allerdings auch eine Reihe von Experimenten, die dieser Theorie widersprechen.

Die Aufgabe der ortsgenauen Ablagerung von Mikropartikeln besteht aus drei miteinander wechselwirkenden Teilbereichen: Der Anpassung der elektrischen Partikeleigenschaften, dem Partikeltransport zur Chipoberfläche und der Erzeugung von selektiv wirkenden Kräften auf der Chipoberfläche. Mikropartikel mit typischen Durchmessern von 5 bis 100 µm sind im Gegensatz zu Nanopartikeln mit Durchmessern von 10 bis 100 nm sehr massiv. So wird ihre Bewegung in Abwesenheit eines Luftstroms durch die Gravitationskraft bestimmt. Daher war es zunächst notwendig, vor allem die Parameter

des Partikeltransports zu untersuchen. In Tab. 5.1 wird die Partikelablagerung unter Berücksichtigung der verschiedenen möglichen Transportarten der Partikel zur Chipoberfläche klassifiziert.

Die technisch einfachste Option sieht die selektive Desorption der Partikel von der Chipoberfläche vor. Dabei ist keine zusätzliche Aufladung der Partikel notwendig, da die elektrophoretische Kraft infolge der Polarisierung der Partikel im elektrischen Feld der Elektroden selektiv wirkt. Allerdings ist die Verwendung dieser Methode für eine unmittelbare Peptidsynthese auf einem mikroelektronischen Chip sehr problematisch. Die Adhäsionseigenschaften der Chipoberfläche werden nämlich im Zuge der Peptidsynthese so verändert, dass eine große unselektiv wirkende Adhäsionskraft die selektive kontaminationsfreie Desorption der Partikel massiv beeinträchtigt.

Tab. 5.1: Klassifikation der selektiven Ablagerung von Mikropartikeln gemäß der Art des Partikeltransportes zur Chipoberfläche

Transport zur Chipoberfläche	Aufladung der Partikel	Eigenschaften der Chipoberfläche	Technische Anforderungen	Spannung an den Elektroden
Beschichtung und selektive Desorption	-----	kleine Adhäsionskräfte	-----	ab 100 V
Positionierungsmethode	triboelektrisch, nur die Ladung q ist wichtig	-----	präzise parallele Positionierung	100 – 150 V
Aus dem Aerosolzustand	triboelektrisch, q/m ~ 10 ⁻³ C/kg	kleiner Abscheidungskoeffizient	stationärer Partikeltransfer in der Aerosolkammer	ab 30 V

Bei der Ablagerung der Partikel mit Hilfe der Positionierung einer Elektrodenplatte in einem bestimmten Abstand von der Chipoberfläche spielen die Adhäsionseigenschaften des Chips keine Rolle. Die Adhäsionseigenschaften der Elektrodenplatte können angepasst werden. Die Partikel müssen triboelektrisch in einer Aerosolkammer aufgeladen und gleichmäßig auf der Elektrodenplatte abgelagert werden. Der kritische Parameter dieser Methode ist in der mikrometeregenauen, parallelen Positionierung der Elektrodenplatte gegenüber der Chipoberfläche zu sehen.

Die technische Realisierung der ortgenauen Partikelablagerung aus dem Aerosolzustand erweist sich im Vergleich zur Positionierungsmethode als weniger kompliziert und impliziert einen stationären Partikeltransfer zur Chipoberfläche. Dies wird mit Hilfe der in dieser Arbeit eingesetzten Aerosolkammer erreicht. Dabei ist es wichtig, die Geschwindigkeit der Partikel zu kontrollieren und einen ausreichend hohen q/m-Wert der

Partikel oberhalb von 10^{-3} C/kg zu gewährleisten. Wie im Falle der selektiven Desorption können hier Kontaminationen beim Kontakt der Partikel mit den nicht geladenen Elektroden auftreten. Das Problem der Kontaminationen lässt sich jedoch durch Einführung der Abschirmelektroden lösen.

In der vorgelegten Arbeit wurde experimentell gezeigt, dass die reproduzierbare, kontaminationsfreie und hochaufgelöste Ablagerung von Aminosäurepartikeln mit einem Durchmesser von 10 μm aus dem Aerosol an Potentialflächen mit einem Raster von 50 μm bei Spannungen von 100 V realisierbar ist. Diese Tatsache ermöglicht im Prinzip die Herstellung von Peptidarrays mit einer Dichte von 40.000 Spots/ cm^2 .

Hochkomplexe Peptidbibliotheken, wie sie in Zukunft auf einem solchen Chip realisiert werden sollen, können in ihrer Zusammensetzung sehr kompliziert sein. Daher soll der Chip neben den Hochspannungsabschnitten eine programmierbare digitale Schaltung enthalten, die beliebige Belegungsmuster und Belegungssequenzen zulässt. Diese Möglichkeit bietet heutzutage die HV-CMOS-Technologie, die zur dominierenden Technologie im Vergleich zu den anderen Mikrochiptechnologien (bipolar, NMOS, PMOS) geworden ist. Im Rahmen der CMOS-Technologie können sehr effiziente analoge und digitale Integrierte Schaltungen auf einem Chip hergestellt werden.

Die Größe der HV-Transistoren ist bei der hier vorgestellten Anwendung ein wichtiger Faktor, der sich limitierend auf die Elektrodendichte auswirkt. Aufgrund der Ladungsbedingungen bei der ortsgenauen Ablagerung von Aminosäurepartikeln sind 100 V-Transistoren zu bevorzugen. Beim Einsatz der 100 V-Transistoren in den verschiedenen Matrizen auf dem für Beschichtungsversuche verwendeten CMOS-Chip (AMIS C07M I2T100 Prozess) betrug die minimale Kantenlänge der Pixel ca. 80 μm . Die HV-CMOS-Technologie wird jedoch kontinuierlich entwickelt, wobei ein Ziel dieser Entwicklung die Herstellung kleinerer HV-Transistoren ist. Ähnlich zum Multipolkonzept könnten ebenfalls gänzlich andere, transistorenfreie Konzepte für die Erzeugung der selektiven elektrischen Felder auf dem Chip verwendet werden.

In Experimenten zur selektiven Partikelablagerung aus dem Aerosol auf den CMOS-Chips wurden zum Teil Anomalien (unprogrammierte großflächige Spannungsmuster und „Abschattung“ der Spannung) beobachtet. Eine mögliche Erklärung dieser Effekte wäre ein Ladungsübertrag von negativ geladenen Partikeln auf die Passivierung und ein daraus resultierender Einfluss dieser negativen Ladung auf die Funktionsweise der Schaltung. Eine detaillierte Aufklärung dieses neu beobachteten physikalischen Effektes lag außerhalb des

Rahmens der vorliegenden Arbeit und wird eine Reihe von neuartigen speziellen Schaltungen und Beschichtungsexperimenten benötigen.

Die Herstellung von Peptidarrays mit einer derart großen Spotdichte ist auch ohne eine integrierte Auslese für Anwendungen in der biologischen Forschung von höchster Bedeutung. Daher wurde ebenfalls die Möglichkeit einer Übertragung von auf einem CMOS-Chips selektiv abgelagerten Partikeln auf einen metallisierte Si-Wafer untersucht. Bei dieser Methode kommt der Chip selbst nicht mit den Chemikalien in Berührung, die bei der Peptidsynthese standardisiert eingesetzt werden und die Adhäsionseigenschaften der Chipoberfläche ändern oder sogar den Chip beschädigen können. Die Peptidsynthese würde auf dem durch Partikelübertragung beschichteten Si-Wafer durchgeführt werden. Zu den Nachteilen dieser Methode gehört abermals die Notwendigkeit einer exakten mechanischen Positionierung des Chips relativ zur Oberfläche des Si-Wafers, die bei jedem Syntheseschritt auf wenige Mikrometer genau erfolgen müsste.

Die Herstellung von Peptidarrays auf einem CMOS-Chip erlaubt grundsätzlich die anschließende Verwendung weiterer Funktionen des mikroelektronischen Chips für die Analyse von Wechselwirkungen der Peptide mit anderen Molekülen. Die CMOS-Technologie ermöglicht die Integration von entsprechenden Detektoren auf dem Peptidchip. Von großer praktischer Bedeutung wäre bspw. die Möglichkeit einer hochaufgelösten Erfassung von spezifischen Bindungsereignissen von Target-Molekülen mit Peptiden des Arrays mit Hilfe von integrierten Photodioden, die unter jeder einzelnen Potentialfläche untergebracht werden könnten. Demzufolge wurde die Abhängigkeit der Photonrate einer Chemolumineszenzreaktion von der Konzentration eines Markers (Horseradish Peroxidase) beim Kontakt mit dem Substrat gemessen und die Größenordnung der zu erwarteten Photoströme abgeschätzt. Weiterhin wurde die Autofluoreszenz der Chips untersucht, woraus hervorging, dass diese kein Hindernis für einen optischen Nachweis von Wechselwirkungen der synthetisierten Peptide darstellt. Im Unterschied zu den üblichen Screening-Verfahren sollte daher der Peptidchip die bisherige technologische Trennung zwischen Synthese und Analyse eines Arrays überwinden können. Auf dem Weg zu diesem Ziel müssen die Realisierbarkeit unterschiedlicher Nachweisverfahren sowie deren Empfindlichkeit in Bezug auf eine bestimmte Analyse noch untersucht werden.

Während hinsichtlich der Ablagerung von Aminosäurepartikeln auf einen Chip und der partikelgestützten Peptidsynthese im Labor viele Detailanforderungen erfolgreich gelöst werden konnten, bestehen für die routinemäßige Synthese auf einem mikroelektronischen Chip noch nicht zufriedenstellend gelöste Kompatibilitätsprobleme zwischen „trockener“

Chiptechnologie und Nasschemie. Untersuchungen haben gezeigt, dass wichtige Elemente der Chiptechnologie wie z.B. die Platine, auf der ein Chip aufgeklebt wird, und ein konventionelles Glob-Top aus Epoxidharz, das die Bonddrähte gegen mechanische Einwirkungen schützt, gegenüber den in der Peptidsynthese verwendeten Reagenzien chemisch nicht resistent sind. Mögliche Lösungen dieses Problems wurden in der vorgelegten Arbeit betrachtet.

Die ausgeführte Arbeit liegt an den Grenzen zwischen Physik, Chemie und Biologie. Zweifellos können wissenschaftliche Aktivitäten in diesen Grenzgebieten sehr fruchtbar sein, allerdings steht die Grenze einer Wissenschaft heutzutage auch oft für die Grenze der verfügbaren Technologien. Dieser Umstand macht eine interdisziplinäre Forschung manchmal sehr schwierig und aufwendig, aber auch besonders reizvoll.

6 Literaturverzeichnis

- AER66 Aerosol Science. Ed. by Davis C. N. Ac. Press, 1966
- AFF <http://www.affymetrix.com/index.affx>
- ALL87 Allen P.E., Holberg D.R. CMOS Analog Circuit Design. Oxford Press, 1987
- ALP <http://www.alpinehosokawa.com>
- AMI02 I2T100 Design and layout manual, AMI Semiconductor Belgium BVBA, 2002
- AND00 Anderson J.H. A method for quantitatively determining triboelectric series and Its Application in Electrophotography. J. of Imaging Sci. and Tech. 2000; 44: 534-543 Stimmt der Titel so?
- ARA98 Arai T., Liyori H., Hiromasu Y., Atsumi M., Loku S., Furuta K. IBM J. Res. und Dev. 1998; 42: 68-69
- BAK98 Baker R.J., Li H.W., Boyce D.E. CMOS circuit design, layout and simulation. IEEE Press, 1998
- BAL99 Ballan H., Declercq M. High voltage devices and circuits in standard CMOS technologies. Kluwer Academic Publishers, 1999
- BEA66 Bearns M. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1966; 5: 508-511, zit. [AER66]
- BEY05 Beyer M. Entwicklung und Anwendung neuartiger Trägeroberflächen zur kombinatorischen Peptidsynthese mit Aminosäuren-Tonerpartikeln. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2005
- BEE64 Beeckmans J.M. Ann. Occup. Hyg. 1964; 7: 299-312
- BLI81 Blicher A. Field-effect and bipolar power transistor physics. Academic Press, 1981
- BRE Breitling F. et al., patent application EP1140977A2, patent application EP0001289646A2
- BRE02 Breitling F., Breitling FA, Felgenhauer T., Fernandez S., Leibe K., Beyer M., Stadler V., Bischoff R., Poustka A. Hochkomplexe Peptidarrays auf Computerchips, Laborwelt 2002; 3: 4-6
- BÖH96 Böhmer M. In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition. Langmuir 1996; 12: 5747-5750
- CAR99 Carlsson S.-B., Junno T., Montelius L., Samuelson L. Mechanical tuning of tunnel gaps for the assembly of single-electron transistors. Appl. Phys. Lett. 1999; 75: 1461-1463
- COL76 Colver G. M. Dynamic and stationary charging of heavy metallic and dielectric particles against a conducting wall in the presence of a DC applied electric field. J. Appl. Phys. 1976; 47: 4839-4849
- COM00 Combinatorial Chemistry, Ed. by Fenniri H., University Press, 2000
- COR61 Corn M. J. Air Poll. Control Assoc. 1961; 11: 523-525, zit. [AER66]
- CHA02 Chang C.H., Qian J.Y., Cetiner B.A., Xu Q., Bachman M., Kim H.K., Ra Y., De Flaviis F., Li G.P. RF MEMS capacitive switches fabricated with HDICP CVD SiN_x. IEEE MTT-S 2002; June: 231-234
- DER35 Deryagin B.V. Zn. Fiz. Chim. 1935; 6: 1306-1310, zit. [ZIM82]
- DES99 Desai A., Lee S.-W., Tai Y.-C. A MEMS electrostatic particles transportation system. Sensors and Actuators 1999; 73: 37-44
- DEV97 User's manual: Device simulation software. Version 1.5.0, SILVACO International. Santa Clara, 1997
- DIE75 Dieckmann R. Kationenbeweglichkeit in (Co,Mg)O und F₃O₄. Dissertation, Technische Uni Clausthal, 1975
- DKF http://www.dkfz.de/de/b120_cbpl/index.html

Literaturverzeichnis

- DUN03 Den Boer, D. Manipulating nanoparticles for molecular electronics. Master's Thesis, Delft University of Technology, 2003
- DUR84 Durst F., Milojevic D., Schönung B. Eulerian and Lagrangian. predictions of particulate two-phase flows: a numerical study. *Appl. Math. Modell.* 1984; 8:101-115
- END92 Enderlein R., Schenk A. Grundlagen der Halbleiterphysik. Akademie Verlag, 1992
- EUR <http://www.europpractice.imec.be>
- FAS F. Fassbender. Erhöhung der Beständigkeit von Sensorchips gegen Elektrolytkontakt durch Passivierungsschichten mit verbesserter Barrierewirkung. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, 2000
- FOD91 Fodor S.P., Read J.L., Pirrung M.C., Stryer L., Lu A.T., Solas D. Light-directed, spatially addressable parallel chemical synthesis. *Science* 1991; 251: 767-773
- FOL00 Folman R., Krüger P., Cassettari D., Hessmo B., Maier T., Schmiedmayer J. Controlling cold atoms using nanofabricated surfaces: Atom chips. *Phys. Rev. Lett.* 2000; 84: 4749-4751
- FOT97 Foty D. MOSFET modelling with SPICE: Principles and practice. Prentice-Hall, 1997
- FRA92 Peptide Arrays on Membran Support. Ed. by Koch J., Mahler M. Springer 2002
- GUH97 Guha A. A unified eulerian theory of turbulent deposition to smooth and rough surfaces. *J. Aerosol Sci.* 1997; 28: 1517-1537
- HAY00 Hayward R.C., Saville D.A., Aksay I.A. Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. *Nature* 2000; 404 : 56-59
- HUG84 Hughes J.F. Electrostatic Powder Coatings. Research Studies Press, 1984
- HUL04 Hulliger J., Awan M.A. A „single-sample concept“ (ssc): A new approach to the combinatorial chemistry of inorganic materials. *Chem. Eur. J.* 2004; 10: 4694-4702
- IMS <http://www.ims-chips.de>
- ISE ISE-TCAD, Integrated Systems Engineering AG1995-1999. Zürich
- IOF <http://www.ioffe.rssi.ru>
- JAC01 Jacobs H.O., Whitesides G.M. Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets. *Science* 2001; 291: 1763-1766
- JAC02 Jacobs H.O., Campbell S.A., Steward M.G. Approaching nanoxerography: The use of electrostatic forces to position nanoparticles with 100 nm scale resolution. *Adv. Mater* 2002; 12: 1553-1557
- JAC03 Barry C. R., Steward M. G., Lwin N. Z., Jacobs H. O. Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography. *Nanotechnology* 2003; 14: 1057-1063
- JAK73 Jakubke H.D., Jeschkeit H. Aminosäuren-Peptide-Proteine. Berlin: Akademie-Verl., 1973
- JER <http://www.jerini.com/>
- JON95 Jones T.B. Electromechanics of Particles. Cambridge University Press, 1995
- KIM03 Kim J., So H-M., Yun W.S., Park J.W., Kim J-J., Won D-J., Kang Y., Lee C. Molecule-based single electron transistor. *Physica* 2003;18: 243-244
- KRI01 Krinke T. J., Fissan H., Deppert K., Magnusson M. H., Samuelson L. Positioning of nanometer-sized particles on flat surfaces by direct deposition from the gas phase. *Appl. Phys. Lett.* 2001; 78: 3708-3710
- KRI02 Krinke, T.J., Deppert, K., Magnusson, M.H., Schmidt, F., Fissan, H.

- Microscopic aspects of the deposition of nanoparticles from the gas phase. *J. Aerosol Sci.* 2002; 33: 1341–1359
- KOC61 Kochnev K.V., D'yakov V.V., Kovalev V.I. In collection: Collected Works on Silicosis 1961. *Ural. Fil. Akad. Nauk SSSR. Sverdlovsk (USSR)*, zit. [ZIM82]
- KÖN05 König K. Entwicklung eines ASICs in Hochspannungstechnologie zur kombinatorischen Microarray – Peptidsynthese. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2005
- KOR60 Kordecki M.C., Orr C., *Arch. Environ. Health* 1960; 1:1-8, zit. [AER66]
- KUL03 Kulkarni P., Biswas P. Morphology of nanostructured films for environmental applications: Simulation of simultaneous sintering and growth. *J. Nanoparticle Res.* 2003; 5: 259-268
- LAI00 Lai A.C.K., Nazaroff W.W. Modelling indoor particle deposition from turbulent flow onto smooth surfaces. *J. Aerosol Sci.* 2000; 31: 463-476
- LAR58 Larsen R.I. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1958; 19: 461-466, zit. [AER66]
- LAU74 Launder B.E., Spadling D.B. The numerical computation of the turbulent flows. *Comp. Meth. Appl. Mech. Eng.* 1974; 3: 21-26
- LEI <http://www.leica-microsystems.com>
- LOI73 Loitsyanskii L.G. Two-dimensional separated flows. *Mechanics of Liquids and Gases* 1973; 44: 464-472
- MCF50 McFarlane J.S., Tabor D., *Proc.R.Soc.* 1950; A202: 224-43, zit. [AER66]
- MET93 *Methods of Immunological Analysis*, Ed. By Masseyeff R.F., Albert W.H., Staines N.A., VCH 1993
- MIG67 Migdal D., Agosta D.V. A source flow model for continuum gas-particle flow. *Trans. ASME, J. Appl. Mech.* 1967; 34E: 860-866
- NAN <http://nanogen.com>
- NEM03 Nemeth E. Triboelektrische Aufladung von Kunststoffen. Dissertation, Technischen Universität Bergakademie, Freiberg, 2003
- NES00 Nesterov A.V, Niziev V.G. Laser beams with axially symmetric polarization. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2000; 33: 1817-1822
- NES02-1 Nesterov A., Paasch G., Scheinert S. Determination of OLED performance by simulating internal profiles of recombination, trap filling, carrier concentration and potential. DPG Tagungen 2002. Symposium Organische Halbleiter. Hamburg
- NES02-2 Nesterov A., Paasch G., Scheinert S., Lindner T. Simulation study of the influence of polymer modified anodes on the organic LED performance. *Synt. Met.* 2002; 130: 165-175
- NOV89 Novick V.J., Hummer C.R., Dunn P.F. Minimum DC electric field requirements for removing powder layers from a conductive surface. *J. Appl. Phys.* 1989; 65: 3242-3247
- OKI <http://www.oki-osd.de>
- ONG75 Ong, D.G. *Modern MOS Technology – Processes, Devices and Design*. New York: McGraw-Hill 1975
- PAA01 Paasch G., Scheinert S. Simulation and modelling of C-V curves of OLEDs with trap states for the holes. *Synt. Met.* 2001; 122: 145-147
- PAA03 Paasch G., Nesterov A., Scheinert S. Simulation of organic light emitting diodes: Influence of charges localized near the electrode. *Synt. Met.* 2003; 139: 425-432
- PAI93 Pai D.M., Sprigett B.E. Physics of electrophotography, *Rev. Mod. Phys.* 1993; 65: 163-211
- PEP02 *Peptide Arrays on Membran Support*. Ed. by Koch J., Mahler M. Springer 2002

Literaturverzeichnis

- PEP95 Peptides: Synthesis, Structures and Applications. Ed. by Gutte B. Ac. Press. 1995
- PIL00 Pilawa S. Entwicklung der chemisch-technischen Grundlagen einer automatisierten Synthese von Molekülbibliotheken und des intelligenten Screenings von Leitstrukturen. Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig, 2000
- RUM53 Rumpf H. Chem.-Ing.-Tech. 1953; 5-6: 317-325 zit. [AER66]
- SIM03 Simpson B.J. Proteins and Proteomics. CSHL Press 2003
- SOU99 Southern E., Mir K., Schepinov M. Molecular interactions on microarrays. Nat. Genet. Rev. 1999; 20: 5-9
- STE04 Steine F. Exploratives Experimentieren. Physik J. 2004; 3: 24-28
- SUH96 Suh Y.J., Kim S.S. Effect of obstructions on the parcel collection efficiency in a two-stage electrostatic precipitator. J. Aerosol Sci. 1996; 27: 61-74
- SYU97 Syun-Ru Yeh, Seul M., Shraiman B.I. Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field induced fluid flow. Nature 1997; 386: 57-59
- TUD <http://www.ihm.tu-dresden.de/>
- VOS78 Vossen J.L., Kern W. Thin film processes. Academic Press. New York 1978
- WAH74 Wahlin A., Bäckström G. Sliding electrification of teflon by metals. J. Appl. Phys. 1974; 45: 2058-2064
- ZIM69 Zimon A.D., Lazarev K.I. Adgeziya pyli i poroshkov. Kolloid. Zh. 1969; 31: 59-69
- ZIM70 Zimmer E. Elektrostatische Aufladung von hochpolymeren Isolierstoffen. Kunststoffe 1970; 60: 465-468
- ZIM82 Zimon A.D. Adhesion of Dust and Powder. Plenum Press 1982
- ZIM63 Zimon A.D. Adgesionnye svoistva poroshkov. Lakokras. Mater. Ikh. Primen. 1963; 2(40): 24-30

Anhang A: Software für die Berechnung des Kontrastes

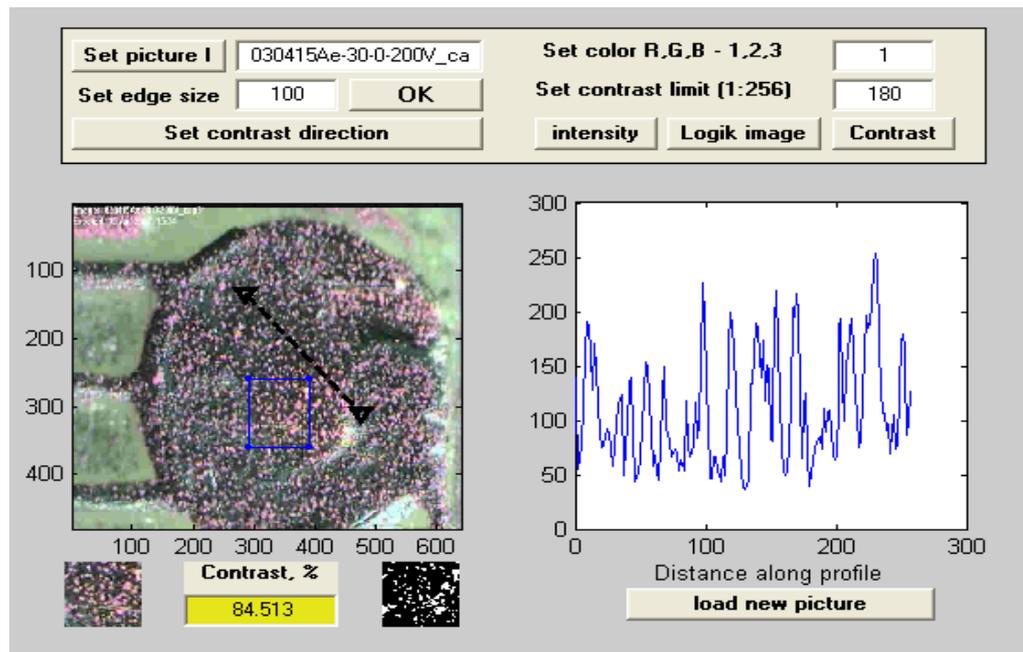


Abb. A: Software für die Berechnung des Kontrastes

Die Größe „Kontrast“ wird für die quantitative Beschreibung der ortsgenauen Partikeladsorption mit einer speziell dafür entwickelten Software ermittelt. Der Software basiert auf der Umwandlung der farbigen Mikroskopaufnahme zu einem logischen Bild und der Berechnung des Verhältnisses der „schwarzen“ Fläche zur Gesamtfläche des Bildes. Eine Bilddatei (z.B. mit der Erweiterung *.jpg) wird zunächst mit „Set picture I“ geladen. Im Fenster „set edge size“ wird die Kantenlänge eines Quadrates definiert, d.h. die Fläche, in der der Kontrast berechnet werden soll. Mit „OK“ bestätigt man die Wahl des Wertes für die Kantenlänge. Anschließend wird das Rechteck mit der definierten Kantenlänge durch einen Klick auf die Abbildung im linken Fenster automatisch generiert.

Ein wichtiger, weiterer Schritt ist die Definition der Kontrastgrenze („contrast limit“). Zunächst wird eine Kontrastrichtung („set contrast direction“) definiert und anschließend eine Farbe im Fenster „set color“ gewählt, die für die Kontrastbestimmung besonders geeignet ist (im angeführten Beispiel rot, weil der eingesetzte Magenta-Toner einen hohen Rotanteil besitzt). Im rechten Fenster wird durch den Klick auf „intensity“ der Intensitätsverlauf der gewählten Farbe entlang der Kontrastrichtung generiert. Man setzt die Kontrastgrenze („set contrast limit“) und überprüft mit „Logik image“, ob das logische Bild mit dem realen übereinstimmt (die beiden Ausschnitte erscheinen automatisch unterhalb des linken, großen Fenster). Der zu berechnete Kontrast erscheint mit Klick auf die Taste „Kontrast“.

Anhang B: Fluoreszenzaufnahmen der HV-Transistoren

Die Fluoreszenzkanäle werden in Tab. 4.3 beschrieben. Das Layout zu Abb. B1 wird in Abb. 4.3.5 dargestellt. Weitere Kommentare zu Abb. B1- B3 siehe in 4.7.3.

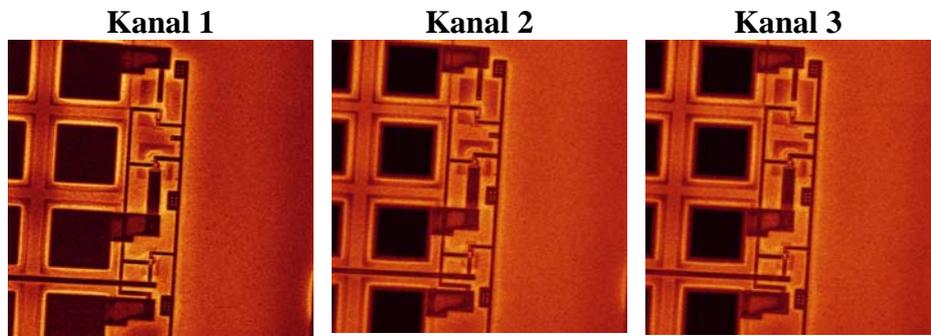


Abb. B1: HV-NMOS-Transistoren in CMOS-Technologie. Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 50 %; Objektiv 40x1.4; PMT1 = 686 V; PMT2 = 714 V; PMT3 = 636 V; Pinhole = 1,78.

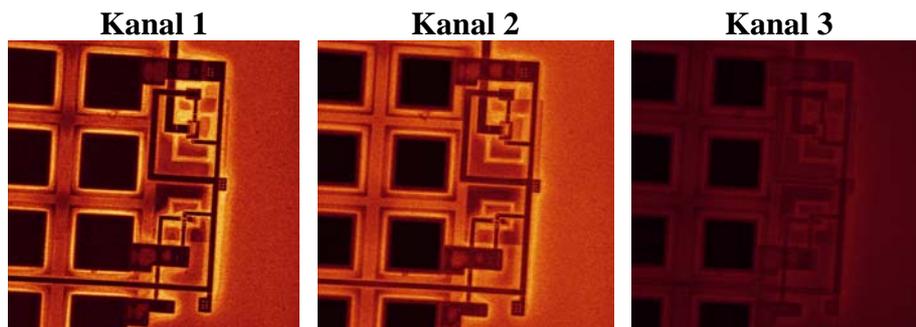


Abb. B2: 40V-(unten)- und 100V-(oben)-PMOS-Transistoren in CMOS-Technologie. Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 50 %; Objektiv 40x1.4; PMT1 = 686 V ; PMT2 = 714 V ; PMT3 = 636 V ; Pinhole=1,78 .

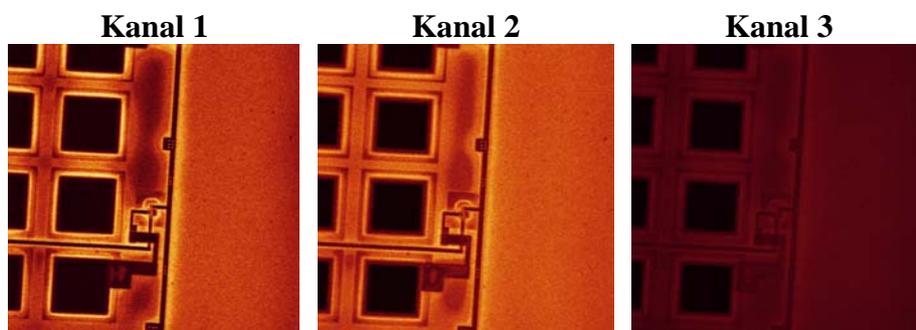


Abb. B3: 75V-PMOS-Transistor in CMOS-Technologie. Parameter des konfokalen Mikroskops: Leistung 50%; Objektiv 40x1.4; PMT1 = 686 V; PMT2 = 714 V ; PMT3 = 636 V; Pinhole = 1,78 .

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Personen, die am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren, meinen Dank auszudrücken:

Prof. Dr. V. Lindenstruth (KIP) für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die hervorragende Betreuung während der gesamten Zeit. Ich danke ihm für seine sehr interessanten Vorlesungen in der Mikroelektronik, für das gute Arbeitsklima in den Gruppenmeetings und sehr hilfreiche Diskussionen;

PD Dr. R. Bischoff (DKFZ) für die Hilfe bei der Vorbereitung zu den Präsentationen, in denen die biologischen und medizinischen Anwendungen der Peptidbibliotheken zu beleuchten waren, für die Zusammenarbeit während der Lumineszenzmessungen und für seine Hilfsbereitschaft;

PD Dr. F. Breitling (DKFZ) für die interessanten Diskussionen zu vielen Punkten dieser Dissertation, für die ständige Bereitschaft und Geduld, einem Physiker sowohl einfache als auch komplizierte Aspekte der Biologie zu erklären, für die Anregung zum Nachdenken über Probleme an der Grenze unterschiedlicher Wissenschaften.

Besonderer Dank gilt **Dr. V. Stadler** (DKFZ) für seine aktive Zusammenarbeit am Partikelübertrag, bei der Abschätzung der Adhäsionskräfte, für sehr wichtige Diskussionen, die zur Lösung vieler Probleme im Zuge der Arbeit entscheidend beigetragen haben. Sehr nützlich für mich war seine Idee über die induzierte Polarisation der Partikel bei der selektiven Desorption auf dem Chip;

Herrn K. König (DKFZ/KIP) für die wunderbare Zusammenarbeit im Rahmen des Chipdesigns und bei den Experimenten zum Partikelübertrag. Während dieser Zusammenarbeit habe ich viel bei ihm gelernt;

Herrn K. Leibe (DKFZ) für viele Diskussionen und technische Lösungen zahlreicher Probleme. Das betrifft vor allem die Aerosolkammer, die Anlage für die Positionierung des Stempels, die Platinen für den Chip, die Abdeckung aus Teflon usw. Ohne diesen erfinderischen Kopf wäre diese Arbeit nie fertig geworden. Abb. 4.7.2 und 4.7.4 wurden von ihm mit Hilfe von AUTODESK erzeugt;

Dr. S. Fernandez (DKFZ) für die Herstellung von Aminosäurepartikeln, für ständiges Interesse an der Verbesserung der Partikeleigenschaften für den Übertrag auf den Chip, für die wichtige Kooperation zu vielen Fragen; Die in Abb. 3.1.2 benutzte Aufnahme der Ladungskammer wurde von Dr. Fernandez gemacht. Abb. 3.1.8 zeigt die Verteilungen der von ihm hergestellten Partikel;

Dr. T. Felgenhauer (DKFZ) für die Messungen der q/m-Werte und der

Danksagung

Partikelgrößenverteilungen, für wichtigen Diskussionen zu Eigenschaften der Partikel, für eine wunderbare Fähigkeit, die Meinung der Kollegen zu schätzen und mit konstruktiven Vorschlägen zu ergänzen; die Partikelverteilungen in Abb. 3.1.1 und in Abb. 3.1.8 wurden von Dr. Felgenhauer gemessen. Ich danke ihm für die Zusammenarbeit bei dem Experiment, dessen Ergebnisse in Abb. 3.1.4 dargestellt sind;

Dr. M. Beyer, Frau I. Block, Herrn T. Kühlwein, Frau D. Boy (DKFZ) für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Durchführung der Peptidsynthese auf dem Chip. Wenn ich irgendwelche Fragen auf dem Gebiet der Chemie hatte, wusste ich, dass ich bei meinen Kollegen immer eine ausführliche Antwort erwarten konnte;

Dr. U. Trunk, dem Leiter des ASIC-Labors Heidelberg, für sehr wichtige Konsultationen zu Chipdesign und Partikelübertrag sowie für die Hilfe bei der Arbeit mit dem Halbleiterparametertester;

Herrn M. Dorn (KIP) für seine Hilfe bei der Installation von CADENCE und der Simulation zu HV-Transistoren;

Herrn R. Achenbach (KIP) für seine Hilfe beim Bonden, bei den HV-Messungen und bei der Arbeit mit den Geräten im Reinraum des KIP;

Dr. C. Wenzel, Herrn A. Jahn (IHM) und anderen Kollegen aus dem Institut für Halbleiter und Mikroelektronik an der TU Dresden für die Herstellung der Hilfschips, mit deren Einsatz viele Aspekte des Partikelübertrages untersucht wurden;

Prof. M. Hausmann, Dr. J. Schwarz-Finsterle (KIP) für die Zusammenarbeit bei den Fluoreszenzmessungen am konfokalen Mikroskop im Kirchhoff-Institut für Physik;

Dr. G. Torralba (KIP) für sehr wichtige Diskussionen zum Chipdesign;

Prof. Dr. M. Berger (DKFZ) für die Möglichkeit, Lumineszenzmessungen in der Abt. „Toxikologie und Chemotherapie“ durchzuführen.

Für die kritische Durchsicht der Arbeit möchte ich mich bedanken bei **Prof. M. Hausmann, Dr. V. Stadler, I. Block, Dr. U. Trunk und K. König**.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Frau **Elena Müller** für ihr Verständnis für die vielen Stunden im Labor und vor dem Rechner sowie für ihre vielen motivierenden Aufmunterungen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbstständig angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Ich habe an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt.

Heidelberg, den 2006