

**Ein Beitrag zur elektrochemischen Sensorik:
Entwicklung und Charakterisierung von planaren amperometrischen
Mikroelektroden
unter Einsatz statischer und dynamischer Testverfahren**

Vom Fachbereich Elektrotechnik der
Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Oliver Köster

aus

Schlangen/Kreis Lippe

Referent: Prof. Dr.-Ing. Holger Vogt
Korreferent: Prof. Dr.rer.nat. Wolfgang Schuhmann

Datum der mündlichen Prüfung: Dienstag, 21.03.2000

INHALTSVERZEICHNIS

A)	Liste der häufig verwendeten Abkürzungen und Symbole	<i>i</i>
B)	Verwendete Chemikalien	<i>iv</i>
1.0	Einführung	<i>1</i>
1.1	Zur Motivation dieser Arbeit	<i>2</i>
1.2	Elektrochemische Untersuchungsverfahren	<i>5</i>
1.3	Mikroelektroden	<i>7</i>
1.4	CMOS-kompatible Fertigung von Mikroelektrodenarrays	<i>8</i>
2.0	Grundlagen der Elektrochemie stromdurchflossener Elektroden	<i>13</i>
2.1	Elektrochemie in diffusionskontrollierten Systemen	<i>17</i>
2.1.1	Diffusion an Makroelektroden	<i>19</i>
2.1.2	Diffusion an Mikroelektroden	<i>21</i>
2.2	Elektrodenverhalten bei Wechselfeldern	<i>24</i>
3.0	Ausgewählte elektrochemische Untersuchungsmethoden	<i>32</i>
3.1	Chronoamperometrie	<i>32</i>
3.2	Cyclovoltammetrie	<i>33</i>
3.3	Impedanzspektroskopie	<i>37</i>
3.4	Rasterelektrochemische Mikroskopie	<i>39</i>
4.0	Potentialkontrolle an amperometrischen Elektroden	<i>43</i>
4.1	Referenzelektrodensysteme	<i>45</i>
4.2	Single-Chip CMOS Potentiostat	<i>49</i>
4.3	Validierung des CMOS-Potentiostaten	<i>52</i>
4.3.1	Elektrische Charakterisierung	<i>53</i>
4.3.2	Elektrochemische Charakterisierung	<i>56</i>
4.4	Aufbau eines Meßkopfes	<i>62</i>

5.0	Aufbau der Meßsysteme	65
5.1	Impedanzanalysator	67
5.1.1	Lock-in-Verstärker	67
5.1.2	Frequenzgangkompensation des CMOS-Potentiostaten	68
5.2	Meßplatz für SECM	71
6.0	Elektrochemische Untersuchungen an Mikroelektrodenarrays	73
6.1	Diffusion an Mikroelektrodenarrays	73
6.2	Bestimmung von Systemkonstanten	76
6.3	Evaluierung der Untersuchungsmethoden	80
6.2.1	Nachweis inaktiver Mikroelektroden	84
6.2.2	SECM	88
6.2.3	Statistische Charakterisierung von UMA	93
6.2.4	Impedanzspektroskopie im Nicht-Gleichgewicht	96
6.4	Spannungsabfall an planaren amperometrischen Elektroden	99
6.5	Beurteilung der Testverfahren	101
7.0	Waferkompatible Fertigung und Test von Glukosesensoren	103
7.1	Biochemische Grundlagen	103
7.2	Amperometrische Enzymelektroden	105
7.3	Enzymatische Glukosebestimmung	106
7.4	Waferkompatible Fertigung	108
7.5	Sensortest auf Waferebene	111
7.6	Test der vereinzelt Glukosesensoren	117
7.7	Schlüsse	119
8.0	Amperometrische Transducer mit Rückseitenkontakten	121
8.1	Festlegung der Chiparchitektur	123
8.2	Strom-/Spannungscharakteristik der Rückseitenkontakte	130
8.3	Aufbau und Beurteilung von Demonstratoren	142
8.4	Schlüsse	146
9.0	Zusammenfassung und Ausblick	147

A) Liste der häufig verwendeten Abkürzungen und Symbole

<u>Kürzel:</u>	<u>Bedeutung:</u>	<u>Zahlenwert:</u>	<u>gebräuchliche Einheit:</u>
α	Durchtrittsfaktor	≤ 1	-
δ_N	NERNSTsche Diffusionsschicht	-	cm
η	Überspannung	-	V
ϑ_0	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit	-	mol · s ⁻¹
ϑ_{\max}	maximale Reaktionsgeschwindigkeit	-	mol · s ⁻¹
φ	Phasenverschiebung	-	radian
κ	spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten	-	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
μm	Mikrometer	10^{-6}	m
σ	$\sigma = (RT/n^2 F^2 A) \cdot \left[(C_{Ox}^* \sqrt{2D_{Ox}})^{-1} + (C_{Red}^* \sqrt{2D_{Red}})^{-1} \right]$	-	$\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$
υ	Spannungsvorschubgeschwindigkeit	-	mV · s ⁻¹
ω	Winkelfrequenz	-	radian · s ⁻¹
A_{pstat}	Verstärkung des CMOS-Potentiostaten	-	mV · nA ⁻¹
A	Fläche	-	cm ²
a	Radius einer Mikroscheibenelektrode	-	cm
AVT	Aufbau- und Verbindungstechnologie	-	-
C_{Ox}^*	Bulk-Konzentration der oxidierten Spezie	-	mol · cm ⁻³
C_{Red}^*	Bulk-Konzentration der reduzierten Spezie	-	mol · cm ⁻³
C_{Ox}^S	Konzentration der oxidierten Spezie an der Elektrodenoberfläche	-	mol · cm ⁻³
C_{Red}^S	Konzentration der reduzierten Spezie an der Elektrodenoberfläche	-	mol · cm ⁻³
C_{dl}	Grenzschichtkapazität	-	F
$C_v(x, t)$	Konzentrationsprofil der Spezie v am Ort x zur Zeit t	-	mol · cm ⁻³
C_S^M	Substratkonzentration in der Enzymmembran	-	-
CE	Gegenelektrode	-	-
CMOS	<u>C</u> omplementary- <u>M</u> etal- <u>O</u> xide- <u>S</u> emiconductor - Halbleiterfertigungstechnologie	-	-

CV	Cyclovoltammetrie, Cyclicvoltammogramm	-	-
D_{Red}	Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies	-	$cm^2 \cdot s^{-1}$
D_{Ox}	Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies	-	$cm^2 \cdot s^{-1}$
d	Interelektrodenabstand	-	cm
E_f^0	formales Standardredoxpotential	-	V
E^0	Standardredoxpotential	-	V
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	-	V
E_{eq}	Gleichgewichtspotential	-	V
E_p	Peakpotential	-	V
\hat{E}_{ac}	Wechselspannungsamplitude	-	V
E_{ac}	Wechselspannungsanteil	-	V
E_{dc}	Gleichspannungsanteil	-	V
E	Elektrodenpotential relativ zu einem Bezugspotential	-	V
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	-	-
f_{clk}	Taktfrequenz	-	Hz
F	FARADAY-Konstante	96485	$C \cdot mol^{-1}$
GOD	Glukoseoxidase	-	-
HEMA	Hydroxyethyl Methacrylat	-	-
I_a	anodischer Strom	-	A
I_c	kathodischer Strom	-	A
$I_{v,lim}$	Diffusionsgrenzstrom der Spezies v	-	A
I_0	Austauschstrom	-	A
\hat{I}_{ac}	Wechselstromamplitude	-	A
I_{dc}	Gleichstromanteil	-	A
i	Imaginärzahl	$\sqrt{-1}$	-
k_B	Boltzmann-Konstante	-	$J \cdot K^{-1}$
k^0	heterogene Standardgeschwindigkeitskonstante	-	$cm \cdot s^{-1}$
K_M	MICHAELIS-MENTEN-Konstante	-	$mmol \cdot l^{-1}$
K'_M	scheinbare MICHAELIS-MENTEN-Konstante	-	$mmol \cdot l^{-1}$
KCl	Kaliumchlorid	-	-
m_v	Massentransportkoeffizient der Spezies v	-	$cm \cdot s^{-1}$
M	molare Konzentration	-	$mol \cdot l^{-1}$
mV	Millivolt	10^{-3}	V
n	Oxidationszahl	-	-

NHE	Normal H ydrogen E lectrode	0	V
N	Anzahl der Mikroelektroden	-	-
nA	Nanoampère	10^{-9}	A
nm	Nanometer	10^{-9}	m
Poly-Si	polykristallines Silizium	-	-
R_{Ω}	ohmscher Widerstand des Leitelektrolyten	-	Ω
R_u	unkompensierter Widerstand	-	Ω
R_{ct}	Ladungsdurchtrittswiderstand	-	Ω
R	Molare Gaskonstante	8,31	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
r_0	Radius einer hemisphärischen Elektrode	-	cm
<i>Ref.</i>	Bezugselektrode	-	-
S_{Ox}	oxidiertes Substrat	-	-
S_{Red}	reduziertes Substrat	-	-
SECM	S canning E lectrochemical M icroscopy	-	-
T	Temperatur	-	K
t	Zeit	-	s
U	Enzymaktivität		$\mu mol \cdot min^{-1}$
UMA	U ltram i kreoelektroden a rray	-	-
UME	U ltram i kreoelektrode	-	-
V_{pol}	Polarisationsspannung	-	V
WE	Arbeitslektrode	-	-
Z_F	FARADAY-Impedanz	-	Ω
Z_M	mit Massentransport verknüpfte Impedanz	-	Ω
Z'	Realteil der Impedanz	-	Ω
Z''	Imaginärteil der Impedanz	-	Ω
Z_W	WARBURG-Impedanz	-	Ω

B) Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien zur Herstellung von Meß- und Pufferlösungen waren vom Reinheitsgrad „pro analysis“ (p.a.). Als Pufferlösung für die Messungen diente - wenn nicht anders angegeben - eine luftgesättigte 0,1 M KCl-Lösung, die nach dem Zusatz von 10 mM Kaliumdihydrogenphosphat mittels Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 eingestellt wurde ($M = \text{mol/l}$).

Sämtliche Chemikalien wurden von der Firmengruppe Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen, bezogen:

- Kaliumchlorid - KCl -, gelbes Blutlaugensalz - $\text{K}_4\text{FeII}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -, rotes Blutlaugensalz - $\text{K}_3\text{FeIII}(\text{CN})_6$ - und Natriumhydroxidplättchen - NaOH - stammen vom Geschäftsbereich Fluka Chemie;
- Glukoseoxidase (Typ II von *Aspergus Niger*, 23.000 units/g), Glutaraldehyde - $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ -, Grade II, 25%ige wässrige Lösung), D-(+)-Glukose - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - wurden vom Geschäftsbereich Sigma Chemie geliefert;
- Ruthenium(III)hexaminchlorid - $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ - und Ruthenium(II)hexaminchlorid - $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ - stammen vom Geschäftsbereich Aldrich;
- Kaliumdihydrogenphosphat - KH_2PO_4 - wurde vom Geschäftsbereich Riedel-de-Haën erstanden.

Zum Ansetzen der wässrigen Lösungen wurde Reinstwasser aus der hauseigenen Wasseraufbereitungsanlage verwendet.

1.0 Einführung

Der Bedarf an chemischen und biochemischen Sensoren wächst ständig. Dabei stehen Anwendungen in der Medizin und im Umweltbereich im Vordergrund. Die Entwicklung des Weltmarktes für Sensoren zur Messung von Feuchte und chemischen Größen an Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen („Chemosensoren“) kann Tabelle 1.1 entnommen werden. Eine spezielle Untergruppe der Chemosensoren und getrennt von diesen aufgeführt sind die sog. „Biosensoren“. Darunter versteht man ganz allgemein chemische Sensoren, bei denen eine oder mehrere biologische Komponenten zur spezifischen Erkennung des Analyten inkorporiert sind.

Tabelle 1.1: Prognostizierter Weltmarkt für Biosensoren und Chemosensoren. Grau unterlegt sind die erwarteten zukünftigen Umsätze (* ohne Biosensoren).

Jahr	1994 <i>Mio. DM</i>	1995 <i>Mio. US-\$</i>	1999 <i>Mio. DM</i>	2000 <i>Mio. US-\$</i>	2005 <i>Mio. DM</i>
Biosensoren [KRie96]	-	≈ 850	-	1370	-
Chemosensoren* [INT94]	3540.8	-	4462.1	-	5829.9

Die preiswerte, schnelle und leistungsfähige Analyse mit kompakten und mobilen Analysensystemen ist ein Gebiet mit großen Zukunftsperspektiven [Dro97/1]. Die Dimensionen der erforderlichen Sensorelemente nehmen stetig ab, während die Anforderungen an die Meßwertaufnehmer zunehmen. Zudem entsteht bei Chemosensoren und insbesondere bei Biosensoren ein erheblicher Kostendruck durch oftmals relativ kurze Nutzungsdauern.

So ist nicht verwunderlich, daß eine deutliche Intensivierung des Geschäftsfeldes biochemische Sensorik in der Halbleiterindustrie zu beobachten ist, um das dort vorhandene große Potential an massenproduktionstauglichen Technologien und deren hohen Miniaturisierungsgrad zu nutzen (siehe beispielsweise Lactat-Kathedersensor der Fa. BST Bio Sensor Technologie [Pfei97/1] oder das von der Fa. Hewlett-Packard vertriebene i-STAT Analysensystem [Eric93]). Im Vordergrund steht dabei oft nicht die Meßgenauigkeit, sondern der Preis des in hohen Stückzahlen gefertigten Sensors [Roth99]. Auch strategische Gründe für die Entwicklung von (bio-)chemischen Sensoren mit Methoden der Siliziumtechnologie dürften eine Rolle spielen. Hier verspricht die Möglichkeit der monolithischen Integration

von Sensor- und Signalverarbeitungscomponenten die Entwicklung neuartiger, hochkomplexer und präziser Sensorsysteme.

Für eine solche Integration kommen Sensoren in Frage, bei denen die (bio-)chemische Information des Substrates in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Dies ist bei den elektrochemischen Sensoren der Fall. Bei amperometrischen Sensoren wird die zu detektierende Substanz direkt an inerten Elektroden umgesetzt und so ein elektrischer Strom generiert, welcher in bekannter Relation zur Analytkonzentration steht. Vor allem sog. amperometrische Enzymelektroden stehen sowohl hinsichtlich der Anzahl der in der Literatur beschriebenen als auch der kommerziell angebotenen biochemischen Sensoren an der Spitze. Einem Aufsatz von K. Riedel kann man entnehmen, daß ca. 70% der kommerzialisierten Biosensoren auf dem amperometrischen Meßverfahren basieren [KRie96]. Bei den reinen Stückzahlen dürfte diese Gewichtung dank der Glukosesensoren noch eindeutiger ausfallen.

1.1 Zur Motivation dieser Arbeit

Eine kostengünstige Fertigung elektrochemischer Sensoren verlangt eine Prozeßführung und Prozeßkontrolle, welche eine gleichbleibende Qualität der Sensorelemente bei hohen Stückzahlen gewährleistet. Die Integration eines Großteils der Fertigungsschritte in einen Standard-Prozeß ist daher anzustreben. Die Vorteile der Siliziumtechnologie werden jedoch nur wirksam, wenn neben der günstigen Massenproduktion auch geeignete Prüfwerkzeuge zur Verfügung stehen, mit denen wichtige Parameter der gefertigten Sensorelemente schnell, automatisiert und zuverlässig noch vor dem Vereinzeln der Chips (on-Wafer Test) ermittelt werden können. Wenn ein Qualitätsmanagementsystem wie das der DIN EN ISO 9000-Familie zu erfüllen ist, muß der Lieferant „für Prüftätigkeiten Verfahrensanweisungen erstellen und aufrechterhalten, um zu verifizieren, daß die festgelegte Qualitätsforderung an das Produkt erfüllt wird“ [ISO].

Besonders problematisch stellt sich dies für amperometrische Meßzellen dar, deren Arbeitselektroden Durchmesser von nur wenigen Mikrometern oder kleiner aufweisen. Solche Mikro- bzw. Ultramikroelektroden (UME) weisen aus analytischer Sicht eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften auf, die in [Kapitel 1.3](#) benannt werden. Zur Herstellung von Ultramikroelektroden und Ultramikroelektrodenarrays (UMA) als Transducer für chemische

Sensoren wurde am IMS Duisburg ein weitestgehend CMOS (Complementary-Metal-Oxide-Semiconductor)-kompatibler Prozeß entwickelt [Rosp95]. Prüfwerkzeugen zur Charakterisierung der Mikroelektroden auf Waferebene ist in der Vergangenheit nur bedingt Beachtung geschenkt worden.

In [Kapitel 6](#) dieser Arbeit werden daher verschiedene elektrochemische Testverfahren dahingehend untersucht, ob sie eine Charakterisierung der Transducer hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften erlauben und zudem Auskunft über wesentliche Bauteilparameter wie die Anzahl der aktiven Einzelelektroden eines UMA oder den nicht kompensierten Widerstand der 3-Elektrodenkonfiguration geben. Es wurden ausschließlich Testverfahren ausgewählt, die an einem Waferprober eingesetzt und so zu einem automatischen on-Wafer Test kombiniert werden können. Es wird hier zudem gezeigt, daß die Impedanzspektroskopie an Mikroelektroden(arrays) ein geeignetes Werkzeug zur Ermittlung der kinetischen Daten eines elektrodenaktiven Substrates ist.

Für den Aufbau eines vollständigen elektrochemischen Sensors ist der Transducer durch das Aufbringen einer für die spätere Anwendung geeigneten (bio-)chemischen Rezeptorkomponente zu sensibilisieren (sog. Funktionalisierung). Aus ökonomischen Gründen ist eine waferkompatible Funktionalisierung der Transducer anzustreben, was wiederum mit ähnlichen Argumenten wie zuvor einen on-Wafer Funktionstest sinnvoll macht. In [Kapitel 7](#) wird am Beispiel von Glukosesensoren ein Testverfahren vorgeschlagen und untersucht, ob und inwieweit die Sensoren beim späteren Vereinzelungsprozeß Schaden nehmen.

Der wohl größte Kostenfaktor bei der Herstellung chemischer Sensoren auf Dünnschicht-Substraten dürfte im Bereich der Aufbau- und Verbindungstechnologie (AVT) liegen. Eine konventionelle AVT für Dünnschicht-Bauelemente umfaßt das Vereinzeln der Chips („Wafersägen“), die mechanische Befestigung der vereinzelt Chips auf dem Trägersubstrat („Die-Bonden“), die Herstellung der elektrischen Verbindungen zwischen den Chipanschlüssen und den Innenanschlüssen der Substrate („Draht-Bonden“), die Gehäusung oder Verkapselung der Chips sowie die Verpackung zwecks Auslieferung. Im Falle der chemischen Sensoren kommt hinzu, daß die Chipoberfläche u. U. wegen den dort immobilisierten biologischen Komponenten nicht auf Temperaturen oberhalb von 45° C

aufgeheizt werden darf und Standard-Prozesse aus der Mikroelektronikfertigung deshalb ungeeignet sind.

Ein gravierender Nachteil liegt dabei in dem technologisch aufwendigen Verfahren zur selektiven Kapselung der Sensorvorderseiten: der Kapselwerkstoff ist über die Bonddrähte zu bringen ohne die sensitive Fläche zu bedecken. Um dies zu ermöglichen, ist ein gewisser Abstand zwischen Bondpads und Sensorelektroden nötig, was wiederum zusätzlicher Chipfläche bedarf. Zur Vereinfachung des Gesamtsystemaufbaus wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitestgehend CMOS-kompatible Technologie entwickelt, bei der erstmals die elektrischen Kontakte einer amperometrischen Mikroelektrode auf Siliziumbasis auf der Chiprückseite angeordnet sind („Rückseitenkontakte“). Gleichzeitig ist der ursprüngliche Herstellungsprozeß für die konventionell auf der Chipvorderseite kontaktierten Mikroelektroden des IMS so optimiert worden, daß einige Fototechniken gegenüber der etablierten Prozeßführung eingespart werden konnten ([Kapitel 8](#)).

Die in den vergangenen Jahren erreichten Fortschritte bezüglich des Miniaturisierungsgrades elektrochemischer Sensoren haben im allgemeinen eine Verringerung der Sensorsignale zur Folge. Neben der eigentlichen stoffselektiven chemischen Sensorkomponente sind daher auch geeignete Signalverarbeitungskomponenten und Regelelemente bereitzustellen [Cha97, Lam92]. Große Bedeutung kommt hier insbesondere dem Potentiostaten zu.

Für eine möglichst rauscharme Verarbeitung des sehr kleinen Signals einer amperometrischen Mikroelektrode ist es erstrebenswert, den Potentiostaten dicht am Meßort zu plazieren [RTur87]. Am IMS wurde hierzu ein ASIC (**application specific integrated circuit**) entwickelt, der sogenannte "Single-Chip-Potentiostat" oder „CMOS-Potentiostat“ [Kak95/1]. Der modulare Aufbau des Potentiostaten ermöglicht die Anordnung der Mikroelektroden auf einem separaten Chip. Dadurch sind sie leichter austauschbar und das System kann flexibel an verschiedene Meßaufgaben angepaßt werden. In [Kapitel 4](#) und [Kapitel 5](#) wird über den Aufbau verschiedener Meßsysteme auf der Basis des CMOS-Potentiostaten berichtet. Es wurde u.a. ein kompakter Meßkopf entworfen, auf den die chemischen Sensoren in einfacher Weise aufgesteckt werden können. Mit diesem mobilen Meßsystem können schnelle und leistungsfähige Analysen durchgeführt werden.

1.2 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Als mögliche Prüfwerkzeuge für einen on-Wafer Test von amperometrischen Mikroelektroden wurden die Cyclovoltammetrie (CV), die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die rasterelektrochemische Mikroskopie (scanning electrochemical microscopy: SECM) auf ihre Eignung untersucht. Dabei handelt es sich um etablierte Analysemethoden in der Elektrochemie.

Die Elektrochemie ist ein „Teilgebiet der physikalischen Chemie, das sich mit gegenseitigen Umwandlungen von chemischer und elektrischer Energie beschäftigt, also alle Vorgänge umfaßt, bei denen chemische Reaktionen mit der Wanderung von elektrischen Ladungen oder dem Auftreten von elektrischen Potentialen verbunden ist“ [Lex1]. Vereinfacht dargestellt besteht eine elektrochemische Zelle aus zwei Elektroden, die durch wenigstens eine ionenleitende Phase (Elektrolyt) voneinander getrennt sind. Zwischen den Phasen findet ein Austausch von Ladungen statt. Die Reaktion an der Phasengrenze wird als Elektrodenreaktion, der Austausch von Ladungsträgern durch die Phasengrenze als Durchtrittsreaktion bezeichnet. Die ablaufende chemische Reaktion in einer solchen Zelle besteht aus unabhängigen Teilreaktionen an den beiden Elektroden. Gewöhnlich gilt das Interesse lediglich einer Teilreaktion (sog. Halbzelle), und die Elektrode, an der diese auftritt, wird als Arbeitselektrode bezeichnet.

Unter Verwendung einer externen Spannungsquelle kann das elektrische Potential einer (metallischen) Elektrode u.U. so weit angehoben werden, daß Elektronen über die Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt wandern und freie Orbitale von geeigneten Spezies im Elektrolyten besetzen, mithin ein elektrischer Strom fließt. Dieser Strom wird Reduktionsstrom genannt. Eine Elektrode, an der ein Reduktionsprozeß auftritt, wird als Kathode bezeichnet und der zugehörige Strom kathodischer Strom. Analog wird bei Absenken des Elektrodenpotentials u.U. ein Oxidationsstrom fließen. Die Elektrode wird dann als Anode bezeichnet, es fließt ein anodischer Strom. **In dieser Arbeit werden kathodische Ströme als positive Ströme betrachtet. Sie sind jedoch wegen der in Kapitel 4 beschriebenen dreistufigen (d.h. invertierenden) Verstärkerschaltung des CMOS-Potentiostaten durch negative Ausgangsspannungen dargestellt.**

Es existiert eine sehr große Anzahl von elektroanalytischen Meßverfahren, mit denen die verschiedensten elektrochemischen Systeme untersucht werden (siehe z.B. [ZGal94]). Cammann unterscheidet die Untersuchungsmethoden im wesentlichen in Meßverfahren mit und ohne Stromfluß an den Elektroden [Camm90]. In Bild 1.1 ist dieses Ordnungsprinzip übernommen worden, um die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Untersuchungsmethoden einzuordnen.

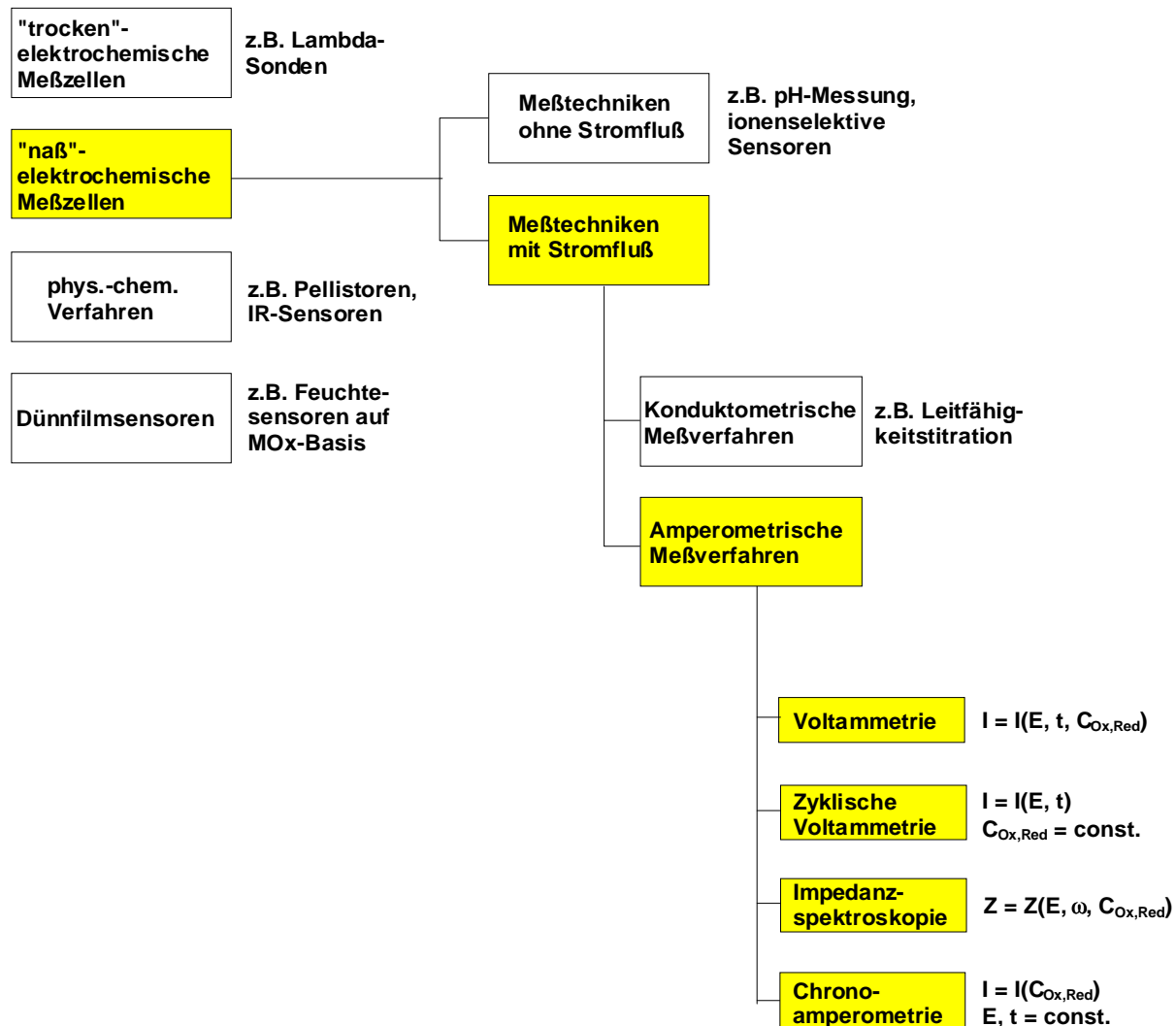


Bild 1.1: Einordnung der verwendeten elektrochemischen Untersuchungsmethoden (dunkelgrau unterlegt). Hier bedeuten E = relatives Potential der Arbeitselektrode, $C_{Ox,Red}$ = Konzentration elektrochemisch oxidier- oder reduzierbarer Spezies in der Meßlösung, ω = Anregungsfrequenz).

1.3 Mikroelektroden

Metallelektroden mit charakteristischen Abmessungen im Mikrometerbereich wurden ursprünglich zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in biologischen Systemen entwickelt und daher zunächst in der biologischen und physiologischen Forschung eingesetzt. Hier stellte man zwar ungewöhnliche quantitative Effekte gegenüber Elektroden mit deutlich größeren Abmessungen fest, wie z.B. eine Verringerung des Einflusses von konvektiven Flüssigkeitsströmungen auf das Elektrodensignal [RSch67]. Aber erst zu Beginn der 80er Jahre wurde klar, daß auch qualitative Unterschiede durch die Verringerung der Elektrodenfläche existieren.

Vor allem die veränderten Massentransportbedingungen an extrem kleinen Elektroden und die dadurch hervorgerufenen außerordentlich hohen Stromdichten stimulierten die Elektrochemiker zu einer Fülle von elektroanalytischen Anwendungen, die mit konventionellen Elektroden nicht möglich sind [Hein98]. Der Einsatz von Mikroelektroden ist aus einer ganzen Reihe von Gründen vorteilhaft [Pons87]:

- der bei Stromfluß in einer elektrochemischen Zelle auftretende Spannungsabfall über den Elektrolyten (sog. iR -Drop) wird stark unterdrückt. Damit sind Untersuchungen in nur schwach leitfähigen Lösungen möglich;
- an Mikroelektroden auftretende Kapazitäten sind sehr klein. Die korrespondierenden Ladeströme sind zumeist unbedeutend, so daß transiente elektrochemische Prozesse beobachtet werden können;
- die Massentransportrate nimmt mit abnehmendem Elektrodenradius zu, der Strom erreicht einen stationären Zustand. Da die kapazitiven Ströme an Mikroelektroden zugleich verringert sind, wird eine deutliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erzielt.

Trotz der hohen Stromdichte an Mikroelektroden sind die absoluten Ströme gering, meist im Bereich einiger Nanoampère. Aus diesem Grunde kann das Probevolumen bei Untersuchungen mit Mikroelektroden stark verringert werden. Bei der typischen Nachweisgrenze von 10^{-6} mol/l elektrodenaktiver Substanz in der Meßlösung liefert eine Elektrode mit einem Radius von $1 \mu\text{m}$ einen Strom von etwa 10^{-12} A . So können beispielsweise noch 10^{-15} mol Substrat in einem Volumen von 10^{-9} l nachgewiesen werden [Morf95]. Gleichzeitig sind allerdings erhöhte Anforderungen an die Signalverarbeitungskomponenten sowie an die Sorgfalt des Experimentators zu stellen.

Der Nachteil geringerer absoluter Ströme an Mikroelektroden läßt sich durch das Zusammenfassen einer Vielzahl von parallel betriebenen Mikroelektroden wettmachen. Abhängig von den Durchmessern und dem Abstand der Einzelelektroden untereinander sind solche Mikroelektrodenarrays u.U. jedoch *nicht* als ein Ensemble unabhängiger und nicht wechselwirkender Mikroelektroden zu betrachten [Rel82].

1.4 CMOS-kompatible Fertigung von Mikroelektrodenarrays

Am IMS Duisburg liegen langjährige Erfahrungen in der Herstellung von amperometrischen Mikroelektrodenarrays vor, so daß beim Design der rückseitenkontaktierten Transducer auf entsprechende Vorarbeiten zurückgegriffen werden konnte. Für die Untersuchungen zur Etablierung von on-Wafer Testverfahren wurden Transducer aus erfolgreich abgeschlossenen Verbundprojekten verwendet [BMBF].

In Bild 1.2 ist der schematische Technologiequerschnitt der eingesetzten amperometrischen Mikroelektrodenarrays dargestellt. Die Transducer liegen in einer 3-Elektrodenanordnung vor. Als Elektrodenmaterial für die Arbeitselektrode (Mikroelektrodenarray) und die Hilfs- oder Gegenelektrode ist das chemisch inerte Metall Platin gewählt worden.

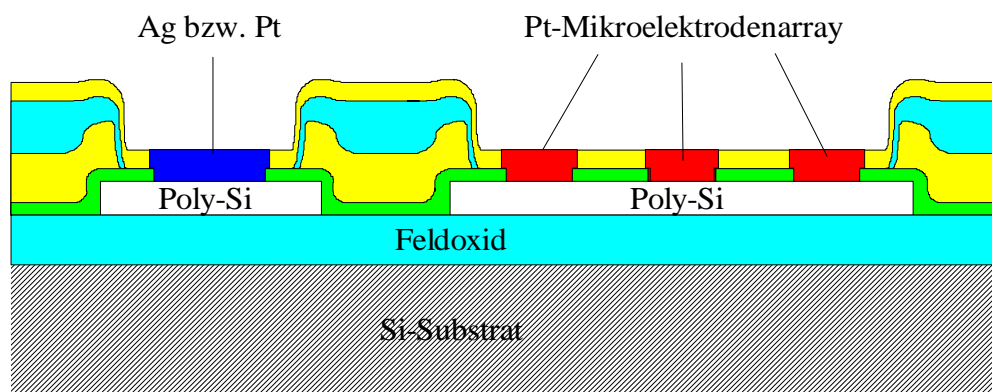


Bild 1.2: Schematischer Technologiequerschnitt der amperometrischen Mikroelektrodenarrays. Der detaillierte Prozeßflow kann den Abschlußberichten der jeweiligen öffentlich geförderten Projekte entnommen werden (nach [Rosp95]).

Eine dritte Elektrode dient der Einstellung eines bekannten Referenzpotentials. Mit dieser stromlos gehaltenen Referenzelektrode wird ein Großteil des Spannungsabfalls über der Elektrolyten kompensiert. Das Elektrodenmaterial ist zunächst Silber. Dieses wird später chemisch oder elektrochemisch chloridiert, um eine Ag/AgCl-Referenzelektrode zu erzeugen. Da die Referenzelektrode technologisch bedingt gemeinsam mit den planaren Redoxelektroden in den gleichen Innenelektrolyten eintaucht (dessen Chloridionenkonzentration schwanken kann), ist das Elektrodenpotential nicht völlig stabil. Man spricht bei einem solchen System auch von einer Pseudo-Referenzelektrode (siehe hierzu [Kapitel 4](#)).

Die Elektroden sind auf dotiertes, hochleitfähiges Polysilizium aufgebracht, welches gleichzeitig die Leiterbahnen zu den Anschlußpads definiert. Dies ermöglicht eine CMOS-kompatible Prozeßführung bis zu den Elektrodenmetallisierungen. Im Anschluß an die Standardtechnologie werden Platin und Silber durch Kathodenzerstäubung (sog. Sputtern) auf dem Wafer abgeschieden und durch einen sog. Lift-Off-Prozeß strukturiert. Das Parallelschalten mehrerer Ultramikroelektroden zu UMAs erfolgt, indem die Elektroden auf dieselbe leitfähige Unterlage aufgebracht werden. Polysilizium läßt sich Si_3N_4 hervorragend passivieren. Die durch weitere Ofenprozesse abgeschiedenen Oxidschichten dienen als Opferoxid beim Lift-Off-Prozess bzw. der Kantenverrundung und verbessern zusätzlich den Schutz der Transducer vor Korrosion.

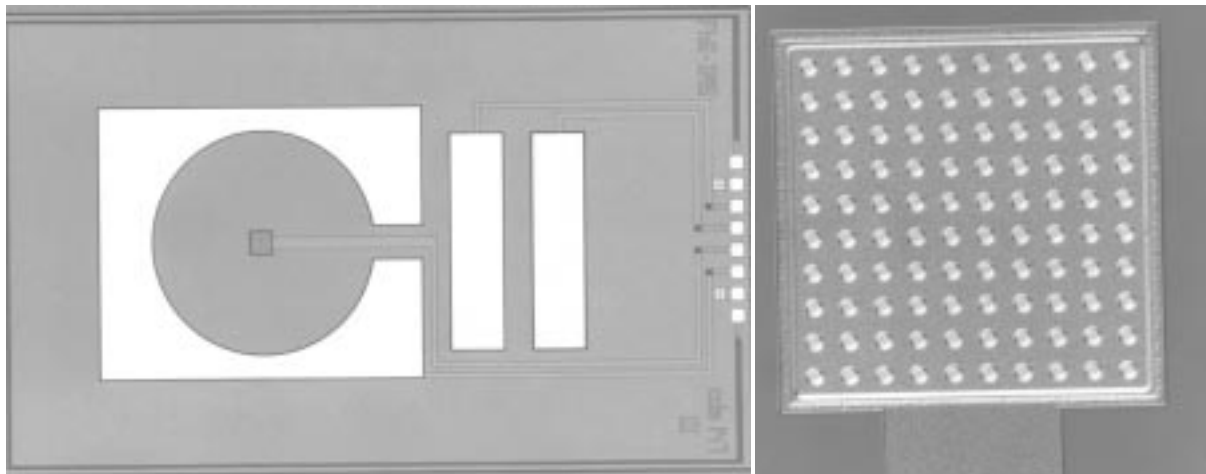


Bild 1.3: Links im Bild Subchip 2 aus VC129 mit den äußeren Abmessungen $4 \times 7 \text{ mm}^2$. Dieser Chiptyp weist zwei Silberelektroden auf, die wahlweise als Referenzelektrode dienen können. Das Layout stimmt mit jenem von Subchip 6 überein. Rechts ist eine vergrößerte Aufnahme der Arbeitselektroden abgebildet.

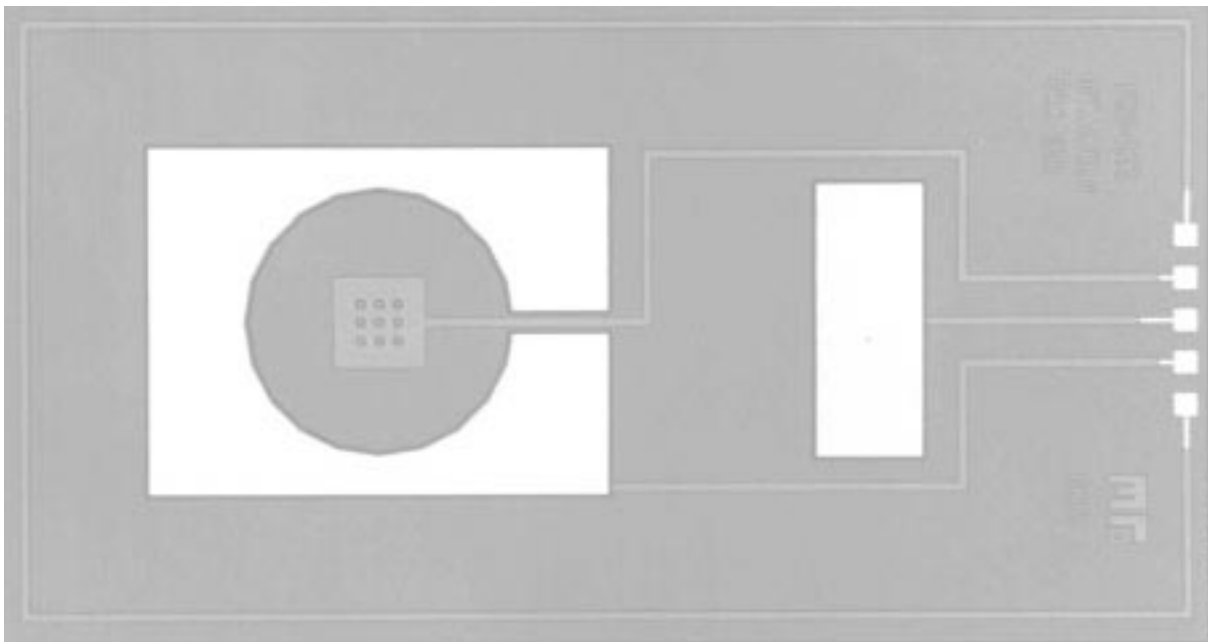


Bild 1.4: Subchip 1 aus VC283. Dieses Layout wurde auch für die Subchips 2 und 3 verwendet. Die äußeren Abmessung betragen $3,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$.



Bild 1.5: Subchip 5 aus VC283. Dieses Layout wurde auch für die Subchips 4 und 6 verwendet. Die äußeren Abmessung betragen $3,5 \times 6,5 \text{ mm}^2$.

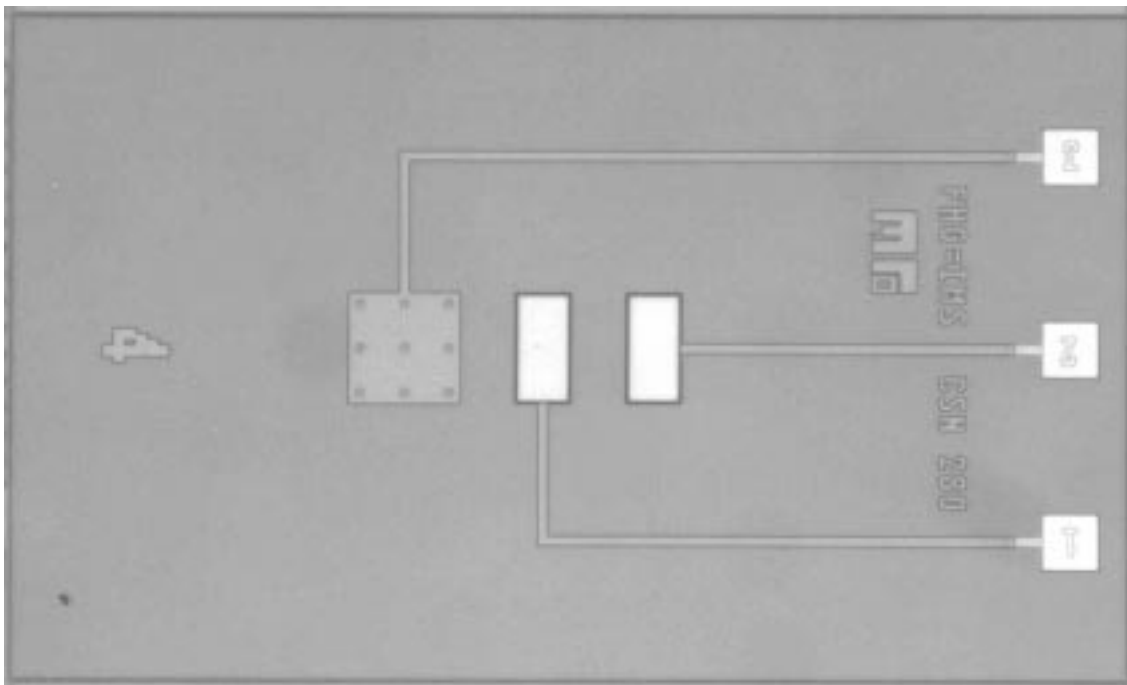


Bild 1.6: Subchip 4 aus VC476 mit den äußeren Abmessungen $3 \times 5 \text{ mm}^2$ (gilt analog für die Subchips 1 - 3). Zudem ist dieses Layout auch für die Subchips aus VC577 verwendet worden.

Tabelle 1.2: Geometrien der Arbeitselektroden aller verwendeten Mikroelektroden und Mikroelektrodenarrays (* rückseitenkontaktiert): a - Radius der Mikroelektroden, d - Abstand der UME untereinander, N - Anzahl der parallel geschalteten UME.

Chargenbezeichnung	Subchip	2a [μm]	d [μm]	N
VC129	2	1,6	20	100
VC129	6	70 x 70	-	1
VC283	1	10	100	9
VC283	2	10	150	9
VC283	3	10	200	9
VC283	4	20	100	9
VC283	5	20	150	9
VC283	6	20	200	9
VC476	1, 5	10	100	9
VC476	2, 6	10	200	9
VC476	3, 7	500 x 500 bzw. 250 x 500	-	1
VC476	4, 8	20	200	9
VC577	T2	10	100	9
VC577	T4	20	200	9
VC577	R6*	500 x 500 bzw. 250 x 500	-	1

Chipmontage

Nach der Vereinzelung wurden die Dice auf Leiterplatten geklebt und durch eine Bonddrahtverbindung elektrisch kontaktiert (siehe hierzu Bild 1.7). Die Bonddrähte sind anschließend mit einem zweikomponentigen Epoxidharz (Master Bond EP21) selektiv gegen das Elektrodengebiet verkapselt worden. Die Kennzeichnung der Dice erfolgte durchgängig nach dem Muster: *Chargen-Nr./Wafer-Nr./Chip/Subchip*. In dieser Form wurden die Transducer in die verschiedenen Meßlösungen eingetaucht und die elektrochemischen Eigenschaften in 2- bzw. 3-Elektrodenkonfiguration untersucht.

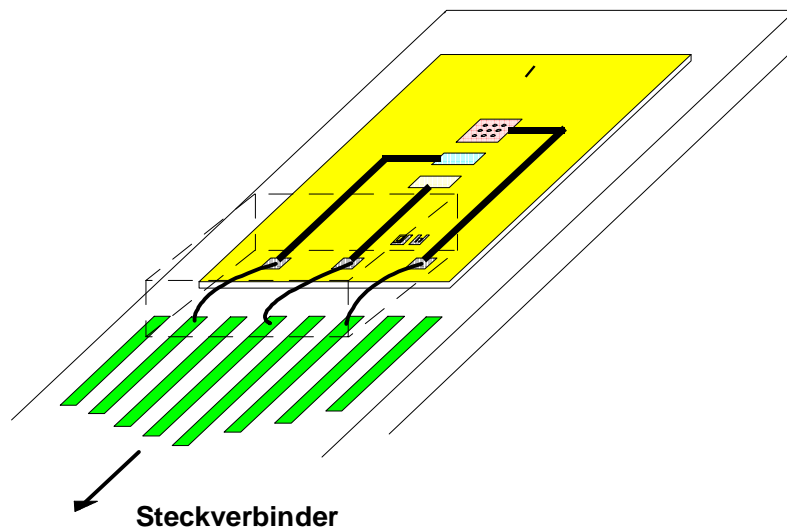


Bild 1.7: Aufbau der Transducer auf Leiterplatten. Die Kapselmasse ist selektiv auf den gestrichelt gezeichneten Bereich zu bringen. Die Verbindung vom Chip zur Leiterplatte wird über Bonddrähte hergestellt.

2.0 Grundlagen der Elektrochemie stromdurchflossener Elektroden

An Elektroden treten prinzipiell zwei verschiedene Vorgänge auf. Zum einen können - wie in [Kapitel 1.2](#) beschrieben - Elektronen über die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt wandern, so daß ein Reduktions- oder Oxidationsstrom I fließt. Die transportierte Ladung Q bei diesen Reaktionen läßt sich mit Hilfe der FARADAYSchen Gesetze bestimmen [Ger93]:

$$Q = \int I \cdot dt = nN_v F . \quad (2.1)$$

N_v ist die Stoffmenge an umgesetzter Spezies v in mol , n ist die Anzahl der aufgenommenen oder abgegebenen Elektronen je umgesetztem Molekül und F die FARADAYkonstante ($96485 \cdot C \cdot mol^{-1}$). Elektroden, an denen FARADAYSche Prozesse auftreten, werden auch nicht-polarisierbare (Redox-)Elektroden genannt.

Andererseits kann ein Ladungstransfer auch über einen z.T. großen Potentialbereich verhindert sein, wenn die entsprechende Reaktion thermodynamisch oder kinetisch ungünstig ist. Trotzdem können zumindest transiente externe Ströme auftreten. Die Ursachen hierfür sind Adsorptions- und Desorptionsprozesse sowie Veränderungen in der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt infolge von Potentialverschiebungen oder Änderungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten [Bard80]. Man spricht hier von *nicht-FARADAYSchen* Prozessen an polarisierbaren Elektroden.

In der vorliegenden Arbeit sind prinzipiell nur FARADAYSche Ströme von Interesse. Als Substrate S sind daher Modellanalyte gewählt worden, die einen einfachen Redoxmechanismus aufweisen, d.h. durch Aufnahme oder Abgabe von n Elektronen in ihre reduzierte Form S_{Red} bzw. ihre oxidierte Form S_{Ox} übergehen:



Gleichwohl treten bei den meisten elektrochemischen Untersuchungen sowohl FARADAYSche als auch *nicht-FARADAYSche* Prozesse auf. In der Impedanzspektroskopie können letztere je nach gewähltem Frequenzbereich sogar dominieren und müssen daher bei der Analyse der Meßdaten berücksichtigt werden.

Solange im äußeren Kreis kein Strom fließt, herrscht an inerten Metallen, welche in einen Elektrolyten mit einer nicht allzu hohen Substratkonzentration C^* eintauchen, elektrochemisches Gleichgewicht. Die Konzentrationen C_{Ox}^* und C_{Red}^* unterliegen dann keinen zeitlichen Änderungen.

Das Gleichgewichtspotential φ_{eq}^M der Arbeitselektrode kann nicht für sich betrachtet werden, weil es vom entsprechenden Potential φ_{eq}^S der Meßlösung abhängt [Ham98]. Darüberhinaus kann die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{eq}$ (sog. Gleichgewichtsgalvanispannung) zwischen der Arbeitselektrode und der Meßlösung nicht *absolut* bestimmt werden, da hierzu eine zweite Elektrode nötig ist, an der sich ebenfalls ein bestimmtes Potential relativ zur Lösung einstellen wird. Die Potentialdifferenz ΔE zwischen den Elektroden ist jedoch unabhängig von φ_{eq}^S . Handelt es sich bei der zweiten Elektrode um eine Referenzelektrode mit definiertem Bezugspotential, so kann der Arbeitselektrode ein *relatives* Gleichgewichtspotential E_{eq} zugeordnet werden. Diesen Sachverhalt beschreibt die NERNSTsche Gleichung [Plet91]:

$$E_{eq} = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*}\right). \quad (2.3)$$

Hier ist E_f^0 das *formale* Standardpotential, in dem z.B. Informationen über die chemische Aktivität der Reaktanden enthalten sind (Bezugspotential ist meist das Potential der sog. Normal-Wasserstoffelektrode NHE, welches per definitionem zu 0 Volt gesetzt wurde; siehe [Kapitel 4.1](#)). $R = 8,314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ stellt die molare Gaskonstante dar und T die absolute Temperatur in KELVIN.

Sobald ein Redoxstrom über die Meßzelle fließt, ist das elektrochemische Gleichgewicht gestört. Der Stromfluß führt einerseits infolge des bereits erläuterten iR -Drops zu einer Potentialänderung an der Arbeitselektrode. Andererseits zeigen die Zellelektroden einen für das jeweilige Material charakteristischen Strom-/Spannungsverlauf. Das sich an einer stromdurchflossenen Elektrode folglich einstellende Potential E unterscheidet sich z.T. sehr stark von E_{eq} . Die Differenz der Elektrodenpotentiale wird als Überspannung η bezeichnet:

$$\eta = E - E_{eq}. \quad (2.4)$$

Entsprechend ihren Ursachen lassen sich verschiedene Arten von Überspannungen unterscheiden und zur Gesamtüberspannung addieren [Ham98]:

$$\eta = \eta_T + \eta_D + \eta_R. \quad (2.5)$$

Die Änderung des Elektrodenpotentials bei Stromfluß resultiert bei kleinen Stromdichten aus der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtrittes über die Phasengrenzfläche Elektrode-Elektrolyt. Dies ist die sogenannte Durchtrittsüberspannung η_T . Die Durchtrittsgeschwindigkeit für ein gegebenes η_T ist abhängig von den Eigenschaften des Substrats, des Elektrolyten und der Elektrode. Bei höheren Stromdichten limitieren gewöhnlich die vergleichsweise langsamen Massentransportraten die Reaktion oder aber die begrenzte Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionsschritte (Adsorption, Desorption, vor- und nachgelagerte chemische Reaktionen). Ersteres führt zur Diffusionsüberspannung η_D , letzteres zur Reaktionsüberspannung η_R .

Während sich die Gesamtkonzentration des Substrates C^* durch die Elektrodenprozesse nur unwesentlich ändert, gilt dies für die Konzentrationen C^S in unmittelbarer Nähe zu den Elektrodenoberflächen nicht. Der Redoxstrom I muß daher auch eine Funktion der Oberflächenkonzentration sein. Die vollständige Strom-/Spannungscharakteristik wird durch die BUTLER-VOLLMER-Gleichung beschrieben, die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik [Bard80]:

$$I = nFAk^0 \left[C_{Ox}^S \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_f^0)\right) - C_{Red}^S \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_f^0)\right) \right]. \quad (2.6)$$

Hier ist mit A die Fläche der Arbeitselektrode bezeichnet. Der Durchtrittsfaktor α ist ein Maß für die Symmetrie der Energiebarriere, die beim Ladungsdurchtritt überwunden werden muß. Für $\alpha = 1/2$ ist die Barriere symmetrisch bezüglich der Reaktion und eine Änderung der von außen angelegten Zellspannung (auch als Polarisationsspannung V_{pol} bezeichnet) wirkt sich auf den Oxidations- und den Reduktionsprozeß gleichermaßen aus. Für $\alpha < 1/2$ wird die Barriere bei $E > E_f^0$ stärker verringert, so daß die Oxidation bevorzugt ist. Analog ist für $\alpha > 1/2$ der Reduktionsprozeß bevorzugt [Bro86]. Die Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Ladungsdurchtritts k^0 kann zur Charakterisierung der Durchtrittsreaktion herangezogen werden [Hein84]:

- bei großen Geschwindigkeitskonstanten ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s) stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze ein. Die Oberflächenkonzentrationen hängen nur noch vom Elektrodenpotential ab und werden nicht mehr durch kinetische Effekte beeinflusst. Der Strom ist dann eine Funktion des relativ langsamen Massentransportes (sog. Diffusionskontrolle). In diesem Fall liegt eine *reversible* Reaktion vor;
- für $k^0 < 10^{-5}$ cm/s findet ein *irreversibler* Prozeß statt. Der Strom wird durch die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts über die Phasengrenzfläche kontrolliert (sog. Durchtrittskontrolle);
- sowohl Ladungstransfer als auch Massentransport bestimmen den Strom, wenn 10^{-1} cm/s $>$ $k^0 > 10^{-5}$ cm/s. Eine solche Reaktion wird als *Quasireversibel* bezeichnet.

Mit Hilfe der NERNST-Gleichung (2.3) und der Definition des Austauschstromes I_0 ,

$$I_0 = nFAk^0 C_{Ox}^{*(1-\alpha)} C_{Red}^{*\alpha}, \quad (2.7)$$

läßt sich Gleichung (2.6) in die Strom-/Überspannungscharakteristik überführen [Bard80]:

$$I = I_0 \left[\frac{C_{Ox}^S}{C_{Ox}^*} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \frac{C_{Red}^S}{C_{Red}^*} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right]. \quad (2.6a)$$

Die durchgezogene Linie in Bild 2.1 veranschaulicht das Verhalten von Gleichung (2.6a). Der Gesamtstrom ist die Summe der Teilströme I_a und I_c . Für große negative Überspannungen ist der anodische Teilstrom vernachlässigbar klein und der Gesamtstrom ist gleich dem kathodischen Teilstrom. Analog ist für große positive Überspannungen der Gesamtstrom gleich dem anodischen Teilstrom. Für kleine Abweichungen von Gleichgewichtspotential E_{eq} zeigt der Gesamtstrom einen nahezu linearen Anstieg, während der Strom für sehr große positive oder negative Überspannungen eine Sättigungscharakteristik aufweist. Die Grenzströme $I_{a,lim}$ bzw. $I_{c,lim}$ resultieren aus dem relativ langsamen Massentransport zur Arbeitselektrode, wodurch die Reaktion limitiert wird. Der Schnittpunkt des anodischen bzw. kathodischen Teilstromes mit der Ordinate liefert den Austauschstrom I_0 .

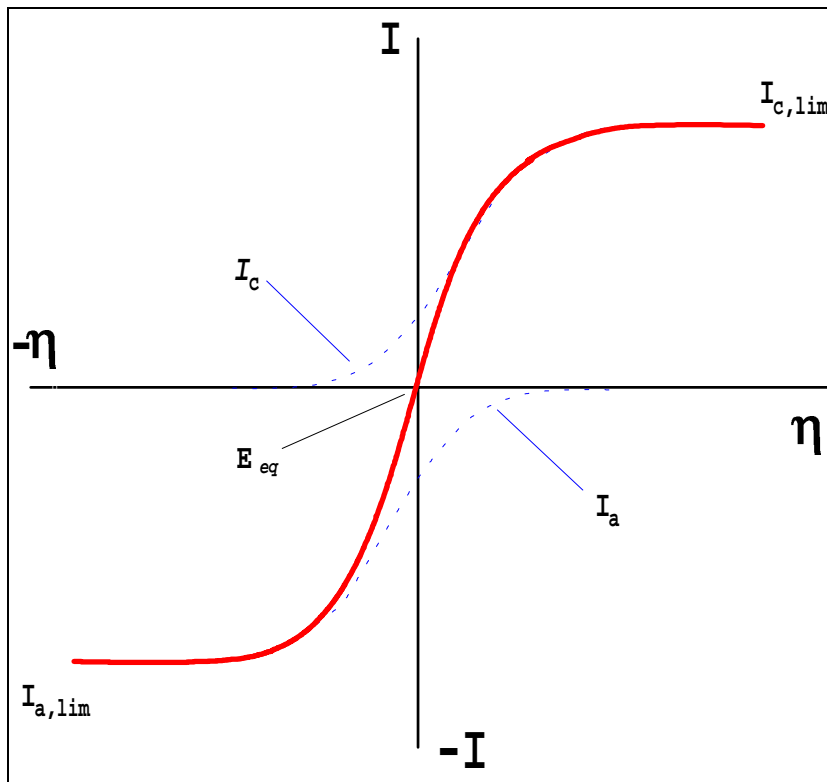


Bild 2.1: Verlauf der BUTLER-VOLLMER-Gleichung (2.6a) für ein einfaches Redoxsystem ($\alpha = 1/2$). Die gestrichelten Linien zeigen den anodischen bzw. kathodischen Teilstrom (I_a bzw. I_c) am Gesamtstrom I . Für große Überspannungen ist die Reaktion diffusionskontrolliert, so daß die Grenzströme $I_{a,lim}$ bzw. $I_{c,lim}$ erreicht werden.

Für große Standardgeschwindigkeitskonstanten sind die Redoxströme I gewöhnlich sehr viel kleiner als der Austauschstrom I_0 . Im Grenzfall $I/I_0 \rightarrow 0$ kann mit Hilfe Gl. (2.6a) und Gl. (2.3) gezeigt werden, daß das Elektrodenpotential E eine Funktion der Oberflächenkonzentrationen ist [Bard80]:

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{C_{Ox}^S}{C_{Red}^S}\right). \quad (2.3a)$$

2.1 Elektrochemie in diffusionskontrollierten Systemen

Die in dieser Arbeit verwendeten Redoxsysteme $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ ($k^0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot cm \cdot s^{-1}$, $\alpha = 0,49$ [Roß92]) und $Ru(NH_3)_6^{2+} / Ru(NH_3)_6^{3+}$ ($k^0 = 0,26 \cdot cm \cdot s^{-1}$ [Penn90], $\alpha = 0,65$ [Wipf88]) sind obigen Ausführungen zufolge als (quasi-)reversibel

einzustufen. Daher sollten kinetische Effekte eine untergeordnete Rolle spielen und die Reaktionen werden durch den Massentransport kontrolliert. Der Transport der elektroaktiven Spezies zur Arbeitselektrode kann dabei durch Diffusion (d.h., der Teilchenwanderung infolge eines Konzentrationsgradienten), Konvektion (d.h., dem Transport durch hydrodynamische Strömungen) oder Migration (d.h., der Bewegung elektrisch geladener Teilchen im elektrischen Feld) erfolgen. Hier wird ausschließlich die Diffusion als Transportmechanismus betrachtet. Dazu wurden sämtliche Messungen in ungerührten Meßlösungen durchgeführt und zur Vermeidung von Migrationsströmen sowie zur Sicherung der Leitfähigkeit ein inerter Grundelektrolyt zugesetzt.

Diffusionsprozesse werden durch die FICKschen Gesetze mathematisch beschrieben. Nach dem 1. FICKschen Gesetz ist die Anzahl der Teilchen, die in der Sekunde durch eine Flächeneinheit treten, proportional zum Konzentrationsgefälle. Wenn \underline{J}_v die (gerichtete) Teilchenstromdichte der betrachteten Spezies v ist und C^* die Teilchenzahldichte (hier als Konzentration in der Einheit mol/cm^3 aufgefaßt), so gilt [Ger93]:

$$\underline{J}_v = -\underline{D} \cdot \nabla C^* . \quad (2.9)$$

Der Diffusionsstrom fließt immer in die Richtung, in der C^* am schnellsten abnimmt. Der Tensor \underline{D} wird in isotropen Medien zu einer einfachen Proportionalitätskonstante, dem Diffusionskoeffizienten D . Strömen aus einem Volumenelement mehr Teilchen heraus als hineinfließen, so nimmt die Teilchenzahldichte dort ab:

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = -div \cdot \underline{J}_v . \quad (2.10)$$

Wird das 1. FICKsche Gesetz in Gleichung (2.10) eingesetzt, ergibt sich die allgemeine Diffusionsgleichung (2. FICKsches Gesetz):

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = D \cdot \Delta C^* . \quad (2.11)$$

Die elektrische Stromdichte \underline{j} ist unter Verwendung von Gleichung (2.1) mit der Teilchenstromdichte \underline{J}_v auf einfache Weise verbunden [Plet91]:

$$\underline{j} = nF\underline{J}_v . \quad (2.12)$$

2.1.1 Diffusion an Makroelektroden

Für die Situation des schnellen Ladungsdurchtritts an planaren und als unendlich ausgedehnt angenommenen Elektroden ist eine eindimensionale Betrachtungsweise ausreichend. Ist x der Abstand von der Arbeitselektrodenoberfläche und wird der Reduktionsprozeß durch ein geeignetes angelegtes Elektrodenpotential gestartet (sog. Chronoamperometrie: I vs. t), so müssen die folgenden Randbedingungen erfüllt werden (hier und im folgenden wird die Berechnung exemplarisch für die Spezies S_{Ox} durchgeführt. Die mathematische Beschreibung gilt jedoch analog bei Oxidationsprozessen, wo $C_{Red}(x,t)$ gesucht ist):

$$C_{Ox}(x, t = 0) = C_{Ox}^* , \quad (2.13)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_{Ox}(x, t) = C_{Ox}^* , \quad (2.14)$$

$$C_{Ox}(x = 0, t) = C_{Ox}^S , t > 0 . \quad (2.15)$$

Bedingung (2.13) besagt, daß zu Beginn den Experimentes eine homogene Substratkonzentration vorliegt. Nach Beginn des Experiments ist die Substratkonzentration weit entfernt von der Elektrodenoberfläche noch unverändert. Diesen Sachverhalt beschreibt Bedingung (2.14). Auf der Elektrodenoberfläche stellt sich jedoch (potentialabhängig) die zeitlich konstante Oberflächenkonzentration C_{Ox}^S ein, wie in Bedingung (2.15) formuliert, da hier S_{Ox} umgesetzt wird. Mit diesen Randbedingungen ergibt sich aus Gleichung (2.11) folgende orts- und zeitabhängige Konzentrationsverteilung $C_{Ox} = C_{Ox}(x, t)$ [Ham98]¹:

$$C_{Ox}(x, t) = (C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{Ox}t}}\right) + C_{Ox}^S . \quad (2.16)$$

¹ in [Ham98] ist diese Berechnung fehlerhaft. Es fehlt der konstante Term C_{Ox}^S in der Summe (siehe hierzu auch [Vet67]).

Die Fehlerfunktion $erf(z)$ ist eine mathematische Standardfunktion, die in einschlägigen Formelsammlungen verzeichnet ist (siehe z.B. [Bron87]).

Für kleine Werte des Argumentes läßt sich die Potenzreihenentwicklung der Fehlerfunktion nach dem linearen Term abbrechen:

$$C_{Ox}(x,t) = (C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \cdot \frac{x}{\sqrt{\pi D_{Ox} t}} + C_{Ox}^S. \quad (2.17)$$

Aus der linearisierten Gleichung (2.17) ist ersichtlich, daß die Randbedingung (2.14) bereits nach einer endlichen Distanz $\delta_N = \sqrt{\pi D_{Ox} t}$ von der Elektrodenoberfläche erfüllt wird (sog. NERNSTsche Diffusionsschicht). Innerhalb einer Schicht dieser Länge ändert sich die Substratkonzentration in guter Näherung linear. In Bild 2.2 ist dieses Verhalten *linearer* Diffusion veranschaulicht.

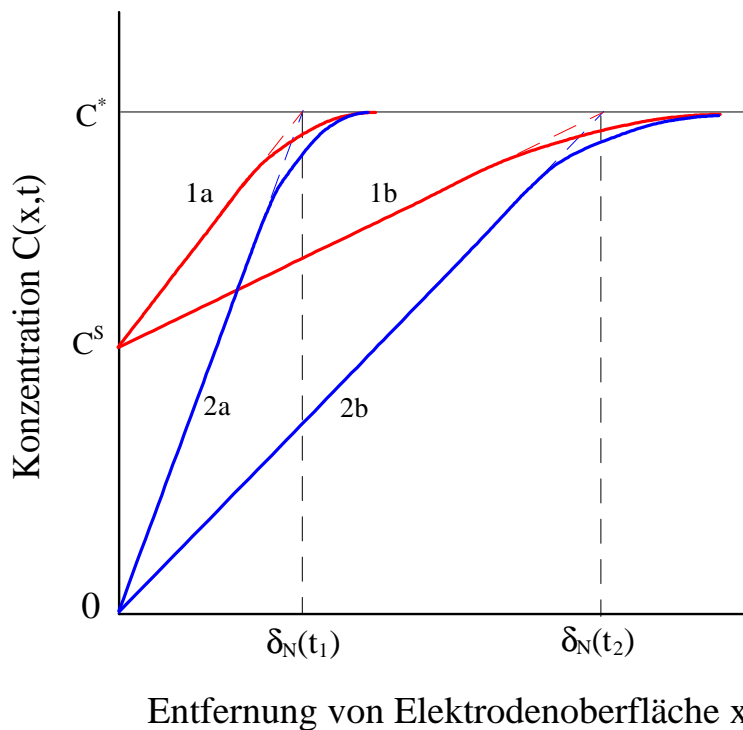


Bild 2.2: Substratkonzentration über einer unendlich ausgedehnten planaren Elektrode in ungerührter Meßlösung: (1a) zur Zeit t_1 nach Einstellung eines Stromes I_1 ; (1b) zur Zeit t_2 nach Einstellung eines Stromes I_1 ; (2a) zur Zeit t_1 nach Einstellung des Diffusionsgrenzstromes I_{lim} ; (2b) zur Zeit t_2 nach Einstellung des Diffusionsgrenzstromes I_{lim} .

Der exakte Wert von δ_N ist relativ unbestimmt, da es infolge winziger Dichteschwankungen auch in ungerührten Meßlösungen zu konvektivem Massentransport kommt. Deshalb erreicht δ_N bei ca. 0,5 mm einen stationären Wert [Ham98].

Die elektrische Stromdichte an der Elektrodenoberfläche läßt sich mit Hilfe des 1. FICKSchen Gesetzes und Gleichung (2.12) berechnen:

$$\left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x}\right)_t = \frac{C_{Ox}^* - C_{Ox}^S}{\sqrt{\pi D_{Ox} t}} = \frac{j}{nFD_{Ox}}. \quad (2.18)$$

Die Stromdichte nimmt mit $t^{-1/2}$ ab. Für sehr kurze Zeiten t spielt die Diffusion keine Rolle und Gleichung (2.18) verliert ihre Gültigkeit; dort läuft die Reaktion *immer* durchtrittskontrolliert ab [Ham98]. Aus Gleichung (2.18) kann der elektrische Strom, der bei der Reaktion fließt, direkt berechnet werden:

$$\begin{aligned} I_{Ox} &= \sqrt{\frac{D_{Ox}}{\pi t}} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot (C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \\ &= nFAD_{Ox} \frac{C_{Ox}^* - C_{Ox}^S}{\delta_N}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Proportionalitätskonstante $(D_{Ox}/\pi t)^{-1/2}$ ist der sog. Massentransportkoeffizient m_{Ox} . Für $C_{Ox}^S = 0$ wird der Diffusionsgrenzstrom $I_{Ox,lim}$ erreicht:

$$I_{Ox,lim} = \sqrt{\frac{D_{Ox}}{\pi t}} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C_{Ox}^*. \quad (2.20)$$

Dies ist die sogenannte COTTRELL-Gleichung.

2.1.2 Diffusion an Mikroelektroden

Wenn die Bedingung der „unendlich“ ausgedehnten Elektrodenoberfläche nicht mehr hält, beeinflussen die Randgebiete mehr und mehr den Massentransport. Dies trifft für

Mikroelektroden mit charakteristischen Elektrodenabmessungen im Bereich weniger Mikrometer ganz sicher zu.

Zur quantitativen Betrachtung des Diffusionsprozesses wird die Mikroelektrode zunächst als eine Halbkugel angenommen. Als Koordinatensystem sind dann **Kugelkoordinaten** geeignet. Infolge der sphärischen Symmetrie des Systems lautet das 2. FICKsche Gesetz nun [Wig89]:

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = D_{Ox} \cdot \left[\frac{\partial^2 C_{Ox}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_{Ox}(r,t)}{\partial r} \right]. \quad (2.21)$$

Die Lösung für Gleichung (2.21) bei einem zeitlich konstanten Elektrodenpotential und ähnlichen Randbedingungen wie in **Kapitel 2.1.1** (r anstelle von x ; $x = 0$ entspricht $r = r_0$, wobei r_0 den Radius der Halbkugel darstellt) findet sich in den meisten Lehrbüchern (z.B. in [Zgal94]; dort ist wie sehr häufig $I_{Ox} = I_{Ox,lim}$ angenommen worden, so daß $C_{Ox}^S = 0$):

$$C_{Ox}(r,t) = (C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \cdot \left\{ 1 - \frac{r_0}{r} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{r - r_0}{\sqrt{4D_{Ox}t}} \right) \right\} + C_{Ox}^S. \quad (2.22)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von Gleichung (2.16) lediglich durch den Term r_0/r ($\operatorname{erfc}(z) = (1 - \operatorname{erf}(z))$ ist die komplementäre Fehlerfunktion). Ganz analog zu **Kapitel 2.1.1** kann der Strom ermittelt werden:

$$\begin{aligned} I_{Ox} &= nFAD_{Ox}(C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}} + \frac{1}{r_0} \right) \\ &= nFAD_{Ox}(C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \cdot \left(\frac{1}{\delta_N} + \frac{1}{r_0} \right). \end{aligned} \quad (2.23)$$

Qualitativ neu hieran ist das Erreichen eines stationären Stromes für $\delta_N > r_0$. Die nach Einschalten des Experimentes notwendige Zeitspanne zur Einstellung des stationären Zustandes läßt sich durch einfaches Umstellen der Bedingung finden:

$$t > \frac{r_0^2}{\pi D_{Ox}}. \quad (2.24)$$

Umgekehrt wird die Reaktion für $\delta_N < r_0$ durch lineare Diffusion dominiert und die Mikroelektrode verhält sich qualitativ wie eine „makroskopische“ Elektrode.

Der Massentransportkoeffizient als Maß für die Massentransportgeschwindigkeit ist zeitunabhängig und wächst im stationären Fall indirekt proportional zum Elektrodenradius [Hein91]:

$$m_{Ox} = \frac{D_{Ox}}{r_0}. \quad (2.25)$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit an Mikroelektroden kann daher außergewöhnlich hoch werden. Aus Gleichung (2.23) kann sofort der Diffusionsgrenzstrom für sphärische Mikroelektroden berechnet werden:

$$I_{Ox,lim} = nFAD_{Ox} \cdot \frac{C_{Ox}^*}{r_0}. \quad (2.26)$$

Die Mikroelektroden des IMS sind nicht sphärisch, sondern weisen eine ebene Kreisgeometrie auf (sog. Scheibenelektroden). Die mathematische Beschreibung des Verhaltens von Mikroscheibenelektroden bei konstanten angelegtem Elektrodenpotential ist unter Verwendung von Besselfunktionen möglich [Flei87]. Für genügend große Zeiten t gilt in guter Näherung [Scha92]:

$$I_{Ox} = 4nFD_{Ox} \cdot (C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \cdot a. \quad (2.27)$$

Zur deutlichen Unterscheidung von Mikroscheibenelektroden und sphärischen Elektroden ist der Scheibenradius mit a bezeichnet worden. Für den Diffusionsgrenzstrom einer Scheibenelektrode gilt dann:

$$I_{Ox,lim} = 4nFD_{Ox} C_{Ox}^* a, \quad (2.28)$$

und der Massentransportkoeffizient an diesen Elektroden berechnet sich zu:

$$m_{Ox} = \frac{4D_{Ox}}{\pi a}. \quad (2.29)$$

Der tatsächliche Stromfluß bei chronoamperometrischen Untersuchungen an Mikroelektroden weist natürlich wegen des in Gleichung (2.23) enthaltenen Beitrages der linearen Diffusion eine geringfügige Zeitabhängigkeit auf. Für Mikroscheibenelektroden bekommt der zeitabhängige Anteil als Folge von sehr hohen Stromdichten am Elektrodenrand weit mehr Bedeutung (eine ausführliche Diskussion der Randeffekte erfolgt in [Old81]).

2.2 Elektrodenverhalten bei Wechselfspannungssignalen

Das 1. FICKSche Gesetz verknüpft die Stromdichte mit einem Konzentrationsgradienten. Ein zeitlich varianter Strom führt daher zu einer Substratkonzentration mit derselben Zeitabhängigkeit an der Elektrodenoberfläche. Für sinusoidale Signale fluktuiert $C_{Ox}^S(t)$ mit derselben (Winkel-)Frequenz ω wie der Strom [Vet67]:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right]_{x=0} &= -\frac{\hat{J}_{Ox}}{D_{Ox}} \cdot \sin(\omega t) \\ &= -\frac{\hat{I}_{ac}}{nFA D_{Ox}} \cdot \sin(\omega t), \end{aligned} \quad (2.30)$$

sofern die Wechselfspannungsamplitude \hat{E}_{ac} nicht zu groß ist. In der vorliegenden Arbeit wurden sinusförmige Polarisationsspannungen mit Amplituden von höchstens 20 mV_{rms} (Effektivwert: **r**oot **m**ean **s**quare) verwendet. Infolge der endlichen Diffusionsgeschwindigkeit des Substrates wird die Konzentrationsänderung bei Entfernung von der Elektrodenoberfläche gedämpft sein. Die eindimensionale Konzentrationsverteilung vor einer unendlich ausgedehnten planaren Elektrode errechnet sich über das 2. FICKSche Gesetz zu [Ham98]:

$$C_{Ox} = C_{Ox}^* + \frac{(1-i) \cdot \hat{I}_{ac}}{nFA \sqrt{2D_{Ox}\omega}} \cdot \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D_{Ox}}}\right) \cdot \exp\left(i \cdot \left[\omega t - x \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D_{Ox}}}\right]\right). \quad (2.31)$$

Es handelt sich um eine gedämpfte Konzentrationswelle, deren Maximalwert dem Spitzenwert des Stromes mit einer Phasenverschiebung von 45° folgt. Bei der Betrachtung von Oxidationsprozessen ist das Vorzeichen des zweiten Summanden umzukehren. Streng

genommen gilt Gleichung (2.31) nur für $\sqrt{2D_{Ox}\omega^{-1}} \ll \delta_N$ [Vet67]. Die Oberflächenkonzentration ergibt sich für $x = 0$:

$$C_{Ox}^S = C_{Ox}^* + \frac{(1-i) \cdot \hat{I}_{ac}}{nFA\sqrt{2D_{Ox}\omega}} \cdot \exp(i\omega t). \quad (2.32)$$

Alle Systemparameter zeigen kleine Schwankungen um eine Gleichgewichtslage. Daher dürfen in der BUTLER-VOLLMER-Gleichung (2.6) entsprechend $E \rightarrow E_{dc} + \Delta E$, $I \rightarrow I_{dc} + \Delta I$, $C_{Ox}^S \rightarrow C_{Ox}^* + \Delta C_{Ox}^S$ und $C_{Red}^S \rightarrow C_{Red}^* + \Delta C_{Red}^S$ ersetzt werden. Ist der Betrag der Wechsellspannungsamplitude zudem klein gegen den Term RT/nF , so kann die Potenzreihenentwicklung der Exponentialfunktionen, die ΔE enthalten, ohne großen Fehler schon nach dem linearen Glied abgebrochen werden. Man erhält für den FARADAYSchen Strom:

$$\begin{aligned} \Delta I = & -nFAk^0 \left[\frac{\alpha nF}{RT} C_{Ox}^* \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E_{dc} - E_f^0)\right) + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} C_{Red}^* \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_{dc} - E_f^0)\right) \right] \cdot \Delta E \\ & + nFAk^0 \left[\Delta C_{Ox}^S \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E_{dc} - E_f^0)\right) - \Delta C_{Red}^S \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_{dc} - E_f^0)\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Hier ist der DC-Strom bereits abgezogen, da dieser bei der Analyse nicht in Betracht gezogen wird. Die Produkte $\Delta E \cdot \Delta C_v \cdot \Psi \cdot \exp(\xi)$ für die jeweilige Spezies v sind vernachlässigbar klein und tauchen daher in Gleichung (2.33) nicht mehr auf. Der erste Term hat die Form des OHMschen Gesetzes $I = U \cdot R^{-1}$ und wird zur Definition des Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} herangezogen [Bro86]:

$$R_{ct} = \frac{RT/n^2 F^2 k^0 A}{\left[\alpha \cdot C_{Ox}^* \cdot \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(E_{dc} - E_f^0)\right) + (1-\alpha) \cdot C_{Red}^* \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_{dc} - E_f^0)\right) \right]}. \quad (2.34)$$

Nach Umstellung läßt sich Gleichung (2.33) sehr einfach darstellen (die ΔC_v^S werden mit Hilfe der Gleichung (2.32) ersetzt)[Bro86]:

$$-\Delta E = \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \cdot (1-i) \right) \cdot \Delta I. \quad (2.35)$$

Darin ist σ definiert als:

$$\sigma = k^0 \cdot R_{ct} \cdot \left(\frac{\exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} (E_{dc} - E_f^0)\right)}{\sqrt{2D_{Ox}}} + \frac{\exp\left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} (E_{dc} - E_f^0)\right)}{\sqrt{2D_{Red}}} \right). \quad (2.36)$$

Für den Fall des elektrochemischen Gleichgewichts $E_{dc} = E_{eq}$ (Gl. 2.3) vereinfachen sich die Gleichungen (2.34) und (2.36) zu:

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 k^0 A \cdot (C_{Ox}^*)^{1-\alpha} \cdot (C_{Red}^*)^\alpha}, \quad (2.37)$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A} \cdot \left(\frac{1}{C_{Ox}^* \sqrt{2D_{Ox}}} + \frac{1}{C_{Red}^* \sqrt{2D_{Red}}} \right). \quad (2.38)$$

Die Impedanz für FARADAYSche Prozesse an ausgedehnten planaren Elektroden in einfachen Redoxsystemen lautet mit Gleichung (2.35):

$$-Z_F = R_{ct} + Z_w = \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \cdot (1-i) \right). \quad (2.39)$$

Das negative Vorzeichen der Impedanz resultiert aus der willkürlichen Festlegung der kathodischen Ströme als positiv und wird gewöhnlich ignoriert [Bro96]. Der Massentransport zur Arbeitselektrode wird durch die WARBURG-Impedanz Z_w beschrieben. Auf RANDELES geht der Vergleich von Elektrodenimpedanzen mit einem elektronischen Analogon zurück [Rand47]. Das Ersatzschaltbild einer Halbzelle für das oben diskutierte System ist in Bild 2.3 dargestellt. Neben der FARADAY-Impedanz Z_F sind noch der OHMSche Widerstand des Elektrolyten (und der elektrischen Zuleitungen) R_Ω und die Grenzschichtkapazität C_{dl} der Arbeitselektrode zu berücksichtigen.

Die Grenzschichtkapazität ist - anders als in der Elektrotechnik gewohnt - keine Konstante, sondern von verschiedenen Systemparametern wie dem Leitwert des Elektrolyten oder der gewählten Meßfrequenz abhängig und zudem nicht-linear. Besonders stark ist der Einfluß des Elektrodenpotentials auf die Kapazität [McD82]. Daher ist eine lokale Betrachtung in Form

der Angabe einer differentiellen Grenzschichtkapazität aussagekräftiger [Ham98]. Der Betrag der differentiellen (spezifischen) Grenzschichtkapazität liegt gewöhnlich im Bereich $10 - 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, kann allerdings auch Werte im Bereich einiger $1000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ annehmen [Kor94].

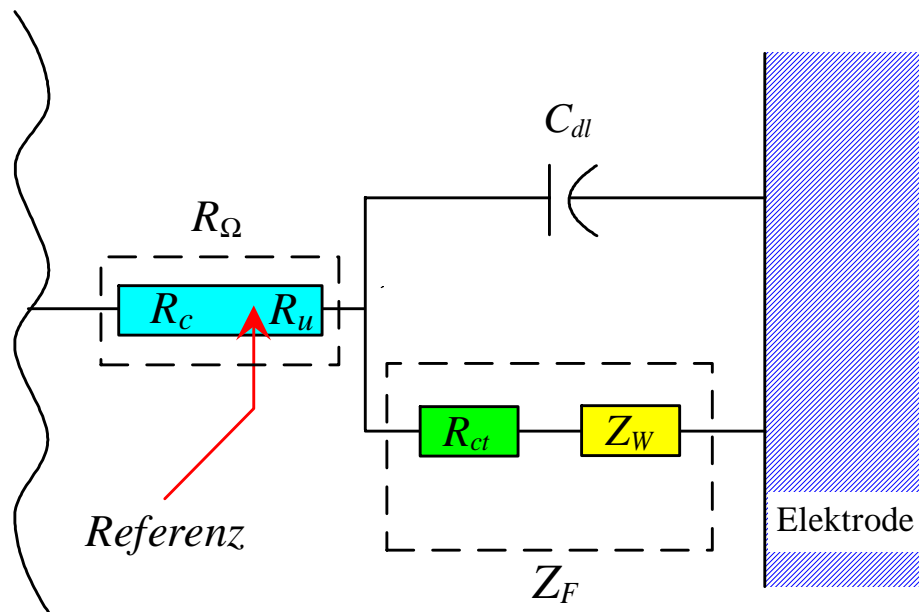


Bild 2.3: Ersatzschaltbild der Elektrodenimpedanz einer (makroskopischen) Halbzelle für einen Redoxprozeß. Die Grenzschichtkapazität ist stark von Elektrodenpotential abhängig. Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} und WARBURG-Impedanz Z_W bilden die FARADAY-Impedanz Z_F der Arbeitselektrode, der Zellwiderstand R_Ω wird als OHMSch angenommen. Die Bedeutung des kompensierten bzw. un kompensierten Anteils R_c bzw. R_u des Zellwiderstandes wird in Kapitel 4 diskutiert.

Die Impedanz für die Halbzelle aus Bild 2.3 kann explizit angegeben werden (siehe z.B. [Sluy60/1]). Die mathematischen Ausdrücke für Real- und Imaginärteil sind jedoch relativ unübersichtlich und schwierig handhabbar. Von Interesse sind im wesentlichen zwei Grenzfälle:

- Für $\sigma/\sqrt{\omega} \ll R_{ct}$ ist das System reaktionkontrolliert. Die Frequenzen sind so hoch gewählt, daß die relativ langsamen Diffusionsprozesse keine Rolle spielen. Diese Bedingung wird besonders leicht von irreversiblen Redoxsystemen erfüllt. Im NYQUIST-Plot Bild 2.4 entspricht dieser Fall der Ausbildung eines Halbkreises, dessen Durchmesser

der Betrag des Ladungsdurchtrittswiderstand ist. Die Elektrodenimpedanz läßt sich in einer Kreisgleichung darstellen [Sluy60/1]:

$$\left(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right) + (Z'')^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2. \quad (2.40)$$

- Im Falle $\sigma/\sqrt{\omega} \gg R_{ct}$ werden diffusionskontrollierte Reaktionen beobachtet. Man erhält eine Gerade im NYQUIST-Plot Bild 2.4 [Bro86]²:

$$Z' = R_{ct} + R_{\Omega} - 2\sigma^2 \cdot C_{dl} - Z'' . \quad (2.41)$$

Die Steigung der Geraden verläuft unter 45° zur Abzisse, aus dem Schnittpunkt kann σ berechnet werden. Die Ermittlung der verschiedenen anderen Parameter kann im Prinzip aus einem einzigen Impedanzspektrum erfolgen, wie es in Bild 2.4 dargestellt ist (bei Verwendung einer 3-Elektrodenkonfiguration ist in allen Fällen R_{Ω} durch R_u zu ersetzen).

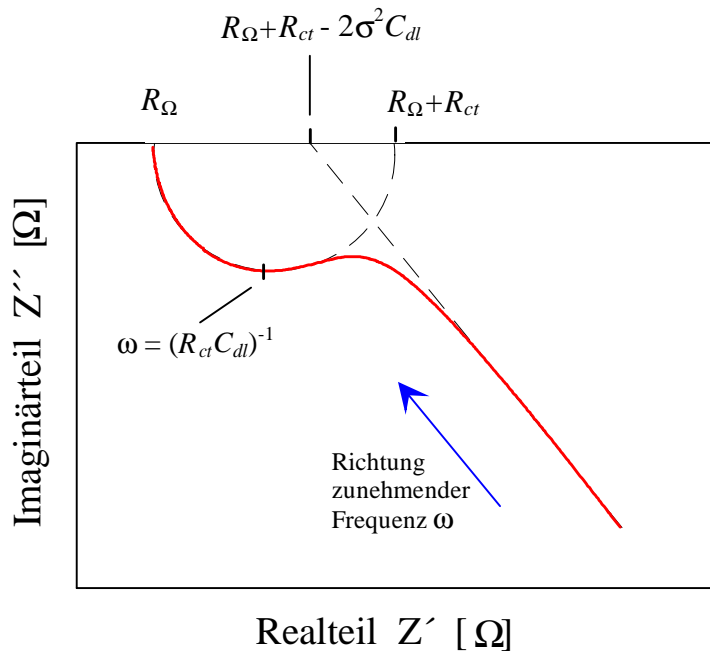


Bild 2.4: Impedanzspektrum für ein einfaches Redoxsystem. Für kleine Frequenzen ist das System diffusionskontrolliert, bei hohen Frequenzen dominiert die Reaktionsgeschwindigkeit der beteiligten RedoxSpezies.

² in [Bro86] ist zur Berechnung $Z = Z' - iZ''$ angenommen worden, während hier $Z = Z' + iZ''$ vorausgesetzt wird.

Um eine sichere Bestimmung der Systemparameter zu gewährleisten, müssen die beiden diskutierten Prozesse im Frequenzbereich gut aufgelöst erscheinen. Dies ist der Fall, wenn die Bedingung $\sigma C_{dl} \sqrt{\omega} \ll 1$ erfüllt ist [Bro86]. In Bild 2.5 ist anhand berechneter Spektren der Einfluß der Grenzschichtkapazität auf das Kriterium der Unterscheidbarkeit der Prozesse veranschaulicht.

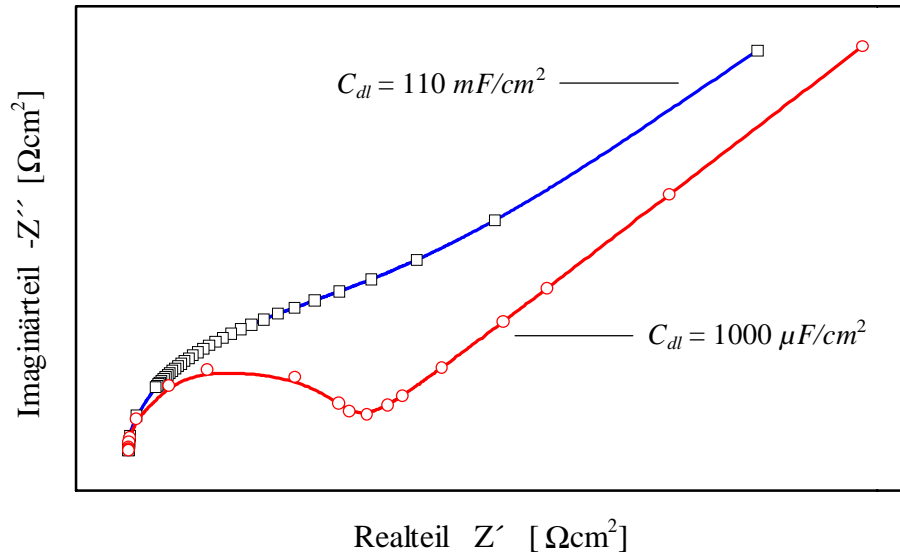


Bild 2.5: Berechnete Impedanzwerte für $\tilde{R}_{\Omega} = 10 \cdot \Omega \text{cm}^2$, $\tilde{R}_{ct} = 20 \cdot \Omega \text{cm}^2$ und $\tilde{\sigma} = 5 \cdot \Omega \text{cm}^2 / \sqrt{\text{sec}}$. Mit zunehmender Grenzschichtkapazität geht die Unterscheidbarkeit zwischen reaktions- und diffusionskontrollierten Prozessen verloren.

Beim Übergang von „makroskopischen“ Arbeitselektroden zu Mikroelektroden muß zur Berechnung entsprechend [Kapitel 2.1.2](#) das Koordinatensystem transformiert werden. Die Bestimmung der FARADAYSchen Impedanz führt im Fall sphärischer Mikroelektroden zu einer mit dem Massentransport assoziierten radialen Impedanz $Z_{r_0} = r_0 \sigma_v \sqrt{2/D_v}$ der Spezies v (sog. Kugeldiffusionsimpedanz), die parallel zur WARBURG-Impedanz liegt [Sluy70]. Die Abweichung der Elektrodenimpedanz vom oben diskutierten Verhalten großer planarer Elektroden zeigt sich umso deutlicher, je größer die Eindringtiefe der Konzentrationswelle im Vergleich zum Radius r_0 der Elektrode ist [Göhr81].

Die rigorose Behandlung von Mikroscheibenelektroden mit Radius a wurde von FLEISCHMANN und PONS durchgeführt [Flei88]. Die Ergebnisse führen zu analytisch nicht

lösbaren Integralen über Besselfunktionen verschiedener Ordnungen. Als Real- und Imaginärteil der FARADAYschen Zellimpedanz werden angegeben:

$$Z'_M = \frac{RT}{nFI_0} + \frac{4RT}{\pi n^2 F^2 a^2 C^* \cdot \sqrt{\omega \tilde{D}}} \cdot \Phi_4(\xi), \quad (2.42a)$$

$$Z''_M = \frac{4RT}{\pi n^2 F^2 a^2 C^* \cdot \sqrt{\omega \tilde{D}}} \cdot \Phi_5(\xi). \quad (2.42b)$$

Der Einfachheit halber wurde die Annahme getroffen, daß gleiche Konzentrationen der beteiligten Redoxspezies vorliegen ($C^* = C_{Ox}^* = C_{Red}^*$) und die Diffusionskoeffizienten von vergleichbarer Größe sind ($D_{Ox} \approx D_{Red} \approx \tilde{D}$). Treffen diese Annahmen nicht zu, so sind Terme entsprechend jenen aus denen Gleichung (2.37) und (2.38) zu verwenden. Die Funktionen Φ_4 und Φ_5 sind numerisch lösbare Integrale, wobei $\xi = a^2 \omega / \tilde{D}$ eine dimensionslose Frequenz ist. Die mit dem Massentransport verbundene Impedanz $Z_M = Z'_M + iZ''_M$ läßt sich daher dimensionslos darstellen:

$$\tilde{Z}' = \frac{\pi n^2 F^2 a \tilde{D} C^*}{2RT} \cdot Z'_M - \frac{\pi n F a \tilde{D} C^*}{2I_0} = 2 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\omega a^2}} \cdot \Phi_4\left(\frac{\omega a^2}{\tilde{D}}\right), \quad (2.43a)$$

$$\tilde{Z}'' = \frac{\pi n^2 F^2 a \tilde{D} C^*}{2RT} \cdot Z''_M = 2 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\omega a^2}} \cdot \Phi_5\left(\frac{\omega a^2}{\tilde{D}}\right). \quad (2.43b)$$

In Bild 2.6 sind die dimensionslosen Impedanzen in einem BODE-Plot dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei niedrigen Frequenzen der Realteil dominiert. Der Gleichung (2.43a) ist zu entnehmen, daß der Durchtrittswiderstand R_{ct} im Gegensatz zur WARBURG-Impedanz nicht nur bei hohen Frequenzen, sondern auch bei niedrigen Frequenzen in Form einer Verschiebung des NYQUIST-Plots³ vom Ursprung entnommen werden kann (Bild 2.7).

³ in [Flei88/1] ist diese Darstellung nicht völlig korrekt, da der Realteil von Gleichung (2.43a) nicht mit dem Faktor 2 multipliziert wurde.

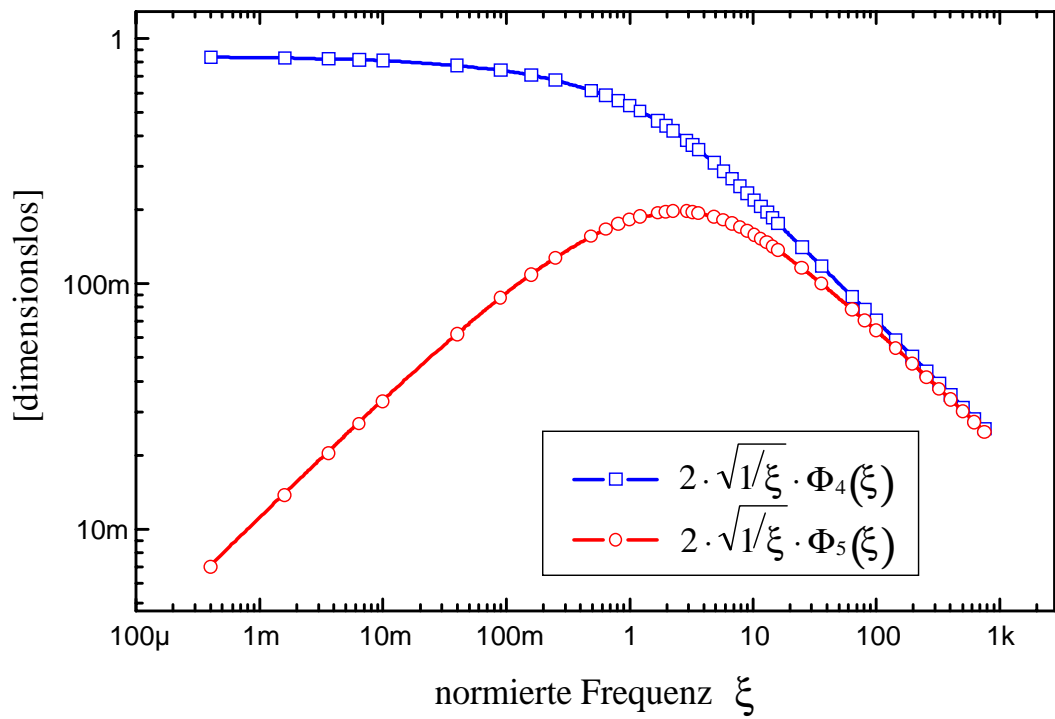


Bild 2.6: Doppellogarithmische Darstellung des Real- und Imaginärteil der Diffusionsimpedanz an Mikroscheibenelektroden (berechnete Werte aus [Flei88]).

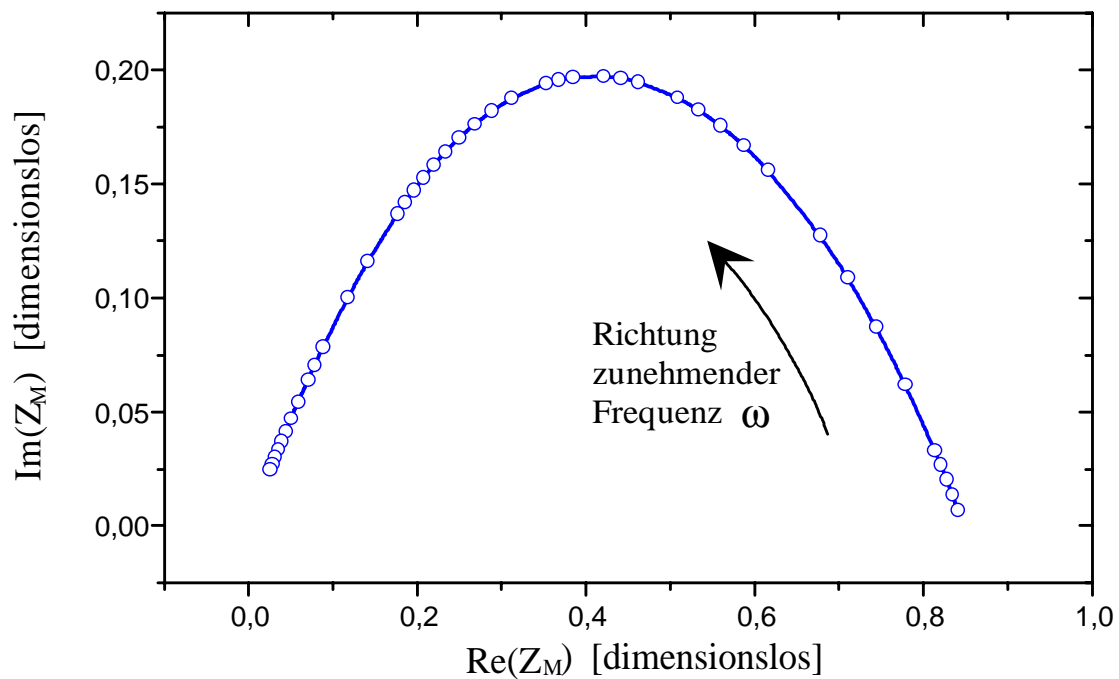


Bild 2.7: NYQUIST-Plot der dimensionlosen Impedanzen aus Bild 2.6. Für kleine Frequenzen dominiert der Realteil der Diffusionsimpedanz und der Graph nähert sich wieder der Abzisse.

3.0 Ausgewählte elektrochemische Untersuchungsmethoden

Die hier gewählten Untersuchungsmethoden zur Funktionskontrolle der Einzelelektroden eines Mikroelektrodenarrays sind elektrochemische Techniken, welche unter Kontrolle des Arbeitselektrodenpotentials den resultierenden Zellstrom detektieren. Die Elektroden werden auf Potentiale jenseits vom elektrochemischen Gleichgewicht „gezwungen“. Um wieder ein Gleichgewicht zu erlangen, müssen Oberflächenkonzentrationen verändert werden, wie in [Kapitel 2](#) bereits diskutiert. Dies ist die Ursache für den einsetzenden FARADAYschen Strom, der von außen zugänglich ist.

Statische Methoden wie die Chronoamperometrie, die auch die Grundlage von SECM ist, liefern die analytischen Informationen über den Betrag des Stromes, der gewöhnlich proportional zur Substratkonzentration ist. Dynamische Meßmethoden wie Cyclovoltammetrie und Impedanzspektroskopie liefern zusätzliche Informationen über die Potentiale, bei denen Ströme generiert werden bzw. über die Zeitbereiche, in denen Elektrodenreaktionen beobachtet werden.

Die Elektroden sind vor den Messungen einer Reinigungsprozedur in 10 mM luftgesättigtem Phosphatpuffer (0,1 M KCl) bei pH 7,0 unterzogen worden. Hierzu ist das Elektrodenpotential kontinuierlich in den Spannungsgrenzen $V_{pol} = -1,0\text{ V}$ und $V_{pol} = +1,1\text{ V}$ vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl (entsprechend verschoben bei anderen Bezugspotentialen) bewegt worden, bis am zugehörigen CV keine Änderungen mehr ausgemacht werden konnten [Freb97, Schw98].

3.1 Chronoamperometrie

Hier wird von außen ein festes Potential an die Arbeitselektrode angelegt, das ausreichend groß ist, um eine elektrochemische Reaktion zu erzwingen. Der generierte Redoxstrom für reversible und quasireversible Systeme unter Diffusionskontrolle ist in [Kapitel 2](#) quantitativ beschrieben worden. Die Analyse der Stromantwort des Meßsystems vs. Meßzeit bezeichnet man als Chronoamperometrie.

Bei der chronoamperometrischen Analytik zumindest an Mikroelektrodenarrays mit sehr kleinem Abstand der Mikroelektroden untereinander besteht das Problem, daß die

Diffusionsfelder relativ schnell überlappen und die Stromantwort nicht mehr als die Summe von N Einzelelektroden betrachtet werden kann (siehe hierzu [Kapitel 6.1](#)). Da die Reaktion zu Beginn zudem *immer* reaktionskontrolliert abläuft, müßte bei dieser Untersuchungsmethode u.U. ein sehr schmaler Zeitbereich nicht exakt zu definierender Länge ausgewertet werden. Die Chronoamperometrie wurde daher nicht zur Charakterisierung der UMA's herangezogen, sondern für SECM und für den Test der Glukosesensoren.

3.2 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine Untersuchungsmethode, bei der eine stationäre Arbeitselektrode verwendet wird, die in einen ruhenden Elektrolyten taucht. Der Elektrode wird ausgehend von einem Anfangspotential E_{init} ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines oben bzw. unteren Umkehrpotentials E_{up} bzw. E_{down} wiederum zeitlich linear zum Ausgangspunkt zurückgeführt wird. Die dabei vor sich gehenden Elektronentransferprozesse führen zu einem charakteristischen Stromsignal $I(t)$ (siehe Bild 3.1).

Durch Variation von Spannungsvorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$, Arbeitselektrodengröße und -material, Lösungsmittel und Temperatur können dabei thermodynamische und kinetische Daten gewonnen werden, wobei oft auch vor- oder nachgelagerte homogene Reaktionen untersucht werden können [Hein98].

In Bild 3.1c ist ein typischer Verlauf einer cyclovoltammetrischen Untersuchung mit einer großflächigen ebenen Arbeitselektrode in einem Redoxsystem, das sowohl S_{Ox} als auch S_{Red} enthält, dargestellt. Das Experiment wird beim Potential $E_{init} = E_{eq}$ gestartet (nicht im Bild zu sehen). Läuft die Polarisationsspannung zunächst in Richtung negativer Potentiale, so wird entsprechend dem NERNSTschen Gesetz Gl. (2.3) S_{Ox} zu S_{Red} umgesetzt. Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten (relativ zur Diffusionsgeschwindigkeit) kommt es beim Potential E_{pc} zum Fall $C_{Ox}^S = 0$ vor der Arbeitselektrode. Dann nimmt der Strom entsprechend der COTTRELL-Gleichung (2.20) mit $t^{-1/2}$ ab, bis der Umkehrpunkt E_{down} erreicht ist. Auf dem Rückweg ist die Arbeitselektrode nun die Anode und obige Ausführungen gelten analog für den Oxidationsvorgang.

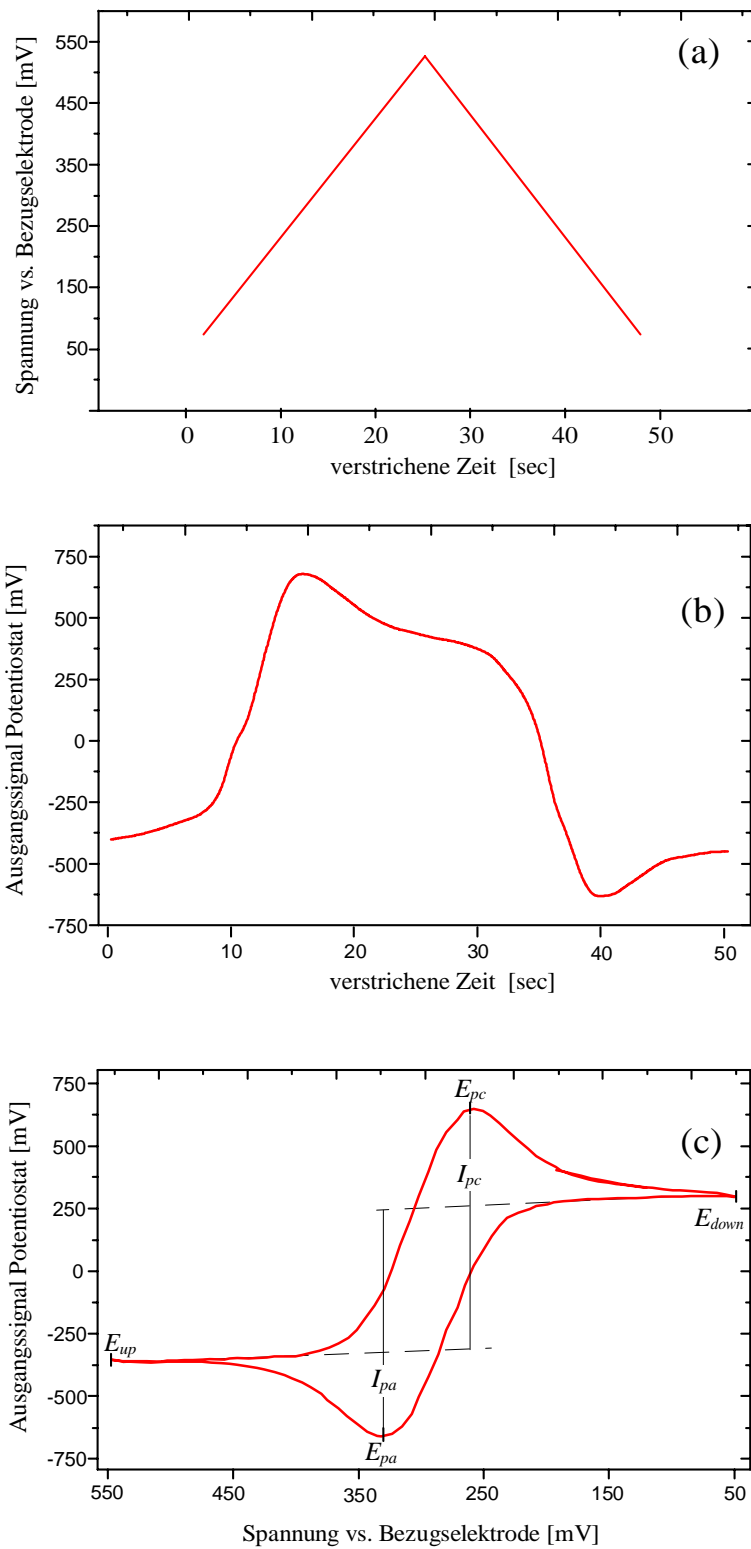


Bild 3.1: (a) „Wellenform“ des externen Potentials. (b) Strom-/Zeit-Kennlinie. (c) Cylovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer an einer „makroskopischen“ ebenen Arbeitselektrode. E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential; E_{pa} : anodisches Spitzenpotential; E_{up} , E_{down} : Umkehrpotentiale; I_{pc} : kathodischer Spitzenstrom; I_{pa} : anodischer Spitzenstrom. Die Meßlösung enthält S_{Ox} und S_{Red} .

Für reversible Redoxsysteme ist der Potentialabstand zwischen den Spitzenwerten gegeben durch [Adam69]:

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}| \approx \frac{58}{n} \cdot mV. \quad (3.1)$$

Dieser Wert wird in der Praxis selten beobachtet, da der Spannungsabfall über den Elektrolyten zu einer Aufweitung führt [Goss93]. Typische Werte liegen im Bereich $\approx 60...70 \text{ mV}$ (bei Raumtemperatur). Der Wert wird zudem umso genauer erreicht, je weiter die Umkehrpotentiale E_{up} und E_{down} von den Spitzenpotentialen entfernt liegen [ZGal94]. Die Beträge der Spitzenströme sind direkt proportional zur Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit [Adam69]:

$$I_{pc,pa} = \lambda_{Ox,Red} \cdot n^{3/2} A C_{Ox,Red}^* \sqrt{v \cdot D_{Ox,Red}}, \quad (3.2)$$

wo λ_{Ox} bzw. λ_{Red} als RANDLES-SEVCIK-Konstanten bezeichnet werden. Bei quasireversiblen Systemen ist der Betrag von ΔE_p nicht mehr unabhängig von v , sondern vergrößert sich mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit [Bro86].

Einem CV ist immer auch ein (nicht FARADAYScher) kapazitiver Strom I_C überlagert. Dieser läßt sich für einen inerten Elektrolyten (in dem die FARADAY-Impedanz unendlich groß ist; siehe Bild 2.3) und mit $E = E_{init} + v \cdot t$ sowie konstant angenommener Grenzschichtkapazität berechnen [Bard80]:

$$I_C = \frac{E_{init}}{R_\Omega} \cdot \exp\left(\frac{-t}{R_\Omega C_{dl}}\right) + v C_{dl} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{R_\Omega C_{dl}}\right)\right], \quad (3.3)$$

d.h. der kapazitive Strom nimmt mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit und zunehmender Grenzschichtkapazität zu (in einer 3-Elektrodenanordnung wird R_Ω durch R_u ersetzt). In der Rückrichtung bekommt der zweite Summand ein negatives Vorzeichen, so daß sich Hin- und Rückrichtung des CV nach Abklingen des transienten Anteils um $\Delta I = 2vC_{dl}$ unterscheiden.

An Mikroelektroden stellt sich innerhalb sehr kurzer Zeitspannen ein stationärer Strom ein (vgl. Bedingung (2.24)). Die weitere Ausbreitung der Diffusionfelder führt dabei zu hohen

Diffusionsgeschwindigkeiten (siehe Gl. (2.25)). Ein peakförmiges CV bildet sich erst bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten v aus. Eine Verzerrung des Signals infolge des iR -Drops und kapazitiver Effekte ist beim Betrieb von Ultramikroelektroden wegen der sehr kleinen Redoxströme und der geringen Grenzschnittkapazitäten nahezu vernachlässigbar [Bond84], während „makroskopische“ Elektroden bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten nicht mehr betrieben werden können. Hierin liegt der Grund für die Verwendung von Mikroelektroden zur Analyse von Systemen mit hohen Standardgeschwindigkeitsraten [Wipf88]. Für kleine und mittlere Vorschubgeschwindigkeiten bilden sich bei CV's mit Mikroelektroden in reversiblen Systemen keine Peaks aus, der Graph hat ein S-förmiges Aussehen [Zos89].

Beim Betrieb von Mikroelektrodenarrays können drei Zeitbereichen voneinander unterschieden werden, die bezüglich der Ausbreitung der Diffusionsfelder um die Einzelelektroden voneinander unterschieden werden (vgl. Kapitel 6.1). Die Ausbildung der verschiedenen Diffusionsprofile an Mikroelektrodenarrays und ihre zugehörige CV's sind in Bild 3.2 dargestellt.

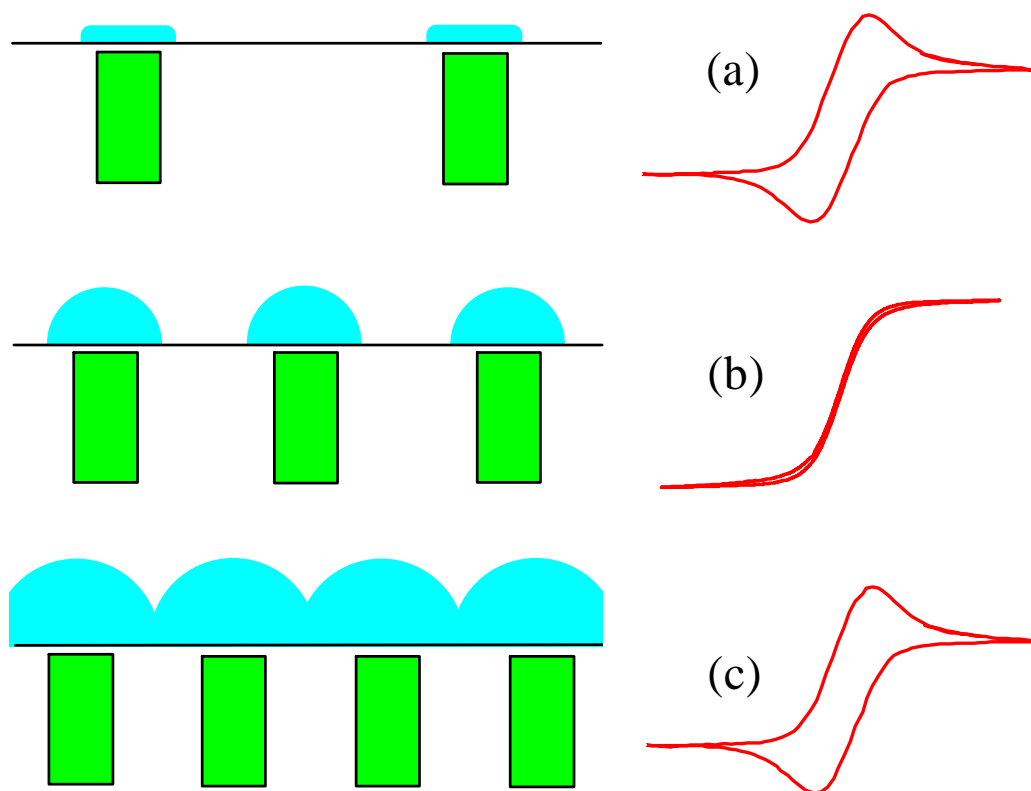


Bild 3.2: Ausbildung von verschiedenen Diffusionsprofilen an Mikroelektrodenarrays und zugehörige CV's: (a) hohe Vorschubgeschwindigkeiten, (b) mittlere Vorschubgeschwindigkeiten, (c) niedrige Vorschubgeschwindigkeiten (nach [Scha91]).

Für ein sog. stationäres CV (Bild 3.2b) läßt sich die Anzahl der aktiven Zentren in einem Mikroelektrodenarray mit Gleichung (2.44) berechnen:

$$N = \frac{I_{Ox,Array,lim}}{I_{k,Ox,lim}} = \frac{I_{Mess,lim}}{4nFD_{Ox} \cdot C_{Ox}^* \cdot a}, \quad (3.4a)$$

$$N = \frac{I_{Red,Array,lim}}{I_{k,Red,lim}} = \frac{I_{Mess,lim}}{4nFD_{Red} \cdot C_{Red}^* \cdot a}. \quad (3.4b)$$

Hier sind die schwierig zu bestimmenden kinetischen Größen nicht enthalten, lediglich die Diffusionskonstanten für das System müssen bekannt sein.

3.3 Impedanzspektroskopie

Die IS ist eine mit Beginn der rechnergestützten Datenerfassung verstärkt in der Elektrochemie eingesetzte Analyseverfahren. Zur Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens von amperometrischen Mikroelektroden hat sich die IS aber noch nicht durchgesetzt. Für den Test der Funktionstüchtigkeit der Mikroelektrodenarrays wurde ein Impedanzanalysator aufgebaut (siehe [Kapitel 5](#)). Mit diesem wird die Messung und Analyse der frequenzabhängigen komplexen Impedanz Z und die Funktion in der komplexen Ebene aufgezeichnet. In Bild 3.3 ist der prinzipielle Meßaufbau dargestellt.

Dem zu beobachtenden System wird eine Wechselspannung kleiner Amplitude in einem bestimmten Frequenzbereich aufgeprägt. Der Frequenzbereich wird so gewählt, daß vornehmlich FARADAYSche Prozesse verfolgt werden können, typischerweise einige mHz bis max. 10 kHz. Bei sehr hohen Frequenzen dominieren rein elektronische Vorgänge (siehe [Kapitel 2.2](#)). Es können beliebig viele Meßpunkte gewählt werden. Die Plots $\log(Z)$ vs. $\log(\omega)$ und $\text{Re}(Z)$ vs. $\text{Im}(Z)$ werden durch Ersatzschaltbilder oder eine physikalische Theorie beschrieben, wobei die Komponenten der Ersatzschaltbilder chemisch-physikalische Eigenschaften des betrachteten Sensorsystems repräsentieren.

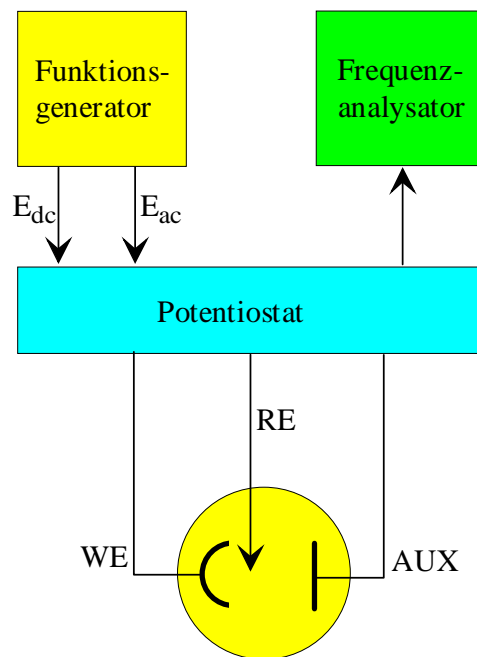


Bild 3.3: Schematischer Aufbau einer Meßanordnung für Impedanzmessungen an elektrochemischen Meßzellen.

Wenn die Eindringtiefe der Konzentrationswelle klein gegen die NERNSTsche Diffusionsschicht ist (d.h. für genügend hohe Frequenzen; siehe [Kapitel 2.2](#)) läßt sich die Anzahl der aktiven Zentren in einem Mikroelektrodenarray mit Gleichung (2.42) berechnen („Parallelschaltung“):

$$N = \frac{Z'_M}{Z'_{M,Array}} = \frac{\frac{RT}{nFI_0} + \frac{4RT}{\pi n^2 F^2 a^2 C^* \cdot \sqrt{\omega \tilde{D}}} \cdot \Phi_4(\xi)}{Z'_{M,Array}}, \quad (3.5a)$$

$$N = \frac{Z''_M}{Z''_{M,Array}} = \frac{\frac{4RT}{\pi n^2 F^2 a^2 C^* \cdot \sqrt{\omega \tilde{D}}} \cdot \Phi_5(\xi)}{Z''_{M,Array}}. \quad (3.5b)$$

Für jeweils vergleichsweise kleine ohmsche Widerstände und Durchtrittswiderstände (k^0 groß) sowie für sehr große kapazitive Widerstände (C_{dl} oder ω klein), ist gemäß Bild 2.3 die Diffusionsimpedanz das dominierende Ersatzschaltbildelement und in guter Näherung identisch zur gemessenen Gesamtimpedanz [Abr88].

Das AC-Signal ist stark vom anliegenden DC-Potential abhängig. Dies kann mit Bild 2.1 veranschaulicht werden. Betrachtet man den anodischen oder kathodischen Strom, so ist offensichtlich weder im Bereich des Stromanstieges noch im diffusionlimitierten Bereich ein signifikantes AC-Signal zu erwarten, da die Ströme nur schwach mit dem Potential variieren. Die größte Amplitude des AC-Signals wird sich am sog. Halbstufenpotential $E = E_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \cdot I_{v,lim}$ einstellen [ZGal94]. Das Halbstufenpotential ist unabhängig von den Substratkonzentrationen mit dem Standardpotential verknüpft [Bard80]:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_f^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}} \right). \quad (3.6)$$

Für $C_{Ox}^* = C_{Red}^*$ unterscheidet sich $E_{\frac{1}{2}}$ nur geringfügig vom Gleichgewichtspotential E_{eq} .

3.4 Rasterelektrochemische Mikroskopie

Bei der SECM wird gewöhnlich eine Mikroelektrode als Arbeitselektrode im Abstand von wenigen Mikrometern über eine zu charakterisierende Oberfläche bewegt. Aus der Umsetzung von gelösten elektroaktiven Spezies an der Mikroelektrode resultiert ein FARADAYScher Strom, dessen Betrag u.a. vom Abstand z der Mikroelektrode zur Oberfläche abhängt. Trägt man das Signal über dem Meßort auf, so lassen sich aus den dreidimensionalen Abbildungen Informationen über die Morphologie und über lokale Änderungen in der Leitfähigkeit der Oberflächen erhalten [Hein98]. Auch Konzentrationsprofile und Orte erhöhter chemischer Aktivität können orts aufgelöst betrachtet werden [Stri98].

SECM läßt sich in vier verschiedenen Modi betreiben:

- Im Generator-/Kollektormodus werden die vor der Arbeitselektrode umgesetzten Spezies durch elektrochemische (Bild 3.4a) oder chemisch-enzymatische (Bild 3.4b) Reaktionen an der Probenoberfläche wieder in die ursprünglichen Spezies überführt und nach Diffusion zurück zur Arbeitselektrode erneut umgesetzt. Daraus resultiert an diesen Orten eine Stromverstärkung.
- Im Rückkopplungsmodus bestimmt die Probenoberfläche den Wert des Stromsignals. Nähert sich die Mikroelektrode einer nicht-leitenden Oberfläche, so ändern die „neuen“ Randbedingungen die Diffusionsverhältnisse und das Signal nimmt ab (sog. negativer

Feedback, Bild 3.4c). An leitenden Oberflächen ohne weitere elektrische Kontaktierung dagegen stellt sich im elektrochemischen Gleichgewicht ein Potential $\varphi_{Surface}$ ein, das durch die Substratkonzentrationen in der Meßlösung bestimmt ist (NERNST'sche Gleichung (2.3)) [Kwak89]. Wird $\varphi_{Surface}$ über die Konzentrationen der elektroaktiven Substanzen auf einen Wert weit entfernt vom Standardpotential E_f^0 des Redoxsystems eingestellt, so kann die vor der Arbeitselektrode umgesetzte Spezies nach Diffusion zur Oberfläche dort regeneriert werden (dies umso besser, je größer deren Abmessungen gegenüber der Arbeitselektrode sind; [Bard89]). Man spricht hier vom positiven Feedback.

Als Funktionstest der Einzelelektroden eines UMA mit SECM ist der Rückkopplungsmodus Bild 3.d ungeeignet, da die Arrayelektroden auch bei sehr hohen Kontaktwiderständen bzw. überhaupt keiner leitenden Verbindung zur unterliegenden Polysiliziumebene eine umgesetzte Spezies regenerieren können und so für einen positiven Feedback sorgen. Zwar sind die Abmessungen der Arrayelektroden nicht unbeschränkt (sondern in der Größenordnung der Meßspitze), so daß nur ein Teil des Substrates, das die Chipoberfläche erreicht, auch umgesetzt wird. Jedoch konnten BARD et al. zeigen, daß noch leitfähige Strukturen mit charakteristischen Abmessungen von etwa einem Zehntel des Durchmessers der Meßspitze durch SECM aufgelöst werden können [Bard92].

In dieser Arbeit wurde eine Abwandlung der Generator-/Kollektoranordnung nach Bild 3.4a zur Untersuchung der Mikroelektrodenarrays verwendet. Dabei diente nicht wie sonst üblich die ortsauflösende Mikroelektrode (zur Vermeidung von Verwechslungen mit den Mikroelektroden der Arrays im folgenden „Ortselektrode“ genannt) als Arbeitselektrode, sondern das Ultramikroelektrodenarray. Das angelegte Arbeitselektrodenpotential wurde so gewählt, daß sich an den UMA der Diffusionsgrenzstrom einstellte. In der gewählten 3-Elektrodenkonfiguration hat die Ortselektrode dann die Funktion einer stromaufnehmenden Gegenelektrode und muß keinen hohen Qualitätsanforderungen genügen. Eine Verschmutzung der Ortselektroden spitze durch Aufsetzen auf der Chipoberfläche oder durch Adsorbate beeinträchtigen den Meßverlauf kaum, während in der üblichen Anordnung eine Reinigung der Meßspitze notwendig wäre. Ein weiterer Vorteil ist, daß in diesem Meßaufbau nur ein Potentiostat notwendig ist.

Zur Herstellung der Ortselektroden wurde ein ca. 3 cm langer Platindraht (Durchmesser $d = 25 \mu\text{m}$) mit Leitsilber auf einem Trägersubstrat fixiert und mit handelsüblichem

Lackspray (Dupli-Color, Fa. K.-Vogelsang GmbH) elektrisch isoliert. Mit einem Scalpell ist von der Spitze des voll isolierten Drahtes anschließend ein Stück abgetrennt worden. Die so präparierten Ortselektroden weisen unregelmäßige Oberflächen auf, was in der gewählten Meßanordnung jedoch keinen Einfluß auf den Versuch hat.

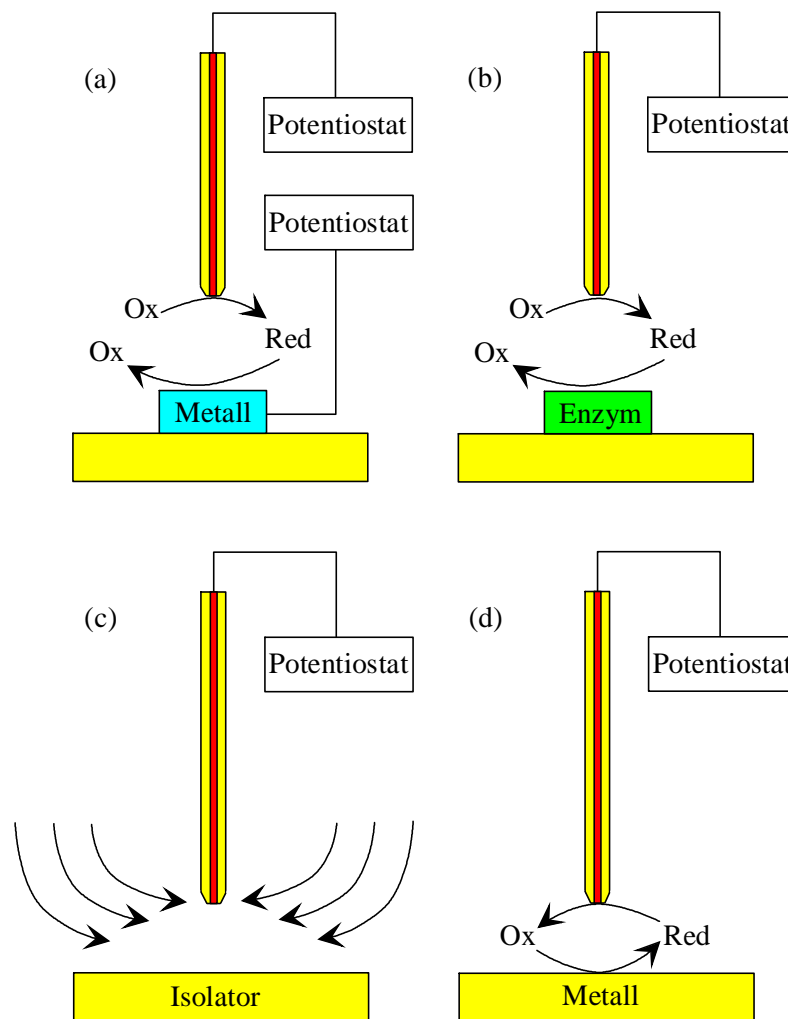


Bild 3.4: Die Generator-/Kollektor- und Rückkopplungsanordnungen für SECM: (a) Generator-/Kollektor-Modus mit elektrochemischer Rückreaktion, (b) Generator-/Kollektor-Modus mit chemisch-enzymatischer Rückreaktion, (c) negativer Feedback, (d) positiver Feedback (nach [Stri98]).

Problematisch ist dagegen die sehr hohe Stromdichte an der Ortselektrode. Die hier untersuchten UMA generieren einen Redoxstrom, der um einiges über dem Betrag der Austauschstromdichte der Ortselektrode liegt, was zu einer nicht unerheblichen Überspannung führt [Morf95]. Das Potential der Ortselektrode wird daher bezüglich der Referenzelektrode deutlich verschoben, und zwar mit umgekehrten Vorzeichen relativ zum

Arbeitselektrodenpotential. Wählt man die Substratkonzentration (und damit den Redoxstrom) zu hoch oder umgekehrt den Durchmesser der Ortselektrode zu klein, so wird an der Ortselektrode ein Potential eingestellt, bei dem sich der Elektrolyt zersetzt und entstehende Gasblasen die Messung beeinflussen. Dieses Problem ist nicht ungewöhnlich im Generator-/Kollektormodus [Man96].

SECM ist - jedenfalls in dem verwendeten Betriebsmodus - kein eigentlich analytisches Werkzeug. Jedoch erlaubt es eine qualitative Charakterisierung der Einzelelektroden eines Arrays und gibt bei Ausfall einer Mikroelektrode wertvolle Informationen über den zugehörigen Gitterplatz.

4.0 Potentialkontrolle an amperometrischen Elektroden

Die in [Kapitel 3](#) vorgestellten elektrochemischen Untersuchungsmethoden basieren auf der Messung oder der Kontrolle der Potentialdifferenz $\Delta\phi_{WE}$ zwischen der Arbeitselektrode *WE* und der Meßlösung. Entsprechend der Diskussion in [Kapitel 2.0](#) ist dazu zumindest eine zweite Elektrode *CE* nötig, die den Stromkreis schließt und zudem unabhängig von der Stromdichte eine konstante Potentialdifferenz an der Phasengrenze aufweist.

In Bild 4.1 ist die Situation schematisch dargestellt. Im elektrochemischen Gleichgewicht fließt kein Strom zwischen den Elektroden (Bild 4.1a). Somit existiert kein Potentialgradient über dem Elektrolyten und die von außen angelegte Spannung V_{pol} fällt komplett über zwei sehr schmalen Bereichen an den beiden Phasengrenzen ab (typischerweise einige $10^{-9} m$; sog. HELMHOLTZ-Doppelschicht) [Kiss84]. Handelt es sich bei *CE* um eine Referenzelektrode mit konstanter Galvanispannung $\Delta\Phi_{CE}$ (d.h. mit konstantem Redoxpotential nach Gleichung (2.3)), so hat man *relative* Kontrolle über $\Delta\Phi_{WE}$:

$$\Delta\phi_{WE} = V_{pol} - \Delta\phi_{CE} \quad (4.1)$$

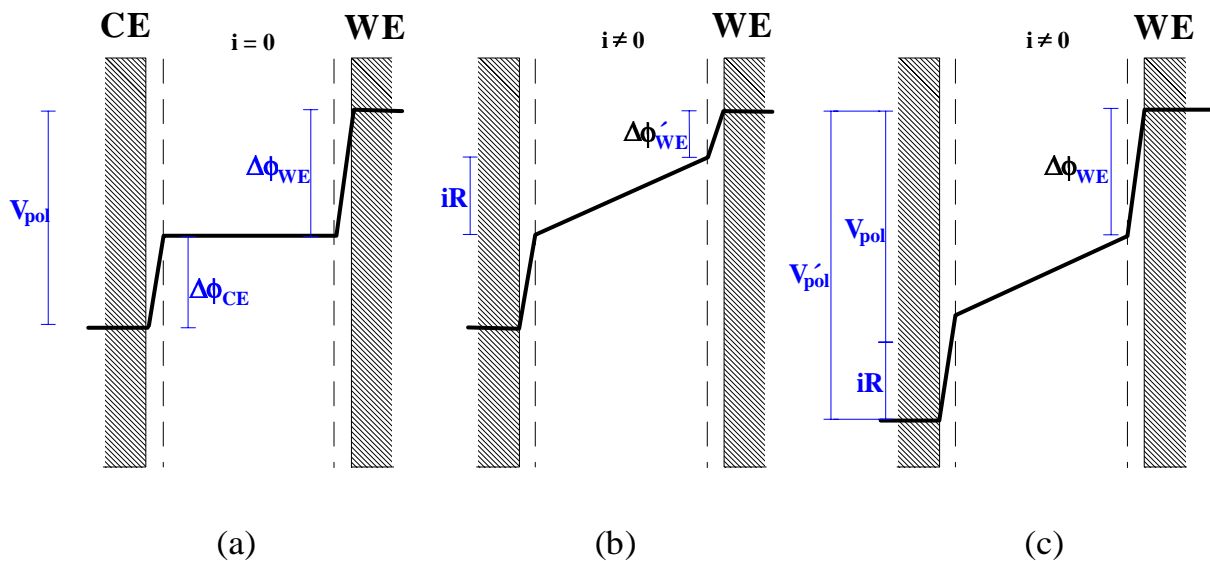


Bild 4.1: 2-Elektrodenkonfiguration: (a) Elektrochemische Zelle im Gleichgewicht $i = 0$, (b) Veränderung von $\Delta\phi_{WE}$ durch Potentialabfall über dem Elektrolyten unter Stromfluß, (c) Um $\Delta\phi_{WE}$ auf den ursprünglichen Wert einzustellen, muß der iR -Drop durch (manuelle) Veränderung der äußeren Spannung V_{pol} kompensiert werden (nach [Kiss84]).

Befinden sich in der Meßlösung elektroaktive Substanzen, die beim vorliegenden Arbeitselektrodenpotential umgesetzt werden, so führt der Stromfluß zu einem Spannungsabfall über dem Elektrolyten (Bild 4.1b). In diesem Fall wird $\Delta\phi_{WE}$ zwangsläufig verändert und die Kontrolle über diese Potentialdifferenz geht verloren. In einer 2-Elektrodenkonfiguration gibt es keine instrumentelle Möglichkeit, den meist unbekanntem iR -Drop zu kompensieren. Dazu müßte - wie in Bild 4.1c gezeigt - die externe Polarisationsspannung auf den neuen Wert V'_{pol} eingestellt werden.

Die unerwünschte Situation aus Bild 4.1 kann mit einer 3-Elektrodenanordnung verbessert werden. Dabei dient die Elektrode *CE* der Komplettierung des Stromkreises, während mit der potentiometrisch (d.h. stromlos) betriebenen Referenzelektrode *Ref* der Betrag von $\Delta\phi_{WE}$ relativ zur eigenen konstanten Potentialdifferenz $\Delta\phi_{Ref}$ gemäß Gleichung (4.1) kontrolliert wird (siehe Bild 4.2a).

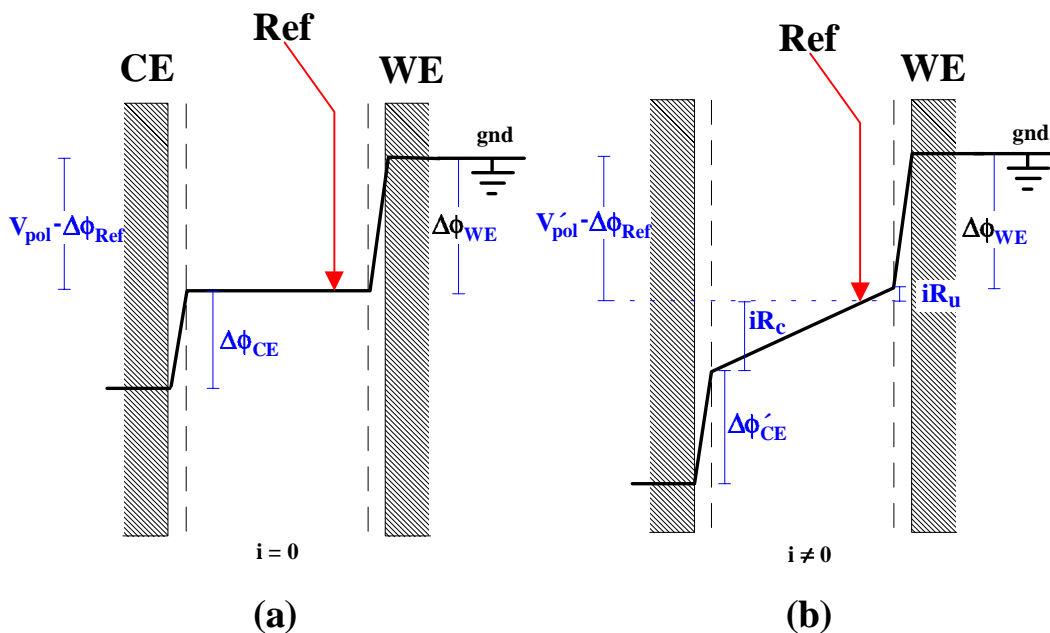


Bild 4.2: Darstellung der Potentialgradienten in einer 3-Elektrodenkonfiguration: (a) $i = 0$, (b) $i \neq 0$ (nach [Kiss84]).

Wenn es bei Änderung des Redoxstromes zur Situation $\Delta\phi_{WE} + \Delta\phi_{Ref} \neq V_{pol}$ kommt, wird die Polarisationsspannung auf den neuen Wert V'_{pol} eingestellt (Bild 4.2.b). Ein Gerät, daß diese Funktion automatisch durchführt, ist der Potentiostat (siehe [Kapitel 4.2](#)).

Bild 4.2b ist zu entnehmen, daß der (ohmsche) Zellwiderstand R_{Ω} aufgeteilt wird in einen möglichst großen kompensierten Anteil R_c und einen kleinen nicht-kompensierten Anteil R_u . Bei Verwendung einer 3-Elektrodenanordnung ist deshalb R_{Ω} in Bild 2.3 durch R_u zu ersetzen. Wie exakt $\Delta\phi_{WE}$ kontrolliert werden kann, hängt unter anderem davon ab, wie nahe die Referenzelektrode an die Arbeitselektrode herangebracht werden kann, d.h. vom Betrag von R_u [Kiss84]. Es muß betont werden, daß in Experimenten in 3-Elektrodenkonfiguration lediglich das Verhalten *einer* der Elektroden (nämlich der Arbeitselektrode) beobachtet wird. Die Beiträge der übrigen Elektroden an der Gesamtzellreaktion sind dagegen nicht zugänglich. Das Verhalten einer Meßzelle mit zwei Elektroden kann dann über die Untersuchung der beiden individuellen Halbzellen bestimmt werden.

4.1 Referenzelektrodensysteme

Der obigen Diskussion kann man entnehmen, daß die Qualität einer elektrochemischen Analyse entscheidend von der Verwendung einer verlässlichen Bezugselektrode abhängt. Hier ist in erster Linie die Normal-Wasserstoffelektrode NHE zu nennen, deren Bezugspotential unter exakt definierten Bedingungen zu 0 Volt gesetzt wurde (sog. primäre Referenzelektrode; [Ham98]). Die meisten veröffentlichten Standardpotentiale sind vs. NHE definiert. Da die Handhabung einer NHE jedoch sehr umständlich ist, greift man für Routinemessungen auf andere Elektrodensysteme zurück. Die wichtigsten der sogenannten sekundären Referenzelektroden sind Metallionenelektroden, bei denen die potentialbestimmende Metallionenaktivität $a_{Me^{n+}}$ der Lösungsphase in Kontakt ist mit einem schwerlöslichen Salz des Elektrodenmetalls [Ham85].

Dem potentialbildenden Vorgang an den in dieser Arbeit eingesetzten Ag/AgCl-Elektroden liegt eine reversible Redoxreaktion zugrunde:



Die resultierende Galvanispannung lautet [Ham98]:

$$\Delta\phi_{eq}^{Ag/Ag^+} = \Delta\phi^{0,Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln(a_{Ag^+}), \quad (4.3)$$

wobei die Aktivität der Silberionen a_{Ag^+} seinerseits über das schwerlösliche Salz AgCl definiert wird, das in Kontakt mit der chloridionenhaltigen Meßlösung steht. Es gilt:

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = K_S^{AgCl}. \quad (4.4)$$

Hier ist K_S^{AgCl} das Löslichkeitsprodukt von AgCl. Die Aktivitäten der Ionen können für verdünnte Elektrolyten mit geringen interionischen Wechselwirkungen durch ihre Konzentrationen ersetzt werden [Ried88]. Für das Löslichkeitsprodukt wird unter diesen Voraussetzungen bei Raumtemperatur ein Wert von $\tilde{K}_S^{AgCl} = K_S^{AgCl} \cdot C_0^2 = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ angegeben, mit der Standardkonzentration $C_0 = 1 \text{ mol/l}$. Taucht man die festen Phasen Ag/AgCl demnach in einen Elektrolyten mit definierter und konstanter Chloridionenkonzentration $C_{Cl^-}^*$, so bildet sich eine konstante Gleichgewichtsgalvanispannung aus [Ham98]:

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{eq}^{Ag/AgCl/Cl^-} &= \Delta\phi^{0,Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln(K_S^{AgCl}) - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_{Cl^-}^*}{C_0}\right) \\ &= \Delta\phi^{0,Ag/AgCl/Cl^-} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_{Cl^-}^*}{C_0}\right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Werden die Elektrodenpotentiale wieder auf die NHE bezogen, so können die Galvanispannungen $\Delta\phi$ durch *relative* Elektrodenpotentiale E ersetzt werden. Für das Bezugspotential einer Ag/AgCl-Elektrode in 1 M KCl erhält man so $E = +0,2368 \text{ V}$ bzw. in 0,1 M KCl $E = +0,2894 \text{ V}$ bei Raumtemperatur [Ham98].

On-Chip Referenzelektrode

Kommerzielle Ag/AgCl-Elektroden tauchen in einen sog. Innenelektrolyten ein, der von der Meßlösung getrennt ist (z.B. durch eine Glasfritte, über die die Lösungen mittels Ionenaustausch leitend verbunden sind). Auf diese Weise liegen konstante Verhältnisse an der Elektrode vor. Die on-chip Referenzelektroden der in dieser Arbeit verwendeten Transducer sind für die vorgenommenen Untersuchungen *nicht* mit einem Innenelektrolyten modifiziert

worden und tauchen daher in dieselbe Lösung ein, wie die Arbeitselektroden. Man spricht in einem solchen Fall von Pseudo-Referenzelektroden.

Die Arbeit mit Dünnschicht-Pseudo-Referenzelektroden führt zu einer Reihe von Komplikationen:

- Die Chloridionenkonzentration kann - insbesondere bei gerührten Meßlösungen und geringen Grundkonzentrationen- leicht schwanken, was über Gleichung (4.5) zu gewissen Fluktuationen des Bezugspotentials führt.
- Die Haftung von Silber auf nicht-metallischen Unterlagen ist nicht sehr gut. Daher werden gewöhnlich Haftmetalle und Diffusionsbarrieren untergelegt. Bei den verwendeten Transducern handelte es sich um Titan und Platin. Da Titan ein relativ negatives Redoxpotential hat, ist es leicht oxidierbar. Titan mit Kontakt zum Elektrolyten kann daher u. U. zu einer Verschiebung des anodischen Potentials führen [Suz98/1].
- Die elektrochemische Ausbildung von genügend AgCl ist schwer kontrollierbar, da eine gewisse Restmenge an reinem Silber zwingend notwendig ist.
- Die Löslichkeit von AgCl ist nicht vernachlässigbar klein. Dies führt gerade bei Dünnschichtbauelementen, bei denen die Ag-Schicht nur wenige hundert Nanometer und die aufliegende Ag/AgCl-Schicht u.U. nur einige zehn Nanometer dünn ist, zu bedeutenden Stabilitätsproblemen [Witt96, Suz98/1].

In der vorliegenden Arbeit bereitete gerade die im Vergleich zu anderen Salzen recht hohe Löslichkeit des elektrochemisch durch Oxidation der Ag-Elektroden erzeugten AgCl Schwierigkeiten. Beispielsweise wurde für die on-chip Referenzelektroden aus VC476 eine 200 nm dünne Ag-Schicht aufgebracht. Bei den lateralen Abmessungen von 250 x 500 μm^2 sind daher lediglich $2,4 \cdot 10^{-9} \cdot \text{mol}$ Ag vorhanden und entsprechend weniger AgCl. Nimmt man an, daß nach der (ersten) Präparation 10% der Ag-Atome halogenisiert sind, so kann mit dem Löslichkeitsprodukt aus [Kapitel 4.1](#) berechnet werden, daß in 50 ml 0,1 M KCl etwa die Hälfte des AgCl in Lösung gehen muß. Häufiges Messen in zunächst Ag^+ -freien Lösungen oder der Einsatz in Fließinjektionsanalysegeräten, bei denen ständig frische Meßlösung an den Elektroden vorbeiströmt, führen daher schnell zu einer Erschöpfung des Ag-Vorrates.

Für die durchgeführten Untersuchungen fanden vorwiegend phosphatgepufferte 0,1 M KCl-Lösungen mit gleichen Konzentrationen $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ Verwendung. Solange

sich die Substratkonzentrationen unter der Messung nicht wesentlich ändern, definiert das System $Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$ ein relativ konstantes Elektrodenpotential. Mit der NERNSTschen Gleichung (2.3) stellt sich für $I = 0$ und $C_{Ox}^* = C_{Red}^*$ ein Gleichgewichtspotential vom Betrag $E_{eq}^{Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}} = +0,200 \cdot V$ vs. Ag/AgCl/0,1 M KCl ein (mit dem Standardredoxpotential $E_f^{0, Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}} = +0,253 \cdot V$ vs. Ag/AgCl/1 M KCl; [Goss93]).

Bei Erschöpfung des Ag- bzw. des AgCl-Vorrates bekommt die als Diffusionsbarriere unter dem Silber liegende Platinschicht Kontakt mit der Meßlösung. Dadurch wird ein neues Bezugspotential definiert und das Gleichgewichtspotential der Reaktion verschiebt sich (hier nach 0 Volt vs. $Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$, da dieses Redoxpaar auch an der Arbeitselektrode untersucht wird). Die Verschiebung des Referenzpotentials ist in Bild 4.3 dargestellt. In vielen Fällen liegt schon zu Beginn der Messung ein „gemischtes“ Bezugspotential vor (siehe Graph (a) in Bild 4.3: Abweichung des Gleichgewichtspotentials um ca. 80 mV vom oben berechneten Wert).

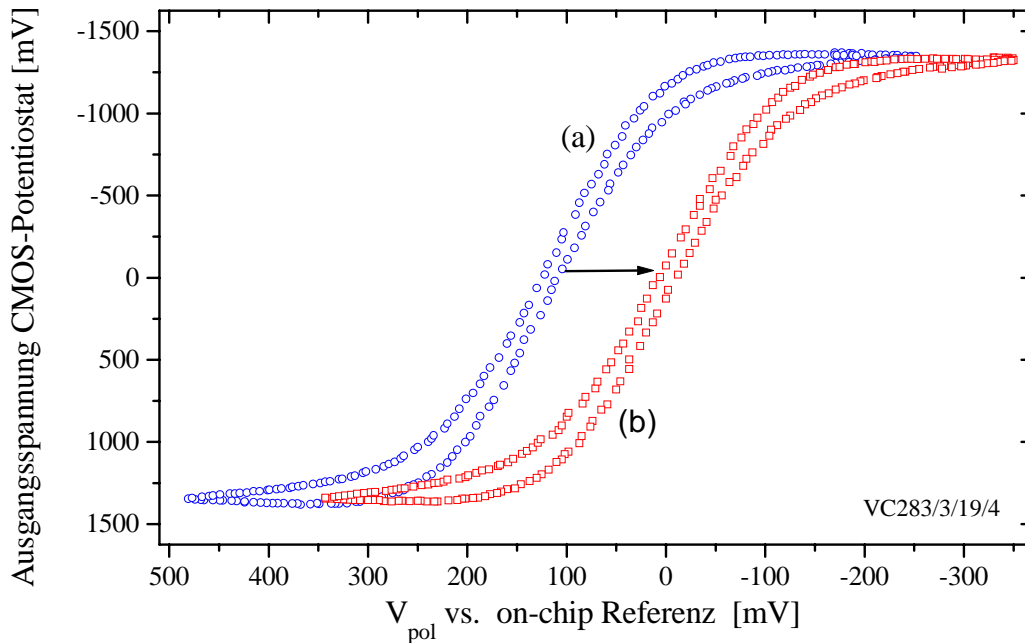


Bild 4.3: Verschiebung des Referenzpotentials einer on-chip Referenzelektrode im Verlauf einer 20-minütigen rasterelektrochemischen Untersuchung durch Auflösung der AgCl-Schicht: (a) CV vor SECM, (b) CV im Anschluß an SECM ($C_{Ox,Red}^* = 10 \cdot mM$ $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$, 3-Elektrodenkonfiguration, $v = 50 mV/s$).

4.2 Single-Chip CMOS Potentiostat

In [Kapitel 4.0](#) wurde diskutiert, wie der iR -Drop durch Verwendung einer mit einem Potentiostaten betriebenen 3-Elektrodenanordnung weitgehend unterdrückt werden kann. Ein weiterer Vorteil einer solchen Meßanordnung ist, daß über die Referenzelektrode ein vernachlässigbar kleiner Strom fließt, weshalb das Redoxpaar einer Bezugselektrode nicht perfekt reversibel sein muß (deshalb ist das System $Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$ als Referenzelektrode brauchbar) [Kiss84]. Zum Betrieb miniaturisierter amperometrischer Elektroden in 3-Elektrodenkonfiguration wurden am IMS Duisburg schon vor einiger Zeit monolithisch integrierte Potentiostaten entwickelt [Kak95, Kor95]. Diese CMOS-Potentiostaten sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit bezüglich ihres elektrochemischen Verhaltens charakterisiert und zu vollständigen Meßsystemen aufgebaut worden.

Stand der Technik

Die CMOS-Potentiostaten des IMS sind die bis heute einzigen bekannten funktionstüchtigen monolithisch integrierten Potentiostaten in modularer Bauweise, mit dem eine 3-Elektrodenanordnung betrieben werden kann. Jedoch haben verschiedene Firmen versucht, entsprechende ASICs zur Verwendung in eigenen Meßzellen zu entwickeln (z.B. Dräger Sicherheitstechnik GmbH Lübeck; [Stu97]). Veröffentlichte Berichte von integrierten Schaltungen zur Potentialkontrolle an amperometrischen (Mikro-)Elektroden finden sich dagegen nur von wenigen Arbeitsgruppen:

- am Department of Electrical Engineering, University of Alberta, Edmonton, Kanada, wurde 1987 einer Arbeitsgruppe unter Leitung von Prof. H. P. Baltes (heute ETH Zürich) ein CMOS-Potentiostat für den 2-Elektrodenbetrieb amperometrischer Meßzellen hergestellt [RTur87];
- Mitte der 80er Jahre sind am ESAT-MICAS der Universität Leuven, Belgien, unter Federführung von Prof. W. Sansen amperometrische Sensoren mit integriertem Potentiostaten in CMOS-Technologie entwickelt worden [San85, San87];

- das Zentrum für Mikroelektronik Dresden (ZMD) hat 1997 im Rahmen eines Europrojektes mit dem Baustein ZM125 einen Sensor-/Aktor Interface IC gefertigt, der auch einen Potentiostaten beinhaltet [ZMD97]. Am ZMD wurden bislang lediglich Prototypen gefertigt. Die weitere Entwicklung ist zunächst zurückgestellt worden, nachdem diese Prototypen eine Fehlfunktion aufwiesen. Über ein Redesign ist nichts bekannt.

Stand der Technik am IMS

Die CMOS-Potentiostaten wurden am IMS in mehreren Multi-Projekt-Chargen (MPC) sowohl in einem $1,5 \mu\text{m}/5 \text{ V}$ als auch in einem $1,0 \mu\text{m}/5 \text{ V}$ Low Power Silicon-Gate CMOS Prozeß hergestellt. In Bild 4.4 ist ein Blockschaltbild der Potentiostaten dargestellt. Der für die dreistufige Verstärkerschaltung verwendete vier-Phasen-Takt wird über eine extern angeschlossene Taktleitung on-chip generiert [Kak95].

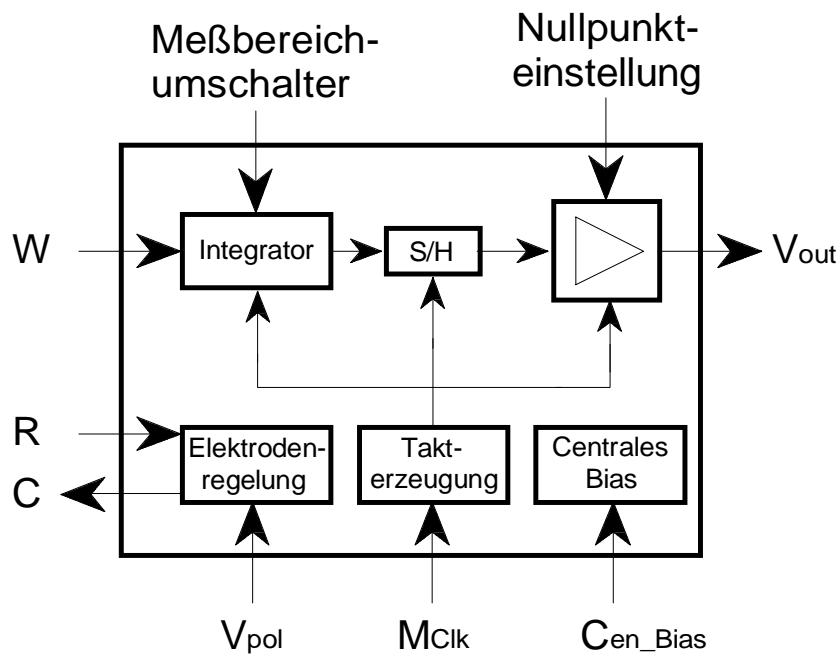


Bild 4.4: Blockschaltbild des CMOS-Potentiostaten [Kor95].

Beim Entwurf einer integrierten Schaltung steht man vor dem Problem, daß sowohl die Zahl der einsetzbaren Bauelemente als auch die große Toleranz der Absolutwerte der Komponenten ein Design wie für diskrete Schaltungen nicht zulassen. Die zur

Signalverarbeitung notwendige Verstärkerschaltung ist deshalb in einer Schalter-Kondensator-Technik (sog. SC-Technik) realisiert. Bei der SC-Technik werden Widerstände durch geschaltete Kapazitäten ersetzt. Diese Nachbildung von Widerständen durch Schalter und Kondensatoren ermöglicht eine Präzision, die durch das Paarungsverhalten der beteiligten Komponenten und einer Taktfrequenz, die z.B. von einem Quarzoszillator sehr genau erzeugt werden kann, bestimmt ist [Tie89]. Durch die Verwendung von Kapazitäten entfällt die ohmsche Belastung der einzelnen Verstärkerstufen, wodurch die Genauigkeit der Schaltung weiter erhöht werden kann.

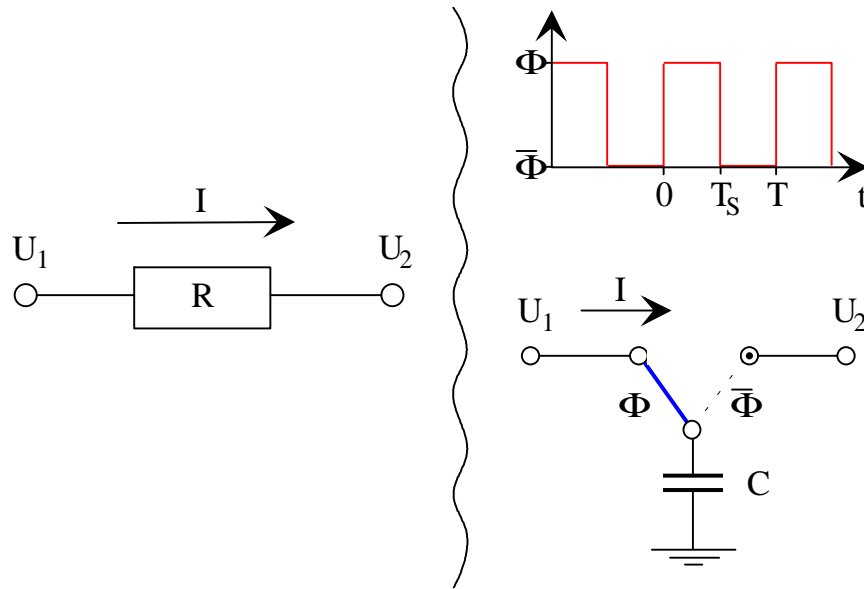


Bild 4.5: Äquivalenz zwischen einem Widerstand und einem geschalteten Kondensator. Während der Taktphasen Φ und $\bar{\Phi}$ wird der Kondensator auf die Spannungen U_1 bzw. U_2 geladen.

Im Bild 4.5 links ist eine zu einem Widerstand äquivalente Schaltung dargestellt. An die Stelle des zeitkontinuierlichen Stromes $I = (U_1 - U_2)/R$ tritt ein periodisches Auf- und Entladen des Kondensators C . Der mittlere Betrag des Stromes I_{Av} lässt sich dann mit der externen Taktfrequenz $f_{clk} = 1/T$ als Differenz der Ladungen Q am Ende der jeweiligen Taktphasen Φ und $\bar{\Phi}$ bestimmen [Kak92]:

$$I_{Av} = \frac{Q\left(T_s = \frac{T}{2}\right) - Q(T)}{T} = C \cdot (U_1 - U_2) \cdot f_{clk}. \quad (4.6)$$

Daraus lässt sich ein äquivalenter Widerstand $R_{\ddot{a}q}$ definieren:

$$R_{\dot{a}q} = \frac{1}{C \cdot f_{clk}} \quad (4.7)$$

4.3 Validierung des CMOS-Potentiostaten

Die nachfolgenden Untersuchungen zur Eignung des Potentiostaten für den Betrieb elektrochemischer Meßzellen wurden in 3-Elektrodenkonfigurationen vorgenommen unter Verwendung verschiedener kommerzieller Ag/AgCl-Bezugselektroden. Der Potentiostat ist in ein DIL16-Gehäuse gebondet und auf einem Brettboard gemäß Bild 4.6 beschaltet worden.

Die maximal mögliche Signaländerungsgeschwindigkeit ist im wesentlichen von der Taktfrequenz abhängig. Die Frequenz, mit der sich die Polarisationsspannung (und damit das Elektrodensignal) ändert, darf nach dem Abtasttheorem bis zu $f_{grenz} = 1/2 \cdot f_{clk}$ betragen, sofern nicht durch die Elektrodenreaktion merkliche Signalanteile mit Frequenzen oberhalb f_{grenz} beigemischt werden [Tie89]. Solche Signalanteile existieren natürlich für CV und EIS und sind eine Folge der Exponentialfunktionen in der Strom-/Spannungscharakteristik (BUTLER-VOLLMER-Gleichung (2.6)). Im Gegensatz zur EIS sind die höherfrequenten Anteile in den für diese Untersuchungen gewählten vergleichsweise niederfrequenten CV-Grundsignalen vernachlässigbar.

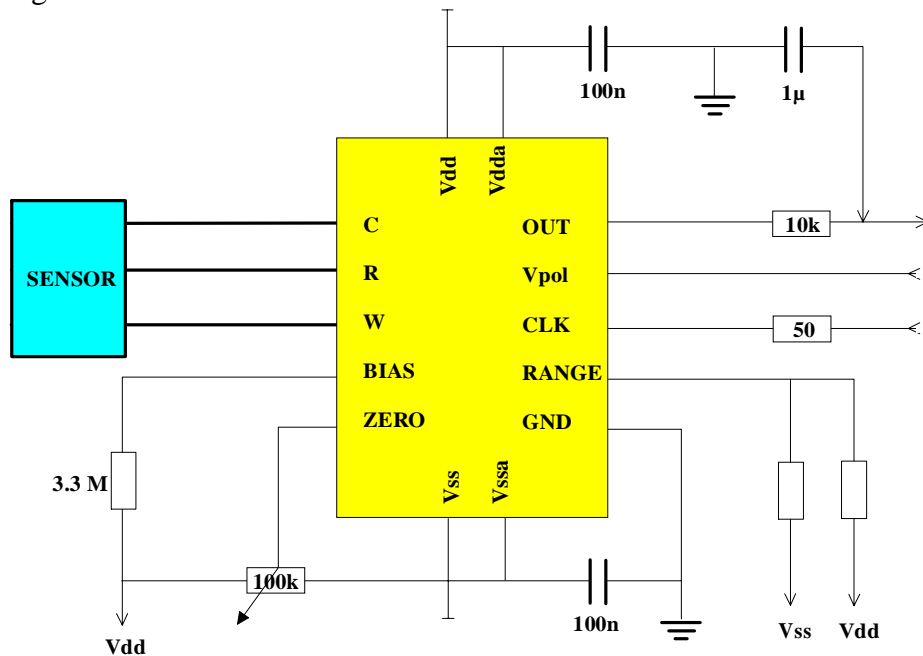


Bild 4.6: Äußere Beschaltung des CMOS-Potentiostaten

4.3.1 Elektrische Charakterisierung

Die Verstärkerschaltung des CMOS-Potentiostaten wurde so entworfen, daß die Signalverstärkung A_{pstat} letztlich proportional zur gewählten Abtastperiode T_S ist [Kak95],

$$A_{pstat} = \frac{U_{out}}{I_{in}} \propto T_S, \quad (4.8)$$

und damit wegen $T_S = (2 \cdot f_{clk})^{-1}$ umgekehrt proportional zur Taktfrequenz f_{clk} (Bild 4.7).

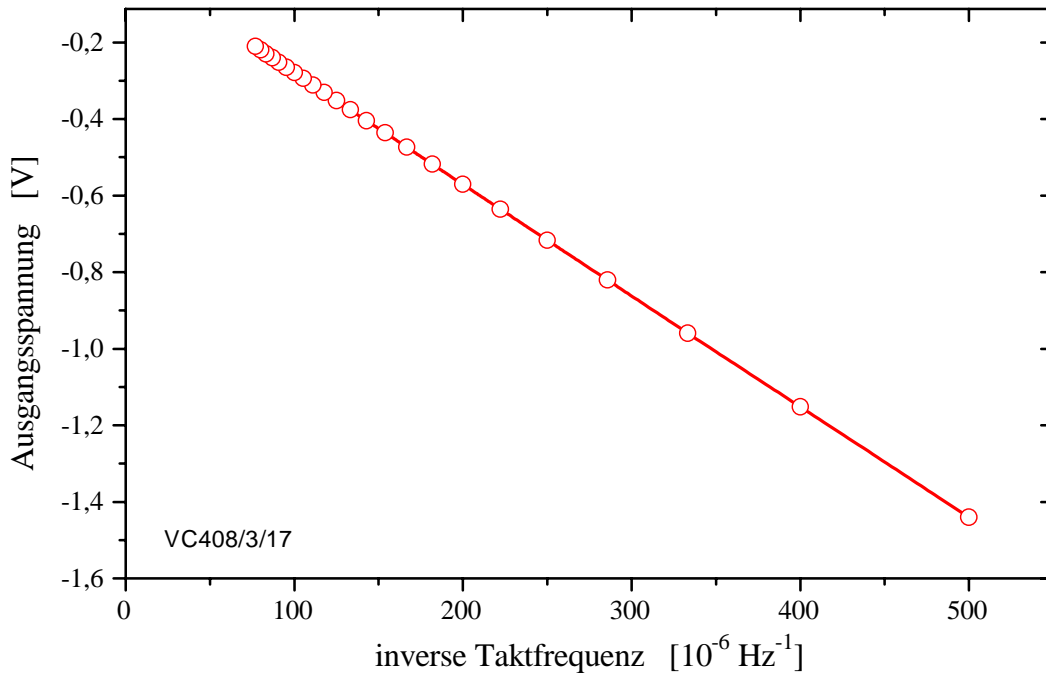


Bild 4.7: Kennlinie der Verstärkerschaltung eines CMOS-Potentiostaten in $1,0 \mu\text{m}/5 \text{ V}$ Technologie bei Variation des Parameters Taktfrequenz. Für die Messung wurde ein konstanter Strom von $I_{in} = 100 \text{ nA}$ in den Arbeitselektrodeneingang eingepreßt [Kös98/1].

Über die Taktfrequenz läßt sich also die Empfindlichkeit der Verstärkerschaltung an die Meßbedingungen anpassen. Zusammen mit einem einfachen Meßbereichsumschalter kann der Redoxstrom I_{in} über zwei Dekaden bei vollem Signalhub verstärkt werden (max. $\pm 1500 \text{ nA}$). Die größtmögliche Verstärkung beträgt ca. -130 mV/nA für Potentiostaten in der $1,0 \mu\text{m}$ -Technologie (Bild 4.8) und ca. -180 mV/nA für Chips in der $1,5 \mu\text{m}$ -Technologie. Die Kennlinien verlaufen über den gesamten Ausgangsspannungsbereich linear.

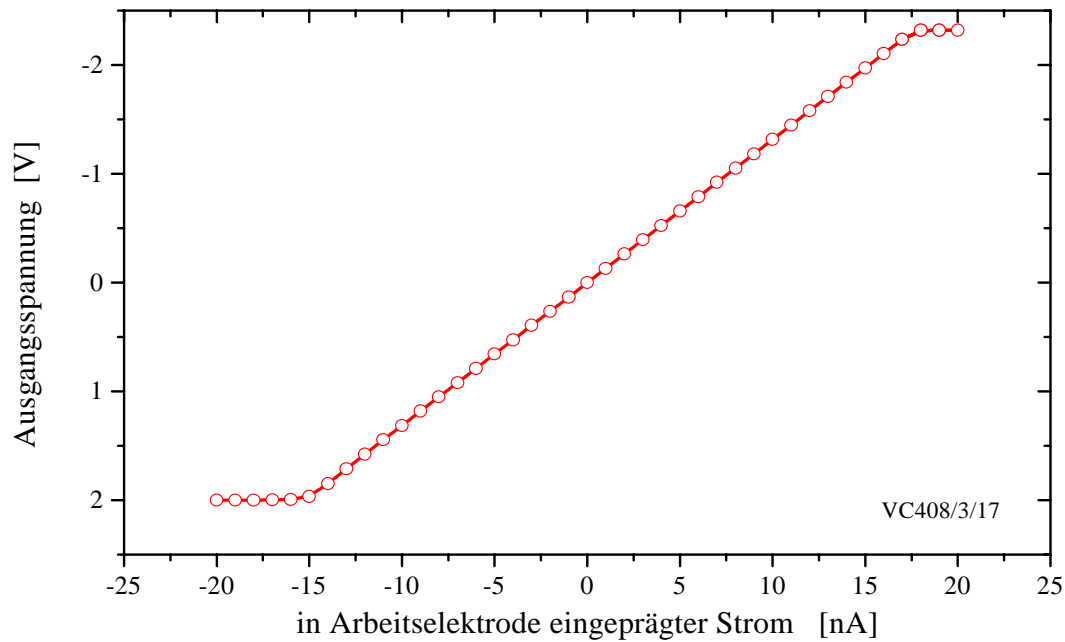


Bild 4.8: Ausgangsspannung eines CMOS-Potentiostaten in $1,0 \mu\text{m}/5 \text{ V}$ Technologie in Abhängigkeit vom eingeprägten Strom I bei einer Taktfrequenz von 2 kHz ($A_{\text{pstat}} \approx -130 \text{ mV/nA}$) [Kös98/1].

Die Elektrodenregelung ist mittels eines analogen Controllers realisiert (Bild 4.9). Die Arbeitselektrode liegt auf virtueller Masse, das Potential wird also auf Schaltungsebene nicht verändert. Die Ionen im Inneren des Elektrolyten bewegen sich jedoch in einem unabhängigen System, in dem je nach gewählter Polarisationsspannung eine relative Änderung des Potentials der Arbeitselektrode feststellbar ist. Das Potential an der Gegenelektrode wird so eingestellt, daß die Potentialdifferenz zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode stets der angelegten Polarisationsspannung entspricht. Da die Impedanz der Referenzelektrode $> 10 \text{ G}\Omega$ beträgt, wird der unvermeidliche Spannungsabfall über die Meßlösung auf ein Minimum reduziert.

Die symmetrische Versorgungsspannung des Potentiostaten ermöglicht Experimente auch mit negativen Polarisationsspannungen. Die Verstärkerschaltung erlaubt zudem einen Stromfluß in beide Richtungen. Auf diese Weise ist die Polarität des Systems nicht festgelegt. Da die zulässige Polarisationsspannung über einen weiten Bereich variiert werden kann, eignet sich der CMOS-Potentiostat auch für die Cyclovoltammetrie. Der Betrieb einer Meßzelle in 2-Elektrodenanordnung ist ebenfalls möglich, wenn die Eingänge für die Referenzelektrode und die Gegenelektrode kurzgeschlossen werden. Weitere technische Daten der Potentiostaten können der Tabelle 4.1 entnommen werden.

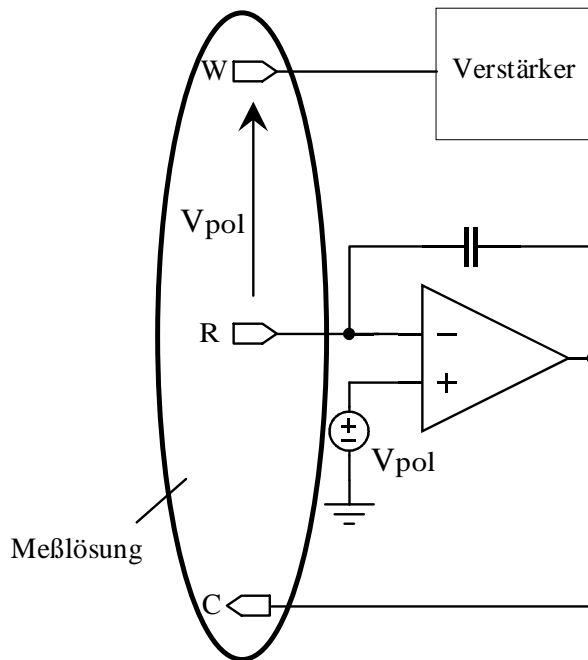


Bild 4.9: Schematische Darstellung der Schaltung zur automatischen Kontrolle und Regelung von $\Delta\phi_{WE}$ [Kös98/1].

Tabelle 4.1: Technische Daten der CMOS-Potentiostaten [DBL98].

Power Supply $U_B = U^- \dots U^+$:	$\pm 1,5 V \dots \pm 2,5 V$ $U^- - 5 \% \dots U^+ + 5 \%$
Gain (Open-Loop):	85 dB
Unity Gain Bandwidth:	500 kHz
Output Voltage:	$U^+ - 0,2 V \dots U^- + 0,2 V$
Load Driving Capability:	$R_L = 1 k\Omega, C_L = 100 pF$
Output Ripples (peak-to-peak):	max. 220 mV ($U_B = 5 V$)
Power Supply Rejection Ratio:	40 dB
Power Consumption:	0,55 mW at 5 V
external Master Clock Signal ¹ :	2 kHz ... 20 kHz
Polarisation Voltage:	- 1,5 V ... + 1,5 V
Redox Current:	$\pm 0,1 nA \dots \pm 1500 nA$
Impedance Reference Elektrode:	> 10 G Ω
Slew Rate:	0,2 V/ μs
Pinouts:	14
Chiparea Prototype:	1,44 x 1,84 mm ²

Notes:

1) Squarewave ($\pm 2,5 V$)

Die Prototypen der CMOS-Potentiostaten wurden mit einem Standard-Padframe (28 Pads) gefertigt (siehe Chipfoto Bild 4.10). Tatsächlich werden nur 14 Anschlüsse benötigt. Die dunklen Flecken auf den Pads sind Kratzmale von den Nadeln der Probecard.

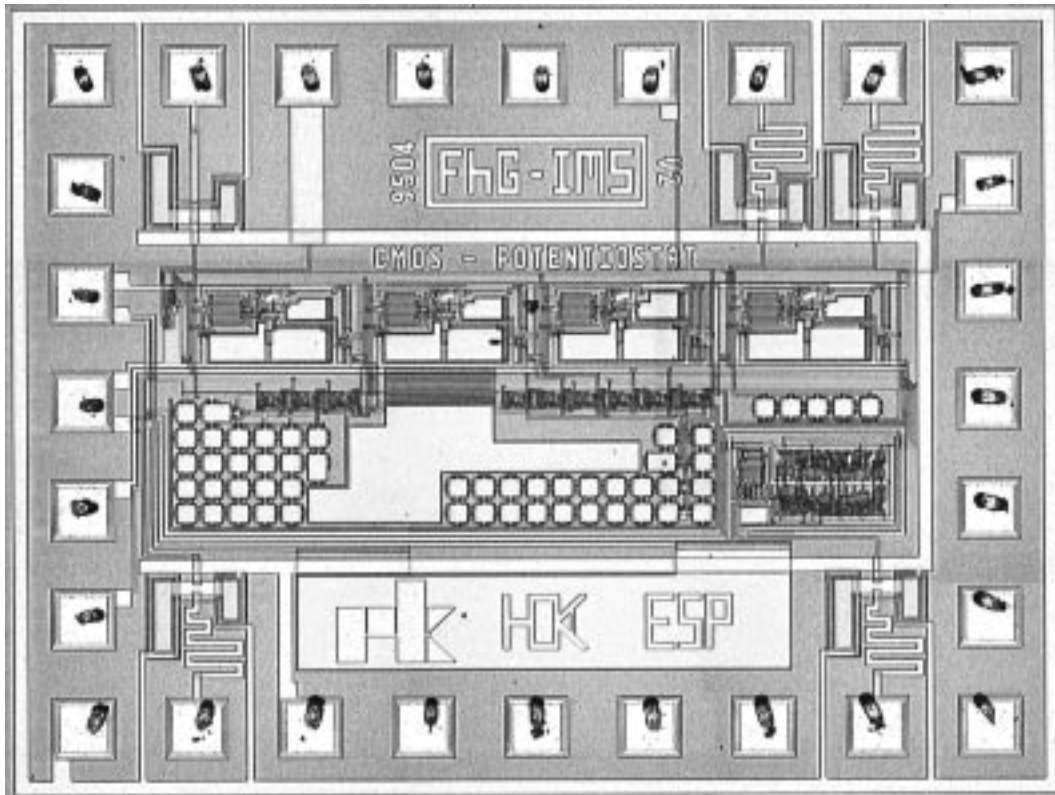


Bild 4.10: Chipfoto eines CMOS-Potentiostaten in 1,0 $\mu\text{m}/1,5\text{ V}$ Technologie.

4.3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die Validierung der Potentiostaten erfolgte mittels Cyclovoltammetrie. Die Funktion des analogen Controllers ist zunächst anhand des Auffindens von Elektrodenpotentialen getestet worden. Hierzu wurde ein stationäres CV mit einer externen Ag/AgCl/3M KCl-Bezugselektrode aufgenommen. Die gemessene Position des Gleichgewichtspotentials E_{eq} stimmt dabei sehr gut mit der für dieses System berechneten Potentiallage $E_{eq}^{theo} \approx +0,27\text{ V}$ überein (Bild 4.11). Die kleine Abweichung resultiert vermutlich aus dem Spannungsabfall über dem unkompensierten Widerstand R_u und nicht exakt gleich großen Substratkonzentrationen.

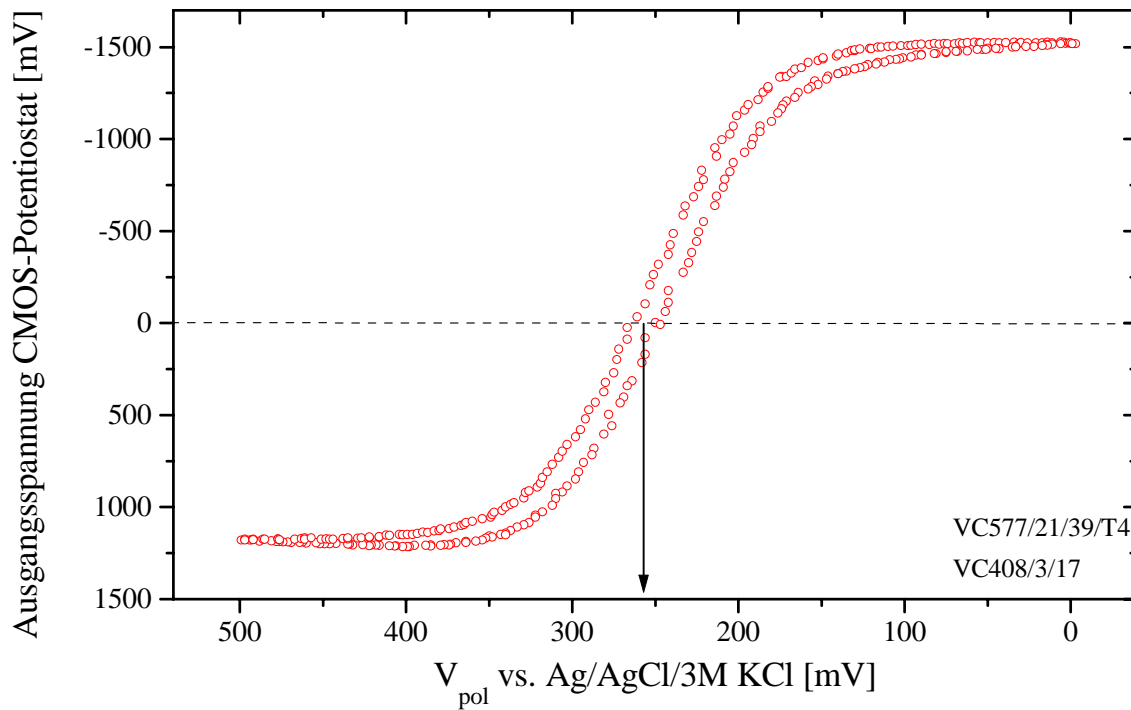


Bild 4.11: Stationäres CV an einem Mikroelektrodenarray in 0,1 M KCl mit je ca. 15 mM $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$. Als Referenzelektrode ist eine kommerzielle Ag/AgCl/3 M KCl-Elektrode der Fa. Cypress eingesetzt worden ($\nu = 50 \text{ mV/s}$, $f_{clk} = 4 \text{ kHz}$)

In Bild 4.12 sind Cyclovoltammogramme dargestellt, die bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten ν aufgenommen wurden. Die Messungen erfolgten mit einer Platin-Mikroscheibenelektrode ($a = 25 \mu\text{m}$) als Arbeitselektrode in einer Lösung mit 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ in 0.1 M KCl gegen eine externe Bezugselektrode. Sowohl die Polarisationsspannung als auch die Ausgangsspannung des CMOS-Potentiostaten sind über eine Meßkarte in einen PC eingelesen worden. Noch höhere Geschwindigkeiten sind ohne weiteres möglich, wenn der Meßbereich zuvor entsprechend verändert wird.

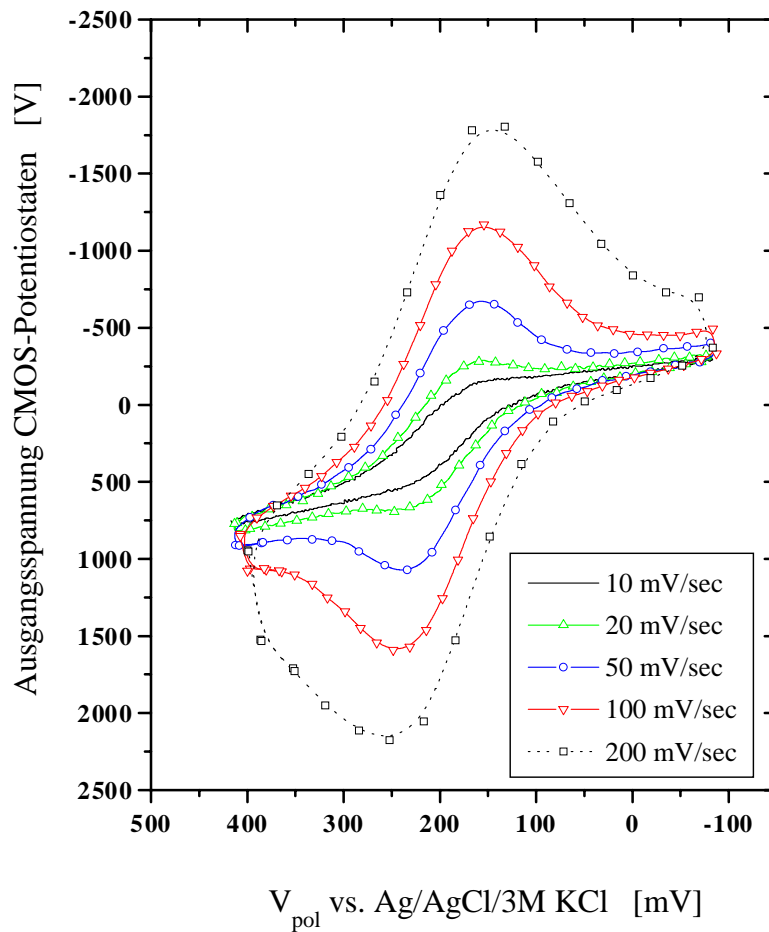


Bild 4.12: Cyclovoltammetrische Messungen mit dem CMOS-Potentiostaten VC406/8/3 an einer Scheibenelektrode mit $a = 25\mu\text{m}$ in $5\text{ mM } K_4Fe(CN)_6$ ($f_{clk} = 2\text{ kHz}$). Als Referenzelektrode diente eine kommerzielle Ag/AgCl/3 M KCl-Elektrode der Fa. Metrohm [Kös98/1].

Gemäß Gleichung (3.2) müssen die Spitzenströme I_{pa} und I_{pc} direkt proportional zur Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit sein. Für eine qualitative Betrachtung dieses Zusammenhanges ist es ausreichend, als Bezugsniveau die 0 Volt Linie zu wählen. In Bild 4.13 sind die so definierten anodischen Spitzenströme I'_{pa} für vier Vorschubgeschwindigkeiten 20...200 mV/s aus Bild 4.11 gegen \sqrt{v} aufgetragen. In diesem Geschwindigkeitsbereich werden die theoretischen Vorhersagen bestätigt und es sind keinerlei Verzerrungen durch die Verstärkerschaltung erkennbar.

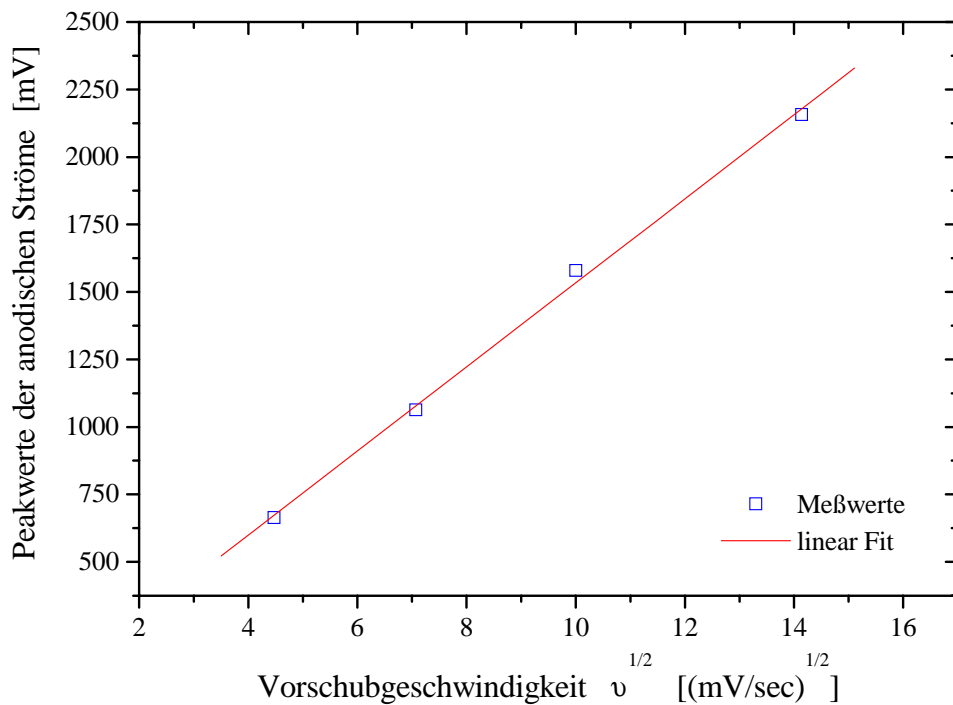


Bild 4.13: Anodische Spitzenströme der CV aus Bild 4.11 vs. Vorschubgeschwindigkeit. Das Basispotential wurde willkürlich zu 0 Volt gewählt.

Die korrekte Form des CV wurde in Vergleichsmessungen zu einem diskret aufgebauten Referenzpotentiostaten am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Universität Bochum geprüft (Bild 4.14). Die Meßzelle ist dazu nacheinander mit beiden Potentiostaten betrieben worden. Die Polarisierungsspannungsprofile lieferte ein externer Funktionsgenerator. Da beide Potentiostaten über unterschiedliche Verstärkerschaltungen verfügen, sind die CV in Bild 4.14 auf die anodischen Spitzenströme normiert. Die Potentiostaten liefern identische Cyclovoltammogramme.

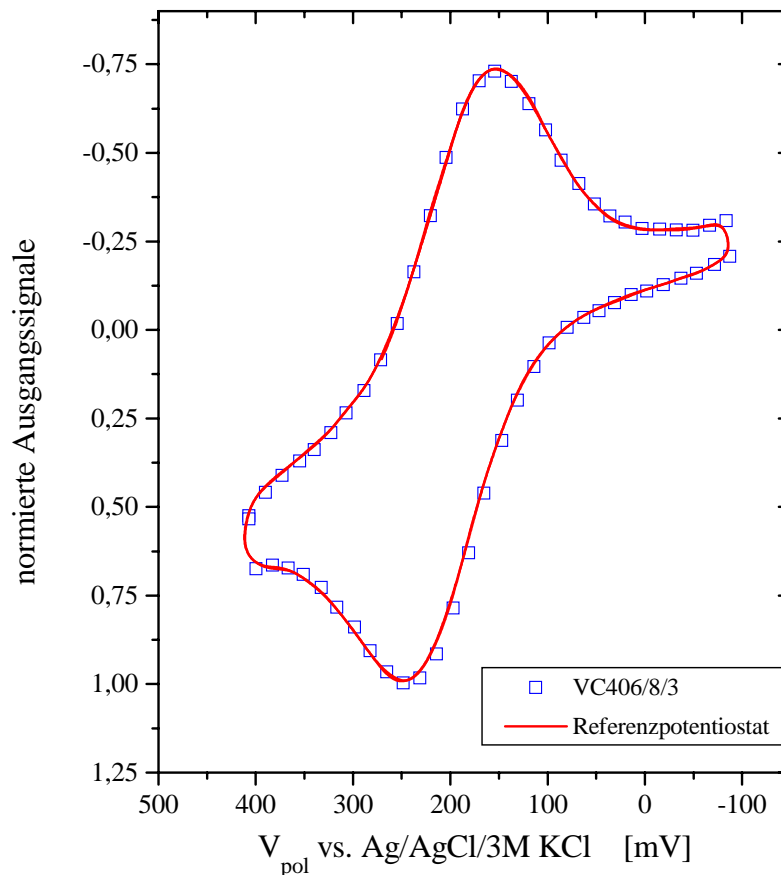


Bild 4.14: Cyclovoltammetrische Messung mit dem CMOS-Potentiostaten VC406/8/3 an einer Scheibenelektrode mit $a = 25 \mu\text{m}$ in $5 \text{ mM } K_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($f_{\text{clk}} = 2 \text{ kHz}$). Als Referenzelektrode diente eine kommerzielle Ag/AgCl/3 M KCl-Elektrode der Fa. Metrohm ($v = 100 \text{ mV/s}$).

Die Verstärkerschaltung des CMOS-Potentiostaten ist für den Betrieb von Meßzellen ausgelegt, die sehr kleine wirksame Kapazitäten aufweisen. Eine hohe kapazitive Last am Eingang hat einen merklichen Einfluß auf das Ausgangssignal des Potentiostaten. In Bild 4.15 ist das Verhalten des Potentiostaten für unterschiedlich große Kapazitäten der im Inset abgebildeten Testschaltung dargestellt. Referenzelektroden- und Gegenelektrodeneingang wurden hierzu kurzgeschlossen (2-Elektrodenanordnung). Das Ausgangssignal bleibt beim Betrieb der „Dummyzelle“ mit den aufgeführten Kondensatoren im gesamten Spannungsbereich weiterhin linear, während sich die Signalhöhe deutlich ändert.

Der Grund für die Ausgangsspannungsänderung ist beim SC-Integrator am Eingang des Verstärkers zu suchen, der während der Abtastphase $T_S = 1/2f_{\text{clk}}$ eine sog. Integrationskapazität C_{int} lädt und in der zweiten Halbperiode keinen Stromfluß zuläßt. Das periodische Auf- und Entladen von C_{int} erfolgt dabei nicht momentan, sondern z.B. wegen der

unvermeidlichen Widerstände in den Schaltern exponentiell [Tie89]. Die Kapazität C der „Dummyzelle“ benötigt seinerseits ungefähr die Zeit $\tau = R_1 C$ zur Umladung, so daß während dieser Zeit ein entsprechend verminderter Strom in den Eingang des integrierten Verstärkers fließt. Solange $\tau \ll T_s$, weicht die Ausgangsspannung des Potentiostaten nur unwesentlich von seinem maximalen Wert ab. Da der SC-Integrator quasi inhärent ein diskontinuierliches Signal generiert, zeigt sich das oben diskutierte Verhalten auch bei stationären Polarisationsspannungen.

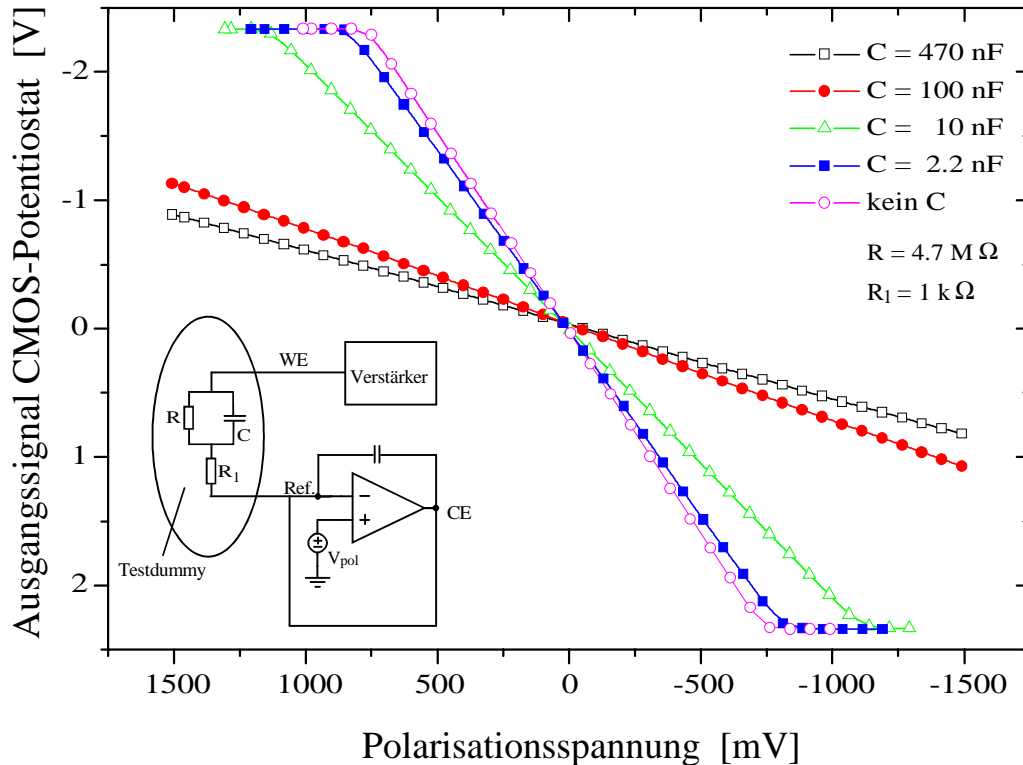


Bild 4.15: Betrieb einer Dummyzelle mit unterschiedlichen Lastkapazitäten (CMOS-Potentiostat VC408/3/17, $f_{clk} = 2 \text{ kHz}$).

Die Ausgangsspannungsänderung kann mit einem „scheinbaren“ Verstärkungsfaktor $A_{pstat}^*(C)$ beschrieben werden. Der lineare Verlauf der Kennlinien in Bild 4.15 legt nahe, daß $A_{pstat}^*(C)$ für eine gegebene feste Kapazität konstant bleibt. Daher arbeiten die CMOS-Potentiostaten grundsätzlich noch mit amperometrischen Elektroden mit Flächen im Bereich um 1 mm^2 (sofern die Redoxströme hinreichend klein sind). Dies ist interessant vor allem für den Betrieb biochemischer Sensoren, mit denen gewöhnlich sehr geringe Substratkonzentrationen nachzuweisen sind. Da Biosensoren oft ohnehin vor den jeweiligen Messungen kalibriert

werden, fällt bei der Subtraktion des Kalibrierwertes vom Meßwert der Einfluß der wirksamen Kapazitäten an den Elektroden heraus.

4.4 Aufbau eines Meßkopfes

Der modulare Aufbau des CMOS-Potentiostaten ermöglicht die Anordnung der Mikroelektroden auf einem separaten Chip. Dadurch sind sie leichter austauschbar und die Verwendung beliebig modifizierter Elektroden und wahlfreier Spannungsprofile ist möglich. Ausgehend von diesem Gedanken wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein einfach zu handhabender und kostengünstiger Kleinstpotentiostat entwickelt.

Der Meßkopf wird mit einer unipolaren Versorgungsspannung betrieben, die durch Batterien geliefert werden kann. Die notwendige belastbare Mittenspannung wird durch das Gerät definiert. Die Erzeugung des notwendigen Taktsignals ist quarzgesteuert und ebenfalls bereits integriert. Über die Auswahl einer bestimmten Taktfrequenz kann der Meßbereich an die jeweilige Meßaufgabe angepaßt werden. Ein Frequenzteiler liefert vier nutzbare diskrete Taktsignale (d.h. vier Meßbereiche), von denen die gewünschte Taktfrequenz beim Prototypen über die Bestückung ausgewählt wurde. Das Polarisationsspannungsprofil wird von außen vorgegeben, so daß dem Anwender ein breites Spektrum möglicher Anwendungen offensteht. Der vollständige Schaltplan ist in Bild 4.16 dargestellt.

Das Gerät ist auf einer beidseitig SMD(Surface Mount Device)-bestückten Platine mit den Abmessungen $8 \times 1,7 \text{ cm}^2$ aufgebaut worden. Der CMOS-Potentiostat wurde ungehäust direkt auf die Platine gebondet (COB: Chip-on-Board Technologie). Für den Betrieb sind lediglich 5 Ein- und Ausgänge nötig.

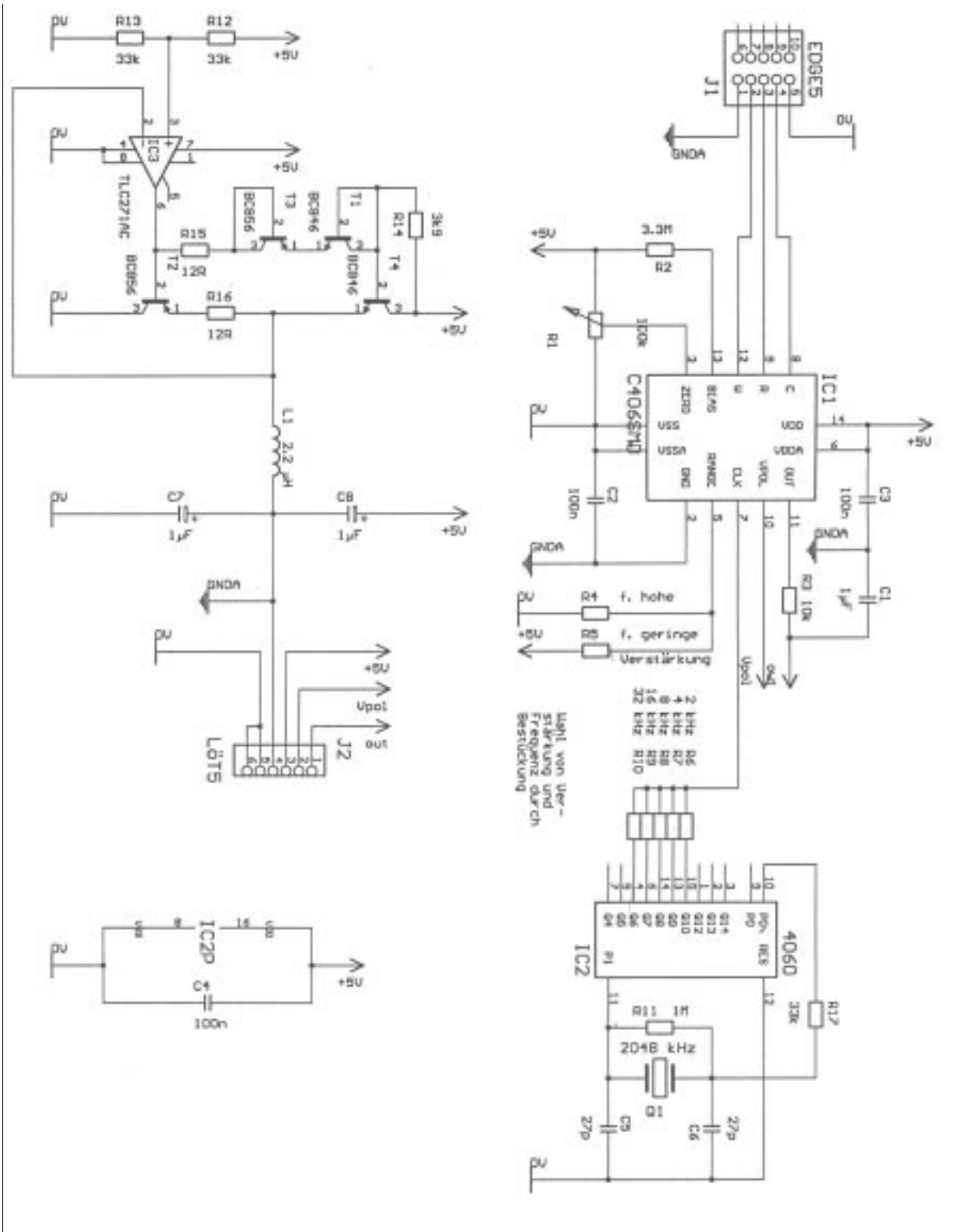


Bild 4.16: Schaltplan des Kleinstpotentiostaten.

Dieser Kleinstpotentiostat stellt ein sehr kompaktes und mobiles Analysesystem dar, mit dem preiswerte, schnelle und leistungsfähige Analysen durchgeführt werden können (Bild 4.17). Die auf Trägersubstraten aufgebauten amperometrischen Elektroden werden in einfacher Weise aufgesteckt, der Signalabgriff erfolgt über Kontaktklemmen. Der geringe Abstand zu den Elektroden trägt wesentlich zur Rauschunterdrückung bei.



Bild 4.17: Demonstrationsmuster des Kleinstpotentiostaten.

5.0 Aufbau der Meßsysteme

Der Meßbereich des oben vorgestellten Meßkopfes ist durch die Platinenbestückung festgelegt. Zur Charakterisierung der Mikroelektrodenarrays war jedoch ein System erforderlich, daß flexibel an verschiedene Meßaufgaben angepaßt werden konnte. Für die voltammetrischen Untersuchungen sollte der Meßbereich variabel sein, um bei Änderungen der Substratkonzentration jeweils die größtmöglich Auflösung zu erreichen. Zusätzlich sollten aber auch Impedanzmessungen möglich sein.

Der für die durchgeführten Untersuchungen verwendete rechnergesteuerte Meßaufbau ist in Bild 5.1 schematisch dargestellt. Die Polarisationsspannung (*AC* und *DC*) wird durch einen Lock-in Verstärker (Stanford Research SR830) vorgegeben und das Sensorsignal nach Verstärkung durch den Potentiostaten mit dem gleichen Meßgerät ausgelesen. Hierzu verfügt das SR830 über einen internen Sinuswellengenerator (1 *mHz* bis 102 *kHz*) sowie zusätzlich über jeweils vier *AD*- und *DA*-Konverter für *DC*-Signale. Sensorsignale mit *AC*-Komponenten bei der vorgegebenen Referenzfrequenz werden durch einen phasensensitiven Detektor bestimmt (siehe [Kapitel 5.1.1](#)). Die Auflösung der *DA*-Wandler und *AD*-Wandler beträgt jeweils 16 Bit bei $\pm 10,5$ V maximale Ausgangs-/Eingangsspannung.

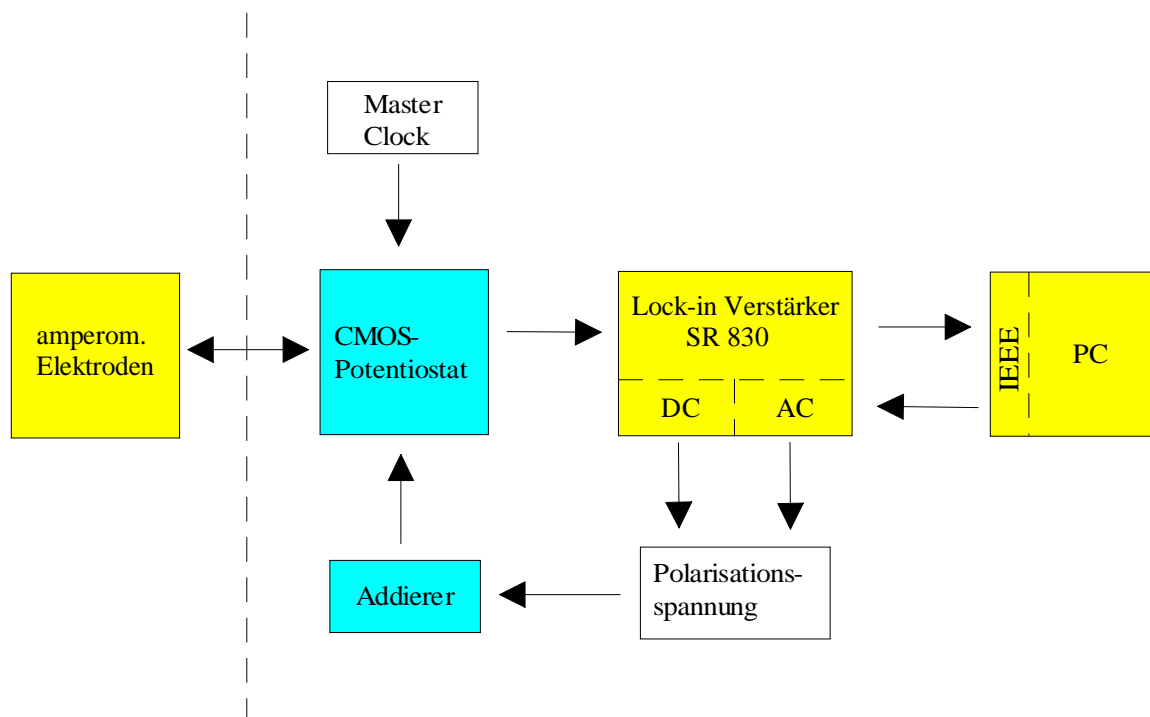


Bild 5.1: Meßaufbau zur Charakterisierung der amperometrischen Elektroden unter Verwendung des CMOS-Potentiostaten.

Der CMOS-Potentiostat wurde wie in Bild 4.6 dargestellt auf ein Brettboard aufgebaut. Um die Impedanzspektren im elektrochemischen Gleichgewicht aufnehmen zu können, ist in einer 3-Elektrodenanordnung bei Verwendung von Ag/AgCl-Bezugselektroden ein *DC*-Signal erforderlich (siehe Kapitel 4.1). Der notwendige Addierer zum Mischen von *AC*- und *DC*-Polarisationsspannungen ist auf das Board integriert worden. Das Taktsignal gibt ein externer Funktionsgenerator vor (Kontron 8200). Die Automatisierung der Untersuchungsverfahren basiert auf den höheren Programmiersprachen LabView 4.1 (CV, Chronoamperometrie, EIS) bzw. C⁺⁺ (SECM), wobei die Kommunikation zwischen PC und SR830 über GPIB (**General Purpose Interface Bus**) erfolgt.

Die durch das SR830 definierten „Wellenformen“ für die Cyclovoltammetrie sind nicht kontinuierlich (analog), sondern aus kleinen diskreten Spannungsstufen (digital) aufgebaut. Ein Vorteil solcher „digitalen“ Dreieckssignale ist ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis bei hohen Scanraten bzw. großen Grenzschichtkapazitäten [EGG]. Die FARADAYSche Reaktion und das Aufladen der Grenzschichtkapazität sind *nicht* unabhängig voneinander ablaufende Prozesse [ZGal94]. Zur Bestimmung des kapazitiven Stromes wird daher allgemein angenommen, daß die FARADAYSche Impedanz Z_F aus Bild 2.3 nahezu unendlich groß ist (d.h., die Substratkonzentration ist sehr klein) [ZGal94]. Nach dem Abklingen des transienten Anteils ist der kapazitive Strom $I_{C,v}$ einer kontinuierlichen Welle in einem einfachen Redoxsystem in etwa proportional zur Vorschubgeschwindigkeit v (siehe Gleichung (3.3)),

$$I_{C,v} = vC_{dl}, \quad (5.1)$$

während der FARADAYSche Strom gemäß Kapitel 2 eine Abhängigkeit von $t^{-1/2}$ aufweist. Bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kann $I_{C,v}$ den FARADAYSchen Strom deutlich übersteigen.

Betrachtet man bei einer „digitalen“ Welle einen einzelnen Schritt E_n nach E_{n+1} , so gilt für die „Spannungsstufe“ $\Delta E = E_{n+1} - E_n$ wegen $v = 0$ näherungsweise ($E_n < E_{n+1}$):

$$I_{C,n+1} = \frac{E_{n+1} - E_n}{R_\Omega} \cdot \exp\left(\frac{-t}{R_\Omega C_{dl}}\right), \quad (5.2)$$

d.h. der kapazitive Strom klingt exponentiell ab (und zwar umso schneller, je kleiner der Lösungswiderstand R_{Ω} ausfällt). Der *nicht*-FARADAYSche Strom $I_{C,n+1}$ ist nach der Zeit $\tau = R_{\Omega}C_{dl}$ auf ca. 30% seines ursprünglichen Wertes abgefallen. Für eine 3-Elektrodenanordnung ist R_{Ω} wieder durch R_u zu ersetzen. Typische Werte der in dieser Arbeit betrachteten planaren Mikroelektroden sind $R_u = 20 \text{ k}\Omega$ und $C_{dl} = 1 \text{ nF}$. Damit berechnet sich die Zeitkonstante τ zu ca. $10 \mu\text{s}$, während die „Stufenlängen“ auf 60 ms festgelegt wurden. Der Abtastzeitpunkt bei den hier vorgenommenen CV ist unbestimmt und statistisch über die Stufen verteilt. Der Beitrag der Ladeströme zu den CV ist daher vernachlässigbar und es kann in guter Näherung angenommen werden, daß lediglich FARADAYSche Ströme beobachtet werden (solange die Stufenhöhen klein sind: $< 8 \text{ mV}$ nach [EGG]).

5.1 Impedanzanalysator

Der Meßaufbau aus Bild 5.1 wurde u.a. für die Bestimmung der Zellimpedanzen verwendet. Die Funktionen des Funktionsgenerators und des Frequenzanalysators aus dem schematischen Aufbau eines Impedanzspektrometers Bild 3.3 vereinigt der Lock-in Verstärker in sich. Sämtliche Untersuchungen wurden mit sinusförmigen Signalen durchgeführt, die das SR830 mit einem internen Oszillator generiert. Die Signalamplituden sind kleiner als 25 mV (rms) zu wählen, um die Strom-/Spannungscharakteristik gemäß Gleichung (2.33) in guter Näherung linearisieren zu können.

5.1.1 Lock-in Verstärker

Lock-in Verstärker verstärken ein AC-Eingangssignal und multiplizieren es mit einem internen AC-Referenzsignal V_R , das gewöhnlich durch Nachlaufsynchronisation (PLL: **p**hase **l**ocked **l**oop) aus einem externen Bezugssignal gewonnen wird (das Signal des internen Oszillators ist von vornherein synchronisiert). Mit dem verstärkten Sensorsignal $V_S = \hat{V}_S \cdot \sin(\omega_S t + \varphi_S)$ und $V_R = \hat{V}_R \cdot \sin(\omega_R t + \varphi_R)$ erhält man am Ausgang des sog. phasensensitiven Detektors PSD [SR96]:

$$\begin{aligned}
V_{PSD} &= \hat{V}_S \hat{V}_R \cdot \sin(\omega_S \cdot t + \varphi_S) \cdot \sin(\omega_R \cdot t + \varphi_R) \\
&= \frac{1}{2} \hat{V}_S \hat{V}_R \cdot \left\{ \cos[(\omega_S - \omega_R) \cdot t + \varphi_S - \varphi_R] - \cos[(\omega_S + \omega_R) \cdot t + \varphi_S + \varphi_R] \right\}.
\end{aligned} \tag{5.3}$$

Wird nun V_{PSD} auf einen Tiefpaß hoher Güte und entsprechender Grenzfrequenz gegeben, so erhält man am Ausgang lediglich dann ein Signal, wenn $\omega_S = \omega_R$:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} \hat{V}_S \hat{V}_R \cdot \cos(\varphi_S - \varphi_R). \tag{5.4}$$

Dabei handelt es sich um ein zur Signalamplitude \hat{V}_S proportionales *DC*-Signal, bei dem $\Delta\varphi = \varphi_S - \varphi_R$ die Phasendifferenz zwischen Signal und Lock-in Referenz ist. Bei einem Lock-in Verstärker mit nur einem PSD werden Amplitude und Phase durch Justage der Phasendifferenz auf die Werte $\Delta\varphi = 0^\circ$ bzw. $\Delta\varphi = 90^\circ$ ermittelt. Das SR830 nutzt dagegen einen zweiten PSD, um das Eingangssignal mit einem um 90° phasenverschobenem Referenzsignal zu multiplizieren. Auf dieselbe Art und Weise wie oben skizziert, wird ein Ausgangssignal $V_{PSD2} \propto \hat{V}_S \cdot \sin(\Delta\varphi)$ generiert. Über V_{PSD1} und V_{PSD2} werden dann Real- und Imaginärteil des Eingangssignals direkt bestimmt.

5.1.2 Frequenzgangkompensation des CMOS-Potentiostaten

Die Verstärkerschaltung des CMOS-Potentiostaten ist im wesentlichen aus gegengekoppelten Operationsverstärkern aufgebaut [Kak95/1]. Eine Verwendung des Potentiostaten zur Impedanzmessung macht eine Analyse und ggf. eine Kompensation des Frequenzganges der Verstärkung und der Phasendrehung notwendig.

Die PSD des SR830 liefern zunächst lediglich Spannungswerte, die mit Hilfe der skizzierten Meßanordnung von Bild 5.2 in Impedanzen umgerechnet wurden. Bei einer Elektrodenspannung $U_{in} = V_{pol}$ zeigen die amperometrischen Elektroden eine Impedanz Z_u und eine Phasenverschiebung φ_u . Mit $U_{in} = \hat{U}_{in} \cdot \exp(i\omega t)$ und $I_{in} = \hat{I}_{in} \cdot \exp(i\omega t + \varphi_u)$ gilt:

$$Z_u = \frac{\hat{U}_{in}}{\hat{I}_{in}} \cdot \exp(-i\varphi_u). \tag{5.5}$$

Der Potentiostat verstärkt den Redoxstrom I_{in} um den Verstärkungsfaktor A_{pstat} ($1,3 \text{ mV/nA}$ bei $f_{clk} = 20 \text{ kHz}$). Das Ausgangssignal des Potentiostaten U_{out} wird zudem eine Phasendrehung φ_{pstat} aufweisen:

$$\begin{aligned} U_{out} &= A_{pstat} \cdot I_{in} \cdot \exp(i\varphi_{pstat}) \\ &= A_{pstat} \cdot \hat{I}_{in} \cdot \exp[i(\omega t + \varphi_{pstat} + \varphi_u)] \\ &= \hat{U}_{out} \cdot \exp[i(\omega t + \varphi_{out})]. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Daraus folgt für die gesuchte Impedanz Z_u :

$$Z_u = \frac{A_{pstat} \hat{U}_{in}}{\hat{U}_{out}} \cdot \exp[-i(\varphi_{out} - \varphi_{pstat})]. \quad (5.7)$$

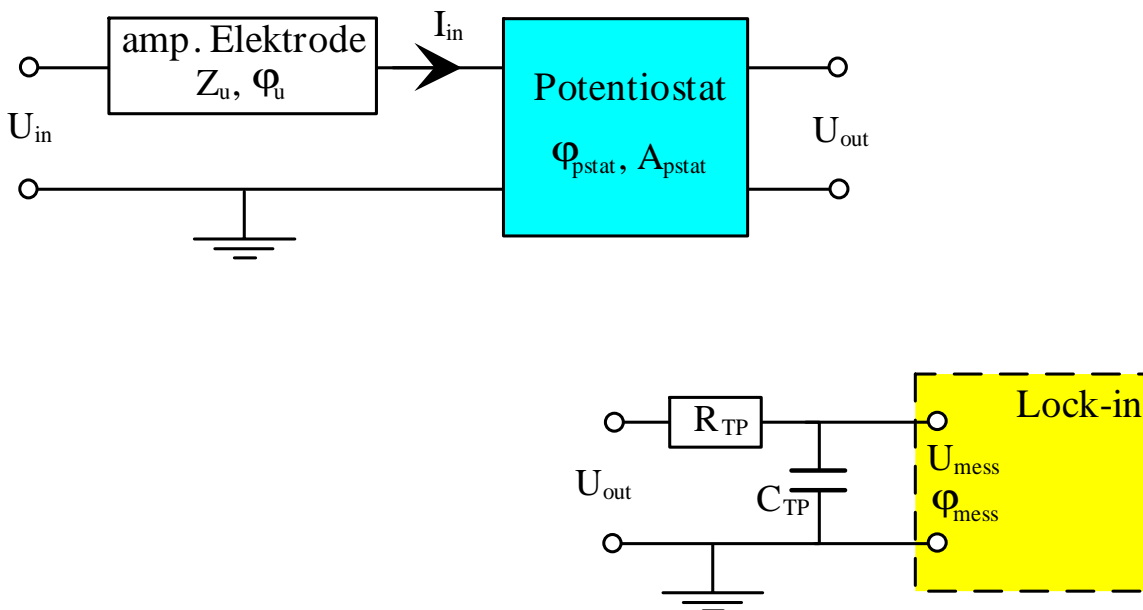


Bild 5.2: Schaltungsskizze zur Berechnung der Impedanz einer amperometrischen Elektrode unter Verwendung des CMOS-Potentiostaten.

Bei höheren Frequenzen nimmt die Impedanz infolge kapazitiver Effekte gewöhnlich ab und \hat{U}_{out} wächst entsprechend Gleichung (5.7). Das SR830 kann jedoch höchstens bis zu einer Eingangsamplitude von 1 V (rms) betrieben werden. Um oberhalb von 500 Hz die z.T. größeren Signale detektieren zu können, folgt hinter dem CMOS-Potentiostat ein Tiefpaßfilter

mit einer Grenzfrequenz von $f_{gr} = 1500 \text{ Hz}$ auf dem Board (siehe Bild 5.2). Das Übertragungsverhalten $g(\omega)$ und die Phasendrehung φ_{TP} durch den Tiefpaß lassen sich leicht berechnen. Das vom Lock-in Verstärker detektierte Signal U_{mess} lautet mit Gleichung (5.6):

$$g(\omega) = \frac{U_{mess}}{U_{out}} = \frac{1 - i\omega R_{TP} C_{TP}}{1 + (\omega R_{TP} C_{TP})^2} \quad (5.8)$$

$$= \frac{\hat{U}_{mess}}{\hat{U}_{out}} \cdot \exp(i\varphi_{TP}).$$

Insgesamt berechnet sich damit die Impedanz der amperometrischen Elektroden bei dem gewählten Meßaufbau zu:

$$Z_u = \frac{A_{pstat} \hat{U}_{in}}{\sqrt{1 + (\omega R_{TP} C_{TP})^2} \cdot \hat{U}_{mess}} \cdot \exp[-i(\varphi_u)] \quad (5.9)$$

$$= \frac{A_{pstat} \hat{U}_{in}}{\sqrt{1 + (\omega R_{TP} C_{TP})^2} \cdot \hat{U}_{mess}} \cdot \exp[-i(\varphi_{mess} - \varphi_{pstat} - \varphi_{TP})].$$

Noch unbekannt sind die Verstärkung und die Phase des CMOS-Potentiostaten als Funktionen der Frequenz. Unter Zugrundelegung von Gleichung (5.9) wurde der Frequenzgang mittels Impedanzmessungen an einem $1 \text{ M}\Omega$ **Metallschicht**-Widerstand empirisch bestimmt (Bild 5.3). Da die parasitäre Kapazität des Bauelementes im betrachteten Frequenzbereich vernachlässigbar ist, gilt $\varphi_u = 0$ und die Phasendrehung durch den Potentiostaten wird zu $\varphi_{pstat} = \varphi_{mess} - \varphi_{TP}$ (die dreistufige Verstärkerschaltung bewirkt von vornherein eine Phasendrehung von -180° ; dieser Wert ist in allen Messungen kompensiert).

Die Impedanzanalysen sind mit einer Taktfrequenz von 20 kHz durchgeführt worden. Bild 5.3 ist zu entnehmen, daß sich die Verstärkung erst oberhalb von 5 kHz ändert. Zudem ist die Phasenreserve für $\omega/2\pi > 5 \cdot \text{kHz}$ sehr klein. Der interne Phasenwinkel sollte 90° nicht überschreiten, da die Summe aus internem Phasenwinkel und Phasenwinkel zwischen Ein- und Ausgangsspannung über die Stabilität des Potentiostaten entscheidet [BANK]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Impedanzanalysen mit dem CMOS-Potentiostaten sind daher im Frequenzbereich bis höchstens 2 kHz aussagekräftig. Hier bleibt auch die Verstärkung A_{pstat} in guter Näherung konstant. Der Frequenzgang der Phase wurde durch ein Polynom zweiten

Grades approximiert und in die Software implementiert. Tatsächlich sind in $\varphi_{pstat}(\omega)$ sowohl die durch den Potentiostaten als auch die durch den Addierer sowie durch Leitungsinduktivitäten etc. hervorgerufene Phasendrehungen implizit enthalten.

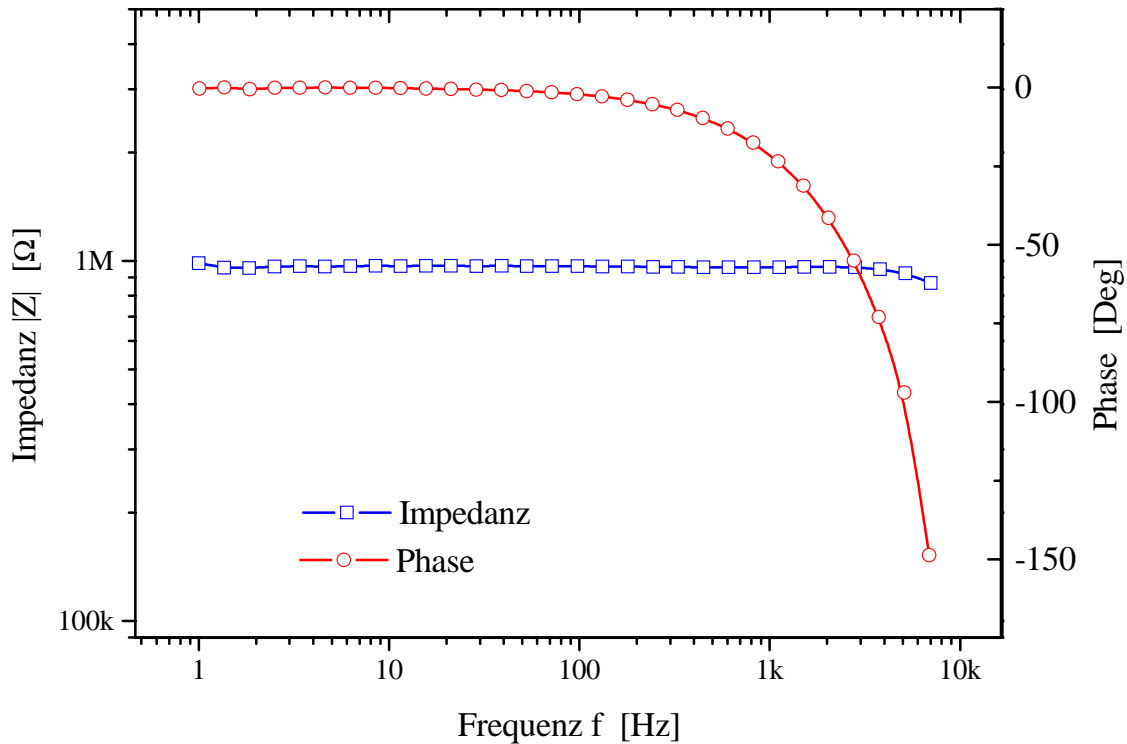


Bild 5.3: Impedanz- und Phasenverlauf zur Bestimmung des Frequenzganges des CMOS-Potentiostaten mit Addierer und Tiefpaßfilter (Messung über einen $1\text{ M}\Omega$ Metallschicht-Widerstand; $f_{clk} = 20\text{ kHz}$).

Die Anpassung ist für eine Taktfrequenz $f_{clk} = 20\text{ kHz}$ erfolgt. Sämtliche in dieser Arbeit abgebildeten Impedanzspektren sind mit einem Potentiostaten, der mit 20 kHz getaktet wurde, aufgenommen worden.

5.2 Meßplatz für SECM

Das für die SECM verwendete rechnergesteuerte Positioniersystem wurde im Rahmen einer Promotion aufgebaut und ist detailliert in der Dissertation von EWE erklärt [Ewe99]. Die laterale Positionierung der ortsauflösenden Mikroelektrode erfolgt über eine Verschiebung eines Probentisches in der (x, y)-Ebene. Hier wurde eine kommerzielle (x, y)-Positioniereinheit der Fa. Physik-Instrumente mit durch Gleichstrommotoren gesteuerten

Mikrometerschrauben verwendet. Die vertikale Verstellung (z-Richtung) der Mikroelektrode ist über eine weitere motorgesteuerte Mikrometerschraube möglich. Der Winkelkodierer der Motoren liefert eine Auflösung des Verfahrweges von ca. 8,5 *nm*, die Positioniergenauigkeit ist jedoch durch die Mechanik auf wenige Mikrometer begrenzt [Ewe99]. Die Platinen mit den amperometrischen Mikroelektrodenarrays waren in einer auf dem Probentisch arretierten Kammer eingebaut, in die der Elektrolyt eingebracht wurde.

6.0 Elektrochemische Untersuchungen an Mikroelektrodenarrays.

Die eindeutige Bestimmung der physikalischen Eigenschaften eines Halbleiterbauelementes ist Bedingung in der Ermittlung von Fertigungsfehlern und Ausschuß sowie zur Optimierung des Designs. Bei der Herstellung von Massenprodukten geht zudem die Testzeit eines Prüflings nicht unerheblich in den Endpreis ein. Ein schneller Test senkt nicht nur die Kosten, sondern ist schon aus logistischen Gründen notwendig. Die gewählte Testmethode muß daher nicht nur eine zuverlässige Charakterisierung erlauben, sondern sollte auch mit einer geringen Testzeit pro Chip einhergehen. Der zu bestimmende Parametersatz besteht im Idealfall aus nur wenigen relevanten Bauteilparametern, die die Funktion des Bauteils ausreichend charakterisieren und die Auslegung der Peripheriegeräte erlauben (z.B. des Potentiostaten).

Die hier zur Charakterisierung eines planaren amperometrischen Mikroelektrodenarrays mit integrierter Referenzelektrode herangezogenen Eigenschaften sind:

- die Potentiallage und Stabilität von E_{eq} bzw. $E_{1/2}$, über die auf Art und Qualität der integrierten Bezugselektrode geschlossen werden kann (siehe [Kapitel 4](#));
- die Anzahl der elektroaktiven Zentren $N = N_Z \times N_R$ (N_Z = Anzahl von Mikroelektroden in einer Zeile, N_R = Anzahl von Mikroelektroden in einer Spalte), die für Anwendungen der Transducer in der quantitativen Analytik bekannt sein muß (siehe [Kapitel 2](#));
- der unkompensierte Widerstand R_u , der zur Auslegung der peripheren Elektronikkomponenten von Bedeutung ist [Roe84]. R_u ist abhängig von der Leitfähigkeit κ des inerten Elektrolyten, die zur Analyse fest vorgegeben wurde.

6.1 Diffusion an Mikroelektrodenarrays

Die interessanten Eigenschaften von Mikroelektroden wie die hohe Massentransportrate und das Erreichen eines stationären Stromes innerhalb einer sehr kurzer Zeitspanne werden mit abnehmendem Elektrodenradius vorteilhafter. Gemäß Gleichung (2.27) nimmt jedoch auch der elektrische Strom proportional zum Elektrodenradius ab. Daraus resultiert die Idee, eine Anzahl N Mikroelektroden parallel zu verschalten, um den Gesamtstrom zu erhöhen und so die Meßelektronik weniger aufwendig gestalten zu können [Hor90].

Die Qualitätskontrolle an einem Mikroelektrodenarray bereitet allerdings einige Probleme. Während eine einzelne Mikroelektrode bei einer chronoamperometrischen Messung entweder einen Strom gemäß Gleichung (2.27) liefert oder nicht, liegen die Verhältnisse an Mikroelektrodenarrays diffiziler. Dort steht man vor dem Problem, den Ausfall einer oder mehrerer Arrayelektroden aus einer mehr oder weniger großen Anzahl N allein über eine Analyse des Transducerstromes festzustellen. Dabei muß insbesondere der Überlapp der hemisphärischen Diffusionsbereiche um die Arrayelektroden in Betracht gezogen werden.

In den meisten Veröffentlichungen hierzu wird N sehr groß angenommen, so daß statistische Ansätze zur Beschreibung des Arraystromes I_{Array} verwendet werden können [z.B. Rel82, Cass85]. Die Ergebnisse beruhen zumeist auf numerischen Berechnungen [z.B. Rel84, Cass86, Bard86]. SCHARIFKER unterscheidet in einer Näherungsrechnung quantitativ drei Bereiche für ein Rechteckgitter nach Bild 6.1 [Scha88]. Für die Untersuchung wurde eine ebene Elektrodenfläche $A_{äqui} = \pi r_d^2$ definiert, zu der unter linearer Diffusion dieselbe Stoffmenge diffundiert wie bei den betrachteten Mikroelektroden. Das Ergebnis lautet:

- **Bereich I:** $r_d < d/2$ (d = Abstand der Mikroelektroden untereinander):

Die Diffusionsfelder überlappen einander während der vorgegebenen Meßzeit nicht, der Gesamtstrom des Elektrodenarrays im stationären Zustand ist einfach das Produkt der Anzahl der Elektroden im Array N mit dem Einzelelektrodenstrom I_k aus Gleichung (2.27):

$$I_{Ox,Array} = \sum_{k=1}^N I_{k,Ox} = N \cdot 4nFD_{Ox} \cdot (C_{Ox}^* - C_{Ox}^S) \cdot a. \quad (6.1)$$

Gleichung (6.1) gilt insbesondere auch für den Fall $C_{Ox}^S = 0$. Für den Mindestabstand der Mikroelektroden voneinander bei gegebener Zeit t nach Beginn des Experimentes erhält man:

$$d > 2 \cdot \sqrt{(a^2 + a \cdot \sqrt{\pi D_{Ox} t})}. \quad (6.2)$$

- **Bereich II:** $d/2 \leq r_d \leq d/\sqrt{2}$:

Die Diffusionszonen überlappen partiell, was einen deutlichen Einfluß auf den Gesamtstrom hat. Mit der Definition einer dimensionslosen Zeit $u = ad^{-2} \cdot \sqrt{(\pi D_{Ox} t)}$ gilt für die Stromdichte ($C_{Ox}^S = 0$):

$$j_{Ox,Array} = \frac{nFD_{Ox}C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}} \cdot \left\{ \sqrt{\left(4\left(u + \frac{a^2}{d^2}\right) - 1\right)} + 4\left(u + \frac{a^2}{d^2}\right) \cdot \left[\frac{\pi}{4} - \arctan\left(\sqrt{\left(4\left(u + \frac{a^2}{d^2}\right) - 1\right)}\right) \right] \right\}. \quad (6.3)$$

Dieser Fall liegt bei gegebener Meßzeit t vor, wenn:

$$2 \cdot \sqrt{\left(a^2 + a \cdot \sqrt{\pi Dt}\right)} \geq d \geq \sqrt{2 \cdot \left(a^2 + a \cdot \sqrt{\pi Dt}\right)}. \quad (6.4)$$

• **Bereich III:** $r_d > d/\sqrt{2}$:

In diesem Fall überlappen die Diffusionsfelder der einzelnen Mikroelektroden vollständig, d.h. bei gegebener Meßzeit t ist der Abstand der Elektroden voneinander:

$$d < \sqrt{2 \cdot \left(a^2 + a \cdot \sqrt{\pi Dt}\right)}. \quad (6.5)$$

Der Gesamtstrom ist äquivalent zum Redoxstrom einer „makroskopischen“ ebenen Elektrode mit der zum Einschluß der Mikroelektroden benötigten Gesamtfläche A_{Array} (vgl. Gleichung (2.19)):

$$I_{Ox,Array} = \frac{nFA_{Array}D_{Ox}C_{Ox}^*}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}}. \quad (6.6)$$

Gemäß Gleichung (6.2) bestehen zwei Möglichkeiten, um zu verhindern, daß der Bereich I verlassen wird. Entweder wählt man die Abstände der Mikroelektroden untereinander sehr groß, was jedoch - jedenfalls für große N - dem Bestreben nach Miniaturisierung der Transducer, d.h. dem Wunsch nach Kostenreduktion, zuwiderläuft. Oder man wählt sehr kurze Meßzeiten, z.B. durch dynamische Messungen (siehe [Kapitel 3](#)).

Die in dieser Arbeit untersuchten UMA sind zumeist Elektrodenarrays mit $N = 9$, d.h. mit einer relativ kleinen Anzahl von Einzelelektroden. Insbesondere beinhalten solche Array mehr „Rand“-Elektroden als „Volumen“-Elektroden. Die obige Diskussion gilt daher nur näherungsweise. Aus Bild 6.1 ist ersichtlich, daß in einem 3x3-Array drei verschiedene Sorten „Gitterplätze“ existieren, die sich durch die unterschiedliche Anzahl nächster Nachbarn charakterisieren lassen. Bei Ausfall einer Mikroelektrode wäre somit prinzipiell eine Information über den zugehörigen „Gitterplatz“ wünschenswert.

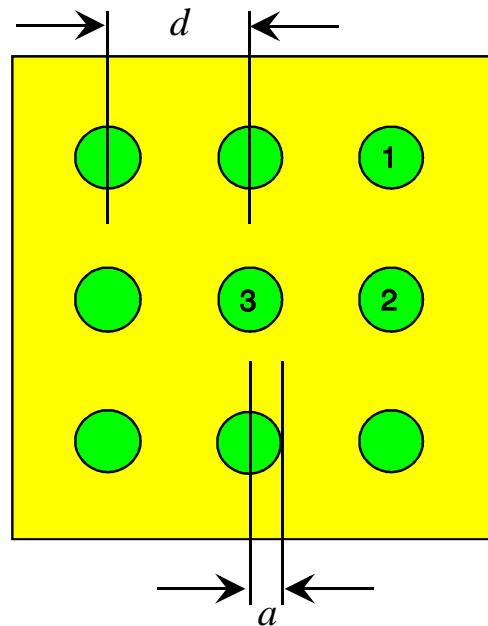


Bild 6.1: 3x3-Mikroelektrodenarray mit symmetrischer Anordnung von Mikroscheibenelektroden in einem Rechteckgitter (d = Abstand der Elektroden untereinander, a = Radius der Scheiben). Die Zahlen bezeichnen „Gitterplätze“ mit unterschiedlicher Anzahl nächster Nachbarn.

6.2 Bestimmung von Systemkonstanten

In den mathematischen Formulierungen der Elektrodenprozesse finden sich durchweg die Diffusionskonstanten $D_{Ox,Red}$ bzw. die heterogene Standardgeschwindigkeitskonstante k^0 . In der Literatur variieren deren Werte für die betrachteten Systeme z.T. sehr stark (siehe z.B. [Bez86]). Um mit verlässlichen Werten arbeiten zu können, war es notwendig, zunächst die relevanten Konstanten für das überwiegend verwendete System $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ zu bestimmen. Die zugrundeliegenden Untersuchungen fanden - soweit nicht anders angegeben - in einer 3-Elektrodenanordnung mit dem CMOS-Potentiostaten VC408/3/17 statt (der Meßbereichsumschalter wurde für alle Messungen zu $range = v_{dd}$ gewählt). Die miteinander verglichenen Spektren aus EIS und CV sind aufeinanderfolgend ermittelt worden, wobei die Meßzelle und der Potentiostat in einem FARADAYschen Käfig untergebracht waren.

Zur Bestimmung der Systemkonstanten wurden Impedanzspektren an planaren „Makroelektroden“ ($WE: 250 \times 500 \mu m^2$, $f = 0,5 \text{ Hz} - 6 \text{ kHz}$) aufgenommen. In Bild 6.2 ist ein typisches Impedanzspektrum als NYQUIST-Plot aufgetragen. Der Graph zeigt einen

linearen Bereich, in dem die Elektrodenreaktion diffusionskontrolliert ist sowie einen reaktionskontrollierten Bereich, der sich durch eine Kreisgleichung darstellen läßt. Die Verzerrung des Halbkreises zu hohen Frequenzen resultiert aus einer Phasenerschöpfung der Verstärkerschaltung des CMOS-Potentiostaten oberhalb 2 kHz (siehe [Kapitel 5.1.2](#)).

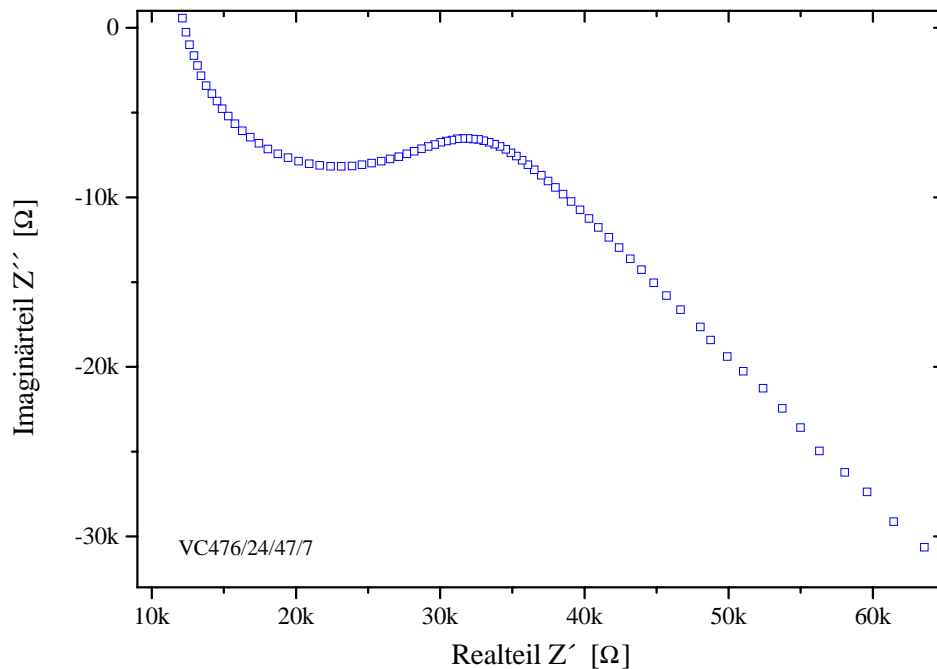


Bild 6.2: Impedanzspektrum an einer Makroelektrode in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 11,36 \cdot mM^4$, $C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = 10 \cdot mM$ ($\hat{E}_{ac} = 4 \cdot mV$, $V_{pol,dc} = E_{eq} = 0$ Volt vs. on-chip Pt|Fe(CN) $_6^{3-}$, Fe(CN) $_6^{4-}$).

Die Steigung der Geraden bei kleinen Frequenzen verläuft nicht unter idealen 45°, sondern unter einem etwas kleineren Winkel. Dieses Verhalten wird auch von anderen Autoren beobachtet [Hol94]. Die Ursache dafür ist nicht klar, könnte jedoch einem Gradienten in der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{dl} der Phasengrenzschicht zuzuschreiben sein (die Phase der Impedanz $1/\omega C_{dl}$ weicht in diesem Fall um einen sog. Verlustwinkel γ von $-\pi/2$ ab [Göhr81]).

Die Bestimmung des Durchtrittswiderstandes R_{ct} , des unkompenzierten Elektrolytwiderstandes R_u und der Grenzschichtkapazität C_{dl} erfolgt nach einer von SLUYTERS vorgeschlagenen graphischen Methode [Sluy60/1, Sluy60/2]. Hierzu wird das Impedanzspektrum in der Form Z' vs. $\omega Z''$ dargestellt (Bild 6.3). Der reaktionskontrollierte Bereich aus Bild 6.2 erscheint

⁴ Das für $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ angegebene Molgewicht ist hier auf $K_4Fe(CN)_6$ bezogen und die dem Kristallwassergewicht entsprechende Substratmenge zusätzlich hinzuaddiert worden, so daß eine Konzentration von 11,36 mM anstelle der gewünschten 10 mM eingestellt wurde.

dann “linearisiert“, während der diffusionkontrollierte Bereich zu einer Abweichung von der Geraden bei kleinen $\omega Z''$ -Werten führt. Der Schnittpunkt mit der Z' -Achse liefert die Summe $R_u + R_{ct}$, die Steigung der Geraden das Produkt $R_{ct}C_{dl}$. Anschließend wird der zugehörige Frequenzwert $\omega = (R_{ct}C_{dl})^{-1}$ im Impedanzspektrum bestimmt und in Bild 6.3 eingetragen. Dieser Punkt ist gleich weit entfernt von den beiden Sonderfällen $\omega = 0$ (Verlängerung der Geraden bis zum Punkt $\omega Z'' = 0$) und $\omega = \infty$. Die Projektion am Punkt $\omega = \infty$ auf die $\omega Z''$ -Achse liefert den reziproken Wert der Grenzschichtkapazität C_{dl} , die Projektion auf die Z' -Achse den Wert R_u .

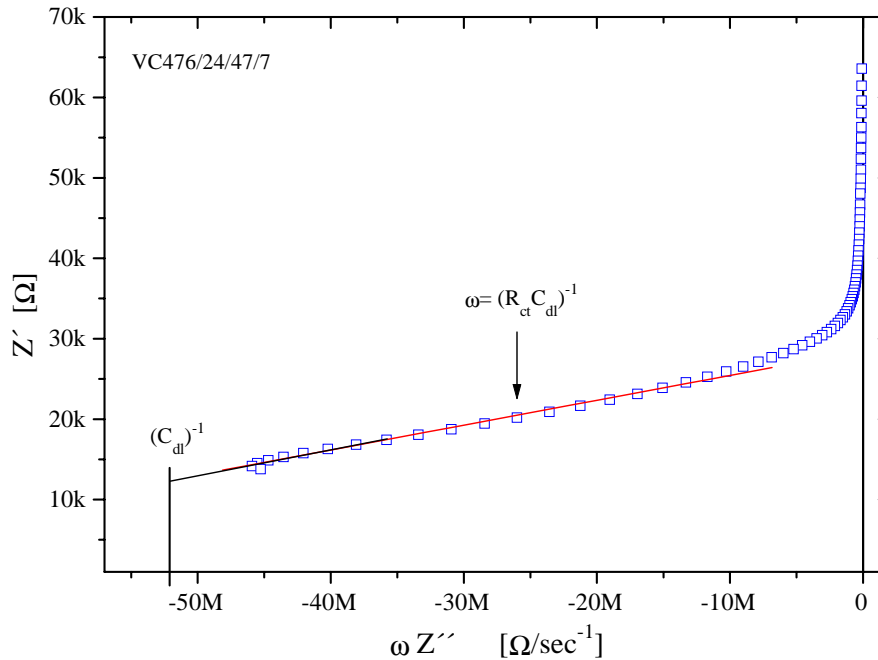


Bild 6.3: Graphische Parameterbestimmung nach SLUYTERS am Impedanzspektrum aus Bild 6.2.

Die entsprechenden Werte für das Impedanzspektrum aus Bild 6.2 sind in Tabelle 6.1 abgelegt. Der Parameter σ kann für kleine Winkelfrequenzen ω über die Beziehung $\sigma = \sqrt{\omega \cdot Z''}$ bestimmt werden [Sluy70]. Der aufgeführte Wert entspricht dem Mittelwert im Frequenzbereich 0 - 5 Hz (relative Abweichung 5 %).

Tabelle 6.1: Mittels EIS aus den Bildern 6.2 und 6.3 ermittelte Elektrodenparameter.

C_{dl}^{-1} [F^{-1}]	$R_u + R_{ct}$ [Ω]	$R_{ct}C_{dl}$ [s]	R_{ct} [Ω]	R_u [Ω]	σ [Ωs^{-1}]
$52 \cdot 10^6$	28523	$3,1 \cdot 10^{-4}$	16120	12403	58379

Der gefundene Wert für den unkompensierten Widerstand R_u ist überraschend hoch (die Diskussion darüber wird [Kapitel 6.4](#) geführt). Trotzdem ist die Übereinstimmung der aus dem obigen Wert von R_{ct} und $\alpha = 0,49$ [Roß92] berechneten und in Tabelle 6.2 abgelegten heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstante k^0 mit auf ähnliche Weise ermittelten Literaturwerten [Hol94] recht gut.

Die Diffusionskonstanten für die beiden Redoxspezies erhält man mit Gleichung (2.28) aus dem stationären Cyclovoltammogramm an einer Mikroelektrode (siehe Bild 6.4; in Glas eingeschmolzener Platindraht, $a = 5 \mu m$):

$$\left| \frac{U(I_{v,\text{lim}})}{A_{pstat} \cdot 4nFC_v^* a} \right| = D_v, \quad (6.7)$$

mit $A_{pstat} = -13,65 \text{ mV/nA}$ für $\text{range} = v_{dd}$ und $f_{clk} = 2 \text{ kHz}$. Die ermittelten Konstanten sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Die Diffusionskonstanten dienen als weitere Arbeitsgrundlage, für die Impedanzspektroskopie in der speziellen Form $\tilde{D} = \frac{1}{2} \cdot (D_{Ox} + D_{Red})$.

Tabelle 6.2: Parameter für das untersuchte Hexacyanoferratssystem in 0,1 M KCl bei Raumtemperatur.

α	D_{Ox} [cm^2/s]	D_{Red} [cm^2/s]	\tilde{D} [cm^2/s]	k^0 [cm/s]
0,49	$6,98 \cdot 10^{-6}$	$6,61 \cdot 10^{-6}$	$6,79 \cdot 10^{-6}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$

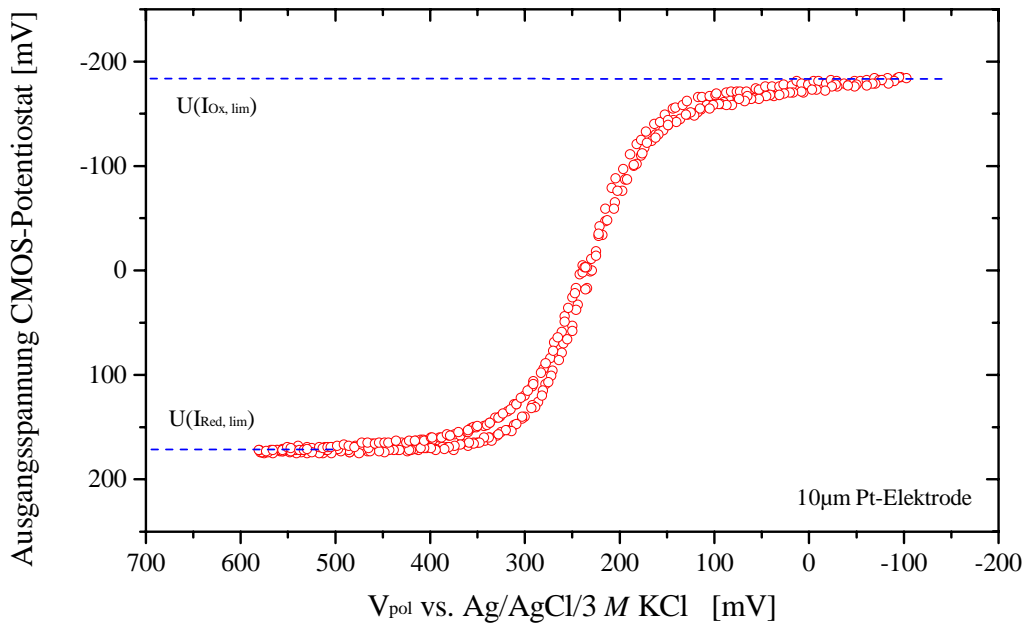


Bild 6.4: CV an einer Mikroelektrode in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = 10 \cdot mM$ ($a = 5 \mu m$, Vorschubgeschwindigkeit $v = 50 mV/s$, $f_{clk} = 2 kHz$).

6.3 Evaluierung der Untersuchungsmethoden

Die Anwendbarkeit der Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung der Mikroelektrodenarrays auf Grundlage der theoretischen Vorhersagen aus [Kapitel 2.2](#) ist zunächst für den Fall $N = 1$ verifiziert worden. Im Bild 6.5a ist eine Impedanzmessung an der oben verwendeten einzelnen Platinelektrode im dimensionslosen NYQUIST-Plot nach den Gleichungen (2.43a, 2.43b) dargestellt (der Übersichtlichkeit halber wurde ein Vorzeichenwechsel bei Z_M'' vorgenommen; $f = 0,33 Hz - 4 kHz$). Die durchgezogene Linie veranschaulicht den Verlauf der in [Flei88/1] berechneten diffusiven Impedanz für eine Mikroelektrode Z_M . Nach der Verschiebung des gemessenen Realteils der Impedanz um den Abstand der Peaks Δ_k ist im interessierenden niederfrequenten Bereich eine gute Übereinstimmung mit der Theorie zu erkennen. Unter der Annahme, daß hier $R_{ct} \gg R_u$ und für kleine Frequenzen zudem $(Z_M + R_{ct}) \ll (\omega C_{dl})^{-1}$ gilt, kann mit Gleichung (2.43a) die Standardgeschwindigkeitskonstante berechnet werden:

$$\Delta_k = \frac{\pi n F a \tilde{D} C^*}{2 I_0} = \frac{\tilde{D}}{2 a k^0}, \quad (6.8)$$

Mit $\Delta_k = 0,248$ findet man $k^0 = 0,0274 cm/s$.

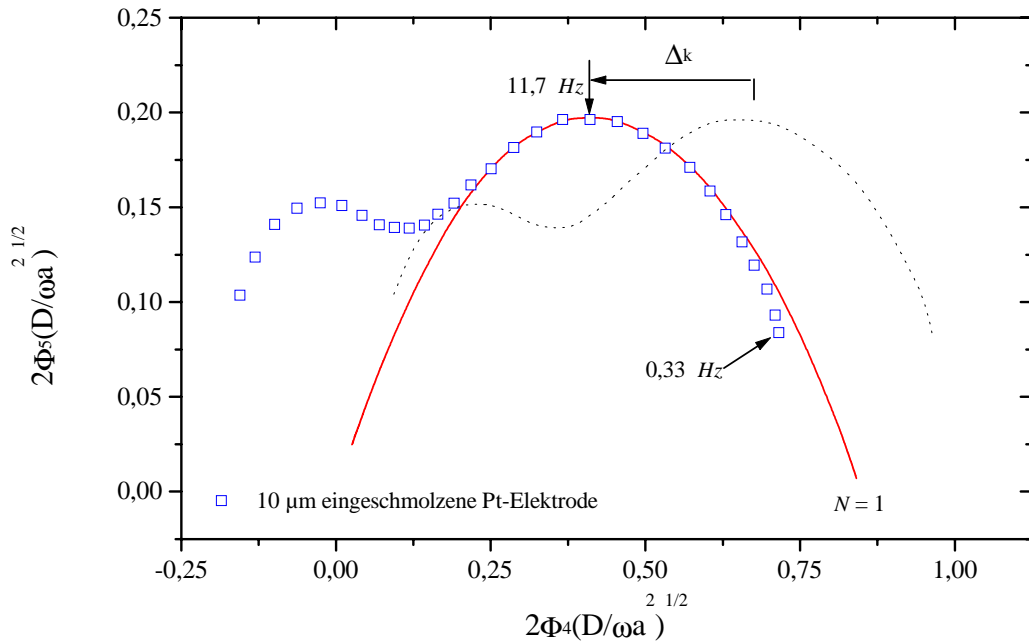


Bild 6.5a: Impedanzspektrum an einer einzelnen Mikroelektrode in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6}^* = C_{Fe(CN)_6}^{3-} = 10 \cdot mM$ ($a = 5 \mu m$, $\hat{E}_{ac} = 10 \cdot mV$, $V_{pol,dc} = E_{eq} = 236 mV$ vs. Ag/AgCl/3 M KCl). Gestrichelte Linie: gemessene Impedanzen in dimensionsloser Darstellung; durchgezogene Linie: theoretischer Impedanzverlauf; Kästchen: Meßdaten verschoben um Δ_k .

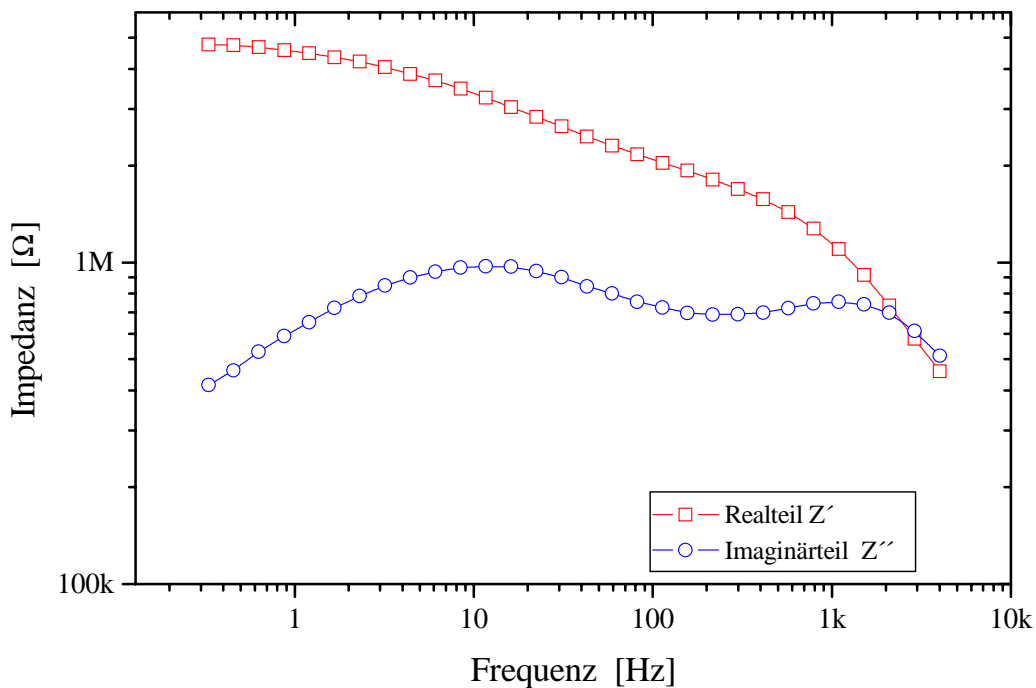


Bild 6.5b: Real- und Imaginärteil des Impedanzspektrums an der einzelnen Mikroelektrode aus Bild 6.5a ($C^* = 10 \cdot mM$ in 0,1 M KCl, $a = 5 \mu m$, $\hat{E}_{ac} = 10 \cdot mV$, $V_{pol,dc} = E_{eq} = 236 mV$ vs. Ag/AgCl/3 M KCl). Entsprechend der Theorie wird die Impedanz bei niedrigen Frequenzen vom Realteil bestimmt.

Bei höheren Frequenzen nimmt die mit dem Massentransport assoziierte Impedanz Z_M entsprechend Bild 2.6 ab und die Gesamtimpedanz wird durch die Parallelschaltung $R_{ct} || (\omega C_{dl})^{-1}$ dominiert. Im NYQUIST-Plot ist drückt sich dieser Impedanzverlauf durch einen Halbkreis aus, aus dem analog zu Kapitel 2.2 der unkompenzierte Widerstand R_u entnommen werden kann.

Im Bild 6.6 ist ein CV an einem 3x3-Mikroelektrodenarray dargestellt. Die Berechnung der Anzahl der aktiven Elektroden erfolgt mit Gleichung (3.4a) in der Form:

$$\left| \frac{U(I_{Ox,lim})}{A_{pstat} \cdot 4nFD_{Ox} C_{Ox}^* a} \right| = N. \quad (6.9)$$

Mit $a = 5 \mu m$ erhält man aus dem CV von Bild 6.6 den Wert $N_{Ox} = 9,18$. Hier liegt also ein Transducer vor, bei dem sämtliche Mikroelektroden voll funktionstüchtig sind. Ein Überlapp von Diffusionsfeldern kann nicht beobachtet werden. Die Abweichung von $N = 9$ liegt noch unterhalb des abgeschätzten relativen Meßfehlers von 5 %.

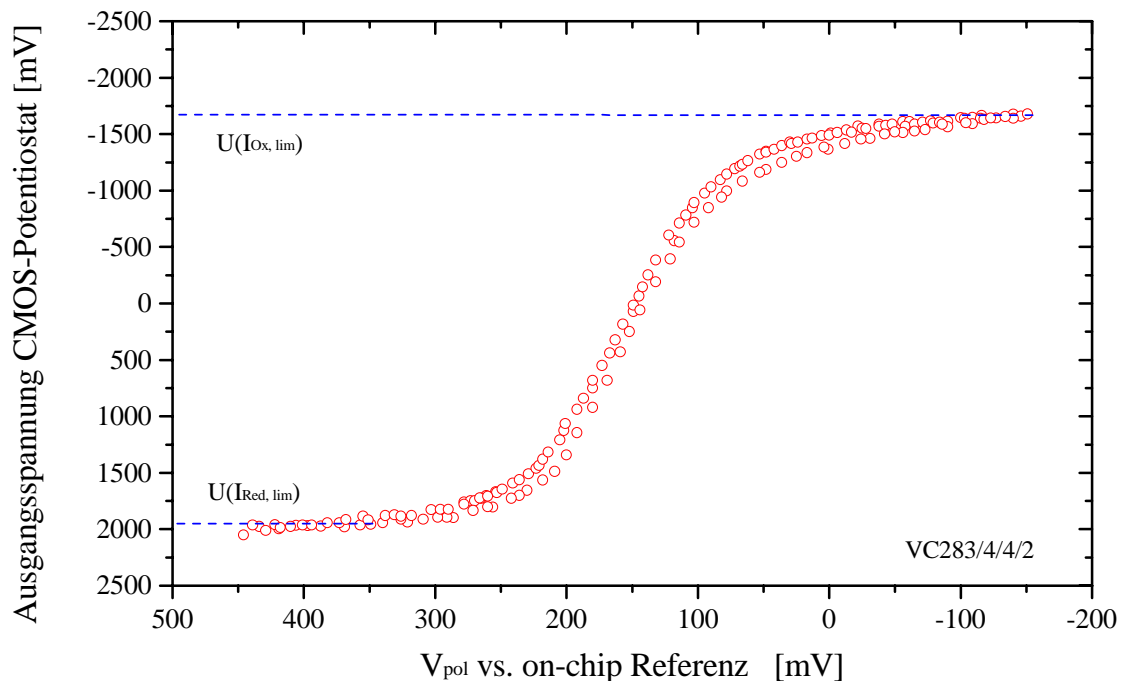


Bild 6.6: CV an einem 3x3-Ultramikroelektrodenarray in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6}^* = 11,36 \cdot mM$, $C_{Fe(CN)_6}^{3-} = 10 \cdot mM$ ($a = 5 \mu m$, $v = 100 mV/s$, Potentiostat VC408/3/31, $f_{clk} = 2 kHz$).

Durch die Impedanzspektroskopie an VC283/4/4/2 sollten die neun aktiven Mikroelektroden wiedergefunden werden. In Bild 6.7 ist das Impedanzspektrum im dimensionslosen NYQUIST-Plot dargestellt (gestrichelte Linie). Wegen der unterschiedlichen Konzentration der Substrate S_{Ox} und S_{Red} ist die relevante Konzentration zu $C^* = C_{Fe(CN)_6^{3-}}^{1-\alpha} \cdot C_{Fe(CN)_6^{4-}}^\alpha = 10,65 \cdot mol/l$ berechnet worden. Unter der Annahme, daß die Elektrodenvorgänge an den parallel verschalteten Mikroelektroden unabhängig voneinander ablaufen darf die Impedanz Z_M einer einzelnen Mikroelektrode durch die Anzahl N der Elektroden geteilt werden, um die entsprechende Impedanz $Z_{M,Array}$ für das Mikroelektrodenarray zu erhalten. Die Übereinstimmung der Graphen im niederfrequenten Bereich zeigt, daß diese Annahme berechtigt ist. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten des heterogenen Ladungsübertritts aus dem Impedanzspektrum eines UMA wird Gleichung (6.8) modifiziert:

$$k^0 = \frac{\tilde{D}}{2Na\Delta_k} \quad (6.10)$$

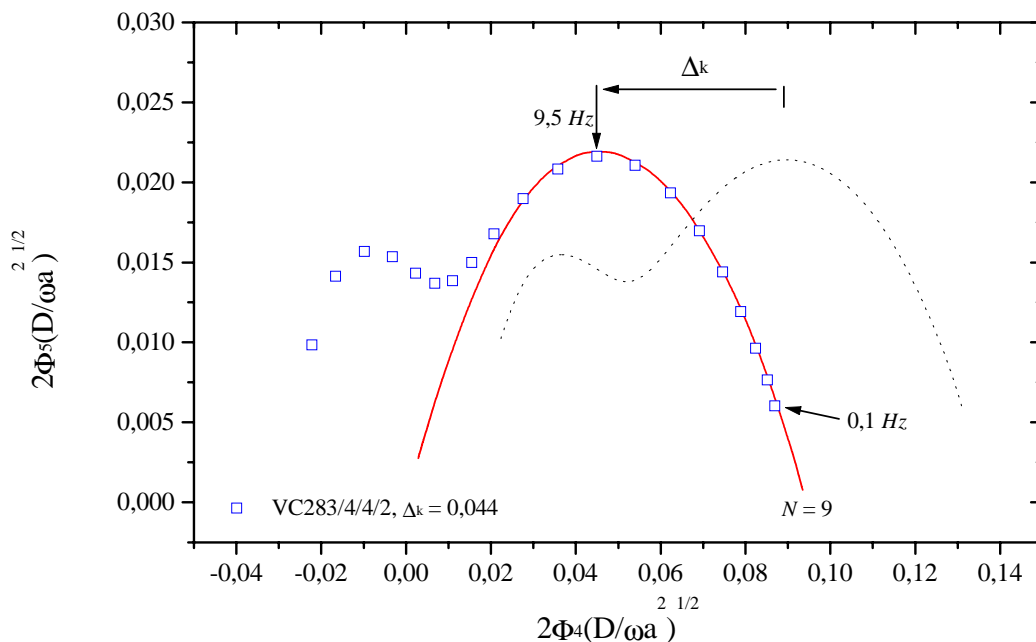


Bild 6.7: Impedanzspektrum an einem 3x3-Ultramikroelektrodenarray in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 11,36 \cdot mM$, $C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = 10 \cdot mM$ ($a = 5 \mu m$, $\hat{E}_{ac} = 20 \cdot mV$, $V_{pol,dc} = E_{eq} = 150 mV$ vs. on-chip Referenz; Potentiostat VC408/3/31). Gestrichelte Linie: gemessene Impedanzen in dimensionsloser Darstellung; durchgezogene Linie: Theoretischer Impedanzverlauf für neun parallel verschaltete Mikroelektroden; Kästchen: Meßdaten verschoben um Δ_k .

Demzufolge erlangt man aus einem EIS-Datensatz Informationen über den unkompensierten Widerstand R_u , die Anzahl N der aktiven Mikroelektroden des Arrays und - indem diese Größe sofort verwendet wird - über die Standardgeschwindigkeitskonstante der heterogenen Elektrodenreaktion. Die Auflösungsgrenze, an der noch sicher zwischen N oder $N + 1$ Elektroden unterschieden werden kann, ist durch den relativen Fehler β in der Meßgenauigkeit bestimmt:

$$\left| \frac{(N \pm 1/2) - N}{N} \right| \geq \beta. \quad (6.11)$$

Die Untersuchung mit einer einzelnen Mikroelektrode hat den Vorteil, daß N eindeutig feststeht. Viele Analyten liegen jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen vor oder es sind infolge bestimmter Zellreaktionen schnelle Messungen erforderlich (d.h. Messungen bei relativ hohen Frequenzen, was wegen $\omega = \xi \tilde{D}/a^2$ über eine Verringerung des Elektrodenradius erreicht werden kann). In beiden Fällen nehmen die zu bestimmenden Zellimpedanzen u.U. sehr hohe Werte an, was zu stringenten Anforderungen an die Meßapparatur führt. Ultramikroelektrodenarrays können hier nutzbringend eingesetzt werden. Bei einem relativen Meßfehler von 5 % ist allerdings die Anzahl der Mikroelektroden, die nach Gleichung (6.11) noch auflösbar erscheinen, auf $N = 10$ begrenzt.

6.3.1 Nachweis inaktiver Mikroelektroden

Die Verwendung von Poly-Silizium als Leiterbahnebene der amperometrischen Transducer führt zu einer hohen Korrosionsbeständigkeit des Bauteils, da Poly-Silizium hervorragend mit Standardtechnologien passiviert werden kann. Problematisch dagegen scheint das gleichmäßige Öffnen der Kontaktlöcher durch naß- und trockenchemische Ätzverfahren bzw. der oftmals hohe Übergangswiderstand von der Elektrodenmetallisierung zum Poly-Silizium zu sein. Die EIS und CV an Mikroelektrodenarrays verschiedener Chargen und Wafer zeigen, daß häufig tatsächlich nicht sämtliche Einzelektroden eines Arrays aktiv sind, sondern z.T. deutlich weniger. In den Bildern 6.7 - 6.10 sind typische CV und EIS dargestellt, die daraus ermittelten Werte für N und k^0 können Tabelle 6.3 entnommen werden. Die Berechnung von N im Falle der CV erfolgte mit den Gleichungen (3.4a, b), während die Anzahl der aktiven Elektroden bei der EIS aus dem Quotienten des dimensionslosen maximalen theoretischen Blindwiderstandes Z_M'' und dem entsprechenden Meßwert bestimmt wurde. Letztere Werte

weisen einen systematischen Fehler auf, da für die Funktionen $\Phi_4(\xi)$ und $\Phi_5(\xi)$ lediglich einige diskrete Werte bei bestimmten Frequenzen ξ vorliegen [Flei88/1], die i.a. nicht mit den Anregungsfrequenzen zusammenfallen.

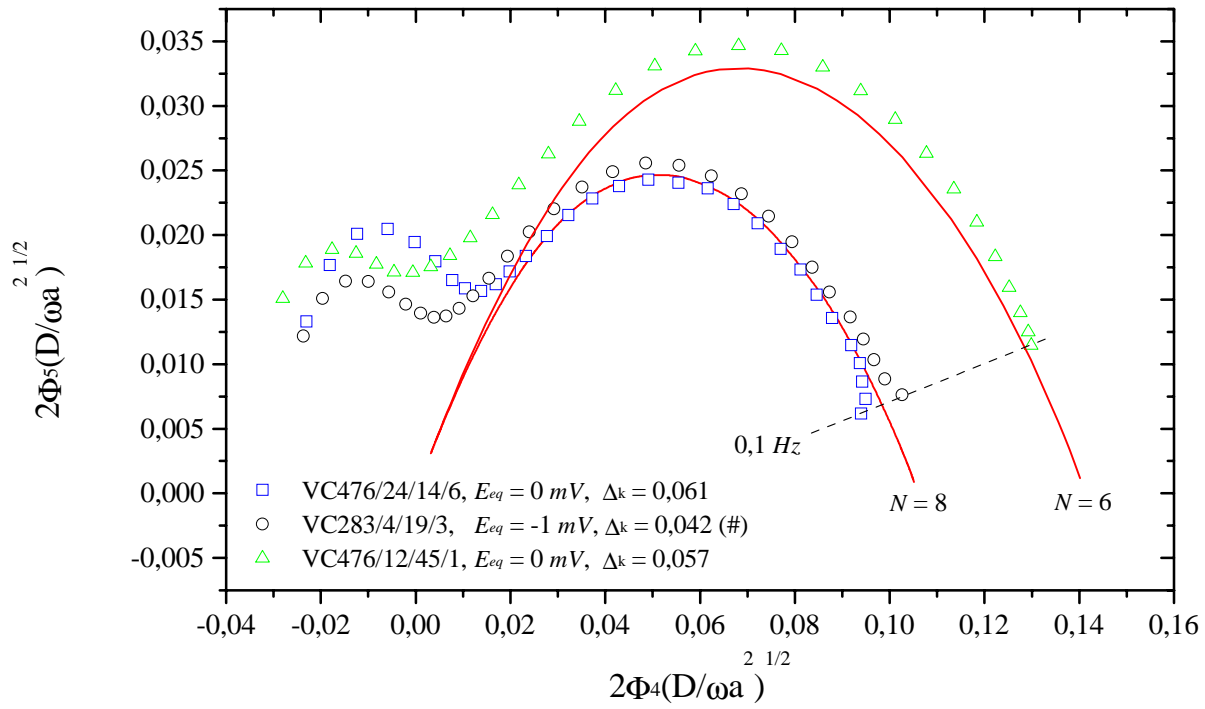


Bild 6.8: Impedanzspektren an 3×3 -Ultramikroelektrodenarrays mit $a = 5 \mu\text{m}$ ($C_{Fe(CN)_6}^* = 10 \cdot \text{mM}$ bzw. $11,36 \cdot \text{mM}$ (#), $C_{Fe(CN)_6}^* = 10 \cdot \text{mM}$, $\hat{E}_{ac} = 6 - 20 \text{ mV}$, $V_{pol,dc} = E_{eq}$ vs. on-chip Referenz). Durchgezogene Linie: Theoretischer Impedanzverlauf für N parallel verschaltete Mikroelektroden; Symbole: um Δ_k verschobene Meßdaten.

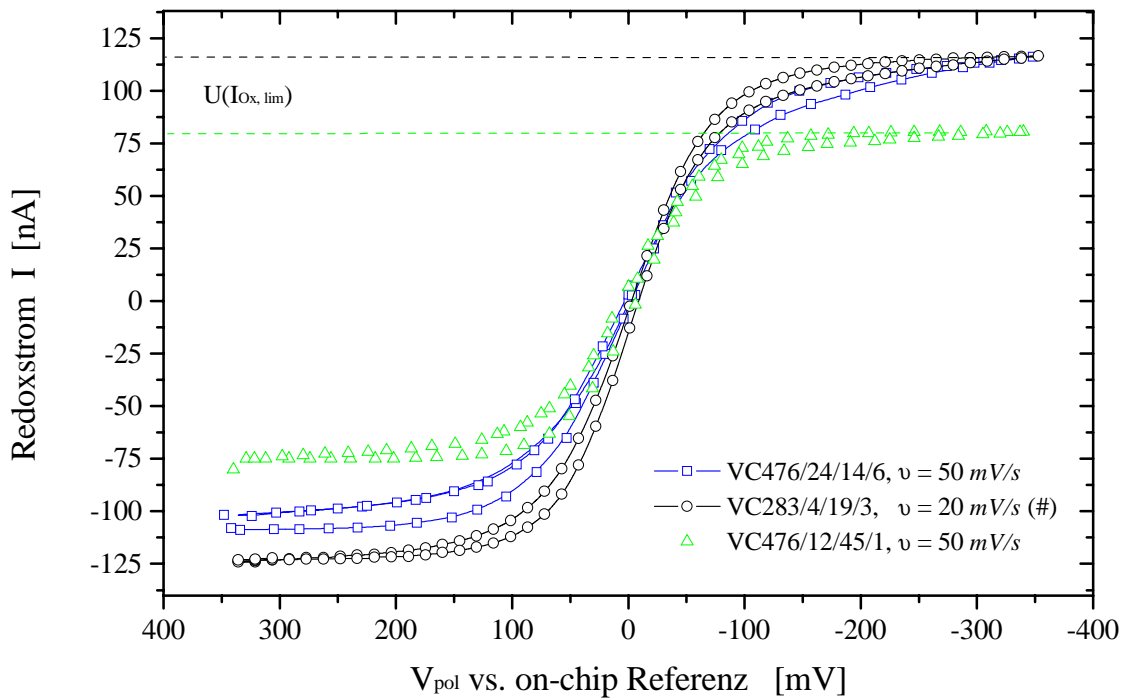


Bild 6.9: CV an 3x3-Ultramikroelektrodenarrays in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = 10 \cdot mM$, $C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 11,36 \cdot mM$ (#) bzw. $10 \cdot mM$ ($a = 5 \mu m$, $f_{clk} = 2 kHz$).

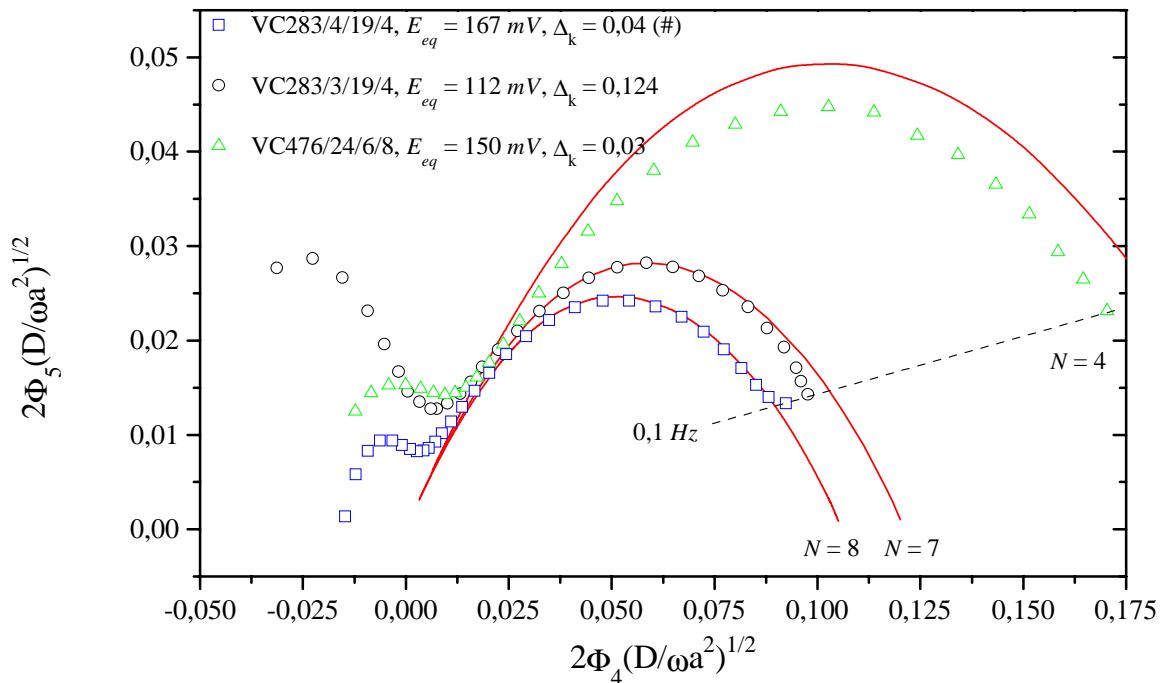


Bild 6.10: Impedanzspektren an 3x3-Ultramikroelektrodenarrays mit $a = 10 \mu m$ ($C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 10 \cdot mM$ bzw. $11,36 \cdot mM$ (#), $C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = 10 \cdot mM$, $\hat{E}_{ac} = 6 - 20 mV$, $V_{pol,dc} = E_{eq}$ vs. on-chip Referenz). Durchgezogene Linie: Theoretischer Impedanzverlauf für N parallel verschaltete Mikroelektroden; Symbole: um Δ_k verschobene Meßdaten.

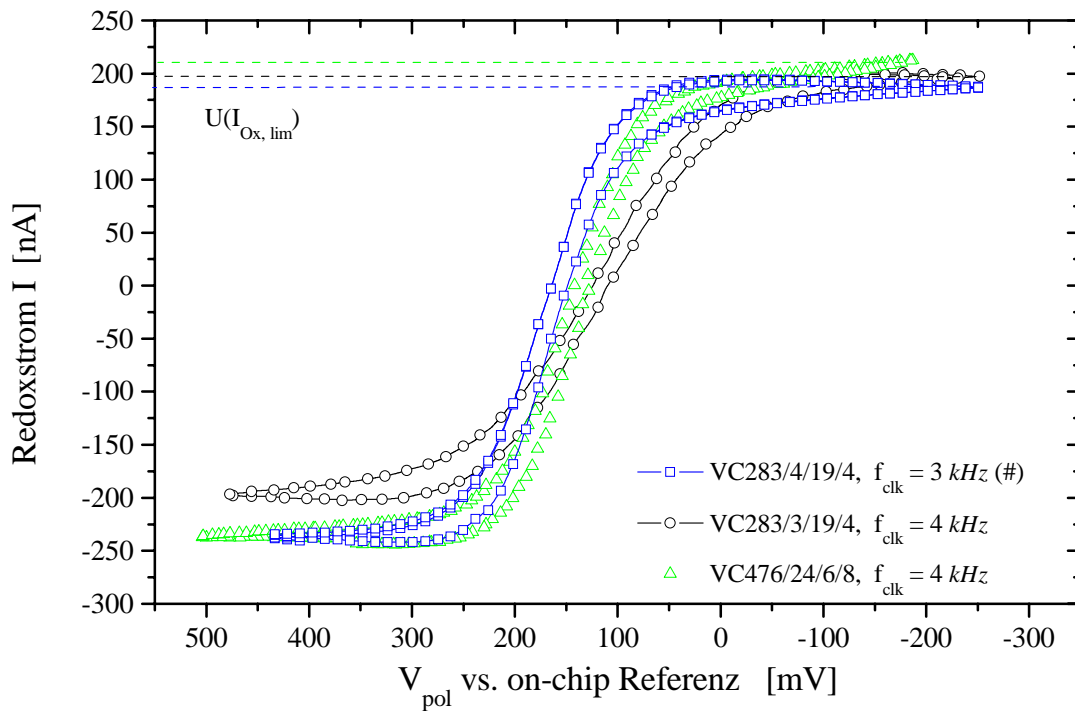


Bild 6.11: CV an 3x3-Ultramikroelektrodenarrays in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6}^{*} = 10 \cdot mM$, $C_{Fe(CN)_6}^{*} = 11,36 \cdot mM$ (#) bzw. $10 \cdot mM$ ($a = 10 \mu m$, $v = 50 mV/s$).

Tabelle 6.3: Aus den dargestellten Untersuchungen ermittelte Eigenschaften der Transducer. Die Standardgeschwindigkeitskonstante ist über die Verschiebung Δ_k des Realteils der Impedanzspektren gegenüber den theoretischen Werten ermittelt worden.

	283/4/4/2	476/24/14/6	283/4/19/3	476/12/45/1	283/4/19/4	283/3/19/4	476/24/6/8
N_{Ox}	9,18	8,61	8,61	5,98	6,97	7,3	7,82
N_{Red}	9,96	8,4	8,54	5,80	8,24	7,72	9,3
N_{ZM}	8,96	7,98	7,63	5,60	8,00	6,86	4,33
k^0 [cm/s]	0,017	0,014	0,020	0,020	0,011	0,004	0,028

Aus Tabelle 6.3 ist ersichtlich, daß die Bestimmung der Anzahl der aktiven Elektroden bei der CV zum Teil zu deutlichen Unterschieden führt, je nachdem ob der kathodische Strom (N_{Ox}) oder der anodische Strom (N_{Red}) betrachtet wird. Der Beitrag der Sauerstoffreduktion kann hier keine Rolle spielen, sonst müßte N_{Ox} regelmäßig etwas größer sein als N_{Red} . Die Übereinstimmung der durch CV und EIS bestimmten Werte ist in der Regel gut, allerdings wurden an einigen Transducern - wie z.B. VC476/24/6/8 - auch deutliche und reproduzierbare Abweichungen festgestellt.

6.3.2 SECM

Mit dem einfachen aufgebauten SECM aus [Kapitel 3](#) wurden die Ergebnisse der obigen Untersuchungen im modifizierten Generator-/Kollektormodus überprüft und nach Gründen für die teilweise deutlichen Abweichungen gesucht. In den Bildern 8.11 - 8.13 sind typische Ergebnisse der Untersuchungen an den Transducern als dreidimensionale Graphen dargestellt. Bei den Untersuchungen ist die Ortselektrode in einem geschätzten Abstand von ca. $20 \mu\text{m}$ über die Oberflächen der UMA geführt worden, um dann vom Startpunkt $P(0,0)$ aus zeilenweise die x -Achse abzutasten. Am Meßort $P(x,y)$ wird die Datennahme um eine Zeit Δt verzögert, um stationäre Verhältnisse zu erreichen. Am Ende jeder x -Zeile ist die Ortselektrode wieder in die Position $x = 0$ gebracht und die y -Position um die eingestellte Schrittweite verändert worden. Der Ort aktiver Arrayelektroden zeichnet sich durch eine Stromverstärkung aus und ist als deutlicher Peak über dem Grundstrom erkennbar (in allen Fällen werden völlig unveränderte Rohdaten präsentiert).

In Bild 6.12 ist das Ergebnis einer SECM an dem „voll funktionstüchtigen“ Transducer VC283/4/4/2 dargestellt. Die neun Einzelektroden können sehr gut aufgelöst werden. Die Oberflächen der untersuchten Transducer sind i.d.R. gegenüber der Ebene, in der sich die Ortselektrode bewegt, um einen kleinen Winkel verkippt. Die Stromverstärkung bei SECM wird jedoch empfindlich von der Distanz der ortsauflösenden Elektrode zur untersuchten Oberfläche bestimmt. Je nach Scanrichtung findet man also eine von der Struktur der Oberfläche unabhängige örtliche Variation des Grundstromes. In Bild 6.12 äußert sich dies dadurch, daß das „Peaksignal“ der drei in y -Richtung aufeinanderfolgenden Mikroelektroden kontinuierlich zunimmt, weil die Ortselektrode näher an die Oberfläche gebracht wird (Scanzeile: $x = 0 \mu\text{m} \rightarrow x = 650 \mu\text{m}$). Im unteren Bildbereich ist die Projektion des Meßverlaufs auf die xy -Ebene eingefügt.

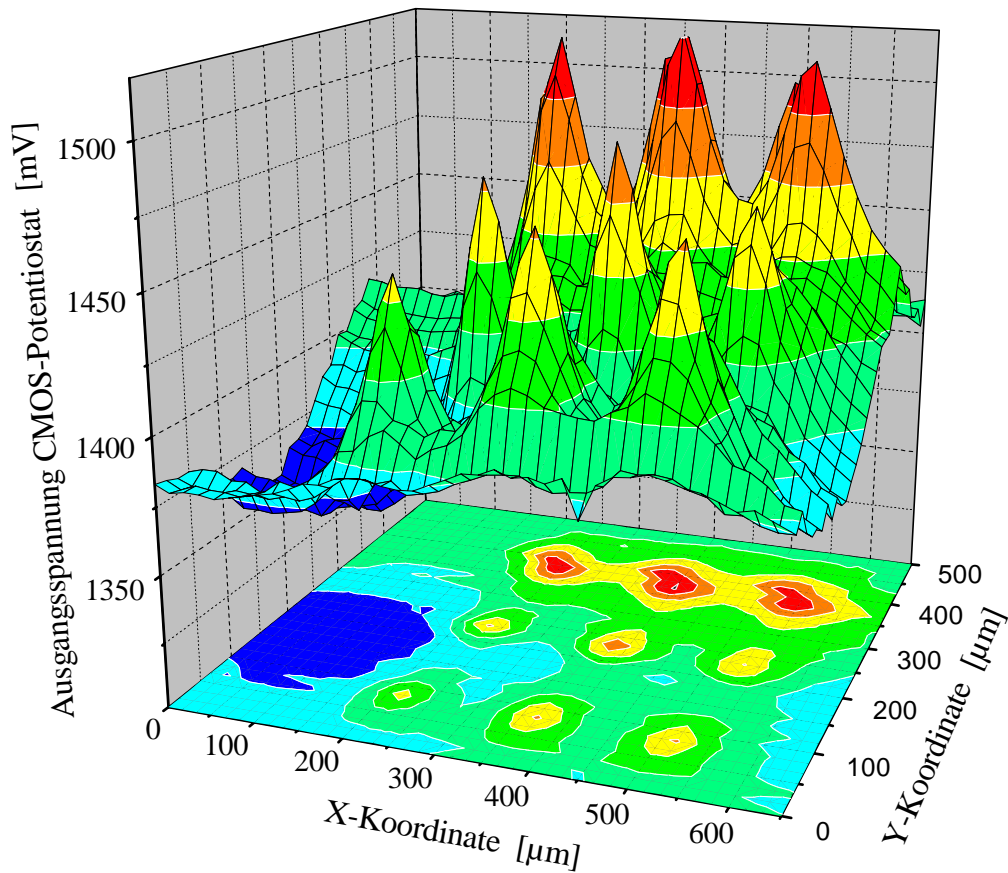


Bild 6.12: SECM an 3x3-Ultramikroelektrodenarray VC283/4/4/2 ($C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 10 \cdot mM$ in 0,1 M KCl; $a = 5 \mu m$, $\Delta t = 250 ms$, Verfahrensgeschwindigkeit $34 \mu m/s$, 40×30 Punkte; $V_{pol} = 300 mV$ vs. on-chip $Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$).

Von Relevanz sind die Fälle, in denen durch CV und EIS eine Abweichung vom Wert $N = 9$ festgestellt wurde. In Bild 6.13 ist die Abbildung der Oberfläche des UMA VC476/12/45/1 dargestellt. Die Substratkonzentration ist auf $2 mM$ verringert worden, da der sehr hohe Redoxstrom gelegentlich zur Gasblasenbildung unter der Ortselektrode führte. Trotz des nicht unbedeutlichen Rauschanteils sind die Arrayelektroden deutlich auszumachen (die Differenz der Peakströme zum Grundstrom beträgt umgerechnet ca. $1,5 nA$). Das SECM bestätigt die Richtigkeit der Berechnungen, in denen $N = 6$ prognostiziert wurde.

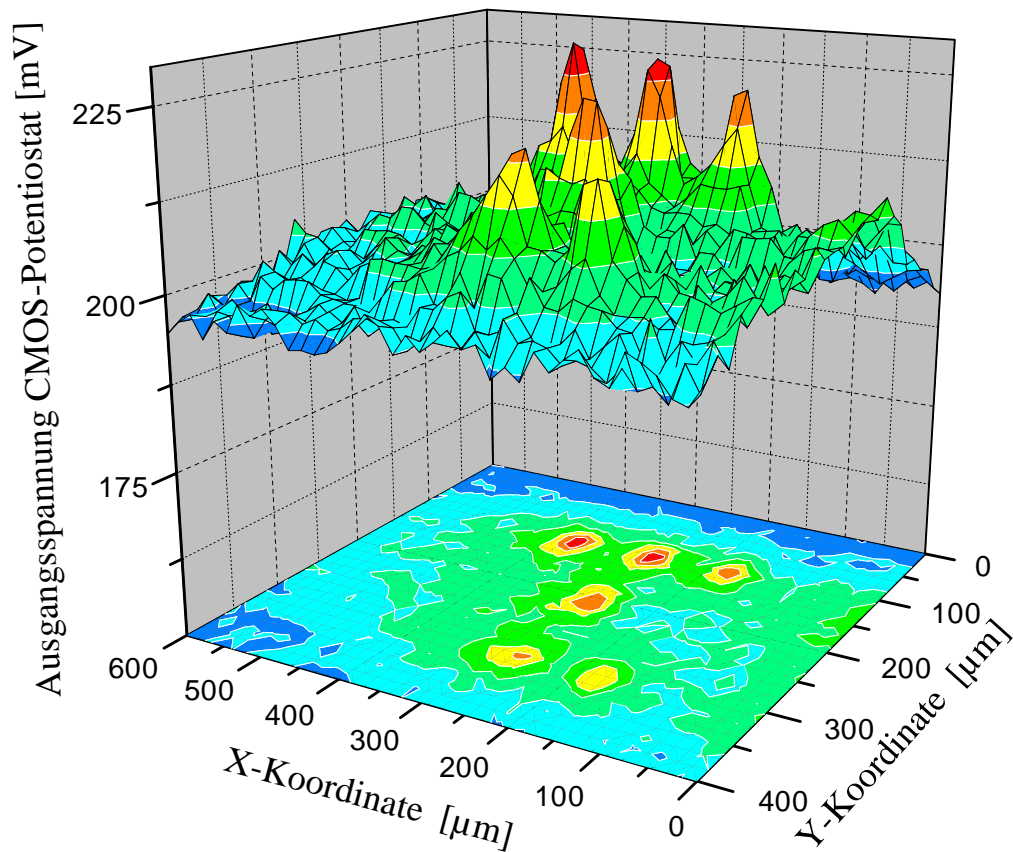


Bild 6.13: SECM an 3x3-Ultramikroelektrodenarray VC476/12/45/1 ($C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 2 \cdot mM$ in 0,1 M KCl; $a = 5 \mu m$, $\Delta t = 100 ms$, Verfahrensgeschwindigkeit $850 \mu m/s$, 40×27 Punkte; $V_{pol} = 550 mV$ vs. Ag/AgCl/3 M KCl).

Dort, wo es zu deutlichen Diskrepanzen zwischen CV und EIS bzgl. der berechneten Zahl der aktiven Zentren kam, bestätigt das SECM naturgemäß eher die durch die Voltammetrie gefundenen Werte (bei SECM werden die UMA im Diffusionsgrenzstrombereich betrieben, d.h. das UMA generiert hier einen Redoxstrom vom gleichen Betrag, wie auch das CV für das zugehörige Polarisationspotential).

In Bild 6.14 ist das Ergebnis der Untersuchung am UMA VC283/3/19/4 dargestellt. Die zuvor berechnete Anzahl der aktiven Zentren wird bestätigt. Interessant an diesem Graphen ist der Redoxstrom, den die zentrale Mikroelektrode im Array liefert. Dieser fällt deutlich gegenüber den benachbarten Elektroden ab. Hierfür kann eine Verkippung des Transducers nicht verantwortlich sein, da die vor- und hinterliegende Elektrode in der abgetasteten Zeile in etwa gleiches Peakstromniveau zeigen. Dieser Befund deutet daraufhin, daß ein erhöhter

Übergangswiderstand zum unterliegenden Poly-Silizium vorliegt, an dem ein Teil der Polarisationsspannung abfällt. Gegenüber den übrigen „aktiven“ Elektroden weist eine solche Elektrode dann einen verminderten Redoxstrom auf, weil das „effektive“ Polarisationspotential nicht ausreicht, um einen Diffusionsgrenzstrom zu generieren. Aus dem geringeren Beitrag zum Gesamtredoxstrom solcher Mikroelektroden resultiert letztlich ein rationaler Wert für N . An den deaktivierten Elektroden fällt in diesem Sinne das Potential fast gänzlich am Übergangswiderstand ab. Der Befund erhöhter Übergangswiderstände an zumindest einem Teil der Mikroelektroden ist schon von ROSPERT gestellt worden [Rosp95]. Für die Untersuchungen ist mit dem Elektronenstrahltestsystem ein Testverfahren aus der Mikroelektronik adaptiert worden [Wei93]. Über einen Potentialkontrast konnten unterschiedliche Übergangswiderstände von Mikroelektroden in einem Array visualisiert werden.

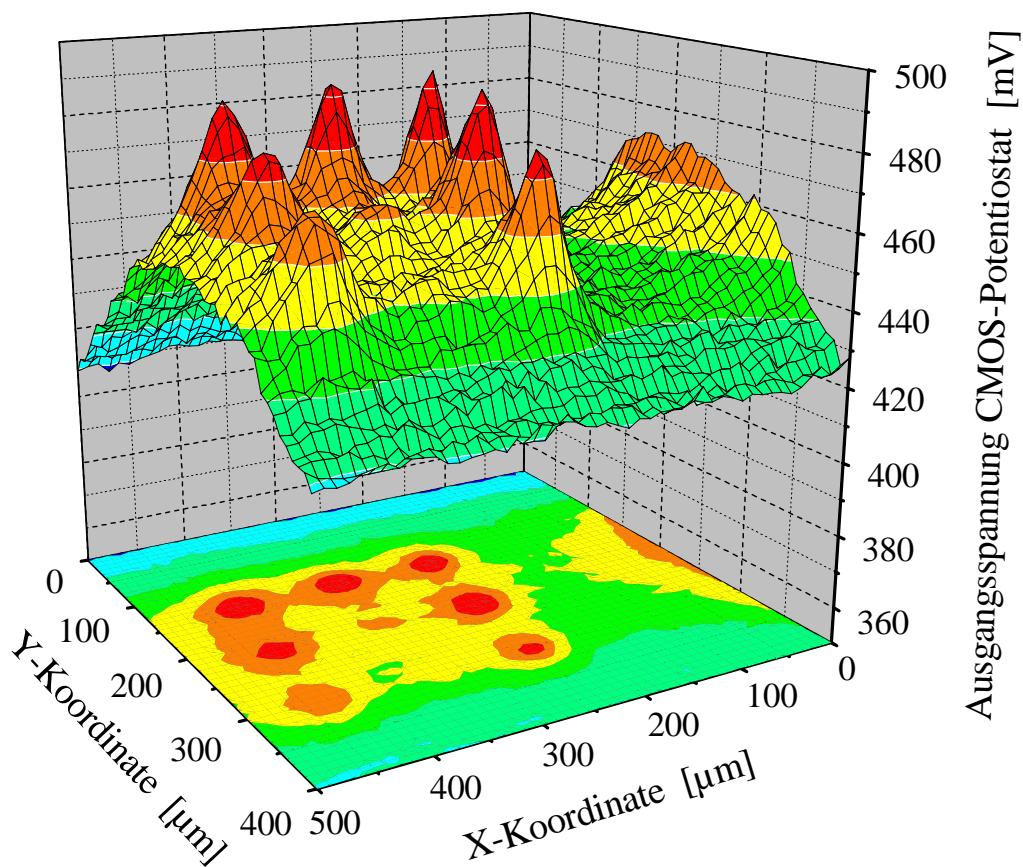


Bild 6.14: SECM an 3x3-Ultramikroelektrodenarray VC283/3/19/4 ($C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 2 \cdot mM$ in 0,1 M KCl; $a = 10 \mu m$, $\Delta t = 200 ms$, Verfahrensgeschwindigkeit $850 \mu m/s$, 50×40 Punkte; $V_{pol} = 550 mV$ vs. Ag/AgCl/3 M KCl).

Ein erhöhter Übergangswiderstand an einigen Elektroden könnte auch die Ursache für die Unterschiede der je nach Meßmethode berechneten Werte für N sein. Wird der größere Übergangswiderstand einiger Arrayelektroden z.B. durch unvollständig geöffnete Fenster in der Passivierung hervorgerufen, so ist die Strom-/Spannungskennlinie über einen solchen nicht-OHMschen Kontakt i.a. nicht linear (siehe auch [Kapitel 8](#)). Dann macht es einen großen Unterschied, ob zur elektrochemischen Charakterisierung eine kleine Wechsellspannung am Gleichgewichtspotential anliegt oder ob eine relativ große DC -Spannung weit entfernt von der Gleichgewichtslage aufgeprägt wird. Berechnet man demnach gegenüber den nominellen Werten eine zu geringe Anzahl N oder voneinander abweichende Werte durch Messungen bei unterschiedlichen Potentiallagen, so weist dies auf einen nicht optimalen Metall/Poly-Si-Übergang hin.

Der Einsatz von SECM in der obigen „bildgebenden“ Form zur Fertigungskontrolle ist bedingt durch die lange Meßdauer auszuschließen. Tatsächlich reicht es jedoch, lediglich N_z Zeilen in einem $N_z \times N_R$ -Array abzutasten, wie dies in Bild 6.15 an drei Mikroelektroden eines 3x3-UMA mit einem Interelektrodenabstand von $d = 200 \mu m$ demonstriert ist. Diese Untersuchung wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie, AG Elektroanalytik und Sensorik, der Ruhr-Universität Bochum mit einer ausgezogenen Pt-Elektrode in der beschriebenen Meßanordnung durchgeführt. Die kurzfristig scharfe Stromabnahme am Ort der Elektroden resultiert vermutlich aus einem seitlich unter der Ortselektrode sitzenden Gasbläschen.

Setzt man die Parameter analog zur Messung in Bild 6.14, so benötigt man zum Abtasten eines $900 \mu m$ weiten Weges etwas mehr als 6 Sekunden, wobei die Ermittlung von 50 Meßpunkten offensichtlich zur Charakterisierung ausreicht. Vorausgesetzt N_z ist klein, könnten die Zeilen auch parallel durch mehrere separat betriebene Ortselektroden abgetastet werden. Bild 6.15 ist zu entnehmen, daß die Ortselektrode nicht mittig über die Einzelektroden des UMA bewegt werden muß, um einen ausreichenden Signalhub für die Charakterisierung zu erhalten. Bei halber Signalhöhe hat man vielmehr eine Toleranz, die hier in etwa der Summe der Radien von Orts- und UMA-Einzelelektrode entspricht, in Bild 6.15 also ca. $\pm 22 \mu m$. Eine solche Verfahrensgenauigkeit wird von einem automatischen Waferprober leicht erreicht.

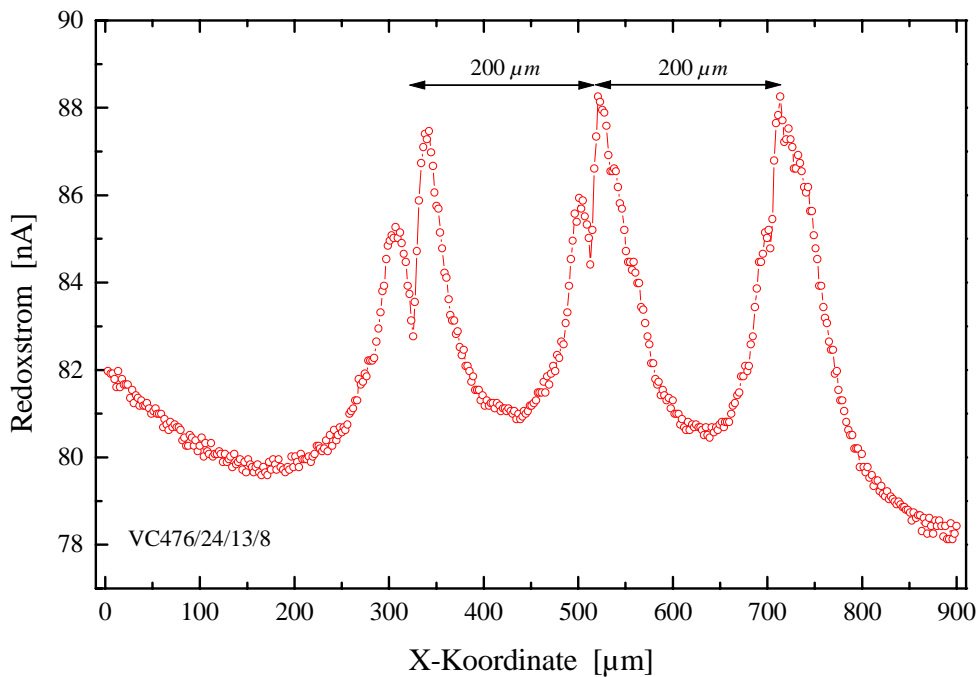


Bild 6.15: Scan über drei Mikroelektroden eines 3x3-UMA ($C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 10 \cdot mM$ in 0,1 M KCl; $a = 5 \mu m$, $\Delta t = 0$, Verfahrensgeschwindigkeit $5 \mu m/s$; $V_{pol} = 500 mV$ vs. Ag/AgCl/3 M KCl; Potentiostat EG&G PARC 263A).

6.3.3 Statistische Charakterisierung von UMA

Die verfügbaren Meßspitzen für SECM hatten Durchmesser von $10 \mu m - 25 \mu m$. Mit der verwendeten $25 \mu m$ -Ortselektrode konnten die Arrayelektroden aus VC129 mit dem Interelektrodenabstand $d = 20 \mu m$ und $a = 0,8 \mu m$ nicht aufgelöst werden. Bei UMA mit hoher Anzahl elektroaktiver Zentren und gewöhnlich geringem Mikroelektrodenradius ist man auf die statistischen Aussagen z.B. der Impedanzspektroskopie angewiesen.

In Bild 6.16 sind zwei Impedanzspektren an solchen UMA dargestellt. Die gemessenen Impedanzen sind deutlich *niedriger* als die theoretische Vorhersage (d.h. es scheinen mehr als N Mikroelektroden vorhanden zu sein). Der relative Fehler beträgt ca. 12 %. Eine so große Meßunsicherheit ist schon deshalb ungewöhnlich, weil die Impedanzen lediglich im Bereich von ca. $200 k\Omega$ liegen, für die an 3x3-UMA Meßfehler von höchstens 5 % beobachtet wurden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Kontaktfenster durch Toleranzen in den Prozeßschritten (Lithographie, Naß- und Trockenätzverfahren) gegenüber den Abmessungen im Design etwas vergrößert wurden, so daß der tatsächliche Elektrodendurchmesser noch

etwas mehr als die lichtmikroskopisch bestimmten $0,8 \mu\text{m}$ beträgt. Eine solche prozeßbedingte Strukturverbreiterung fällt naturgemäß bei den zuvor untersuchten Mikroelektroden mit $2a \geq 10 \cdot \mu\text{m}$ weniger ins Gewicht als bei den vorliegenden Mikroelektroden mit Durchmessern um $1,6 \mu\text{m}$.

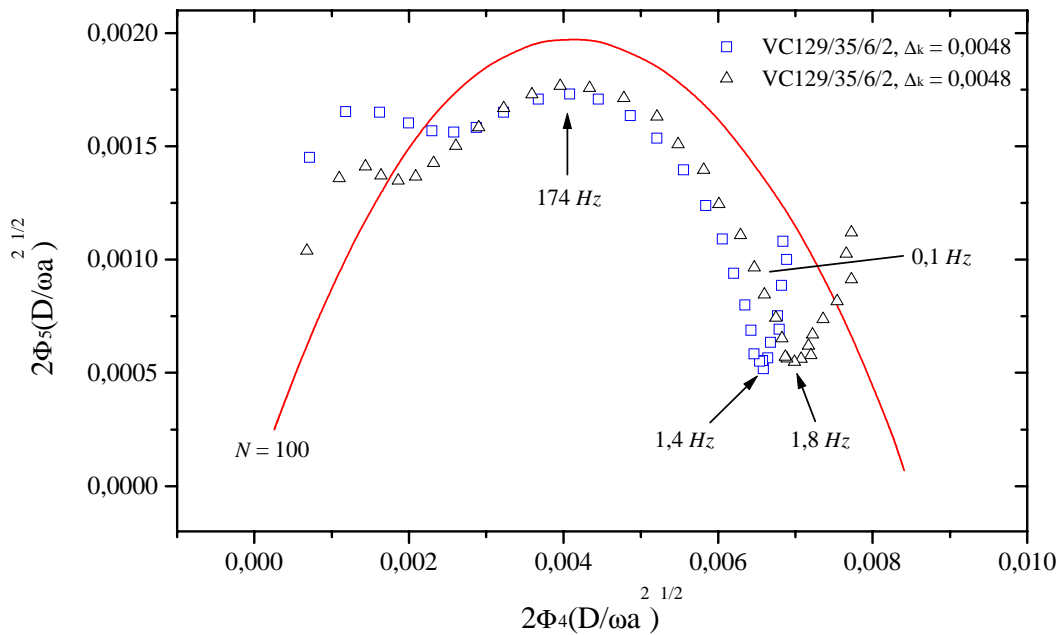


Bild 6.16: Impedanzspektrn an einem 10x10-UMA in $0,1 \text{ M KCl}$ mit $C_{\text{Fe}(\text{CN})_6}^{*4-} = C_{\text{Fe}(\text{CN})_6}^{*3-} = 10 \cdot \text{mM}$ ($a = 0,8 \mu\text{m}$, $\hat{E}_{ac} = 4 \cdot \text{mV}$, $V_{\text{pol,dc}} = E_{\text{eq}} = 0 \text{ V}$ vs. on-chip Referenz). Durchgezogene Linie: Theoretischer Impedanzverlauf für 100 parallel verschaltete Mikroelektroden; Symbole: um Δ_k verschobene Meßdaten.

Neben der zu geringen Impedanz ist am Impedanzspektrum von VC129/35/6/2 ein weiterer Umstand ungewöhnlich. Bei einer Frequenz von ca. $1,5 \text{ Hz}$ findet ein überaus scharfer Übergang des UMA vom Verhalten einer Vielzahl unabhängiger Mikroelektroden statt. Dieses in der Literatur bislang nicht beschriebene Phänomen kann durch einen Überlapp der Diffusionsfelder der Einzelelektroden und dem dadurch erzeugten Anteil linearer Diffusion erklärt werden. Bei $1,5 \text{ Hz}$ findet dann der völlige Übergang zum Verhalten einer „makroskopischen“ Elektrode statt, deren Fläche gegeben ist durch $A_{\text{äq}} = d^2(N_z - 1)(N_R - 1)$. Die Frequenz f , bei der dieser Übergang erfolgt, läßt sich mit Gleichung (2.31) und der Annahme, daß eine deutliche Wechselwirkung vorliegt, wenn die gedämpfte Konzentrationswelle bei $d/2$ auf den Wert $1/e$ abgefallen ist, abschätzen:

$$f \approx \frac{4\tilde{D}}{\pi d^2}. \quad (6.12)$$

Hier erhält man $f = 2,2 \text{ Hz}$, was sehr gut mit dem experimentellen Befund übereinstimmt (HEPEL und OSTERYOUNG vermuteten den Übergang dagegen bei $f \approx 4\pi\tilde{D}/d^2$; [Hep86]). Für makroskopische Elektroden sollte im diffusionskontrollierten Bereich der Imaginärteil der Impedanz Z'' proportional zu $\omega^{-1/2}$ sein. Die in dieser Arbeit gefundenen Werte lassen jedoch eher eine Proportionalität zu $\omega^{-1/4}$ vermuten, wofür bislang eine Erklärung aussteht (siehe Bild 6.17).

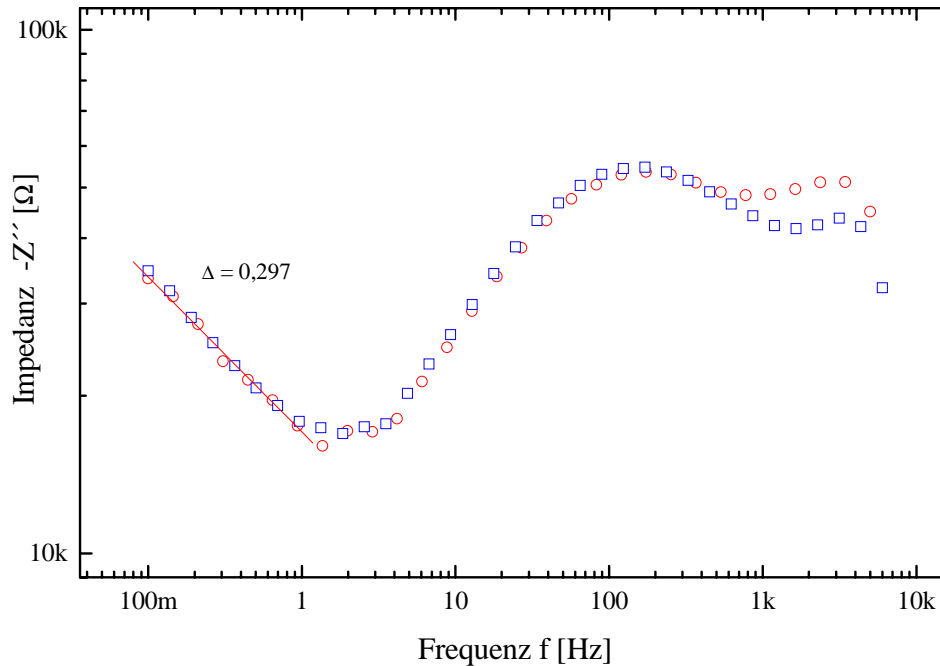


Bild 6.17: Imaginärteil der Impedanz vs. Anregungsfrequenz von VC129/35/6/2 in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 10 \cdot mM$ ($\hat{E}_{ac} = 4 \cdot mV$, $V_{pol,dc} = E_{eq} = 0 \text{ Volt}$ vs. on-chip Referenz).

Aussagekräftige Cyclovoltammogramme konnten an UMA mit $a = 0,8 \mu m$ in Hexacyanoferrat nicht aufgenommen werden, da sich kein stabiles, stationäres CV einstellte (siehe Bild 6.18). Der Grund dafür ist vermutlich die planare Form der Mikroelektrode. Die Stromdichte j_v auf der Scheibenoberfläche beträgt in erster Näherung [Morf95]:

$$j_v = \frac{2nFD_v C_v}{\pi\sqrt{a^2 - r^2}}, \quad (6.13)$$

d.h. sie wird sehr groß am Scheibenrand ($r \in [0, a]$); eine unendlich große Stromdichte wird durch die Kinetik des Ladungsübergangs und den limitierten Massentransport verhindert [New66]). Elektroden mit sehr kleiner Fläche A weisen daher gegenüber Elektroden mit größerem Durchmesser a eine höhere mittlere Stromdichte I_v/A auf. Übersteigt die mittlere Stromdichte die Austauschstromdichte I_0/A , so wird das Überpotential an der Elektrode stärker zunehmen [Morf95]. Bei zu hohen Potentialen im kathodischen Bereich zerstört der entwickelte Wasserstoff den Komplex $Fe(CN)_6^{3-}$, was zur Bildung von sog. „Berliner Blau“ führt, welches auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert und den Ladungsdurchtritt erschwert [Roß92, Yang98].

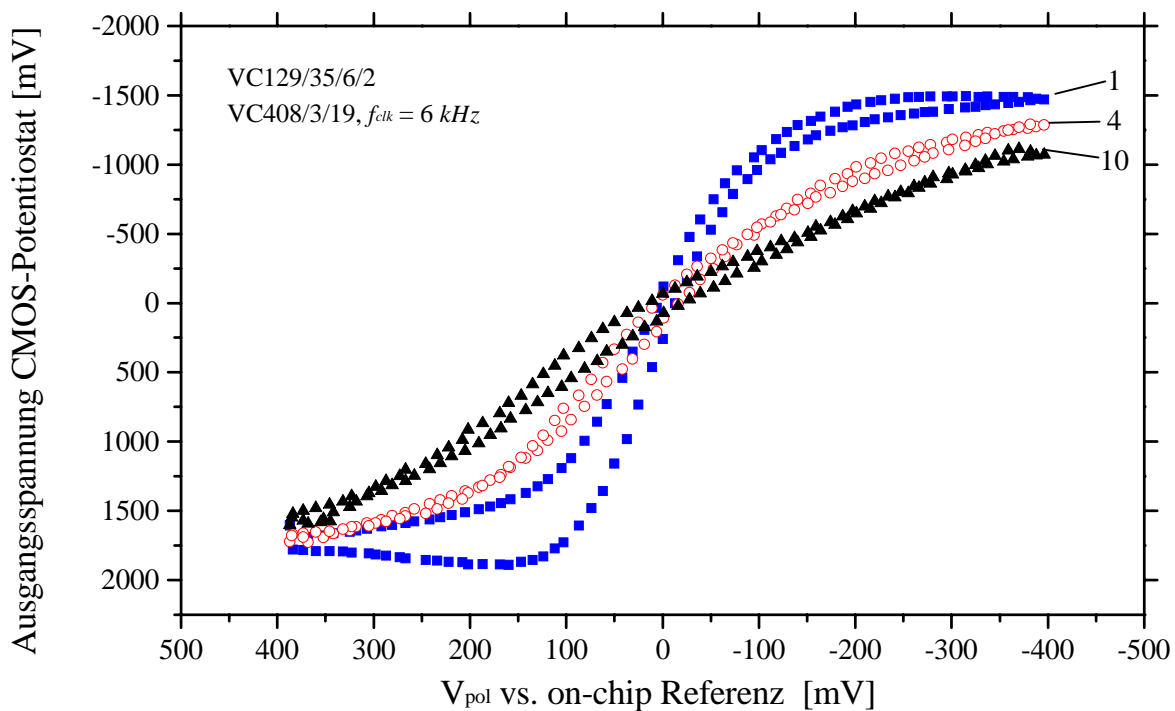


Bild 6.18: CV an 10x10-Ultramikroelektrodenarray in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = 10 \cdot mM$, ($a = 0,8 \mu m$, $v = 50 mV/s$). Dargestellt sind der erste, vierte und zehnte Zyklus des CV. Der zunächst sinusoidale Verlauf verflacht zunehmend.

6.3.4 Impedanzspektroskopie im Nicht-Gleichgewicht

Zur Charakterisierung von Mikroelektroden mit sehr kleinem Elektrodendurchmesser ist ein Modellsubstrat wie z.B. $Ru(NH_3)_6Cl_3$ besser geeignet, da der Komplex $Ru(NH_3)_6^{3+}$ nicht so leicht zersetzt wird wie $Fe(CN)_6^{3-}$. In Bild 6.19 sind CV an einem 10x10-UMA in

luftgesättigter 0,1 M KCl mit 20 mM Ru(NH₃)₆Cl₃ dargestellt. Da bei deutlich negativeren Polarisierungsspannungen gearbeitet wird, ist die Substratkonzentration erhöht worden, um den Einfluß der Sauerstoffreduktion möglichst gering zu halten (eine Sättigung der Meßlösung mit einem Inertgas ist aus Sicht eines zu installierenden on-Wafer Testverfahrens kaum handhabbar).

Bei den abgebildeten Vorschubgeschwindigkeiten von $v = 10 \text{ mV/s}$ bzw. $v = 50 \text{ mV/s}$ sind Redoxpeaks als Indiz für einen Überlapp der Diffusionsfelder gemäß Kapitel 6.1 beobachtbar (Bereich III). Bei weiter zunehmender Vorschubgeschwindigkeit wird der stationäre Zustand erreicht, wobei der Redoxstrom noch etwas zunimmt (aus dem Graph für $v = 50 \text{ mV/s}$ läßt sich mit Gleichung (6.9) der Wert $N = 95,4$ abschätzen; $A_{pstat} = 2,8 \text{ mV/nA}$; $D_{\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ aus [Witt96]). Das ermittelte Halbstufenpotential liegt weit von der Potentiallage entfernt, die gegenüber einer Ag/AgCl/0,1 M KCl Referenzelektrode eingenommen werden müßte ($E^0 = 0,1 \text{ V vs. NHE}$ [Lex2]). Das Ag bzw. das AgCl der on-chip Referenzelektrode hat sich vermutlich vollständig gelöst, und das Referenzpotential wird durch die Meßlösung bestimmt.

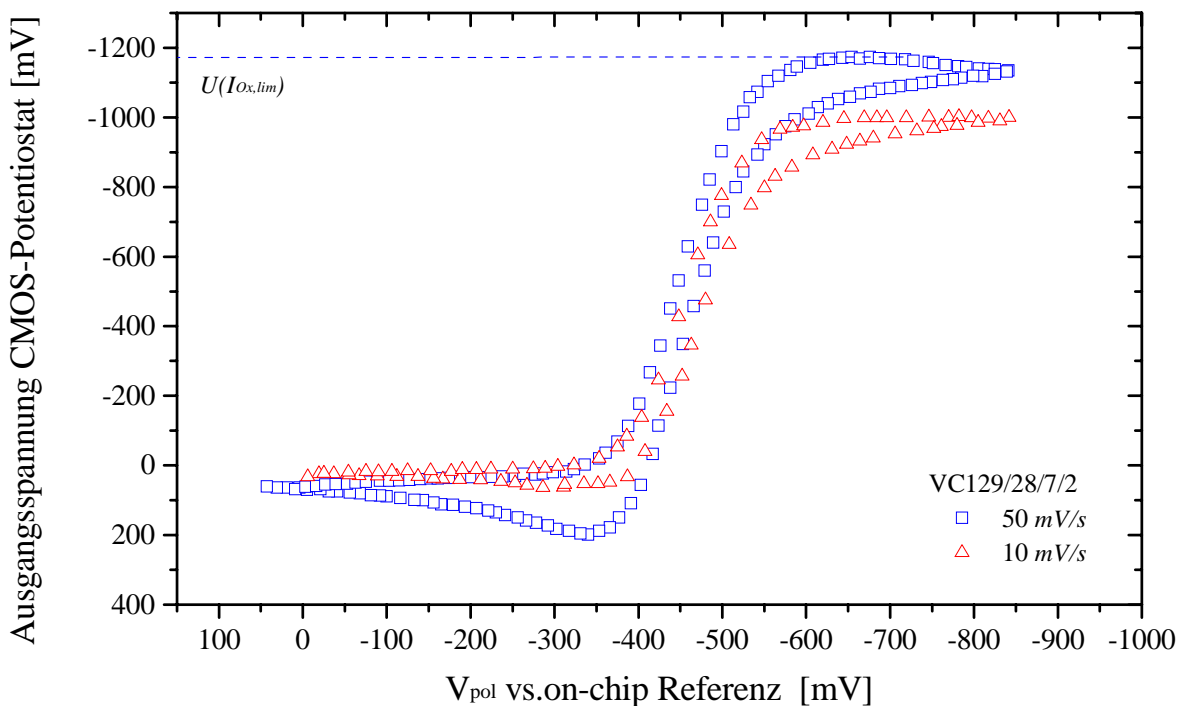


Bild 6.19: Cyclovoltammogramme an 10x10-Ultramikroelektrodenarray in 0,1 M KCl mit $C_{\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}}^* = 20 \cdot \text{mM}$, ($a = 0,8 \mu\text{m}$, $f_{\text{clk}} = 10 \text{ kHz}$).

Das entsprechende Impedanzspektrum wird in Bild 6.20 mit der Untersuchung an einen baugleichen Transducer und dem Hexacyanoferratsystem verglichen. Die Übereinstimmung im „rechten Ast“ ist sehr gut. Der Übergang zum makroskopischen Verhalten liegt in etwa bei derselben Frequenz, da die Diffusionskoeffizienten sehr ähnlich sind. Im „linken Ast“ wird das Impedanzspektrum infolge der Phasenerschöpfung des CMOS-Potentiostaten verzerrt. Ein zweiter „Halbkreis“ wie für das Hexacyanoferratsystem ist an $Ru(NH_3)_6^{3+}$ im gewählten Frequenzbereich (0,1 Hz - 5 kHz) nicht zu beobachten, da der Durchtrittswiderstand R_{ct} als Folge der höheren Standardgeschwindigkeitsrate kleiner ausfällt.

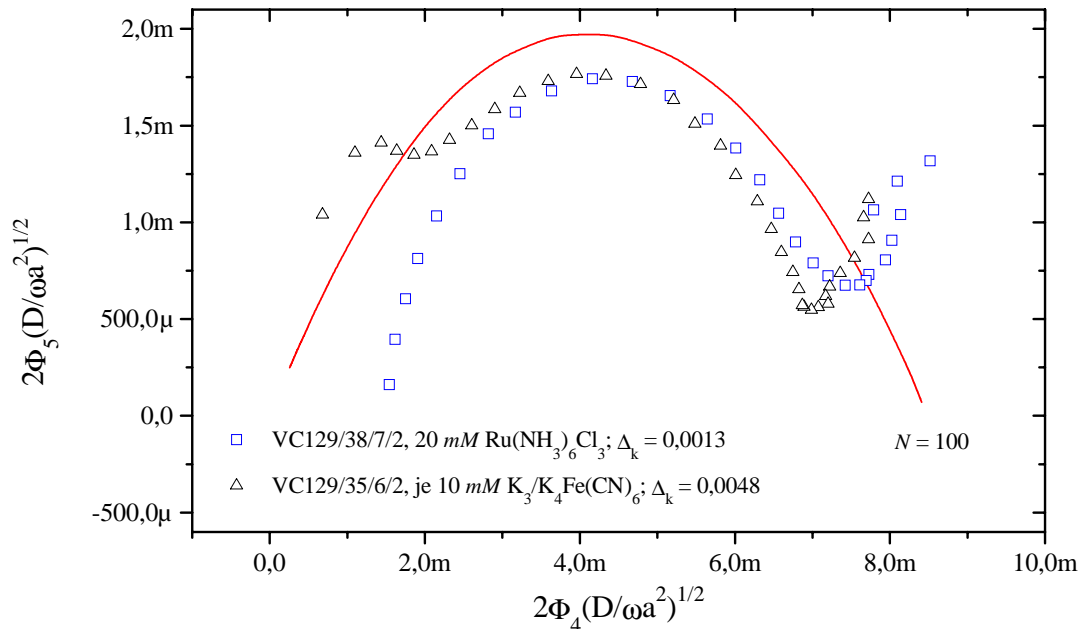


Bild 6.20: Impedanzspektren an 10x10-UMA's in 0,1 M KCl mit den angegebenen Substratkonzentrationen ($a = 0,8 \mu m$, $\hat{E}_{dc} = 4 \cdot mV$, $V_{pol,dc} = E_{1/2} = -480 mV$ vs. on-chip Referenz, $C_{Ru(NH_3)_6^{3+}}^S = 10 \cdot mM$). Durchgezogene Linie: Theoretischer Impedanzverlauf für 100 parallel verschaltete Mikroelektroden; Symbole: um Δ_k verschobene Meßdaten.

Weil $Ru(NH_3)_6Cl_2$ eine schlechte Löslichkeit in wässrigen Lösungen aufwies, konnte lediglich die oxidierte Spezies $Ru(NH_3)_6Cl_3$ verwendet werden, mit der Folge, daß das EIS bei $E_{dc} \neq E_{eq}$ aufgenommen werden mußte. Dabei ist zu beachten, daß der Redoxstrom die Substratkonzentration an der Elektrodenoberfläche C_v^S gemäß Bild 2.2 verändert. In diesem Fall ist nicht die Substratkonzentration in der Meßlösung C_v^* , sondern C_v^S die entscheidende Größe, die in die Berechnungen bei der EIS eingeht. Findet wie hier die Untersuchung bei $E_{1/2}$ statt, so kann für eine Meßlösung, in der S_{Red} zunächst nicht anwesend ist, die

Oberflächenkonzentration unter Verwendung der Gleichungen (2.3a) und (3.6) ermittelt werden:

$$C_{Ox}^S = \frac{C_{Ox}^*}{1 + \sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}}}. \quad (6.14)$$

Im allgemeinen weichen die Diffusionskoeffizienten nicht sehr voneinander ab, so daß als Näherung $C_{Ru(NH_3)_6^{3+}}^S = 1/2 \cdot C_{Ru(NH_3)_6^{3+}}^*$ angenommen wurde. Geht man entsprechend der Diskussion zu den Cyclovoltammogrammen aus Bild 6.19 von $N = 100$ aus, so resultiert aus der Verschiebung Δ_k die Geschwindigkeitskonstante $k^0 = 0,34 \text{ cm/s}$, in befriedigender Übereinstimmung mit dem in [Kapitel 2](#) angegebenen Literaturwert.

Aus analytischer Sicht gestaltet sich im Nichtgleichgewichtsfall die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus dem höherfrequenten Part des Impedanzspektrums recht aufwendig, da u.U. sehr hohe Frequenzen benötigt werden und zudem der Durchtrittswiderstand R_{ct} in der Form von Gleichung (2.34) vorliegt. Bei Verwendung von Mikroelektroden(arrays) kann k^0 relativ einfach über Gleichung (6.10) ermittelt werden, wobei die notwendige Berechnung der Oberflächenkonzentration des verwendeten Substrates vielfach die leichtere Aufgabe ist.

6.4 Spannungsabfall an planaren amperometrischen Elektroden

Aus der Messung von Bild 6.3 wurde mit $R_u = 12 \text{ k}\Omega$ (0,1 M KCl, Abstand der Bezugs- zur Arbeitselektrode von $250 \mu\text{m}$) ein sehr hoher Wert für den unkompensierten Widerstand der 3-Elektrodenanordnung ermittelt. Für ein Array von sieben aktiven Mikroelektroden mit $a = 10 \mu\text{m}$ bei sonst gleicher Geometrie liegt R_u sogar noch weit höher. Aus Bild 6.21 wird $R_u \approx 90 \text{ k}\Omega$ graphisch bestimmt. Dies ist im Grunde nicht überraschend, denn bei der Berechnung der typischerweise angegebenen Werte für den unkompensierten Widerstand an einer amperometrischen Mikroelektrode wird gewöhnlich ein sphärischer Ansatz gewählt [Wig89, New66, New70]:

$$R_u = \frac{1}{4\kappa a} \left(1 - \frac{a}{L} \right). \quad (6.15)$$

Hier stellt L den Abstand zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode dar. Mit abnehmendem Elektrodenradius a wird der unkompenzierte Widerstand größer.

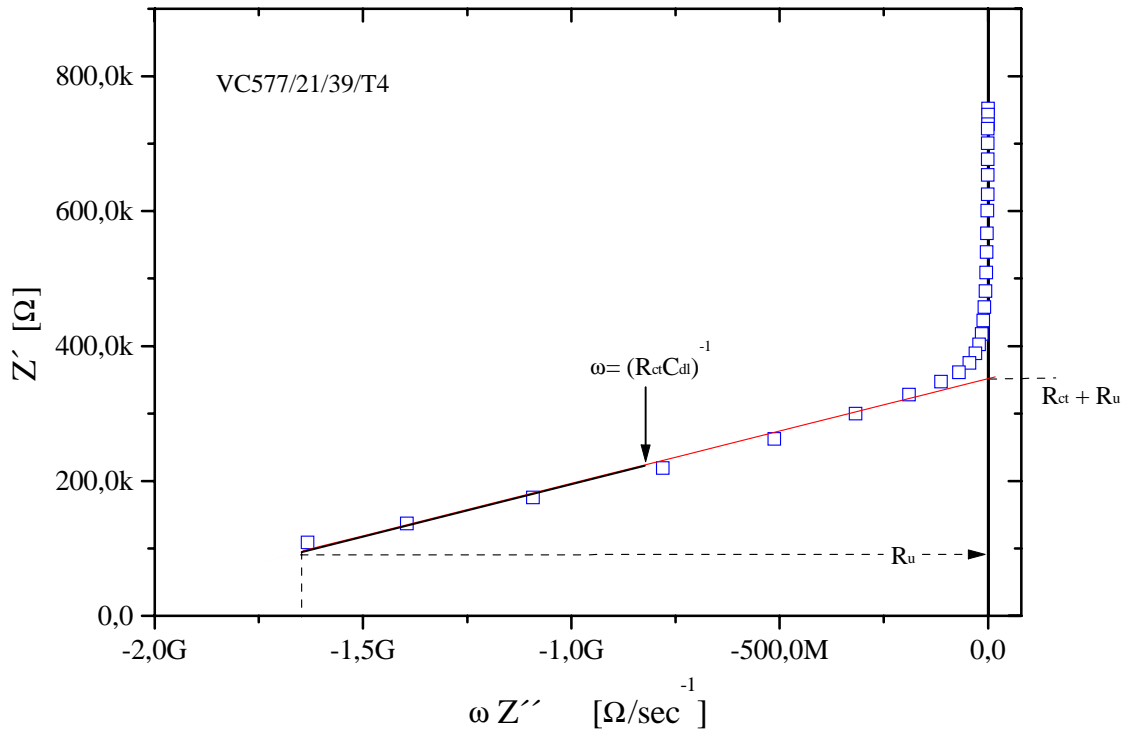


Bild 6.21: Impedanzspektrum an einem UMA in 0,1 M KCl mit $C_{Fe(CN)_6^{4-}}^* = C_{Fe(CN)_6^{3-}}^* = 10 \cdot mM$ ($\hat{E}_{ac} = 4 \cdot mV$, $V_{pol,dc} = E_{eq} = 0$ Volt vs. on-chip Pt| $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$).

Bei den untersuchten *planaren* Elektroden liegen die Verhältnisse noch etwas anders. Zum einen wird ein ganzes Ensemble von Mikroelektroden verwendet, zum anderen ist das Potential ausgedehnter planarer Elektroden infolge der unterschiedlichen Abstände der Arbeitselektrodenoberfläche von der Referenzelektrode nicht mehr überall auf gleichem Niveau bezüglich der Bezugslektrode. Solche planare Anordnungen sind nicht mehr analytisch berechenbar, sondern müssen mit Hilfe numerischer Berechnungen gelöst werden. KORDAS hat dies für eine planare Mikroelektrodenanordnung durchgeführt [Kor94]. Seinen Ergebnissen zufolge ist bei 250 μm Abstand zwischen zwei 500 μm langen planaren Elektroden in einer Lösung mit $\kappa = 10$ mS ein Widerstand von etwa 8 k Ω zu erwarten (für Elektrodenbreiten $B > 40$ μm ist der Einfluß von B auf den Widerstand relativ gering). Dieser Wert deckt sich hinreichend mit dem Befund für das System aus Bild 6.3 ($\kappa = 12$ mS für 0,1 M KCl; [Lex2]).

Ein sehr hoher Wert für R_u ist in jedem Falle zu beachten, wenn planare (Mikro-)Elektroden zu analytischen Zwecken herangezogen werden, denn die Zeitkonstanten der untersuchten Systeme sind gewöhnlich geprägt von dem Produkt $R_u C_{dl}$ (vgl. [Kapitel 5](#)) und führen unter Umständen zu nicht unerheblichen Fehlern in den Ergebnissen. Dem kann man auf zwei Wegen entgegensteuern: entweder man bringt die Referenzelektrode näher an die Arbeitselektrode heran oder man erhöht den Leitwert des Elektrolyten.

Tatsächlich hat der unkompensierte Widerstand im Falle der Mikroelektroden auch hohen Einfluß auf die Genauigkeit bei der Bestimmung von k^0 aus der Verschiebung Δ_k des Impedanzspektrums, da ein hoher Wert für R_u nicht mehr gegenüber R_{ct} vernachlässigt werden darf, wie in [Kapitel 6.3](#) angenommen.

6.5 Beurteilung der Testverfahren

Es wurde gezeigt, daß sich die Methoden CV, EIS und SECM (Abtasten von Zeilen in Form von „Linienscans“) gleichermaßen zur Bestimmung der aktiven Elektroden an 3x3-UMA eignen, auch hinsichtlich der benötigten Meßzeit. Die Impedanzspektroskopie oder die Cyclovoltammetrie sind der Rastermessung allerdings aufgrund des geringeren instrumentellen Aufwandes vorzuziehen. Für $N > 10$ ist die Bestimmung der *genauen* Anzahl aktiver Elektroden auf der Grundlage von EIS oder CV durch die Meßunsicherheit limitiert. Hier hat SECM Vorteile durch die orts aufgelöste Betrachtung, jedoch dürfte die meßtechnische Realisierung bei gleichzeitig geringer Testzeit schwer möglich sein, so daß diese Meßmethode eher in der Prozeßoptimierung einzusetzen ist.

Das CV liefert zusätzlich Informationen über die Potentiallage von E_{eq} (und damit über die on-chip Referenzelektrode), aus dem Impedanzspektrum erfährt man Details über den unkompensierten Widerstand R_u und die Grenzflächenkapazität der Mikroelektroden (mithin Informationen über relevante Bauteilparameter, die auch zur Optimierung des Zelldesigns herangezogen werden können). Dabei ist zu beachten, daß für die EIS in jedem Falle die Bestimmung der Potentiallage notwendig ist (da möglichst bei E_{eq} bzw. $E_{1/2}$ zu messen ist). Idealerweise sollten daher beide Meßmethoden genutzt werden, wodurch leistungsstarke

Analysen von elektrodenaktiven Spezies und präzise Charakterisierungen von UMA erreichbar sind.

Die hier durchgeführten Untersuchungen an den bezeichneten UMA lassen für CV wie EIS Testzeiten von etwa 15 s als realistisch erscheinen. Für ein CV muß bei geringem Interelektrodenabstand die Vorschubgeschwindigkeit stark erhöht werden, um einen sigmoidalen Verlauf zu erhalten. Für EIS bedeutet ein abnehmender Elektrodenradius, daß die Untersuchung in den höherfrequenten Bereich verschoben werden kann. In beiden Fällen nimmt die Testzeit weiter ab.

Die Installation auf einen Waferprober ist für die gewählten Testverfahren möglich. Von LOHRENGEL wurde bereits gezeigt, daß die Zufuhr des unabdingbaren Elektrolyten in Form eines Flüssigkeitstropfens automatisiert werden kann, wobei das relativ geringe Flüssigkeitsvolumen auch bei der EIS keinen Einfluß auf die Ergebnisse hat [Lohr97].

Aus analytischer Sicht ist eine einfache Methode zur Bestimmung von kinetischen Daten aus Impedanzspektren an Mikroelektrodenarrays verifiziert worden. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Insbesondere war durch die Verwendung von UMAs eine verlässliche Berechnung der Standardgeschwindigkeitskonstanten aus niederfrequenten EIS möglich, während bisher lediglich die phänomenologische Beschreibung des Mikroelektrodenverhaltens diskutiert wurde [McNa94]. Der Einsatz von UMA verringert hier ganz entscheidend die zu messenden Impedanzen, so daß die Meßfehler klein gehalten werden können. Letztlich eröffnen UMA so auch die Möglichkeit, bei sehr geringen Substratkonzentrationen Impedanzuntersuchungen durchzuführen, was gleichzeitig den durch einen großen unkompensierten Widerstand verursachten Meßfehler zu minimieren hilft.

7.0 Waferkompatible Fertigung und Test von Glukosesensoren

Die amperometrischen Elektroden der Wafer VC283/17 und VC476/20 wurden auf Waferlevel mit glukosesensitiven Beschichtungen funktionalisiert. Ein Teil der Sensoren ist zunächst auf Waferebene und später nach der Vereinzelung getestet worden. Neben der Frage nach einem optimalen und schnellen - und damit kostengünstigen - on-Wafer Testverfahren wurde am Beispiel der Glukosesensoren untersucht, ob und inwieweit Sensoren mit empfindlichen biologischen Substraten beim späteren Vereinzelungsprozeß Schaden nehmen.

7.1 Biochemische Grundlagen

In Bild 7.1 sind die Komponenten eines Biosensors schematisch dargestellt. Bei der Rezeptorkomponente handelt es sich um biochemisch aktive Moleküle, z.B. Enzyme oder Antikörper, die vor dem Signalwandler immobilisiert sind.

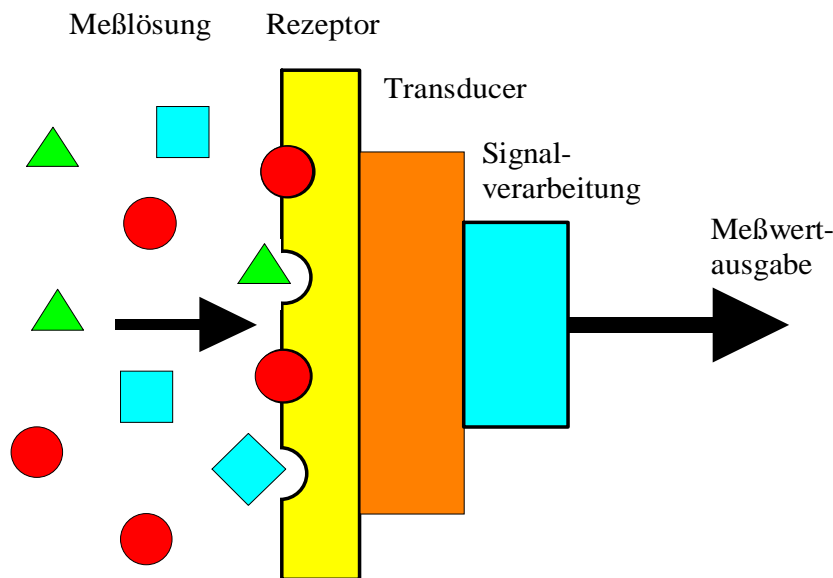


Bild 7.1: Funktionskomponenten eines Biosensors (nach [Rosp95]). Die Rezeptorkomponente ist beispielsweise eine enzym- oder antikörperhaltige Beschichtung.

Enzyme sind hochgradig spezialisierte und selektive Biokatalysatoren, die durch Beeinflussung der Aktivierungsenergie die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Prozesse erhöhen. Es werden sechs Enzymklassen aufgeführt, darunter die zur Herstellung von

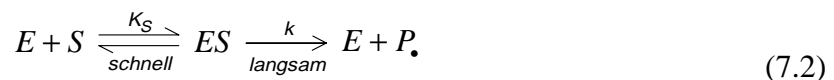
Biosensoren am häufigsten verwendete Klasse der Oxidoreduktasen. Diese katalysieren biochemische Reaktionen unter Sauerstoffverbrauch (sog. Co-Substrat) und i.a. Produktion von Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Gewöhnlich werden Enzyme während der Reaktion, die sie katalysieren, nicht verändert [Lex1].

Bei enzymatischen Reaktionen ist die Geschwindigkeit ϑ des Substratumsatzes bei konstanter Substratkonzentration C_S^* proportional zur Enzymkonzentration C_E^* [Hüb89]:

$$\vartheta = k \cdot C_E^*, \quad (7.1)$$

dabei ist mit k die für das jeweilige Enzym und Substrat charakteristische Proportionalitätskonstante bezeichnet. Über Gleichung (7.1) läßt sich die Enzymmenge aus seiner Wirkung bestimmen. Die auf die Wirkung bezogene Enzymmenge wird als Enzymaktivität U bezeichnet (1 U entspricht der Enzymmenge, die 1 μmol Substrat in einer Minute unter idealen Bedingungen umsetzt).

Die Geschwindigkeit einer Enzymreaktion strebt mit steigender Substratkonzentration einem Maximalwert zu. Diesem Befund liegt die relativ schnelle Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes ES aus dem Enzym E und dem Substrat S zugrunde. In einer zweiten langsameren Reaktion erfolgt unter Freisetzung des Produktes P die Regeneration des Enzyms [Hüb89]:



Hier ist K_S die Dissoziationskonstante. Bei hohen Substratkonzentrationen wird die Beziehung zwischen Substratkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit durch die MICHAELIS-MENTEN-Gleichung beschrieben [Hüb89]:

$$\vartheta_0 = \vartheta_{\max} \cdot \frac{C_S^*}{K_S + C_S^*}. \quad (7.3)$$

Hierin sind ϑ_0 und ϑ_{\max} die Anfangsgeschwindigkeit bzw. der Maximalwert der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine erweiterte Betrachtung der Gesamtreaktion⁵ der

⁵ Die Gesamtreaktion $E + S \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} ES \xrightarrow{k_3} E + P$ wird als Quasistationär angenommen [Mal84].

Enzymkatalyse führt zur Verwendung der sog. MICHAELIS-Konstante K_M anstelle der Dissoziationskonstanten K_S in Gleichung (7.3).

Die MICHAELIS-Konstante ist eine charakteristische Größe für ein gegebenes Enzym und Substrat. Bei niedrigen Substratkonzentrationen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd linear mit C_S^* zu. Im sog. Substratsättigungsbereich $C_S^* \gg K_M$ erreicht die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ein Maximum, die Katalysegeschwindigkeit ist unabhängig von der Substratkonzentration. Man vermeidet diesen für die Sensorik unerwünschten Zustand entweder durch eine sehr hohe Enzymbeladung oder durch ein Membransystem, welches die Substratdiffusion behindert und somit die Substratkonzentration in der Enzymschicht erniedrigt. In diesem Fall ist das Sensorsignal im wesentlichen von der Konzentration des Co-Substrates (linear) abhängig [Job96/1]. Über größere Konzentrationsbereiche liegt im allgemeinen eine gemischte Abhängigkeit des Signals von der Substrat- und Co-Substratkonzentration vor.

7.2 Amperometrische Enzymelektroden

Amperometrische Transducer setzen bei entsprechendem Arbeitselektrodenpotential elektroaktive Substraten wie beispielsweise Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Hexacyanoferrat direkt um. Dabei wird - wie in [Kapitel 2](#) diskutiert - ein Redoxstrom generiert, welcher in bekannter Relation zur Substratkonzentration steht. Der Nachweis einer a priori nicht elektroaktiven Substanz (z.B. Glukose) gelingt im Falle der Enzymelektroden durch eine vor der Arbeitselektrode aufgetragene enzymhaltige Beschichtung.

Das Hauptproblem der meisten Biosensoren ist die mangelnde Funktionsstabilität [Pfei97/2]. Infolgedessen sollten Biosensoren „kalibrierbar“, d.h. mehrfachnutzbar, sein. Dies trägt zudem zur Degression der „Kosten pro Messung“ bei und ist ressourcenschonend, bedingt jedoch eine geeignete Immobilisierung der biologischen Komponente vor der Elektrode. Mögliche Verfahren sind die Quervernetzung von Enzymen (z.B. GOD mit Glutaraldehyd, [Gens89]), die Einbettung von Enzymen in eine Matrix (z.B. Polymereinschluß, [Bark87]), die kovalente Bindung von Enzymen vor der Nachweiselektrode (z.B. an Polypyrrol, [Miz92]) oder das Aufbringen von Enzymen auf ein Trägersubstrat, welches vor der

Arbeitselektrode plaziert wird (z.B. Cellulose, [Nent91]). Die Funktionalisierung der Transducer kann dabei auf verschiedenen Wegen realisiert werden:

- durch Auftropfen eines lösemittelhaltigen Enzymcocktails über der Arbeitselektrode (sog. Dispensing-Technik, [Job97]),
- durch Aufschleudern („Spin-Coating“) eines enzymhaltigen Cocktails und Strukturierung durch einen sog. Lift-Off Prozeß [Gern89, Urb92],
- durch Modifizierung der Arbeitselektroden und der kovalenten Anbindung des Enzyms (beispielsweise durch ein dort elektrochemisch abgeschiedenes Polypyrrol, [WSch91]).

Abhängig vom gewählten Arbeitselektrodenpotential kann es zu Interferenzen durch den gleichzeitigen Umsatz von elektroaktiven Störsubstanzen in der Meßlösung kommen. Das Störsignal wird häufig durch ein geeignetes Membransystem unterdrückt, durch das im Idealfall lediglich die zu analysierende Spezies zusammen mit einem Co-Substrat zu den Elektroden diffundieren kann.

7.3 Enzymatische Glukosebestimmung

Sensoren zum Nachweis von Glukose sind die wohl am besten untersuchten Biosensoren, wobei die enzymatischen Sensoren überwiegend die Glukoseumsetzung mit Hilfe von Glukoseoxidase (GOD) nutzen. Der Grund dafür ist zum einen der enorm hohe Bedarf an Glukosesensoren in der Lebensmitteltechnologie (z.B. für die Kontrolle des Zuckergehaltes von Weinen und Säften) und der Medizin (Bestimmung der Blutzuckerkonzentration), zum anderen das einfach zu handhabende und vergleichsweise stabile Enzym GOD. Daher findet man in der Literatur viele Varianten zur Immobilisierung von Glukoseoxidase an den verschiedensten Transducern. Eine gute Übersicht erhält man in [Sche89]. Der medizinisch relevante Bereich der Glukosekonzentration im Blutplasma liegt bei 30 - 350 *mg/dl* (1,7 - 19,4 *mmol/l*) [TKos88], während in Fruchtsäften 1,8 - 3,6 *g/dl* (100 - 200 *mmol/l*) keine Seltenheit sind [WSch91].

GOD katalysiert die Oxidation von β -D-Glukose in Gegenwart eines Elektronenakzeptors zu D-Glucono- δ -lacton. In Bild 7.2 sind verschiedene Möglichkeiten der Reoxidation der reduzierten Form des Enzyms dargestellt. Im einfachsten Fall läuft die Reaktion mit

Sauerstoff ab, der zu H_2O_2 reduziert wird. Andere Elektronenakzeptoren (sog. Mediatoren, z.B. Ferrocen, Hexacyanoferrat[III] [Kaw90]) können den Sauerstoff ersetzen. Auch ein direkter Elektronentransfer an der Arbeitselektrode ist möglich (Bild 7.2). Das Wasserstoffperoxid bzw. der reduzierte Mediator wird anschließend elektrochemisch oxidiert. Über den dadurch generierten Oxidationsstrom kann indirekt auf die vorliegende Glukosekonzentration geschlossen werden. Meßtechnisch ungünstiger - wenngleich oft möglich - ist die Bestimmung der Konzentrationsabnahme des Co-Substrates.

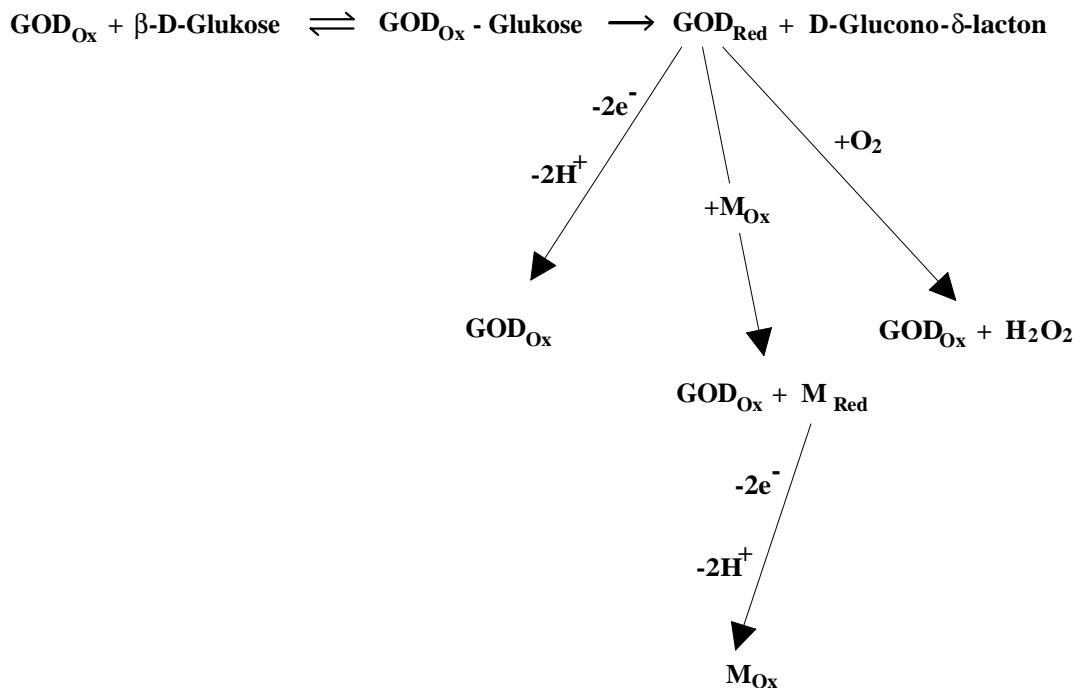


Bild 7.2: Vereinfachtes Reaktionsschema der Umsetzung von Glukose mit Hilfe des Enzyms GOD. Dargestellt sind die verschiedenen Möglichkeiten der Reoxidation des Enzyms durch Elektrodenprozesse. Die Indices *Ox* und *Red* kennzeichnen die oxidierte bzw. reduzierte Form der jeweiligen Substanz, *M* bezeichnet einen Mediator (nach [Sche89]).

In Bild 7.3 ist beispielhaft eine amperometrische Glukosemessung dargestellt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode mit den lateralen Abmessungen $250 \times 500 \mu\text{m}^2$. Vor der Elektrode ist GOD mittels Glutaraldehyd immobilisiert worden. Der Inset in Bild 7.3 zeigt die Änderung des Oxidationsstromes während der schrittweisen Zugabe von $50 \mu\text{l}$ einer Glukoselösung der Konzentration 10 % (Gewichtsanteil) in die gerührte Meßflüssigkeit. Die Ursachen der Nichtlinearität der Kennlinie sind in Kapitel 7.1 diskutiert worden. Das Sensorsignal läßt sich hier sehr gut durch ein Polynom zweiten Grades approximieren, was

auf eine Limitierung durch jeweils geringe Enzymaktivität und Co-Substratkonzentration hinweist⁶.

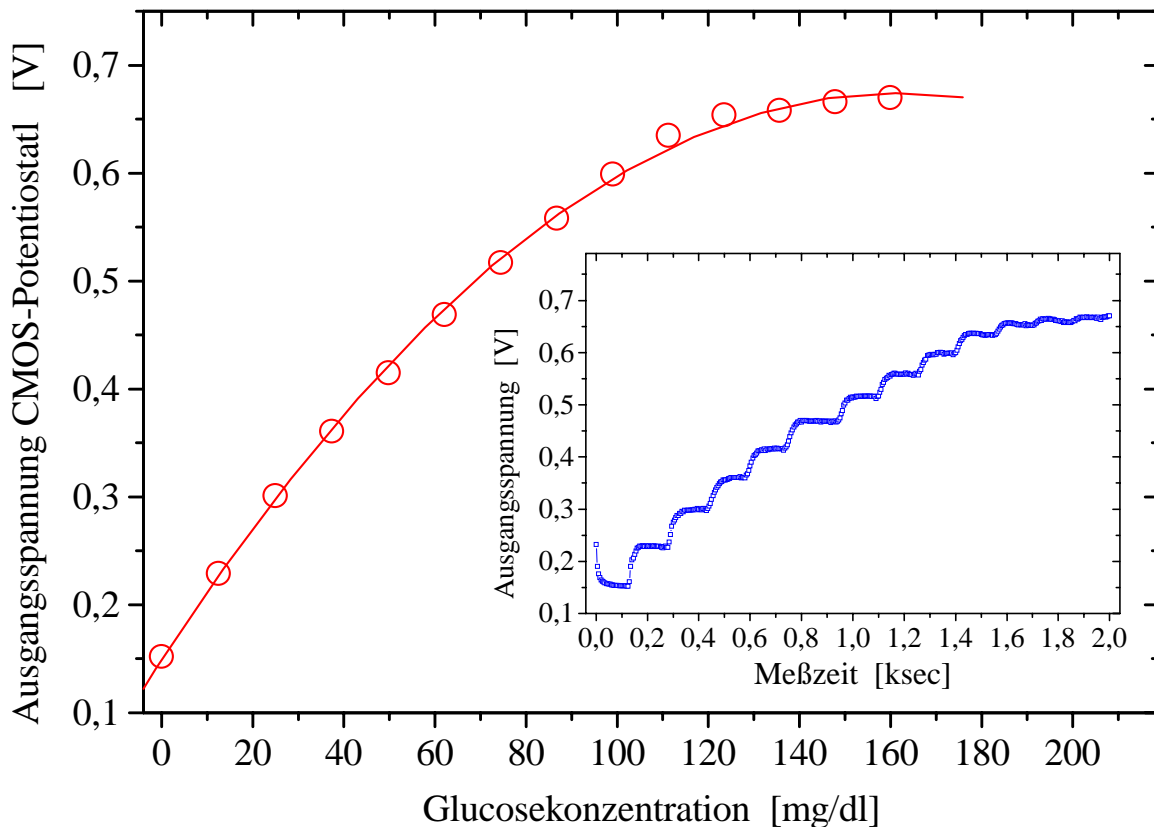


Bild 7.3: Bestimmung der Glukosekonzentration einer auf pH 7,0 gepufferten luftgesättigten Meßlösung. (2-Elektrodenkonfiguration, $V_{pol} = +700$ mV vs. Ag/AgCl/3M KCl, Co-Substrat O_2 [Kös98/1]).

7.4 Waferkompatible Fertigung

Die Rezeptorschicht der in dieser Arbeit untersuchten Glukosesensoren wurde durch G. JOBST, Institut für Mikrosystemtechnik - Sensorik, an der Fakultät für angewandte Wissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (Lehrstuhl Prof. G. Urban) aufgebracht. Die zugrunde liegende Technologie ist u.a. in [Job96/2, Job97] beschrieben. Zum Einschluß des Enzyms ist ein Hydrogel verwendet worden (**H**ydroxy**e**thyl **M**ethacrylat; HEMA), das mit einem automatisierten Dispenser auf die Arbeitselektroden der Transducer gebracht wurde (vgl. Bilder 7.4 und 7.5). Anschließend ist das HEMA durch UV-Bestrahlung

⁶ Aus theoretischen Betrachtungen kann in diesem Fall ein Polynom dritten Grades hergeleitet werden [Job99]. Gleichwohl läßt sich der experimentelle Befund hier exakter durch eine quadratische Beziehung approximieren.

polymerisiert worden (sog. Poly-HEMA). Hydrogele wie Poly-HEMA oder die Polycarbamoylsulfonat-Hydrogele (PCS-Hydrogele, [Grü96]) bieten den Enzymen einen schonenden und stabilisierenden Enzymeinschluß. Sie sind zudem kostengünstig herstellbar und leicht verarbeitbar.

Bei einer Membranhöhe von etwa $20\ \mu\text{m}$ läßt sich das dispensierte Volumen zu ca. $12\ \text{nl}$ abschätzen (Berechnung einer Kugelschale mit $r = 500\ \mu\text{m}$, $h = 20\ \mu\text{m}$). Der Enzymgehalt der Membranen liegt bei 5 % Gewichtsanteilen im trockenen Zustand ($\rho_{\text{HEMA}} \approx 1,07\ \text{g/ml}$ [SIGMA]). Die spezifische Aktivität der Enzyme war $200\ \text{U/mg}$, so daß die nominelle Enzymaktivität einer Membran zunächst bei etwa $0,13\ \text{U}$ gelegen hat (bei immobilisierten Enzymen ist jedoch die Reaktionskinetik durch verschiedene sog. Matrixmilieu-Effekte beeinträchtigt, die gewöhnlich zu geringeren Aktivitäten führen [Ul89]). Bei einem Teil der Transducer ist zusätzlich eine zweite, enzymfreie Poly-HEMA-Membran zur Limitierung der Glukosediffusion aufgebracht.

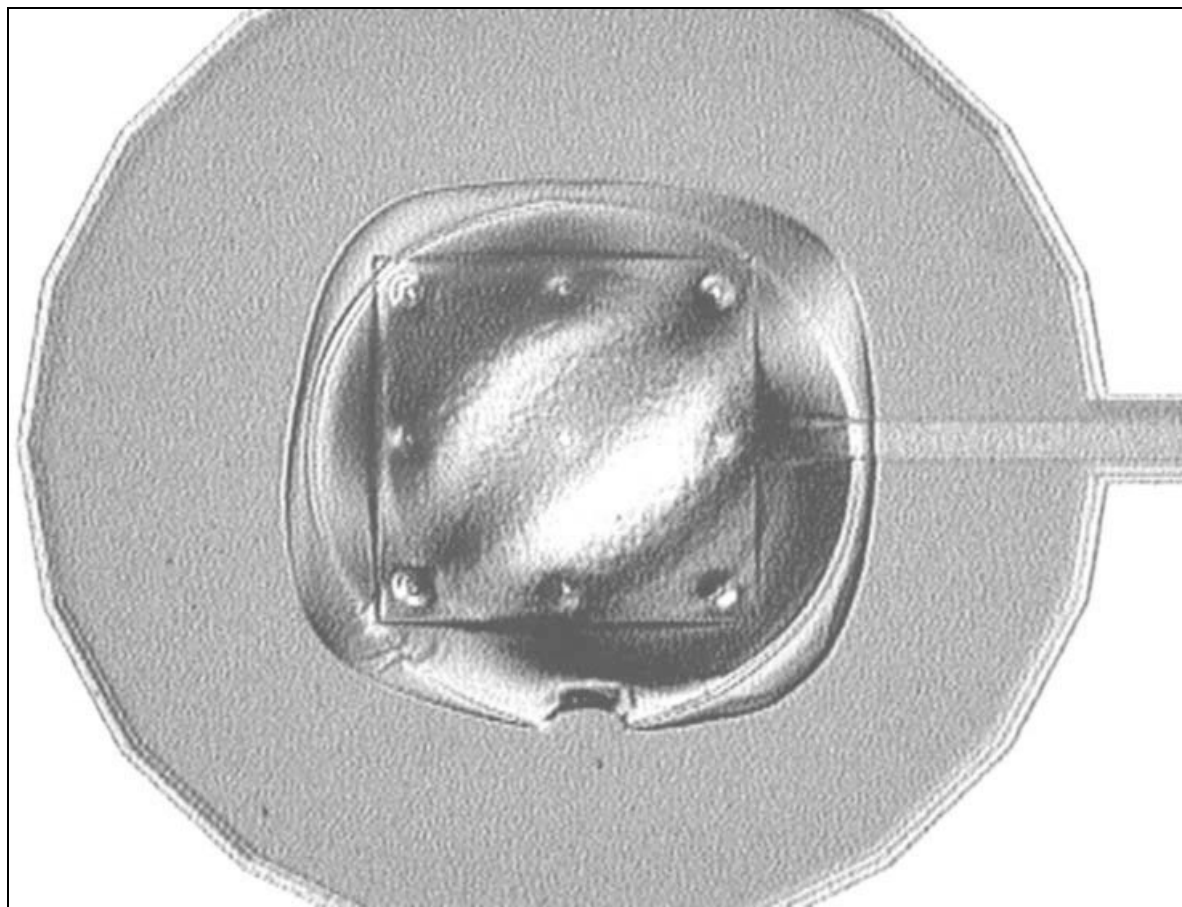


Bild 7.4: Funktionalisierter Transducer aus VC283, Typ A: Durch Geleinschluß immobilisierte GOD vor der Arbeitselektrode (3x3-Mikroelektrodenarray, Doppelmembransystem). Die hellen Flächen im Außenbereich sind Teil der on-Wafer Referenzelektrode.

Im Anschluß an die Fertigung sind die Wafer für elf Monate bei 4° C unter Normalatmosphäre gelagert worden. Die Lagerfähigkeit von Biosensoren ist ein wichtiges Kriterium (Hersteller kommerzieller Glukosesensoren stellen die Sensoren für 2 - 3 Monate zurück, bevor sie abschließend getestet und ausgeliefert werden). So müssen z.B. die zeitliche Degradation der Enzymaktivität oder Membranschäden durch Dehydration kontrolliert werden (Hydrogele dehydrieren unter der Lagerung. Bei zu starker Dehydration kann die Membran reißen und von der Elektrode abplatzen). Auf den funktionalisierten Wafern waren nach der Lagerung optisch keine Veränderungen erkennbar.

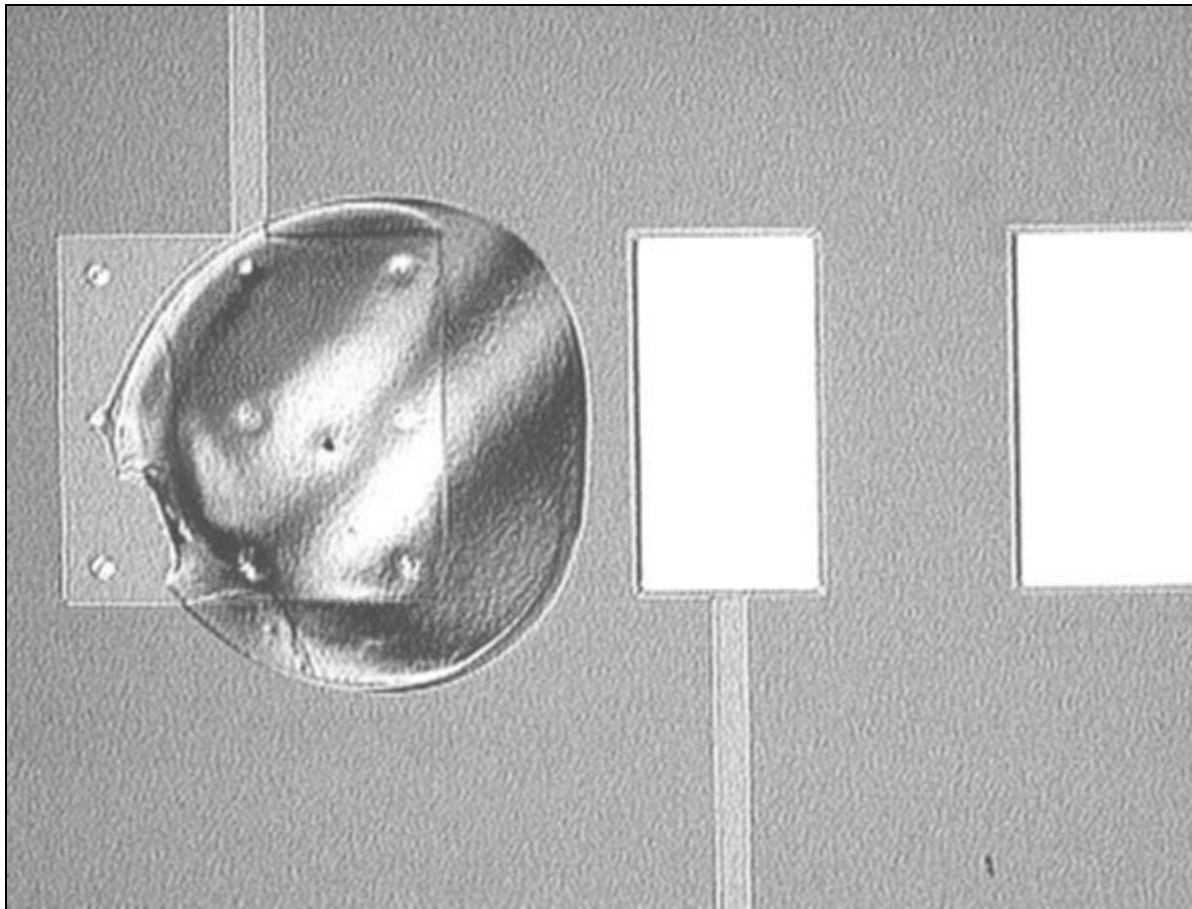


Bild 7.5: Funktionalisierter Transducer aus VC476: Durch Geleinschluß immobilisierte GOD vor der Arbeitselektrode (3x3-Mikroelektrodenarray, einfache Membran). Der Dispenser hat die Arbeitselektrode nicht mittig angesteuert, so daß die GOD-Membran lediglich sechs UME abdeckt.

7.5 Sensortest auf Waferebene

Wie in [Kapitel 6](#) erwähnt, geht die Testzeit nicht unerheblich in den Chippreis ein und 20 s je Chip sollten möglichst nicht überschritten werden. Beim Testen von chemischen Sensoren auf Waferebene kann technisch bedingt zudem nur *eine* Meßlösung mit einer festen Substratkonzentration verwendet werden, wodurch die Bestimmung spezifischer Parameter wie der wirksamen Enzymaktivität sehr schwierig ist. Als Testmethode ist die Chronoamperometrie gewählt worden. Ein Teil der Glukosesensoren von VC476 wurde in einer 3-Elektrodenanordnung bei Raumtemperatur charakterisiert (0,7 V vs. on-chip Pseudoreferenz⁷). Nachdem der Chip über Probernadeln an den Bondpads kontaktiert war, wurde mit einer Pipette manuell ein Tröpfchen luftgesättigte (0,25 mmol/l O₂ bei Raumtemperatur [Hit78]) und auf pH 7,0 gepufferte 0,1 M KCl mit einer Konzentration von 100 mmol/l Glukose über das Elektrodengebiet gebracht. Der Tropfen verläuft nicht auf den oxidischen Chipoberflächen. Die Messung startete dann mit einer Verzögerung von ca. 5 Sekunden.

In Bild 7.6a sind Strom-/Zeit-Verläufe an Sensoren mit einer diffusionslimitierenden Membran dargestellt, die bei der hier vorgenommenen Untersuchung typisch waren (Transducertypen 3 und 7; WE: 500 x 500 µm²). Es sind zwei Spitzenströme zu beobachten: einen Peak bei $T_1 \approx 15$ s und einen vergleichsweise breiten zweiten Peak bei $T_2 \approx 60$ s, wobei ersterer bei einigen Sensoren schwächer ausgeprägt ist. Die Ursache für den relativ steilen Anstieg bis zu T_1 und die anschließende kurzfristige Stromabnahme in der U-/I-Charakteristik ist unklar: Die Verhältnisse sind hier sehr komplex, da verschiedene Effekte einen Einfluß auf das Sensorsignal ausüben: die limitierte Substratdiffusion aus einer hohen Grundkonzentration, die Co-Substratdiffusion aus einer vergleichsweise kleinen Konzentration, die enzymatische Reaktion mit der Geschwindigkeit ϑ , die Elektrodenreaktion und der Quellvorgang der Membran. Nach dem „Knick“ steigt der Strom bis zur Zeit T_2 deutlich langsamer an. Hier kann man vermuten, daß das Quellen des Poly-HEMA zu einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit des Co-Substrates und damit zu einer stetigen Zunahme des Co-Substratkonzentration in der (substratgesättigten) enzymhaltigen Membran führt. Dadurch steigt das Sensorsignal an, bis der Quellvorgang zur Zeit T_2 seinen Abschluß findet.

⁷ nicht weiter modifizierte Silber Elektrode

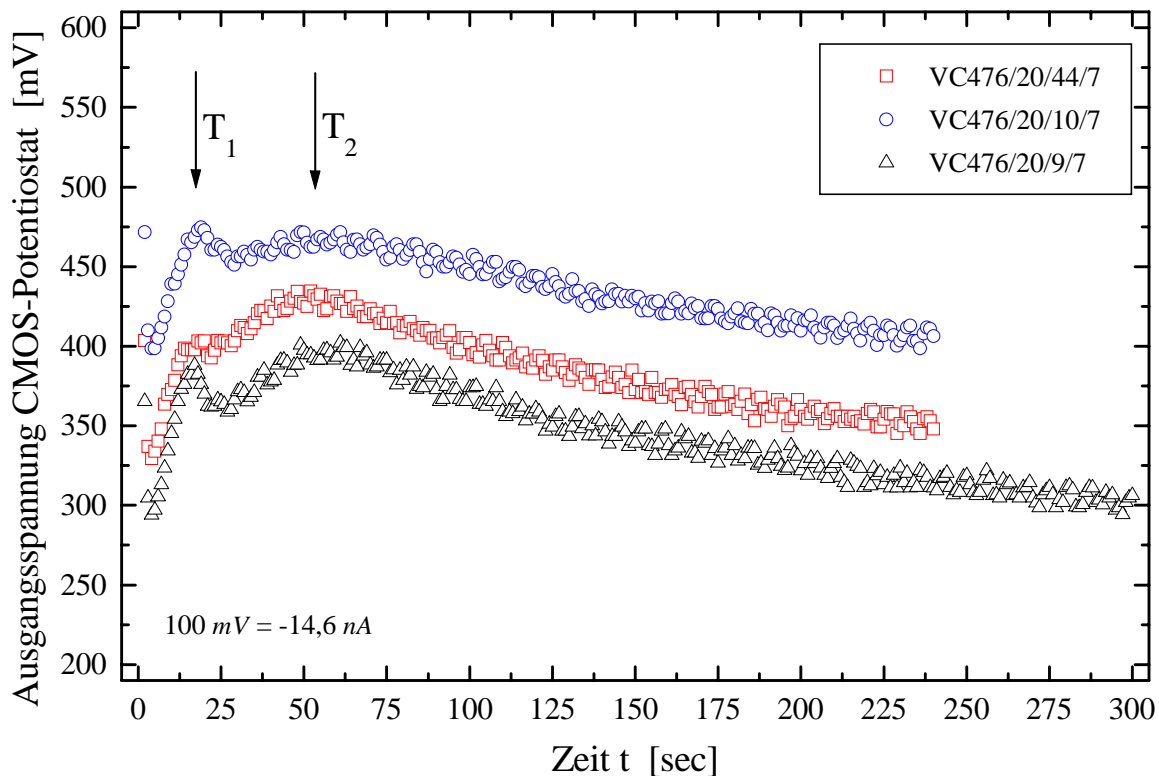


Bild 7.6a: On-Wafer Test von Glukosesensoren mittels Chronoamperometrie (3-Elektrodenkonfiguration, $V_{pol} = +700$ mV vs. on-chip Referenz, $C_{Glukose}^* = 100 \cdot mmol/l$). Die Kennlinien sind charakteristisch für Sensoren **mit** zusätzlicher diffusionslimitierender Membran. Die Ursachen für die Signalmaxima sind im Text erklärt.

Der Redoxstrom sinkt vom Zeitpunkt T_2 in sehr guter Näherung exponentiell ab. Dies ist in Bild 7.6b durch eine einfach-logarithmische Auftragung veranschaulicht. Die Ursache für den exponentiellen Abfall ist vermutlich eine lokale pH-Wertänderung der enzymhaltigen Membran⁸. Weil die Produkte infolge der diffusionslimitierenden Membran nur langsam abdiffundieren können, wird das Milieu durch die Oxidation des nicht sehr stabilen Wasserstoffperoxid (wodurch H^+ erzeugt werden) mit der Zeit sauer. Sobald der pH-Wert unter 4,5 abfällt, werden die Enzyme irreversibel inaktiviert, ab pH 3,0 ist der Prozeß abgeschlossen [Pfei97/2]. Bei den nicht-membranbedeckten Sensoren ist entsprechend dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt (siehe Bild 7.7).

⁸ Auch der Verbrauch von Glukose in dem sehr geringen Meßvolumen kann hier über die relative Konzentrationsänderung einen Einfluß ausüben, wenngleich dieser bei der vorliegenden Konzentration von 100 mmol Glukose sehr gering ausfallen sollte. Bei Verwendung von UME wäre der Einfluß in jedem Fall vernachlässigbar klein (vgl. Kapitel 1.3).

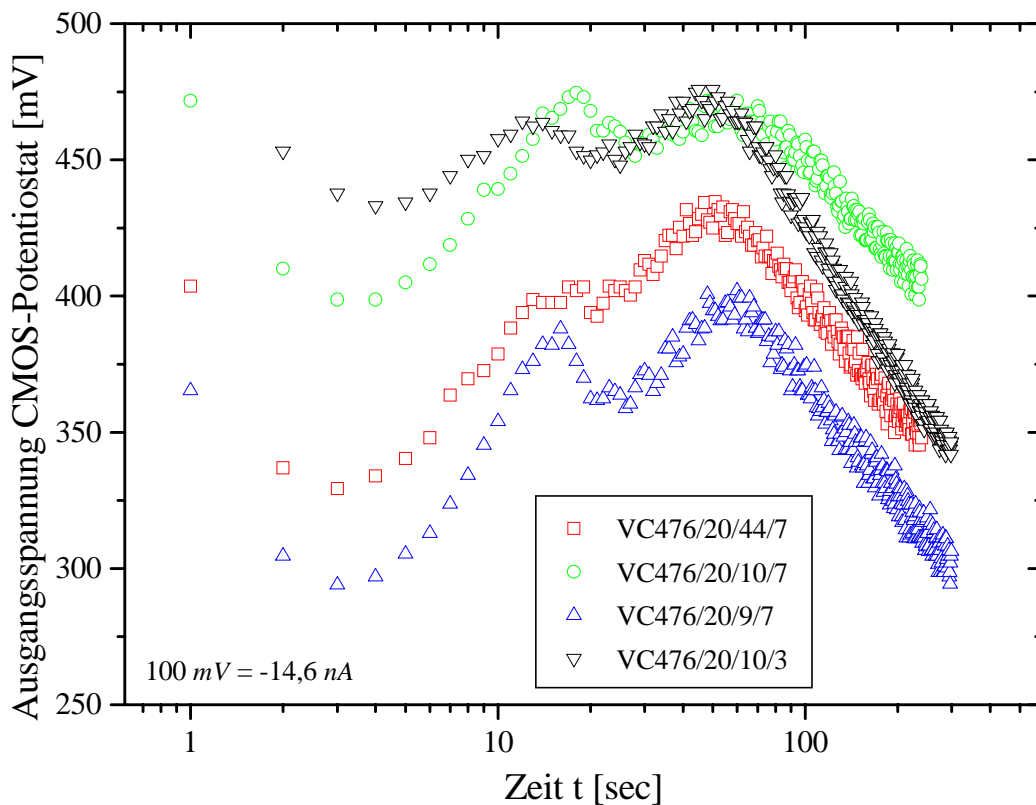


Bild 7.6b: On-Wafer Test von Glukosesensoren mittels Chronoamperometrie: einfach logarithmische Darstellung des Meßverlaufs (Parameter wie unter Bild 7.6a). Die exponentielle Abnahme des Redoxstromes nach dem zweiten Strommaximum war während dieser Untersuchung charakteristisch für Sensoren **mit** zusätzlicher diffusionslimitierender Membran.

Beim Testen der Sensoren kann die Quellzeit der Membran nicht abgewartet werden, da dies zu viel Zeit in Anspruch nimmt. Hier bot sich jedoch bei den mit einer diffusionslimitierenden Membran bedeckten Sensoren der empirische Befund des steilen Stromanstieges in den ersten Sekunden nach Start der Messung zu einer weiteren Untersuchung an. Konkret stellte sich die Frage, inwieweit aus diesem Anstieg auf relevante Sensorparameter wie die Enzymaktivität geschlossen werden kann. Arbeitshypothese war dabei, daß die Substratkonzentration in der Enzymmembran C_S^M wegen der diffusionslimitierenden Membran zu Beginn in etwa linear ansteigt. Mit $C_S^M(t=0) = 0$ ist im betrachteten Zeitbereich zunächst $K_M \gg C_S^M$ erfüllt, so daß in der MICHAELIS-MENTEN-Kinetik gemäß [Kapitel 7.1](#) die Reaktionsgeschwindigkeit (und damit der Redoxstrom) der Substratkonzentration direkt proportional ist.

Die MICHAELIS-MENTEN-Gleichung (7.3) läßt sich linearisieren, indem man die reziproken Werte der Substratkonzentration C_S^M und der Anfangsgeschwindigkeit ϑ_0 gegeneinander aufträgt (sog. LINEWEAVER-BURK-Plot, [Sche89]):

$$\frac{1}{\vartheta_0}(t) = \frac{1}{\vartheta_{\max}} \cdot \left[1 + \frac{K'_M}{C_S^M(t)} \right]. \quad (7.4)$$

Dabei ist K'_M die *scheinbare* MICHAELIS-MENTEN-Konstante des immobilisierten Enzyms, in der intrinsisch die Diffusionseigenschaften des Systems enthalten sind (d.h. über die Konstante kann auf die wirksame Enzymaktivität in der Membran geschlossen werden). Trifft die Hypothese zu, so müssen sich in der doppelt reziproken Auftragung der Meßdaten (mit den Abbildungen $\vartheta_0 \rightarrow U(I), C_S^M \rightarrow t$) Geraden ergeben, aus deren Anstiegen sich K'_M ermittelt läßt.

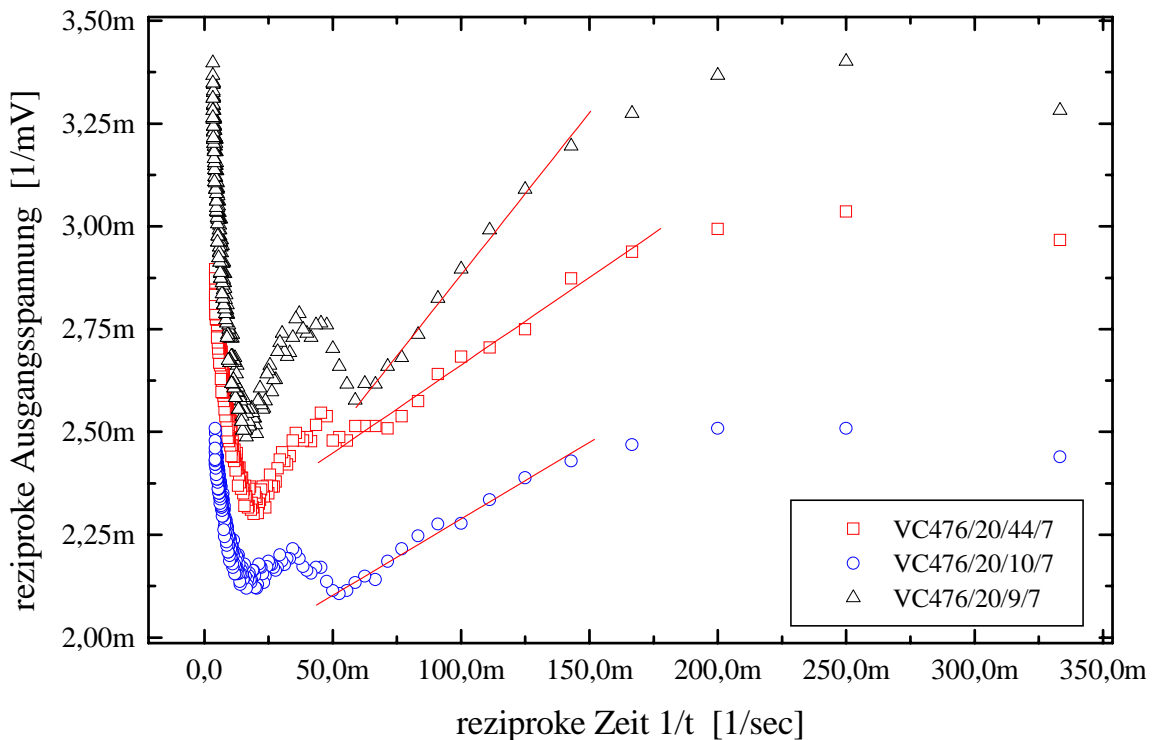


Bild 7.6c: On-Wafer Test von Glukosesensoren mit diffusionslimitierender Membran: doppelt-reziproke Darstellung des Meßverlaufs (Parameter wie unter Bild 7.6a).

Um Aussagekraft zu besitzen, sollte der auf die beschriebene Weise gefundene Wert mit dem Peakstrom der Glukosesensoren korreliert sein. In Bild 7.6d ist zwar eine gewisse Tendenz zu erkennen, die Korrelation ist jedoch schlecht. Aufschlußreich ist jedoch, daß die in Bild 7.6c eingezeichneten Ausgleichsgeraden *keinen* gemeinsamen Ordinatenschnittpunkt besitzen. Gemäß Gleichung (7.4) sind dann die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten ϑ_{\max} von Sensor zu Sensor unterschiedlich, was wiederum nach Gleichung (7.1) bedeutet, daß die Enzymkonzentration schwankt. Dieser Umstand könnte durch fertigungsbedingte Toleranzen

in der Enzymbeladung erklärbar sein. Insgesamt liegen zu wenige Meßdaten vor, um zu einer abschließenden Beurteilung zu kommen.

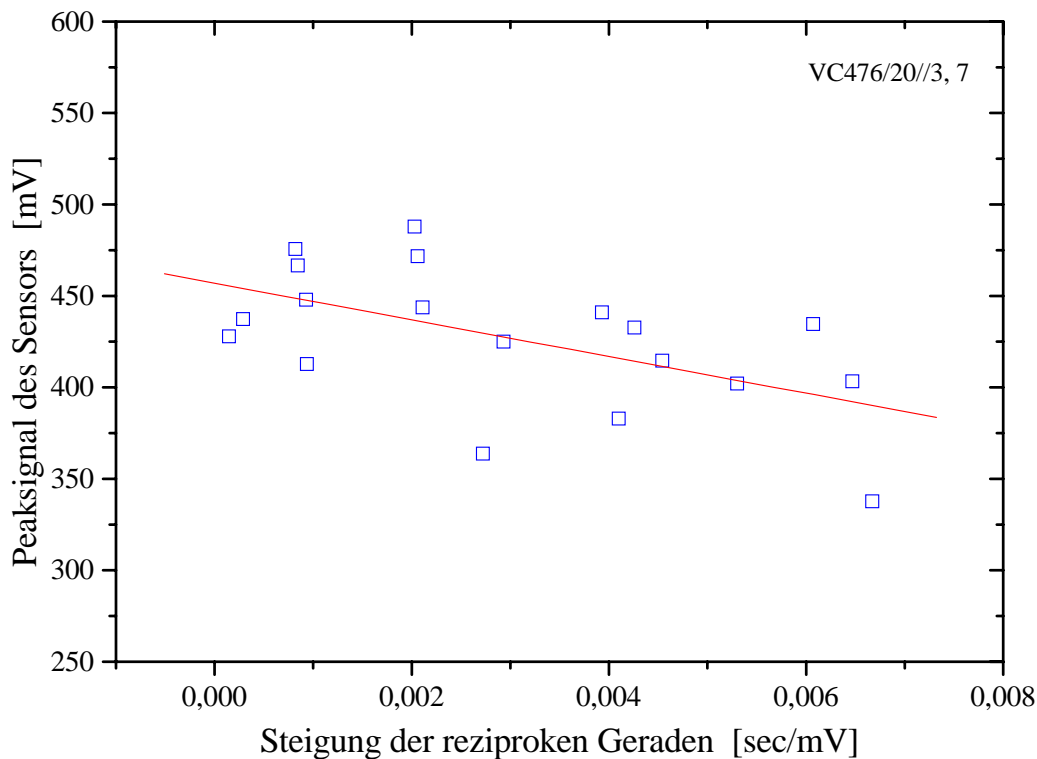


Bild 7.6d: On-Wafer Test von Glukosesensoren mit diffusionslimitierender Membran mittels Chronoamperometrie. Vergleich der Steigung der reziproken Geraden in der Auftragung aus Bild 7.6c mit den Peakströmen in der Auftragung aus Bild 7.6a.

Sensoren ohne diffusionslimitierende Membran vor der Arbeitselektrode zeigen in logarithmischer Darstellung zwei Zeitbereiche mit annähernd linearem Verlauf: zunächst einen stärkeren Signalabfall in den ersten 10 - 15 Sekunden, anschließend ein „Abknicken“ in ein relativ konstantes Sensorsignal. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, daß wegen der hier unvermeidlichen Zeitverzögerung nach dem Auftropfen der Meßlösung zu Beginn der Messung bereits eine unbestimmte Produktkonzentration in der Enzymmembran vorliegt. In den ersten wenigen Sekunden ist die Elektrodenreaktion daher diffusionskontrolliert (Diffusion von H_2O_2) [PBar87]. Je schneller die Substratkonzentration in der Membran zunimmt (abhängig von der Substratkonzentration in der Meßlösung), desto stärker ist der Einfluß der kinetisch kontrollierten Katalysereaktion. Vermutlich deshalb wird hier ein „modifizierter“ COTTRELL-Strom nach Gl. (2.20) beobachtet. Dabei ist der Redoxstrom näherungsweise proportional zu $t^{-\lambda}$ (mit $\lambda \leq 1/2$;). Im zweiten Zeitbereich ist

$K'_M \ll C_S^M$, die Enzymmembran mithin substratgesättigt und das System vollständig kinetisch kontrolliert, was in einem nahezu konstanten Sensorsignal resultiert.

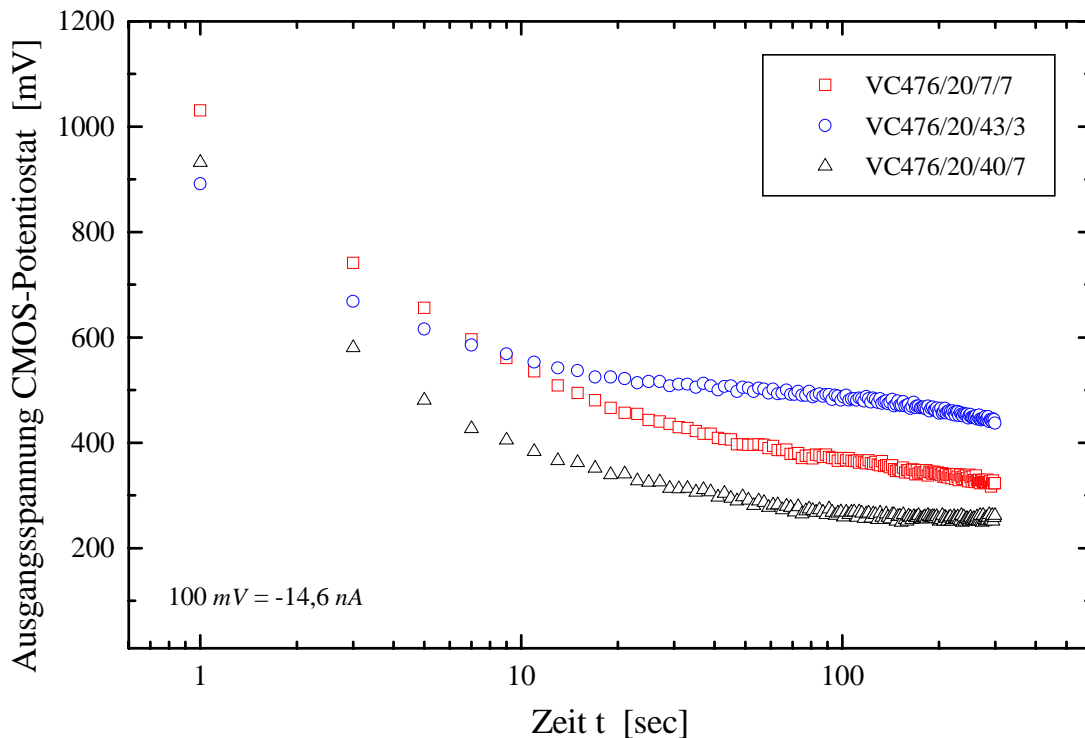


Bild 7.7: On-Wafer Test von Glukosesensoren mittels Chronoamperometrie (3-Elektrodenkonfiguration, $V_{pol} = +700$ mV vs. on-chip Referenz, $C_{Glukose}^* = 100$ mmol/l). Die Kennlinien sind typisch für Sensoren **ohne** zusätzliche diffusionslimitierende Membran

Das Rauschen in den Meßdaten ist elektrochemischer Natur und hat seine Ursache zum einen in der mangelnden Potentialstabilität der on-chip Referenzelektrode. Zum anderen ist dies in dem stark inhomogenen Quellvorgang begründet, der zu lokalen Unterschieden in der Leitfähigkeit der Membranen führt und damit den wegen der planaren Anordnung ohnehin schon vorhandenen Widerstandsgradienten zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode weiter erhöht. Der Potentiostat hat infolge dieser zeitlich und örtlich variierenden Membranleitfähigkeit Schwierigkeiten, ein mittleres Potential auszuregeln (Rauschanteil: ca. ± 10 mV $\cong \pm 1,5$ nA). Der Einsatz von Ultramikroelektroden in der Biosensorik ist limitiert, da die ablaufenden Prozesse kinetisch kontrolliert sind oder von der *Substrat*diffusion abhängen. Die Redoxströme skalieren daher einfach mit der Elektrodenfläche. Die hier eingesetzten UMA weisen mit dem beschriebenen Membransystem selbst bei Substratsättigung Ströme in der Größenordnung 2 nA auf, was in etwa dem beobachteten elektrochemischen Rauschen

entspricht. Aus diesem Grunde wurden solche Sensoren hier nicht weiter charakterisiert⁹. Sämtliche auf Waferebene getestete Sensoren waren funktionstüchtig.

7.6 Test der vereinzelt Glukosesensoren

Die Wafer wurden auf die übliche Weise vereinzelt und auf Platinen gebracht. Der Kleber für das Die-Bonden bzw. das Epoxidharz für die selektive Verkapselung der Bonddrähte sind bei Raumtemperatur ausgehärtet. Trotz mechanischer Belastung nach dem Sägeprozeß (Reinigung der Waferoberfläche mit einem weichen Schwamm) lösten sich nur wenige Membranen von den Chipoberflächen. Bei VC283/17 überstanden ca. 98 % (135/138) der Sensoren die AVT, bei VC476/20 rund 84 % (177/210). Auf den großen Arbeitselektroden der getesteten Subchiptypen 3 und 7 haftete die Membran deutlich besser an, die Ausbeute betrug etwa 96 % (53/55). Optisch konnten bis auf leichte Verschmutzungen keine Defekte an den Membranen ausgemacht werden.

Die Funktionstüchtigkeit der Sensoren wurde in luftgesättigter und auf pH 7,0 gepufferter Meßlösung mit unterschiedlichen Glukosekonzentrationen getestet (bei gequollenen Membranen). In keinem Fall ist bei den vereinzelt Glukosesensoren das ursprüngliche Sensorsignal für die Substratsättigung wiedergefunden worden. Die größeren Abweichungen zeigen dabei Sensoren mit zusätzlicher diffusionlimitierender Membran (vgl. Bilder 7.8a und 7.8b). Dieser Befund ist ein weiteres Indiz für die oben vermutete Inaktivierung der Enzyme infolge einer pH-Wertänderung in der Enzymmembran bzw. im langsam verdunstenden Flüssigkeitstropfen. Durch die Abnahme des Lösemittels Wasser steigen die Produkt- und Eduktkonzentrationen stark an, eine Änderung des pH-Wertes ist unausweichlich und wäre nur durch Absaugen der Meßflüssigkeit nach erfolgter Untersuchung zu vermeiden. Auch eine Verschmutzung der Membran - insbesondere der Poren - durch den beim Sägen erzeugten feinen Siliziumstaub ist nicht auszuschließen. Die Folge wäre ein langsamerer Massentransport in die Membran und dadurch bedingt eine Abnahme des Sensorsignals [Hüb89].

⁹ Für den sinnvollen Einsatz der verwendeten UME müßte das Sensordesign geändert werden. Die GOD-Membran sollte wesentlich dicker als die Elektrodenradien sein. Zudem ist eine höhere Co-Substratkonzentration (Mediator) anzustreben, um eine hohe Konzentrationen des elektroaktiven Reaktionsproduktes in der GOD-Membran zu gewährleisten.

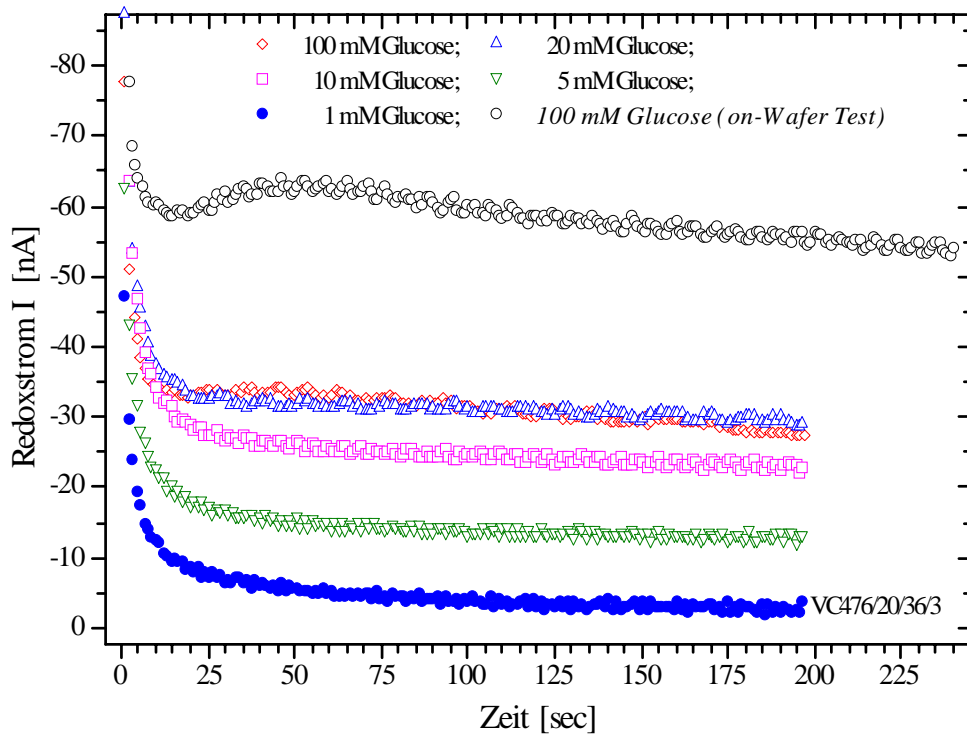


Bild 7.8a: Chronoamperometrie an einem Glukosesensors **mit** diffusionslimitierender Membran nach Vereinzelung und AVT (3-Elektrodenkonfiguration, $V_{pol} = +700 \text{ mV}$ vs. on-chip Referenz). Die Kennlinien für die Glukosekonzentrationen 20 mM und 100 mM beim off-Wafer Test überdecken einander.

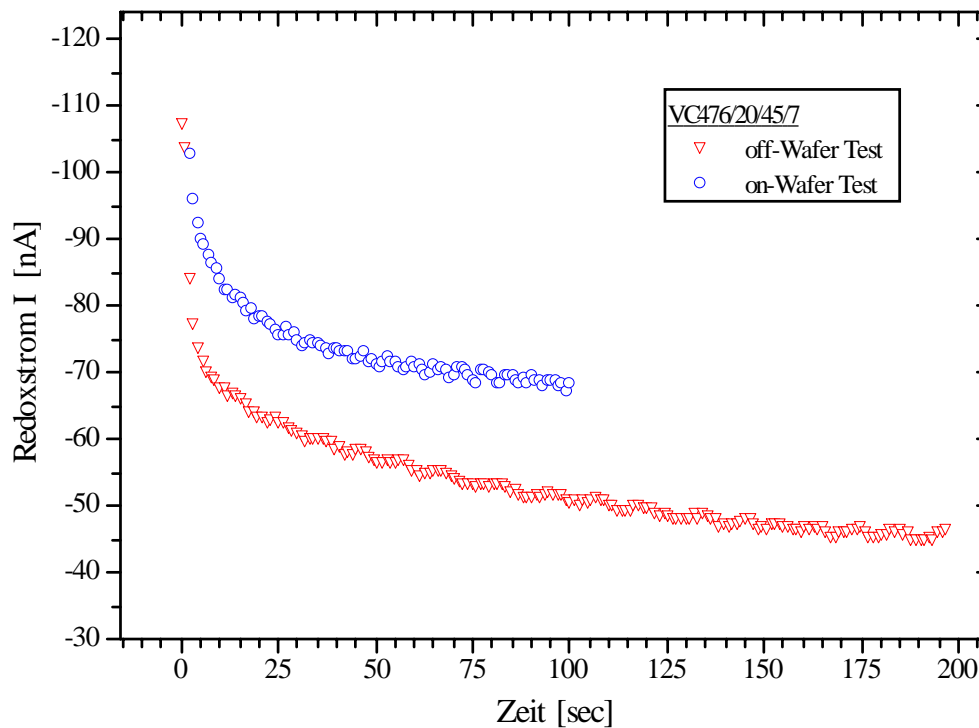


Bild 7.8b: Chronoamperometrie an einem Glukosesensors **ohne** diffusionslimitierende Membran vor und nach Vereinzelung und AVT (3-Elektrodenkonfiguration, $V_{pol} = +700 \text{ mV}$ vs. on-chip Referenz, $C_{Glukose}^* = 100 \text{ mmol/l}$).

In Bild 7.9 ist beispielhaft der typische gefundene Verlauf des Redoxstromes vs. die Glukosekonzentration für einen Sensor mit diffusionslimitierender Membran aufgetragen. Der nutzbare Meßbereich geht bis etwa 20 mM Glukosekonzentration, der Meßbereich ist bis ca. 10 mM Glukose linear.

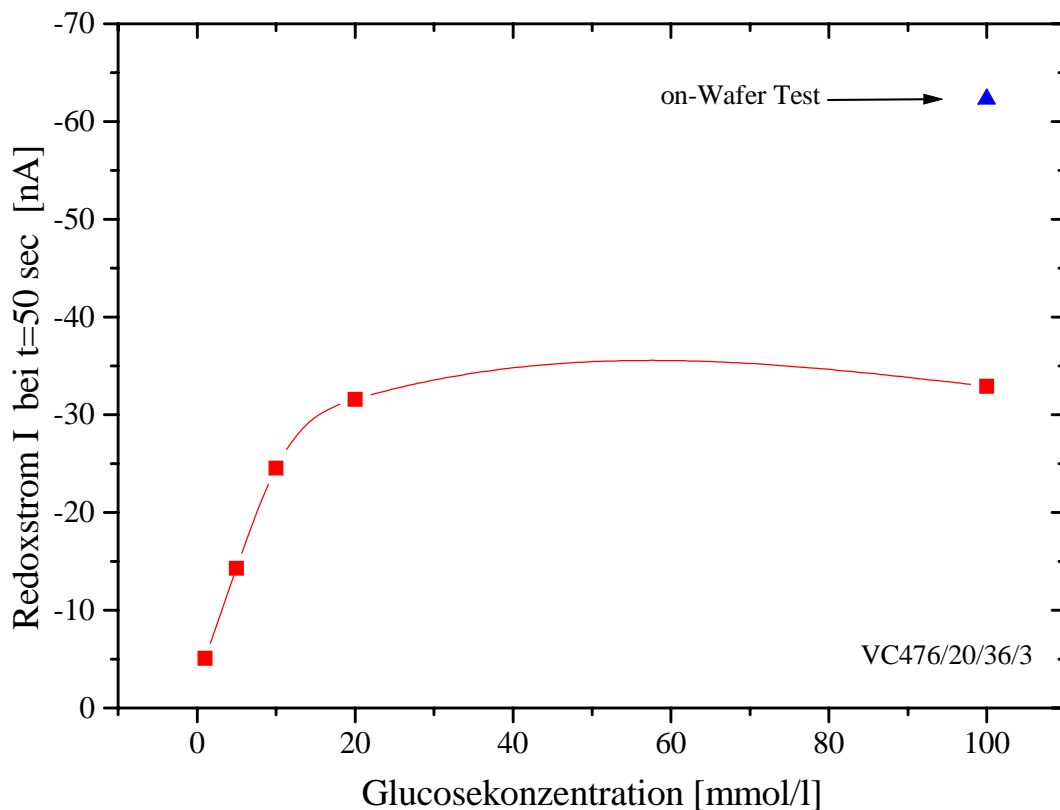


Bild 7.9: Sensorsignal vs. Glukosekonzentration nach Vereinzelung und AVT (3-Elektrodenkonfiguration, $V_{pol} = +700 \text{ mV}$ vs. on-chip Referenz). Die Meßwerte wurden den Strom-/Zeit-Verläufen von Bild 7.8 bei $t = 50 \text{ s}$ entnommen (Sensor mit diffusionslimitierender Membran).

7.7 Schlüsse

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen an den Glukosesensoren zeigte sich, daß die Funktionalität der Sensoren auch nach dem Vereinzelungsprozeß erhalten blieb. Eine eindeutige Bestimmung der Sensoreigenschaften in einem schnellen Test auf Waferebene war dagegen nicht möglich. Insgesamt ist für die charakterisierten Glukosesensoren eine Testzeit in der Größenordnung der Quellzeiten der Membranen notwendig, um quantitative Aussagen

treffen zu können. Ein Nachteil der gewählten Testmethode ist zudem die unerwünschte Beeinträchtigung der Enzymaktivität.

Die Arbeitshypothese, daß die Charakterisierung der Glukosesensoren auf der Grundlage der MICHAELIS-MENTEN-Kinetik möglich ist, korrelierte nur unzureichend mit den Meßdaten. An dieser Stelle sind für eine abschließende Beurteilung allerdings weitere Untersuchungen notwendig. Dabei sollte das Augenmerk insbesondere auf die Analyse der Ordinaten Schnittpunkte im LINEWEAVER-BURK-Plot Bild 7.6c gerichtet werden.

8.0 Amperometrische Transducer mit Rückseitenkontakten

In [Kapitel 1](#) wurde bereits erwähnt, daß nicht die Fertigung der Transducer oder deren Funktionalisierung der größte Kostenfaktor bei der Herstellung (bio-)chemischer Sensoren auf Dünnschicht-Substraten ist, sondern gewöhnlich die AVT, da keine Standardgehäuse und -technologien wie etwa in der Mikroelektronik existieren. Vor allem das aufwendige Verfahren zur selektiven Kapselung der Sensorvorderseiten ist nachteilig. Die Anordnung der elektrischen Kontakte auf der Chiprückseite führt daher zu einer erheblichen Vereinfachung des Gesamtsystemaufbaus. Rückseitenkontakte erhöhen zudem die Standzeit der Transducer, da das Lösemittel der Meßlösung nicht in den Kapselwerkstoff des Sensors diffundieren kann und so an den Bonddrähten und -pads keine Korrosion auftritt.

In der Literatur finden sich zwei prinzipielle Möglichkeiten zur Realisierung eines Rückseitenkontaktes: zum einen die Thermomigration, zum anderen das lokale Entfernen des Substrates („Rückseitenätzen“) und die nachfolgende Metallisierung der Gruben:

- Unter Thermomigration versteht man „die Erzeugung eines flüssigen Metall/Silizium-Tröpfchens oberhalb der eutektischen Temperatur und den Transport dieses Tröpfchens entlang eines Temperaturgradienten durch die Siliziumscheibe hindurch“ [Heu89]. An der heißeren Vorderseite des Tröpfchens löst sich Silizium bis zur Sättigungskonzentration $K_S^{T+\Delta T}$ und wird an der kälteren Tröpfchenrückseite entsprechend der dort niedrigeren Sättigungskonzentration K_S^T wieder ausgeschieden und rekristallisiert. Dabei wird das Metall als Dotiermaterial bis zur Löslichkeitsgrenze auf Gitterplätze des Siliziumkristalls eingebaut und elektrisch aktiviert [KSch82]. Gewöhnlich wird Aluminium und ein n-dotiertes Siliziumsubstrat verwendet (siehe z.B. [Ant77, Cli78, Wen79, MMü85, Joh92]). Auf diese Weise entsteht eine leitfähige dotierte Spur durch den Wafer, mit einem abrupten pn-Übergang an der Grenzschicht. Nachteilig bei der Thermomigration ist der hohe technologische Aufwand (siehe z.B. [Abb92]). Zudem zeigt das migrierende Tröpfchen infolge von Gitterfehlern keine exakt senkrechte Spur, so daß eine relativ große Unsicherheit über den Austrittspunkt besteht (sog. Random Walk; [Ant76]).
- Beim Rückseitenätzen werden üblicherweise naßchemische Ätzsysteme eingesetzt, um eine 3-dimensionale Strukturierung des Siliziums zu erhalten. Dabei haben anisotrope Ätzlösungen den Vorteil, daß die Ätzrate stark von der Kristallrichtung abhängig ist, mit einem Minimum in Richtung der {111}-Ebenen [Tri98]. Diese Kristallebenen können

daher als lateraler Ätzstopp beim Abtragen des Silizium auf (100)- oder (110)-Wafers eingesetzt werden, wodurch eine hohe Strukturgenauigkeit erreichbar ist. Die Geometrie der Ätzmaske mit der Kantenlänge M kann so bemäßt werden, daß die Ätzgrube den gesamten Wafer der Dicke h penetriert und ein Fenster mit *mindestens* der Kantenlänge F öffnet [Pet82]:

$$M = F + \frac{2h}{\tan(\alpha)}. \quad (8.1)$$

Dabei ist der $\alpha = 54,74^\circ$ der Winkel zwischen der $\{111\}$ - und der $\{100\}$ -Ebene (siehe Bild 8.1). Bedingt durch Waferdickenschwankungen und Maskenpositionierungsfehler erfährt die Kantenlänge F des geöffneten Fensters allerdings eine gewisse Ungenauigkeit.

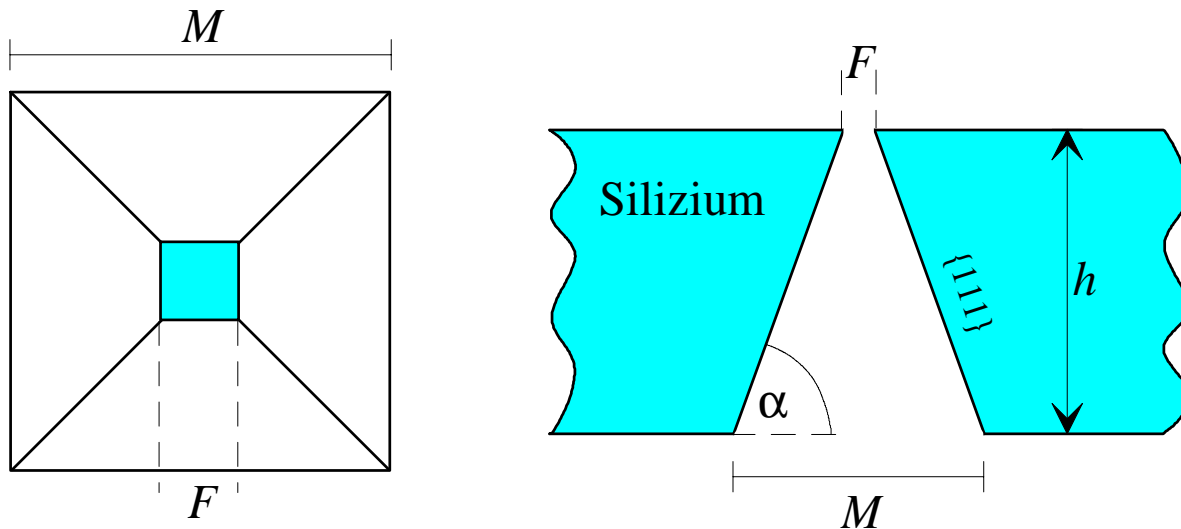


Bild 8.1: Schematische Darstellung der Ätzgruben nach dem anisotropen Ätzen eines (100)-Si-Wafers (F = Kantenlänge der Öffnung bei der Äztiefe h , M = Kantenlänge der Maske, $\alpha = 54,74^\circ$).

In dieser Arbeit wurde das anisotrope Rückseitenätzen von Siliziumwafern mittels **Tetramethylammoniumhydroxid** (TMAH bei 80° C) eingesetzt. Dieses Ätzmittel ist als einziges der bekannten Ätzsysteme CMOS-kompatibel, sehr einfach zu handhaben und weist eine gute Selektivität zu Siliziumdioxid und Siliziumnitrid auf [Tri98]. Die im folgenden beschriebenen Tätigkeiten wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes VIMAS durchgeführt und sind im Projektabschlußbericht des IMS über den Projektkoordinator VDI/VDE-IT, Teltow, öffentlich zugänglich [BMBF, Kös98/2].

8.1 Festlegung der Chiparchitektur

Zur Herstellung der rückseitenkontaktierten amperometrischen Transducer wurde ein Maskensatz entworfen (SXX638), der verschiedene Transducertypen sowie Teststrukturen realisiert. Als Substrat dienten doppelseitig polierte p-Si-Wafer ($\varnothing = 150 \text{ mm}$, Waferdicke $380 \pm 10 \mu\text{m}$, spezifische Leitfähigkeit $30 - 50 \Omega\text{cm}$). Die charakteristischen Abmessungen der Transducer sowie die Lage und Geometrie der Elektroden sind identisch zu jenen aus VC476 (siehe Bild 1.6 und Tabelle 1.2). Dies gilt entsprechend für die Elektrodenmetalle (Arbeits Elektroden bzw. Gegenelektroden: Platin; Pseudo-Referenzelektrode: Silber) und die Wahl von hochleitfähigem Polysilizium zur Definition der Leiterbahnen zu den Rückseitenkontakten. Die Fotolithographie auf der Wafervorderseite („V-Fototechniken“) erfolgte in einem Step- und Repeatprozess, während die Fototechniken auf der Waferrückseite („R-Fototechniken“) mit einem Justierbelichtungsgerät durchgeführt wurden.

In Bild 8.2a ist der Prozeßverlauf bis zum Rückseitenätzen dargestellt. Zunächst ist auf den Wafern beidseitig ganzflächig Bor implantantiert worden (20 keV , $Q = 6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), um Inversionskanäle an der Grenzschicht Silizium/Feldoxid zu verhindern. Nach dem Aufwachsen des Standard-Feldoxids (FOX, 770 nm) auf beiden Waferseiten wurde polykristallines Silizium (Poly-Si, 800 nm) aufgebracht, mit Phosphoroxychlorid (POCl_3) aus der Gasphase hoch dotiert und mit der ersten V-Fototechnik strukturiert. Anschließend daran erfolgte die Abscheidung von Siliziumnitrid (135 nm , beidseitig) und phosphordotiertem Siliziumglas (PSG, 1000 nm) zur Passivierung des Wafers. Nach der zweiten V-Fototechnik wurde das PSG über den Elektrodengebieten entfernt und ein weiteres Siliziumoxid (Opferoxid, 200 nm) aufgebracht, welches für die spätere Strukturierung der Elektrodenmetalle notwendig war (siehe weiter unten).

Zur elektrischen Kontaktierung der Chipvorderseiten wurden durch anisotropes Rückseitenätzen definierte Ätzgruben auf den Chiprückseiten erzeugt (Bild 8.2b). Die Ätzfenster (drei pro Transducer) liegen unterhalb einer später zu kontaktierenden Poly-Si Fläche, die die jeweiligen Elektroden kontaktiert. Bei den Subchips - insbesondere bei den Teststrukturen - wurde die Größe der Kontaktlochöffnungen (Übergang Chiprückseite zu Chipvorderseite) variiert. Die Kantenlängen F der Öffnungen betragen $20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$, $60 \mu\text{m}$ bzw. $80 \mu\text{m}$.

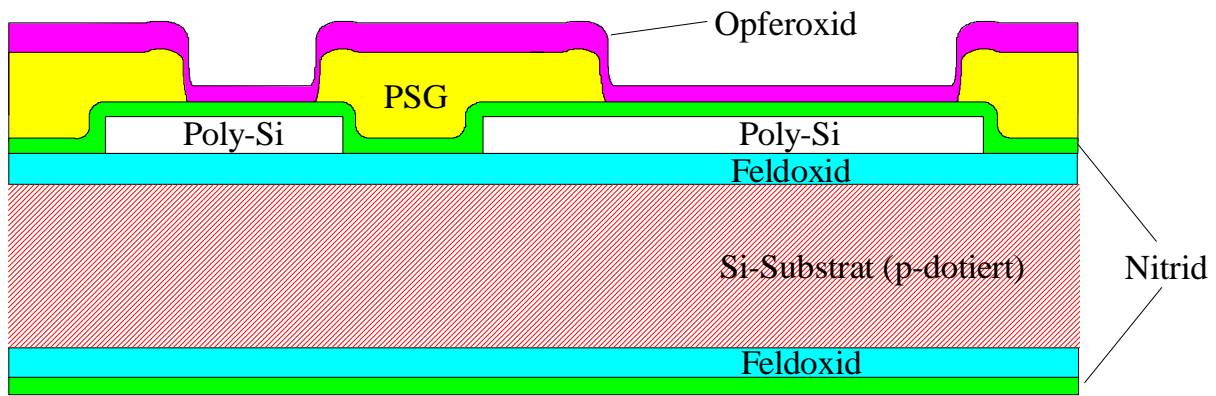


Bild 8.2a: Schematische Darstellung der Waferstruktur vor dem Rückseitenätzen. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden für den Prozeßflow ausschließlich Standard-CMOS-Prozeßschritte eingesetzt.

Die Waferrückseiten sind in einer von MERLOS et al. beschriebenen Doppelmaskentechnik strukturiert worden [Mer95]. Nach der ersten R-Fototechnik wurde die rückseitige Nitridschicht bis zum FOX entfernt, wodurch Leiterbahnen bzw. Anschlußpads definiert sind. Die unmittelbar folgende zweite R-Fototechnik definiert über dem freigelegten FOX die Ätzmaske zum anisotropen Rückseitenätzen (Bild 8.2b). Diese Technik ermöglicht nach dem Rückseitenätzen sowohl eine zunächst vorgesehene galvanische Metallisierung der Ätzgruben als auch eine elektrische Isolation der Rückseitenkontakte zum Substrat, ohne weitere Fototechniken auf den Waferrückseiten zu benötigen (für solche Fototechniken muß ein spezieller Belackungsprozeß mit einem nicht standardisierten Fotolack entwickelt werden [Kers95, Chri96]).

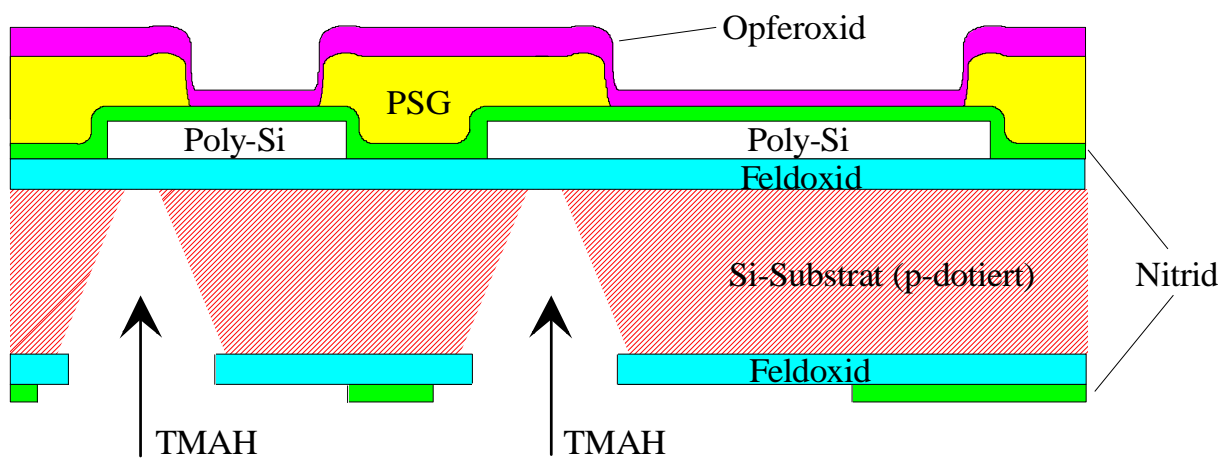


Bild 8.2b: Rückseitenätzen an den amperometrischen Transducern.

Als Ätzstopp für das anisotrope Rückseitenätzen fand das vorderseitige FOX Verwendung, so daß Membranen der Schichtfolge FOX/Poly-Si/Passivierung (von der Chiprückseite aus gesehen) den Abschluß der Ätzgruben bildeten (Bild 8.2b).

Zur elektrischen Isolation der Rückseitenkontakte vom Substrat wurden vor der Metallisierung der Ätzgruben pn-Übergänge („Dioden“) an den freiliegenden Substratflächen der Waferrückseiten erzeugt. Die notwendige Phosphordotierung des p-Siliziums erfolgte nach dem Entfernen des Ätzstopps (naßchemisch mit Flußsäure HF; gleichzeitig wird das FOX über den mit der ersten R-Fototechnik definierten Leiterbahnen entfernt) aus der Gasphase via POCl_3 -Belegung (Bild 8.2c).

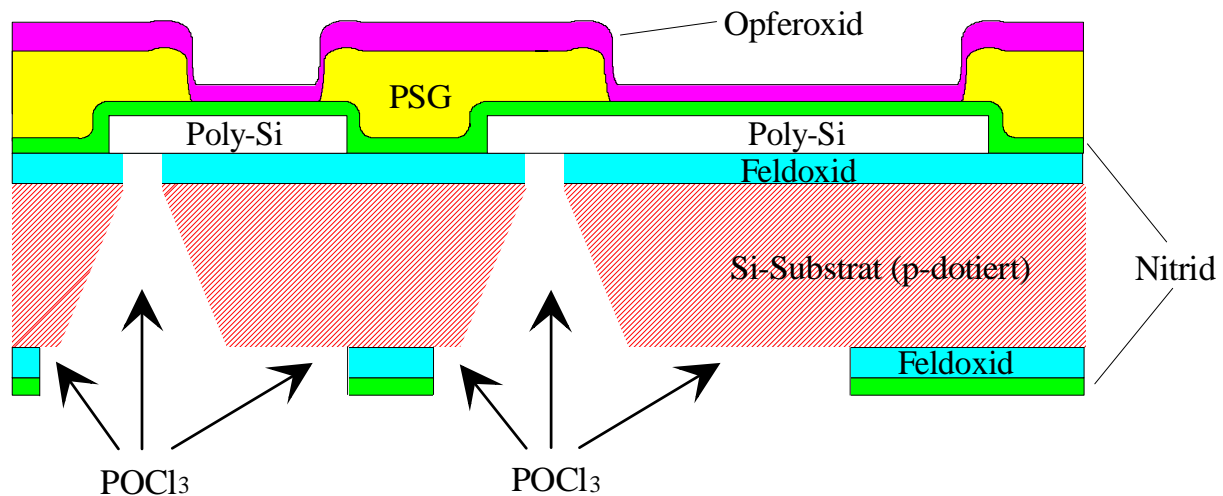


Bild 8.2c: Entfernen des Ätzstopps und Dotierung des Substrats zur Erzeugung von pn-Übergängen.

Die Elektrodenmetallisierungen sind im Anschluß an das Rückseitenätzen über sog. Lift-Off Prozesse strukturiert worden. Die dritte V-Fototechnik definierte die Referenzelektrode, die vierte V-Fototechnik die Arbeits- und Gegenelektrode. Zunächst ist jeweils das Opferoxid in einem Naßätzschritt mit verdünnter HF deutlich überätzt worden, so daß eine definierte Abrißkante für den Lift-Off entstand. Nach dem anisotropen Ätzen des Nitrids bis zu Poly-Si wurden die Haft- und Elektrodenmetalle in Situ mittels Kathodenzerstäubung („Sputtern“) aufgebracht. Der Lift-Off erfolgte in Aceton *ohne* Ultraschall, um die Membranen nicht zu zerstören. Verursacht durch Ätzmaskenfehler waren pro Wafer durchschnittlich etwa 2,5% der Membranen defekt. Die Prozeßführung mit den bereits rückseitengeätzten Wafern - im

wesentlichen die beiden V-Fototechniken - führte zu keinerlei weiteren beobachtbaren Defekten an den Membranen.

In einem letzten Schritt wurde über die Rückseitenmetallisierung der Ätzgruben der elektrische Kontakt zur Chipvorderseite hergestellt (Bild 8.2d). Liegt eine elektrische Spannung zwischen jeweils zwei Rückseitenkontakten, so wird immer eine der beiden Dioden zum Substrat in Sperrichtung betrieben.

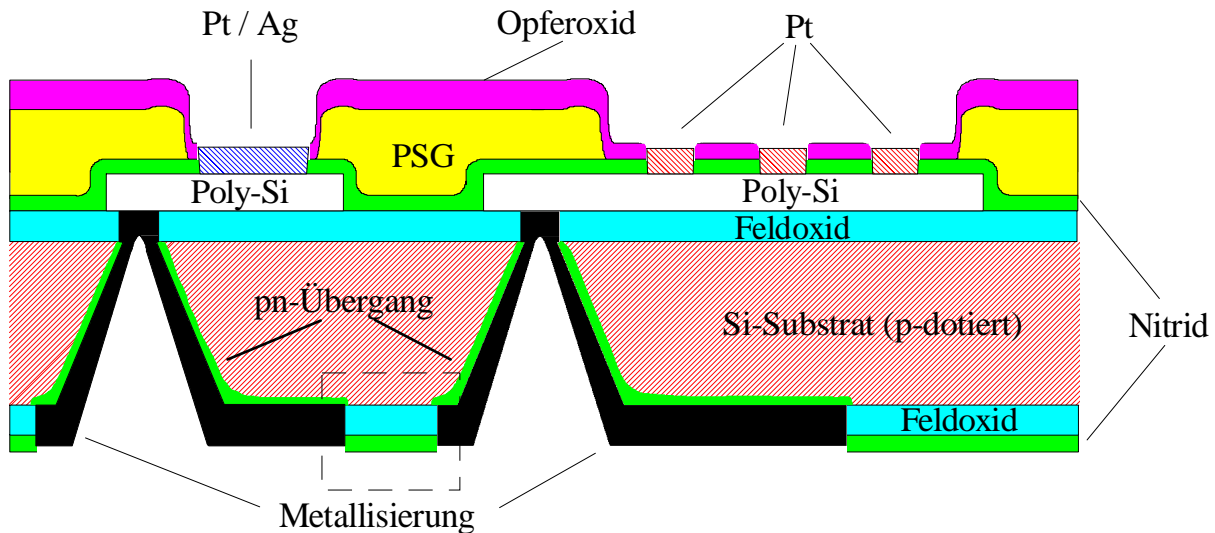


Bild 8.2d: Schematischer Waferquerschnitt VC577 nach beendeter Prozeßführung. Die Prozessierung ist bis zu den abschließenden Metallisierungen vollständig CMOS-kompatibel. Die Diodeneigenschaften werden durch den gestrichelt gezeichneten Bereich festgelegt (siehe [Kapitel 8.2](#)).

In Tabelle 8.1 sind die auf VC577 realisierten Subchiptypen mit ihren charakteristischen Abmessungen aufgeführt:

- R1...R6 sind rückseitenkontaktierte Transducer, die sich jeweils in der Ausführung der Arbeitselektroden unterscheiden. Bei den Transducertypen R1 - R5 sind als Arbeitselektroden UMAs realisiert worden, während Typ R6 eine durchgehende Metallisierung auf der Poly-Si-Ebene aufweist;
- T2 und T4 sind vorderseitenkontaktierte Transducer. Im Unterschied zu den vorderseitenkontaktierten Transducern aus VC476 wurde für die Metallisierung der Kontaktpads kein Aluminium verwendet, sondern Silber. Daher konnten die nötigen

Prozeßschritte in jene Masken integriert werden, die zur Strukturierung der Referenzelektroden dienen. Insgesamt wurden für die Herstellung von T2 und T4 lediglich vier Fototechniken benötigt;

- Mit KELVIN ist ein Subchip bezeichnet, der spezielle Teststrukturen zur Quantifizierung der Kontaktwiderstände am Übergang Poly-Si/Rückseitenmetall enthält. Diese sollten mit Hilfe von sogenannten KELVIN-Strukturen bestimmt werden [Loh85, Gil87].
- Mit VDP ist ein Subchip bezeichnet, der spezielle Teststrukturen zur Quantifizierung der Schichtwiderstände der Rückseitenmetallisierungen enthält. Diese sollten mit Hilfe von sogenannten VAN-DER-PAUW-Strukturen bestimmt werden [Pauw58, Bue78/1, Bue78/2].

Tabelle 8.1: Geometrien der Arbeitselektroden: a - Radius der Ultramikroelektroden, d - Abstand der UME untereinander, N - Anzahl der parallel geschalteten UME, F - Kantenlänge der Poly-Si-Membranen.

Subchip	2a [μm]	d [μm]	N	F [μm]
R1	10	100	9	20
R2	10	100	9	40
R3	10	200	9	60
R4	10	200	9	80
R5	20	100	9	40
R6	500 x 500 bzw. 250 x 500	-	-	80
T2	10	200	9	-
T4	20	200	9	-
KELVIN	-	-	-	20, 40, 60, 80
VDP	-	-	-	20, 40, 60, 80

Die Prozeßführung von VC577 war darauf ausgelegt, das Rückseitenmetall in einem galvanischen Verfahren aufzubringen. In der Literatur sind Verfahren zum stromlosen (d.h. rein chemischen) Abscheiden von Nickel auf Siliziumoberflächen beschrieben, für die keine Saatschicht nötig ist (siehe z.B. [Furu96]). Ein solches Verfahren ist prinzipiell batchfähig und bedarf bei geeigneter Prozeßführung keinerlei zusätzlicher, nicht qualifizierter Prozeßschritte in der Technologielinie. Da am IMS keine Mikrogalvanik zur Verfügung steht, wurde die Fa. PAC TECH GmbH, Falkensee, mit der stromlosen galvanischen Metallisierung der Ätzgruben beauftragt.

Es stellte sich jedoch schon in den Vorversuchen heraus, daß die Erarbeitung der nötigen Technologieschritte zur Herstellung von haftfesten Nickelschichten auf VC577 den gegebenen Zeit- und Finanzrahmen sprengen würden. Die Abscheidungen waren insgesamt schlecht haftend (Ablösungen schon beim abschließenden Spülen) und nicht selektiv oder nicht geschlossen (siehe Bild 8.3). Die Variation der Expositionszeit in der HF-Desoxidation vor der Galvanik sowie der Temperatur der Aktivierungslösung (20° C bzw. 40° C) und der Expositionszeit im Nickel-Bad hatten keinen eindeutigen Einfluß auf die Abscheidungseigenschaften [PACT97]. Die Anstrengungen in Richtung Mikrogalvanik wurden daher eingestellt.

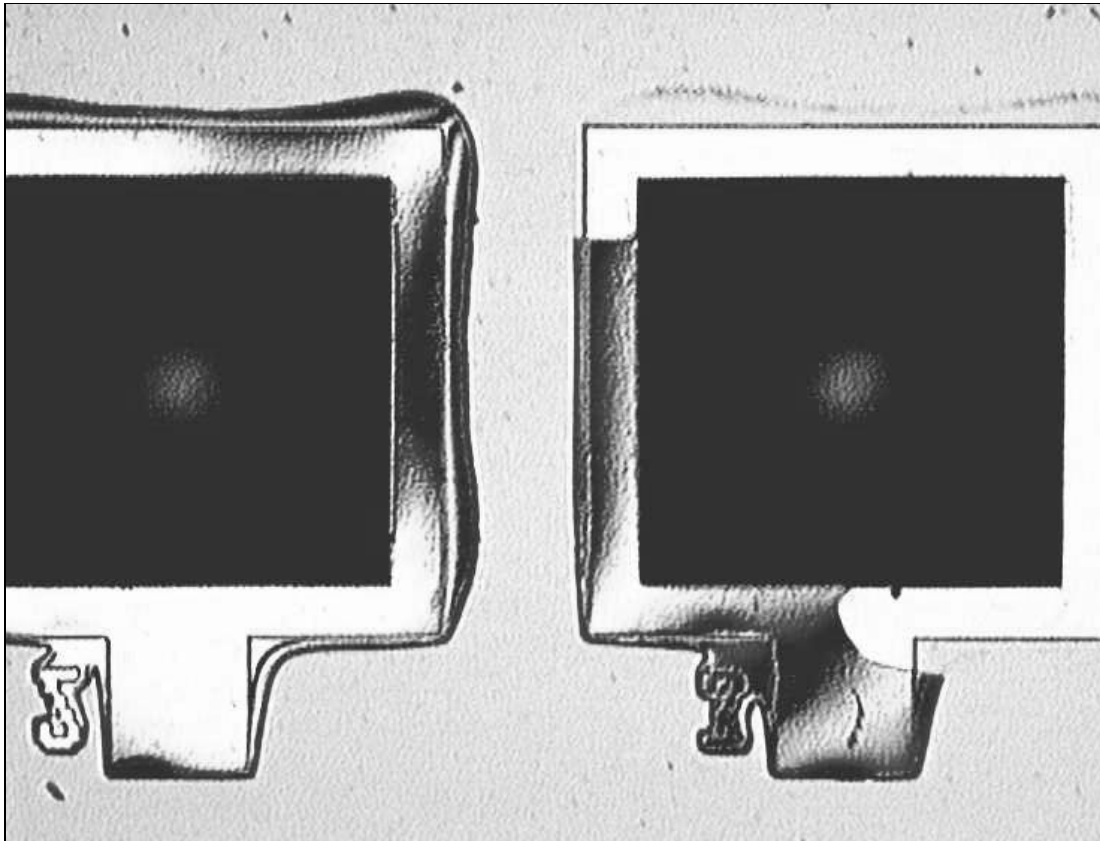


Bild 8.3: Abgebildet sind Ätzgruben nach der stromlosen galvanischen Metallisierung. Die Nickelschichten sind z. T. abgerissen und wachsen über den definierten Bereich hinaus. Die Haftung ist insgesamt ungenügend.

Um die Waferrückseiten ohne Fototechnik metallisieren zu können, sind mit einem Tiefenätzverfahren (STS-Ätzanlage am IMS Dresden) zwei Hartmasken aus Siliziumwafern hergestellt worden, welche die nicht zu metallisierenden Chipflächen abschatten (sog.

„Schattenmasken“). Strukturierungsvorlage für die Masken war der Einfachheit halber jeweils die vorhandene Rückseitenmaske für die erste R-Fototechnik aus VC577. Die Schattenmasken aus biegesteifem Silizium zeichneten sich durch eine gute Handhabbarkeit und eine hervorragende Strukturtreue auf (siehe Bild 8.4a und 8.4b). Die hochplanaren Oberflächen dieser Masken lagen sehr eng an den Rückseiten der Wafer aus VC577 an. Die Schattenmasken wurden unter einem Lichtmikroskop auf die Rückseite der Wafer justiert und am Waferrand mit einigen Tropfen Cyanacrylat (Sekundenkleber) fixiert. Der Kleber konnte nach erfolgter Rückseitenmetallisierung in einem Acetonbad entfernt werden.

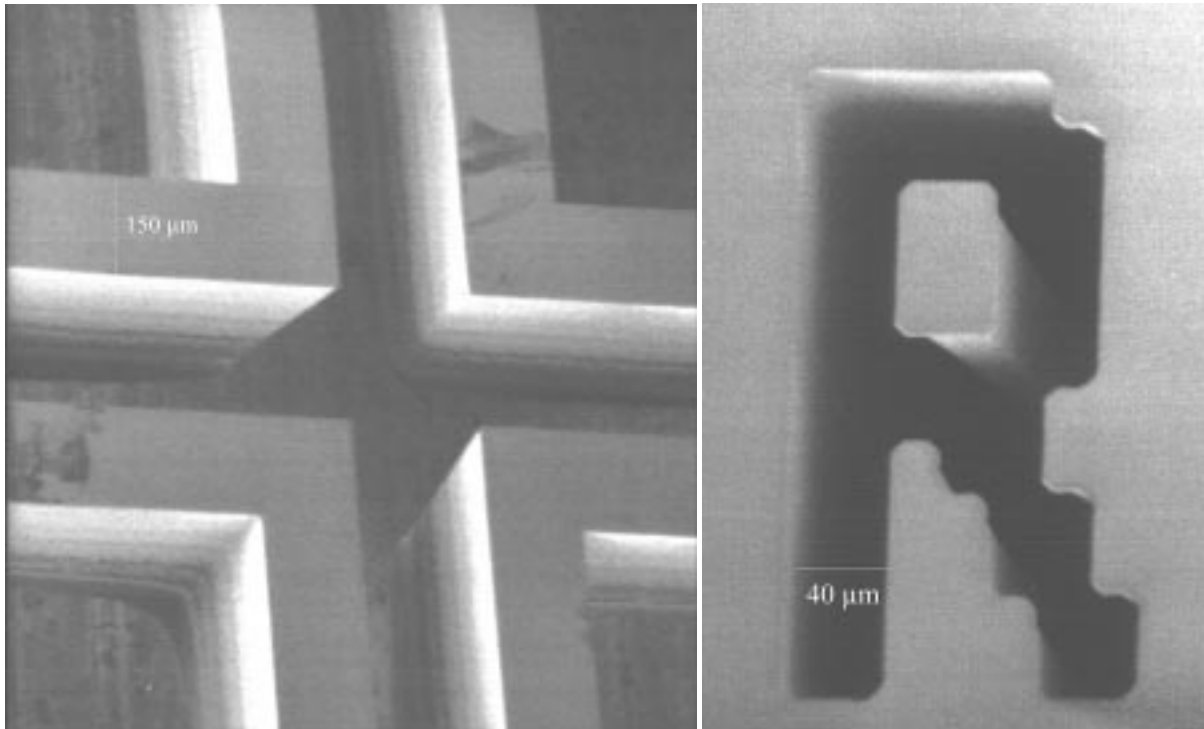


Bild 8.4: Raster-Elektronen-Mikroskop-(REM)-Aufnahme von Details der Schattenmasken. Links: Ausschnitt aus VDP-Struktur; Rechts: Kennzeichnung für den Rückseitenkontakt der Referenzelektrode.

Die Rückseitenmetallisierungen wurden zunächst am IMS Duisburg gesputtert (Schichtfolge Ti/Pt/Ag). Die ungerichtete Bewegung der Metallatome beim Sputtern infolge elastischer Stöße mit den Plasmaatomen führte jedoch zu einem "Unterkriechen" der Schattenmasken (insbesondere der Stege zwischen den Ätzmaskenöffnungen), so daß es zu elektrischen Kurzschlüssen zwischen benachbarten Rückseitenkontakten kam. Daher wurden die Waferrückseiten in der Folge mittels Elektronenstrahlverdampfens metallisiert. Beim Elektronenstrahlverdampfen breiten sich die verdampften Atome nahezu geradlinig von der

Quelle aus. Für dieses Beschichtungsverfahren wurden Aufdampfanlagen am IMS Dresden bzw. am Fraunhofer-Institut für Festkörpertechnologie München (Schichtfolge Cr/Ni/Au bzw. Al) genutzt.

In Bild 8.5 ist eine REM-Aufnahme einer via Si-Schattenmaske und Elektronenstrahlverdampfen mit Aluminium metallisierten Ätzgrube abgebildet ($d_{Al} = 2,5 \mu m$). Die Metallisierung ist nur geringfügig unter die relativ eng an den Wafer anliegende Schattenmaske gekrochen, so daß es zu keinem Kurzschluß zwischen den benachbarten Kontakten kam. In der Bildmitte ist auf dem Grubengrund deutlich die Membran zu erkennen, über die eine der sensitiven Elektroden auf der Chipvorderseite kontaktiert wird. Die Schichtdicke der Metallisierung ist so zu wählen, daß sie die als Ätzstopp dienende FOX-Schicht auf der Wafervorderseite übersteigt.

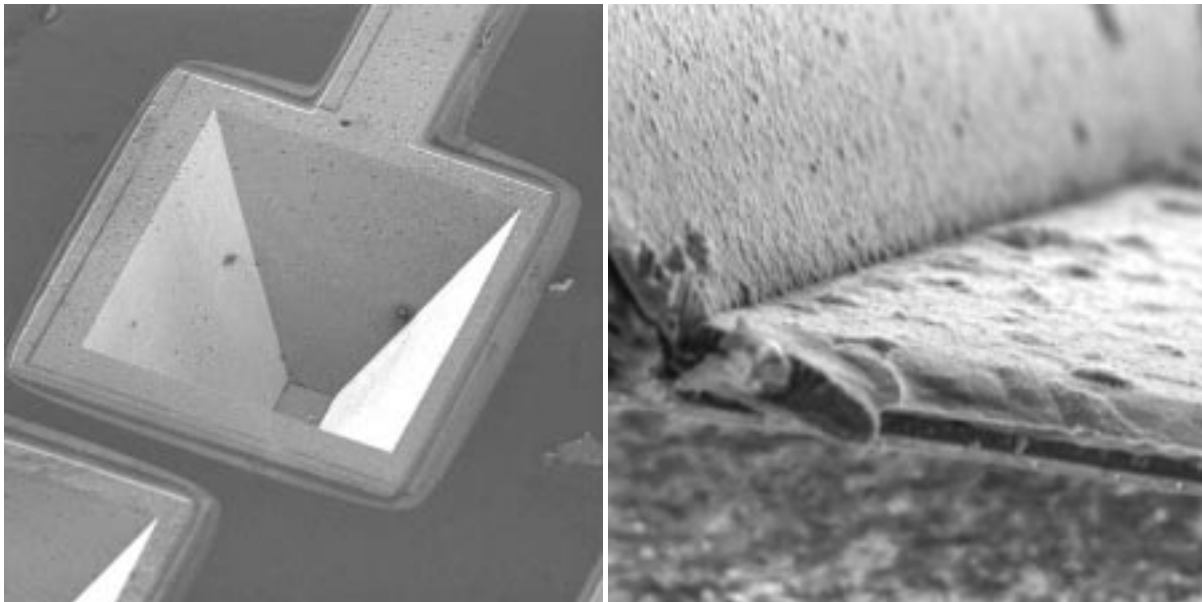


Bild 8.5: Links eine REM-Aufnahme einer via Si-Schattenmaske metallisierten Ätzgrube mit erkennbar abgeschattetem Gebiet zwischen den Kontakten ($2,5 \mu m$ Al). Die Membran auf dem Grubengrund ist deutlich zu erkennen. Rechts eine Detailaufnahme eines Membranquerschnittes und des geschlossenen Überganges der Metallisierung von der Membran zur {111}-Grubenwand .

8.2 Strom-/Spannungscharakteristik der Rückseitenkontakte

Ein überaus kritischer Punkt ist die elektrische Isolierung der Rückseitenkontakte zum Substrat. Die UMA werden in wässrigen Lösungen mit Polarisationsspannungen etwa im

Bereich ± 1 V betrieben. Die auftretenden Redoxströme für Substratkonzentrationen um 1 mM liegen dann in der Größenordnung 10 nA (siehe [Kapitel 2](#)). Die maximal zulässigen Leckströme sollten im angegebenen Spannungsbereich daher < 1 nA sein.

Die pn-Übergänge wurden durch eine 30-minütige POCl_3 -Belegung bei 930°C erzeugt. Die Diffusionsprofile für die {111}-Ebenen der Ätzgrubenwände bzw. für die (100)-Ebene (Ätzgrubenberandung, Rückseitenleiterbahnen) sind in den Bildern 8.6a, 8.6b und 8.6c dargestellt. Die p-Grunddotierung des Siliziums ist ca. $3 \cdot 10^{14} \cdot \text{cm}^{-3}$. Aus Bild 8.6a ist ersichtlich, daß der pn-Übergang in einer Tiefe von ca. 900 nm liegt. Ein Einfluß der Bor-Implantation (siehe Bild 8.6c) auf das Diffusionsprofil ist lediglich durch den leichten Höcker in der räumlichen Verteilung der Phosphorkonzentration zu erkennen. In der mittleren Zone ist der graduelle Abstieg des dotierten Gebietes durch den Einbau der Phosphoratome zu erkennen. Die Zonen mit Konzentrationen oberhalb ca. 10^{19}cm^{-3} (bei der die Löslichkeitsgrenze von Phosphor in Silizium erreicht ist) sind tatsächlich das Gebiet der Rückseitenmetallisierung, da die gemessene spezifische Leitfähigkeit einen Wert von $10^{-4} \Omega\text{cm}$ gerätebedingt nicht unterschreiten kann). Nach Bild 8.6b erfolgt in [111]-Richtung ein abrupter pn-Übergang bei einer scheinbaren Diffusionstiefe von ca. 150 nm. Die Bemaßung ist jedoch vermutlich nicht exakt, da bei der Probenpräparation der Grubenwandwinkel nicht verlässlich kompensiert werden konnte und der Schliffwinkel daher eine Ungenauigkeit aufwies, die an die Bestimmung der Diffusionstiefe weitergegeben wird. Die Grubenwände konnten zu Beginn des Technologiedurchlaufes naturgemäß nicht implantiert werden.

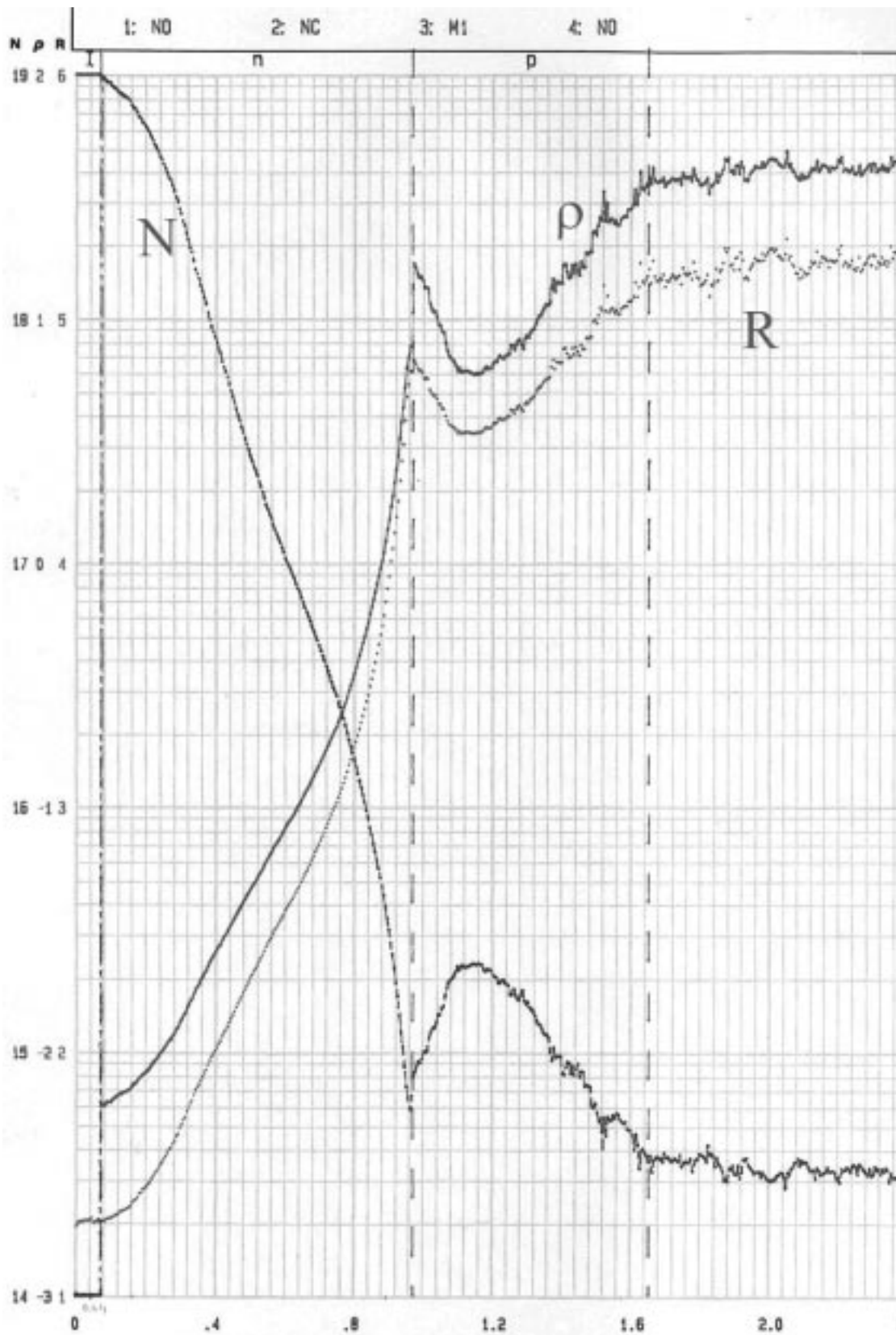


Bild 8.6a: Diffusionsprofil der Phosphor-Dotierung und pn-Übergang in [100]-Richtung an VC577/13 nach erfolgter Prozessierung (*R*: aufgenommene Meßdaten, ρ : berechneter spezifischer Widerstand, *N*: berechnete Dotierstoffkonzentration). Auf der Abzisse ist die Diffusionstiefe in μm aufgetragen.

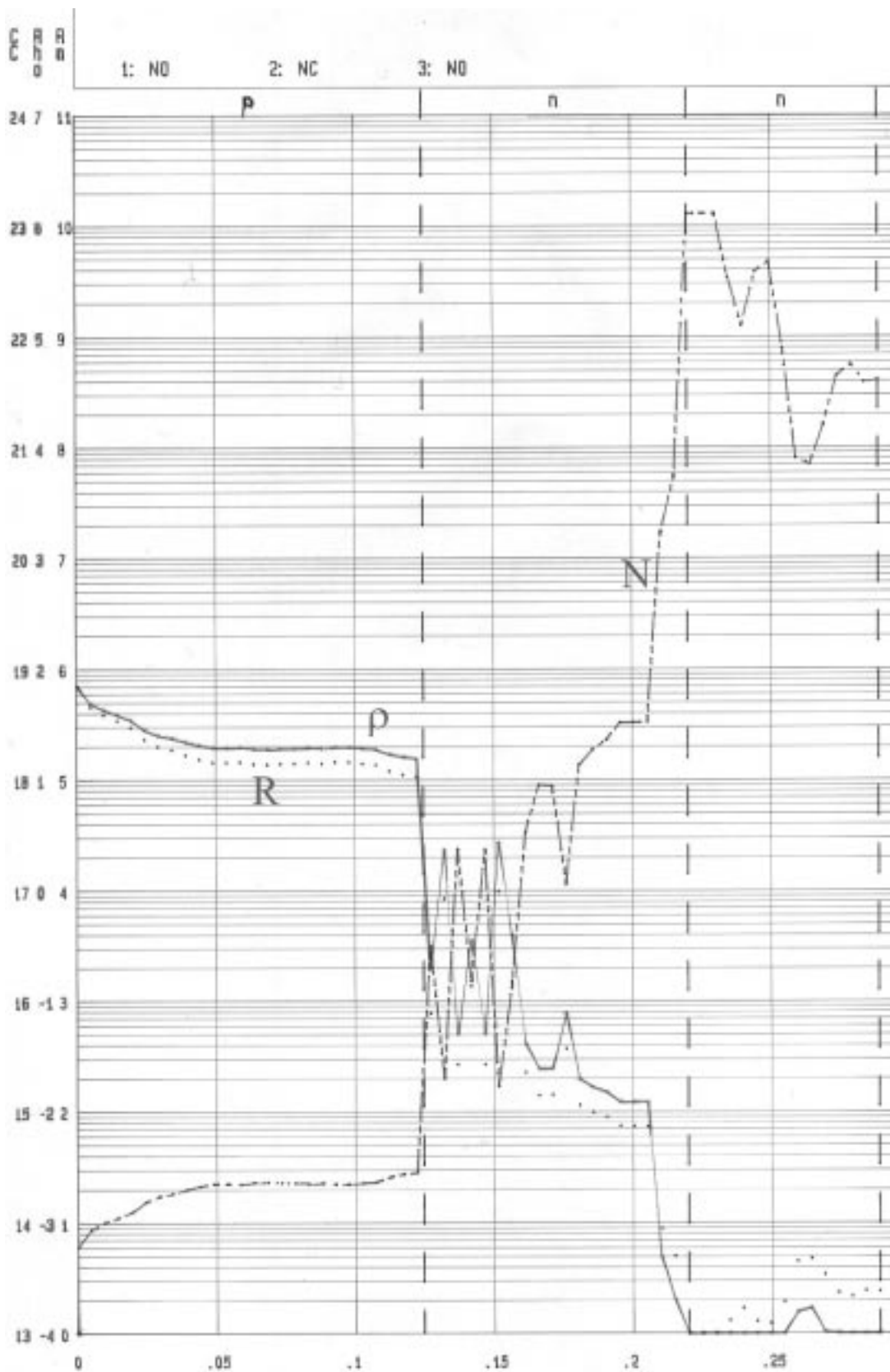


Bild 8.6b: Räumliche Ausdehnung der Phosphorkonzentration und pn-Übergang in [111]-Richtung an VC577/21 nach erfolgter Prozessierung (*R*: aufgenommene Meßdaten, *p*: berechneter spezifischer Widerstand, *N*: berechnete Dotierstoffkonzentration). Auf der Abzisse ist die Diffusionstiefe in μm aufgetragen.

Im Anschluß an die Rückseitenmetallisierung wurden an einem automatischen Waferprober on-Wafer Strom-/Spannungskennlinien zwischen benachbarten Rückseitenkontakten der amperometrischen Transducer aufgenommen. Bei den Strömen handelt es sich um die Sperrströme der gegeneinandergeschalteten Diodenstrukturen (bzw. um die unerwünschten Leckströme bzgl. des Betriebes der Transducer). In den Bildern 8.7 und 8.8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen an den Wafern VC577/15 (Rückseitenmetall Al) und VC577/14 (Rückseitenmetallisierung Cr/Ni/Au) abgebildet. Die Kennlinien sind repräsentativ für diese und äquivalent prozessierte Wafer.

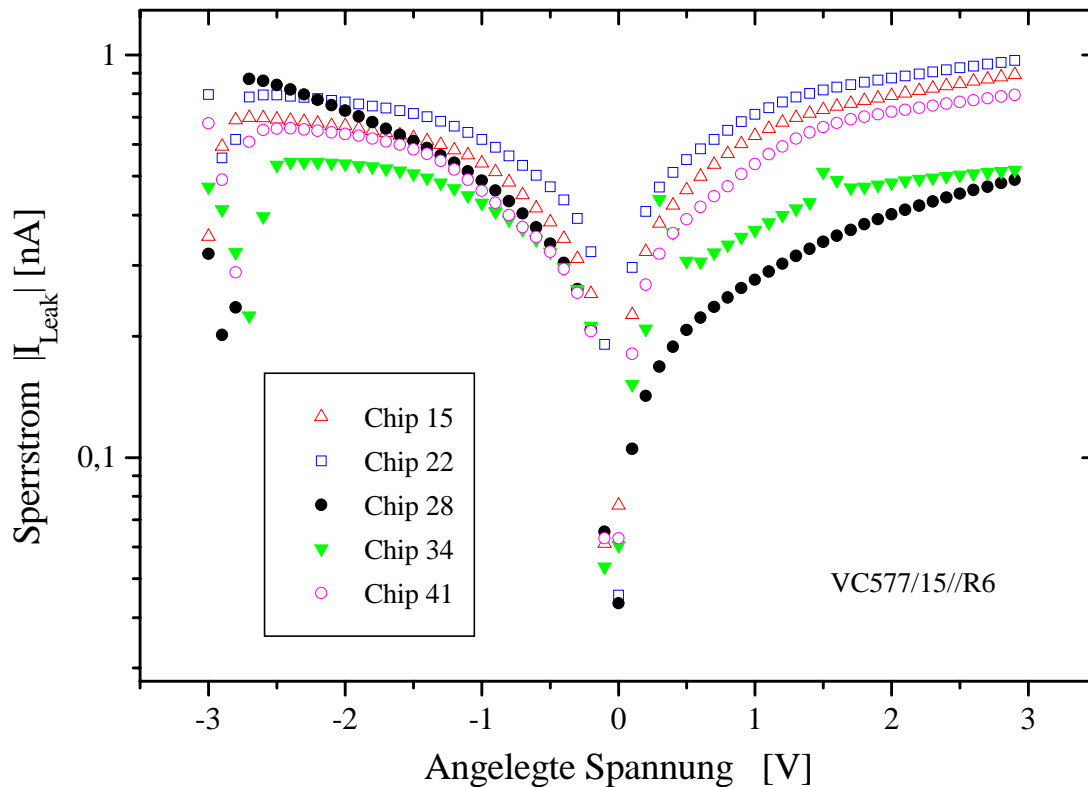


Bild 8.7: Leckstromkennlinien von VC577/15. Die Kontaktierung erfolgte on-Wafer an benachbarten Rückseitenkontakten von Subchip R6 (Rückseitenmetallisierung Al, abgedunkelter Prober, $T = 25^\circ \text{C}$). Die bezeichneten Chips wurden direkt aufeinanderfolgend getestet.

Die absoluten Leckströme im Spannungsbereich $\pm 3 \text{ Volt}$ liegen in der Größenordnung 1 nA , womit diese Transducer prinzipiell als Sensorelemente in amperometrischen Meßzellen in Frage kommen. Die anfänglichen Verzerrungen der Kennlinien sind auf den fehlenden Substratkontakt bei VC577 zurückzuführen. Das Substratpotential wird über die in Durchlaßrichtung gepolte Diodenstruktur eingestellt. Bei Wechsel der Polarität an den

Probernadeln fließt die Ladung aus der Raumladungskapazität ab. Dies geschieht umso langsamer, je besser die elektrische Isolation der Rückseitenkontakte zum Substrat ist.

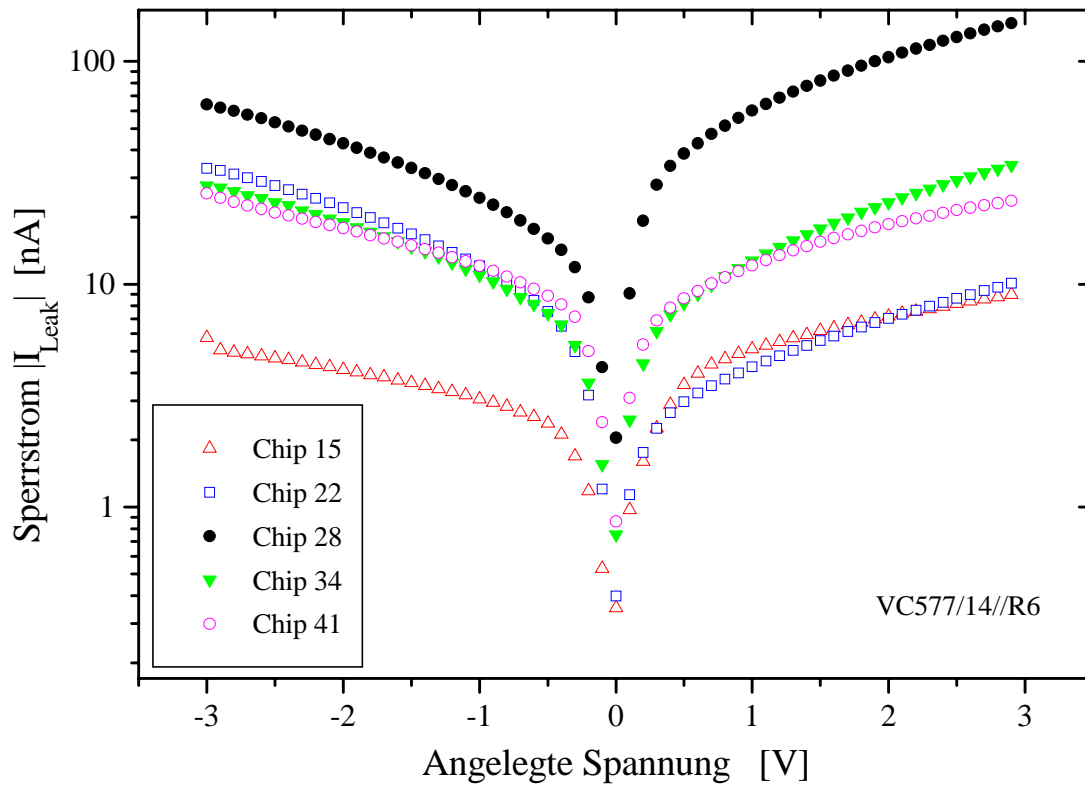


Bild 8.8: Leckstromkennlinien von VC577/14. Die Kontaktierung erfolgte on-Wafer an benachbarten Rückseitenkontakten von Subchip R6 (Rückseitenmetallisierung Cr/Ni/Au, abgedunkelter Prober, $T = 25^\circ \text{C}$). Die bezeichneten Chips wurden direkt aufeinanderfolgend getestet.

Über die Rückseitenkontakte der Subchips von VC577/14 fließen gegenüber jenen von VC577/15 deutlich höhere Leckströme (bei gleichartiger Waferprozessierung). Trotz der Diffusionsbarriere ist hier wahrscheinlich Gold in die Si-Grenzfläche migriert und hat die elektrischen Eigenschaften des pn-Überganges durch die Erzeugung tiefer Störstellen verändert.

Reale Sperrkennlinien weichen vom „idealen“ Diodenverhalten mehr oder weniger stark ab. Insbesondere steigt oberhalb einer bestimmten Sperrspannung der Sperrstrom sehr stark an (sog. Durchbruch, vgl. Bild 8.9). Da die Durchbruchspannung $U_{BR} > 6E_{gap}^{Si} \cdot q^{-1}$, handelt es sich beim Durchbruchmechanismus der hier betrachteten Diodenstrukturen um die Lawinenbildung durch Stoßionisation in der Raumladungszone (hier stellt q die Elektronen- bzw. Löcherladung dar und $E_{gap}^{Si} = 1,12 \cdot eV$ den Bandabstand von Silizium bei

Raumtemperatur) [Sze81]. Das verwendete Elektrometer K617 begrenzt den Strom auf Werte um $\pm 3,8 \text{ mA}$.

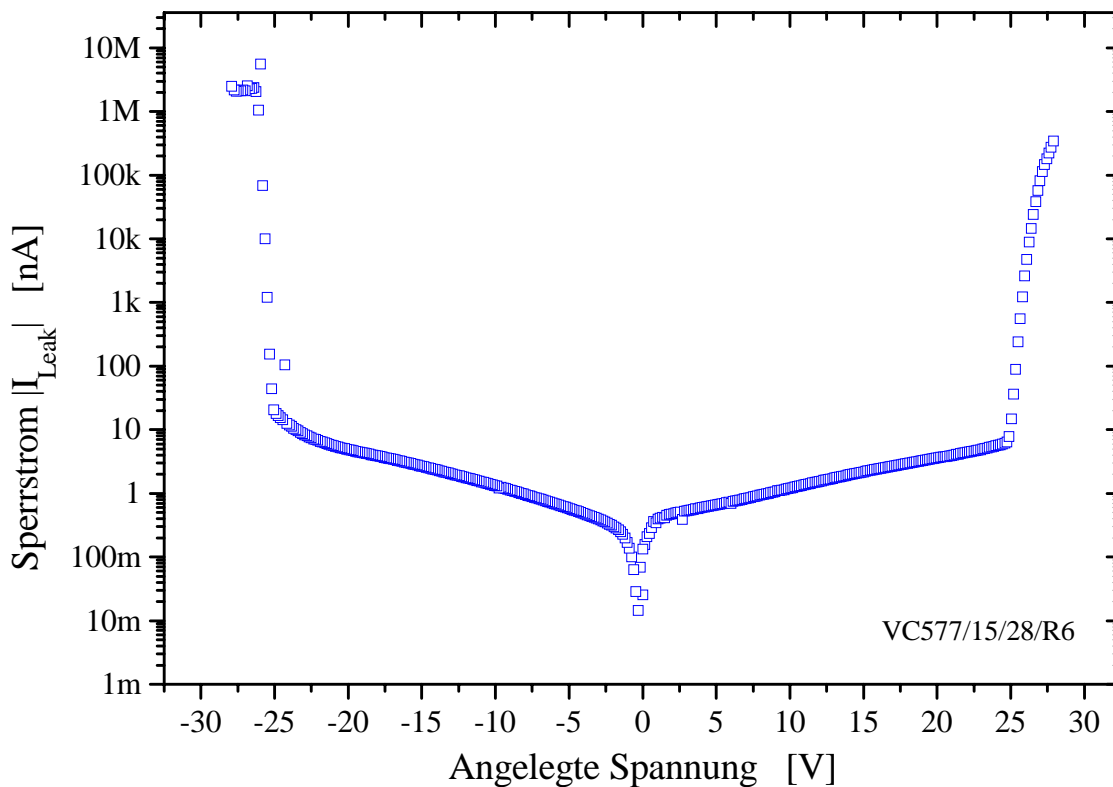


Bild 8.9: Durchbruchkennlinie von VC577/15 Die Kontaktierung erfolgte on-Wafer an benachbarten Rückseitenkontakten von Subchip 28/R6 (Rückseitenmetallisierung Al, abgedunkelter Prober, $T = 25^\circ \text{ C}$).

An den {111}-Ätzgrubenwänden ist kein Bor implantiert. Bild 8.6b ist zu entnehmen, daß ein nahezu abrupter Übergang von n- zu p-dotiertem Halbleitermaterial stattfindet, mit einer relativ niedrigen p-Grunddotierung. Die Durchbruchspannung für einen solchen pn-Übergang sollte bei einigen hundert Volt liegen [Sze81], so daß die Diodeneigenschaften wohl im wesentlichen durch die Diffusionsprofile an der (100)-Ebene und insbesondere an den Maskenrändern bestimmt sind (siehe gestrichelt gezeichneter Bereich in Bild 8.2d).

In der Literatur sind vergleichbare Untersuchungen kaum zu finden, da zumeist über ionenselektive Feldeffekttransistoren (ISFET) mit Rückseitenkontakten an Source und Drain berichtet wird. Bei den ISFETs interessieren in erster Linie der Durchgangsstrom als Funktion des Gatepotentials bzw. die Leckströme zwischen Gate und Source [Saka90]. WEN et al. diskutieren die Sperrstromcharakteristik an Bauteilen mit nur einem Rückseitenkontakt,

der mittels Thermomigration realisiert wurde [Wen79]. Der Sperrstrom dort liegt bei einer vergleichbaren Kontaktfläche in der Größenordnung von Transducern aus VC577/15 (vgl. Bild 8.7).

Zur optimalen Funktion der amperometrischen Transducer müssen die Rückseitenkontakte OHMsch sein. Auf den Subchips VDP und KELVIN existieren jeweils vier Teststrukturen, die sich durch die Kantenlänge der Ätzfenster unterscheiden. Die verschiedenen einzelnen Teststrukturen auf den Subchips sind über Poly-Si Leiterbahnen auf der Wafervorderseite miteinander verbunden (siehe Bild 8.10). Auf diese Weise können von der Wafervorderseite bzw. -rückseite jeweils einfache U/I-Kennlinien aufgenommen werden.

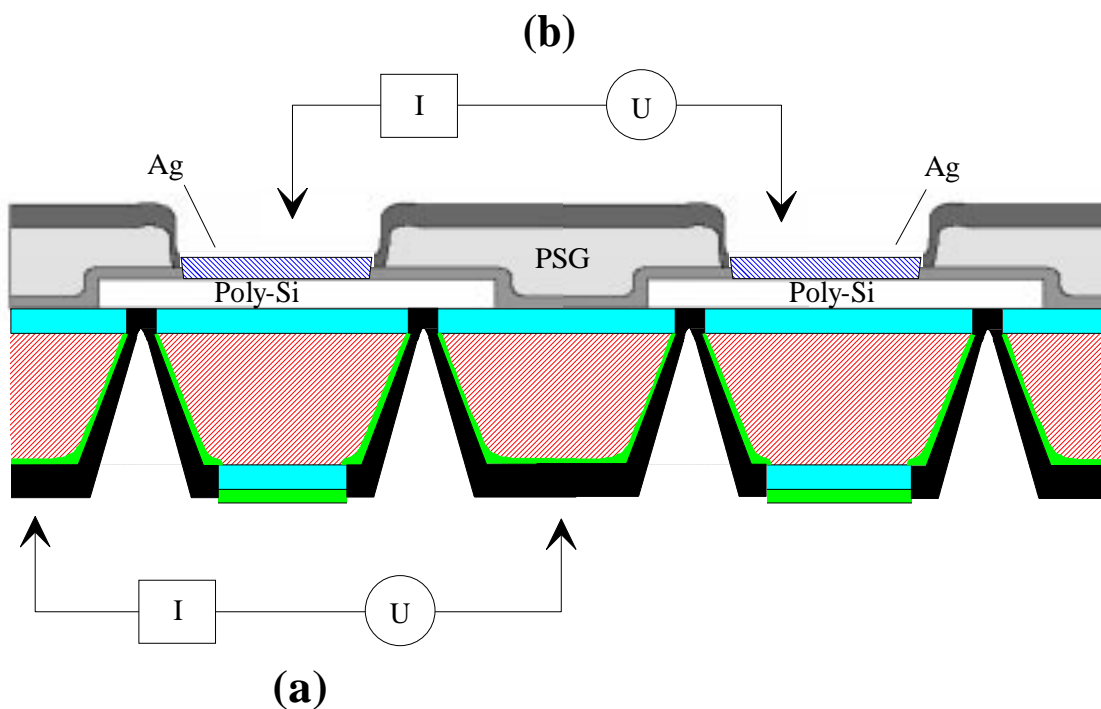


Bild 8.10: Meßanordnung zur Aufnahme der U/I-Kennlinien: (a) Messung von der Waferrückseite; (b) Messung von der Wafervorderseite.

Die in den Bildern 8.11 und 8.12 dargestellten U/I-Kennlinien von der Waferrückseite aus gemessen worden (Anordnung (a) in Bild 8.10). Tatsächlich waren die Kennlinien selbst nach kurzer HF-Desoxidation vor dem Einbau in die Beschichtungsanlagen nicht OHMsch (Bild 8.11).

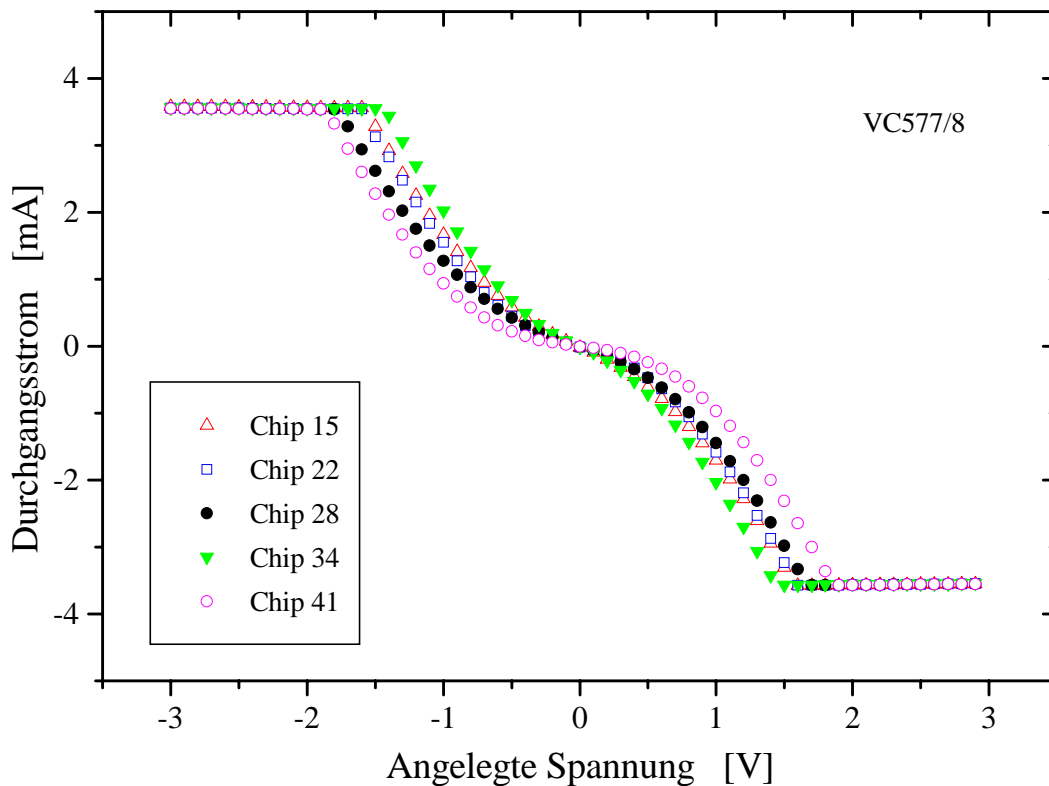


Bild 8.11: U/I-Kennlinien von VC577/8 im Anschluß an die Rückseitenmetallisierung. Die Kontaktierung erfolgte on-Wafer an benachbarten Rückseitenkontakten von Subchip VDP (Rückseitenmetallisierung Al, abgedunkelter Prober, $T = 25^\circ \text{C}$). Die Rückseitenkontakte sind über Poly-Si Leiterbahnen auf der Wafervorderseite elektrisch verbunden. Die bezeichneten Chips wurden direkt aufeinanderfolgend getestet. Das verwendete Elektrometer K617 begrenzt den Strom.

Erst nach einer Temperung (30 min bei $T = 470^\circ \text{C}$ unter Formiergas $\text{N}_2:\text{H}_2$) wurden OHMsche Strom-/Spannungskennlinien bestimmt (siehe Bild 8.12). Der den Kennlinien zu entnehmende OHMsche Widerstand liegt hier bei ca. 220Ω und deckt sich gut mit dem berechneten Wert, der aufgrund des bekannten Square-Widerstandes der Poly-Bahnen ($10,2 \Omega/\square$) ermittelt werden konnte.

Bei Verwendung von Aluminium als Rückseitenmetall fließen nach dem Temperaturschritt keine erhöhten Sperrströme über die Rückseitenkontakte der Subchips. Dagegen zeigt sich bei Wafern mit Ti/Cr/Au-Beschichtung für eine Temperung bei 230°C ein signifikanter Anstieg des Sperrstromes (was als weiterer Hinweis für eine Migration von Au in die Grenzschicht gewertet werden kann).

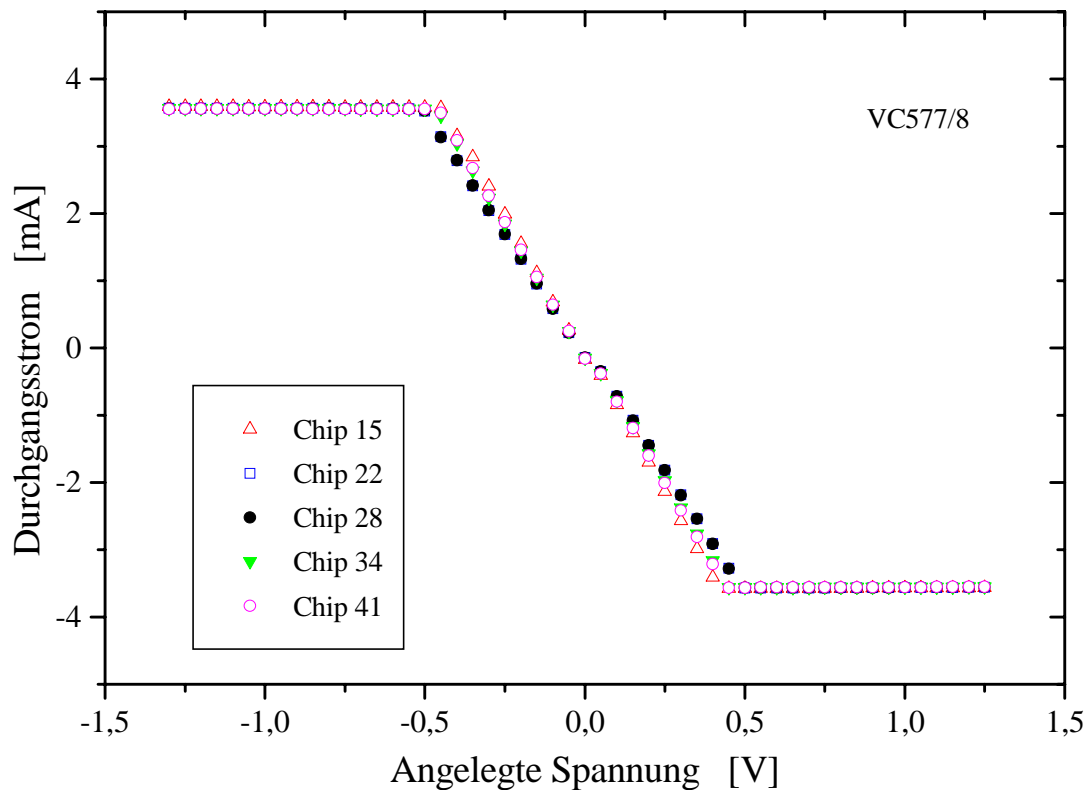


Bild 8.12: U/I-Kennlinien von VC577/8 nach einer 30-minütigen Temperung bei $T = 470^\circ \text{C}$ unter $\text{N}_2:\text{H}_2$. Die Kontaktierung erfolgte entsprechend der in Bild 8.11 beschriebenen Untersuchung. Das verwendete Elektrometer K617 begrenzt den Strom.

Die Bestimmung der Kontakt- und Übergangswiderstände mit den KELVIN und VDP-Strukturen in der Meßanordnung (b) von Bild 8.10 brachte unbefriedigende Ergebnisse. Die gemessenen Potentialdifferenzen fluktuierten stark und waren z.T. nicht reproduzierbar. Ursächlich dafür war eine zu kurze Ätzzeit beim Öffnen der Kontaktfenster für die Elektrodenmetallisierung auf der Wafervorderseite, so daß ein inhomogener Passivierungsrest insbesondere zwischen Platin und Poly-Si verblieb. Dies ließ sich durch Widerstandsmessungen an den vorderseitenkontaktierten Subchips T4 anhand der Bestimmung des Widerstandes zwischen der Gegenelektrode *CE* (Platin) bzw. der Referenzelektrode *Ref.* (Silber) und den zugehörigen Bondpads verifizieren (Bild 8.13). Die Abweichung des Widerstandswertes vom Widerstand der entsprechenden Poly-Si Leiterbahnen (ca. $400 \ \Omega$ bzw. $700 \ \Omega$) ist auf einen erhöhten Kontaktwiderstand zurückzuführen. Die Strom-/Spannungskennlinien an Kontakten mit unzureichend geöffneten Kontaktfenstern sind nicht OHMSch.

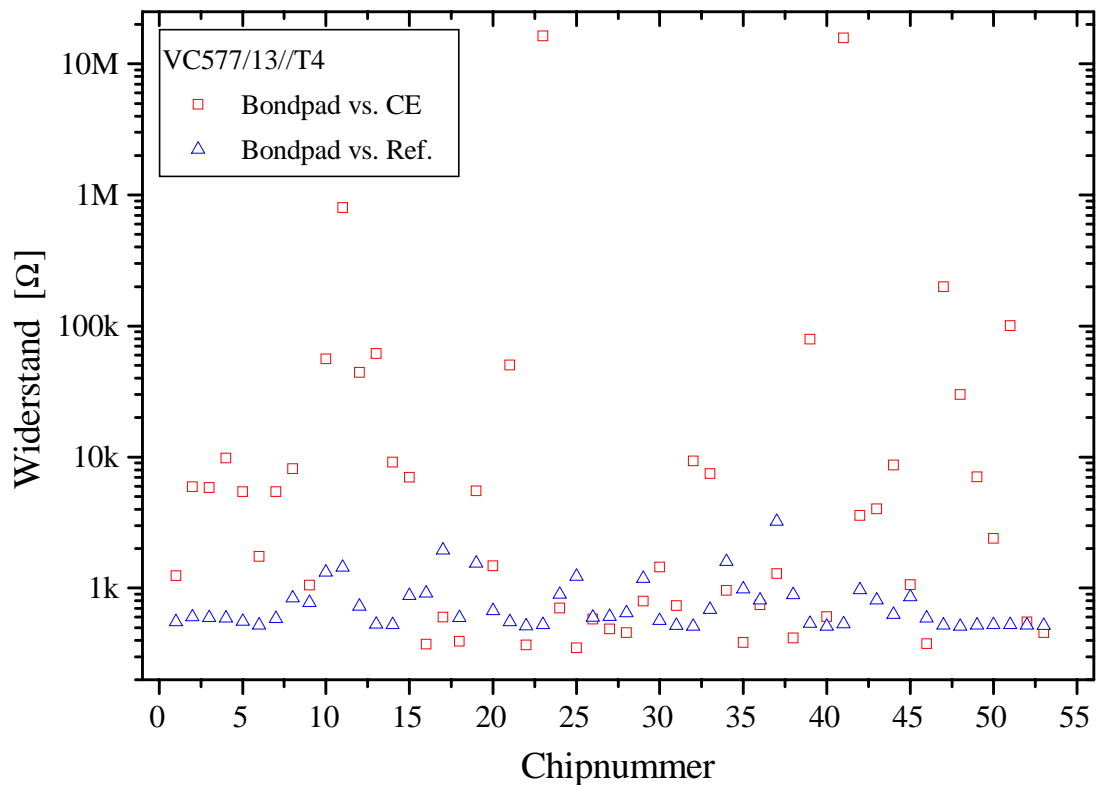


Bild 8.13: On-Wafer Widerstandsmessung am vorderseitenkontaktierten Subchip T4 von VC577/13. Kontaktiert wurden die Gegenelektrode *CE* (Platin) bzw. die Referenzelektrode *Ref.* (Silber) und das zugehörige Bondpad.

Da es sich um inhomogene und sehr dünne Passivierungsreste zwischen dem Poly-Si und den Elektrodenmetallen handelte, konnte bei den bereits aufgebauten Transducern ein elektrischer Durchbruch an den Passivierungsschichten herbeigeführt werden. Hierzu sind die relativ großen Gegen- und Referenzelektroden (beim Chiptyp R6 auch die Arbeitselektrode vs. Gegenelektrode) der Transducer miteinander kontaktiert und auf diese Weise kurzgeschlossen worden. Anschließend reichte ein Spannungspuls von 3 - 5 Volt an den zugehörigen Rückseitenkontakten zum Durchbruch, so daß zumindest voll funktionstüchtige Subchips R6 vorlagen. Die übrigen Transducer konnten lediglich in einer 2-Elektrodenanordnung betrieben werden (*CE* vs. *Ref.*).

An den UMAs der rückseitenkontaktierten Transducer war es nicht möglich, einen elektrischen Durchschlag herbeizuführen. Der Grund hierfür dürfte in einer etwas geringeren Ätzrate bei der Fensteröffnung vor der Pt-Abscheidung und dem daraus resultierenden etwas dickeren Passivierungsrest liegen (beim Plasmaätzen beeinflusst die laterale Ausdehnung des

Ätzfensters den Austausch der reaktiven Moleküle des Ätzmediums mit den bereits abreagierten Molekülen bzw. den entstandenen Komplexen).

8.3 Aufbau und Beurteilung von Demonstratoren

Im Anschluß an die technologische Realisierung von Funktionsmustern wurden stichprobenhaft rückseitenkontaktierte Transducer unter Laborbedingungen untersucht. Dazu sind die Chips von VC577/13 nach der Vereinzelung mit der Chipvorderseite so auf Platinen geklebt worden, daß die sensitive Fläche der Transducer über einer Nut zu liegen kam und so Kontakt zur Meßlösung hatte (Bild 8.14).

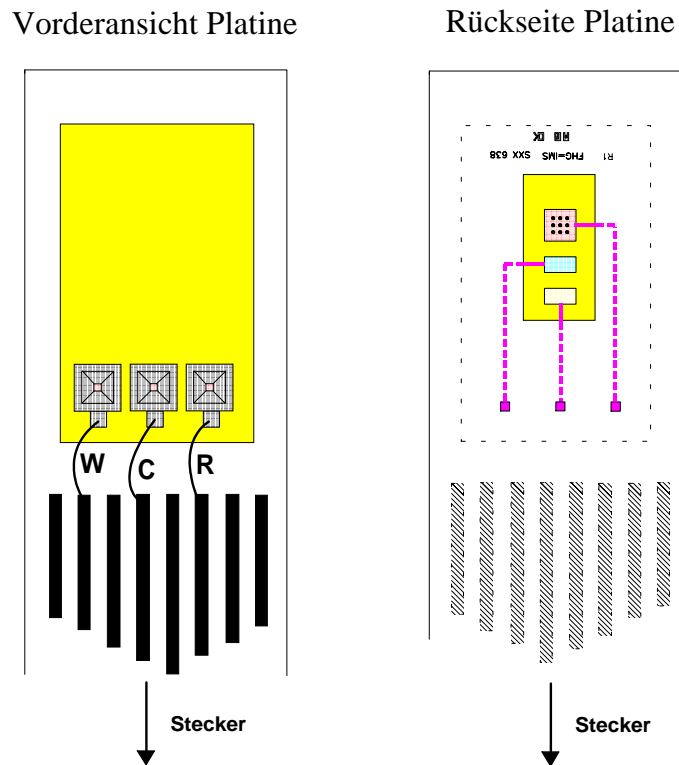


Bild 8.14: Aufbau der rückseitenkontaktierten Transducer auf Platinen. In die Platinen ist eine Nut gefräst, durch die die Elektroden in Kontakt mit der Meßflüssigkeit stehen. Links: Aufsicht auf die Leiterbahnseite der Platinen; Rechts: Aufsicht auf die Platinenrückseite.

Die Funktionalität der rückseitenkontaktierten Subchips R6 wurde bei Raumtemperatur durch elektrochemische Untersuchungen in 3-Elektrodenkonfiguration getestet (je 10 mM $K_3/K_4Fe(CN)_6$). In Bild 8.15 sind CV an rückseitenkontaktierten Transducern dem CV eines

äquivalenten Transducern aus VC476 gegenübergestellt ($WE: 500 \times 500 \mu m^2$). Die Verschiebung des CV von VC476/13/17/3 resultiert aus einer Erschöpfung des Silbervorrates, so daß das Bezugspotential durch das System $Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$ definiert wird. Demgegenüber wurden die rückseitenkontaktierten Transducer vs. $Ag/AgCl/0,1 M KCl$ gemessen (siehe Kapitel 4). Sowohl die relativen Peakpotentiallagen als auch die Peakströme stimmen weitgehend überein.

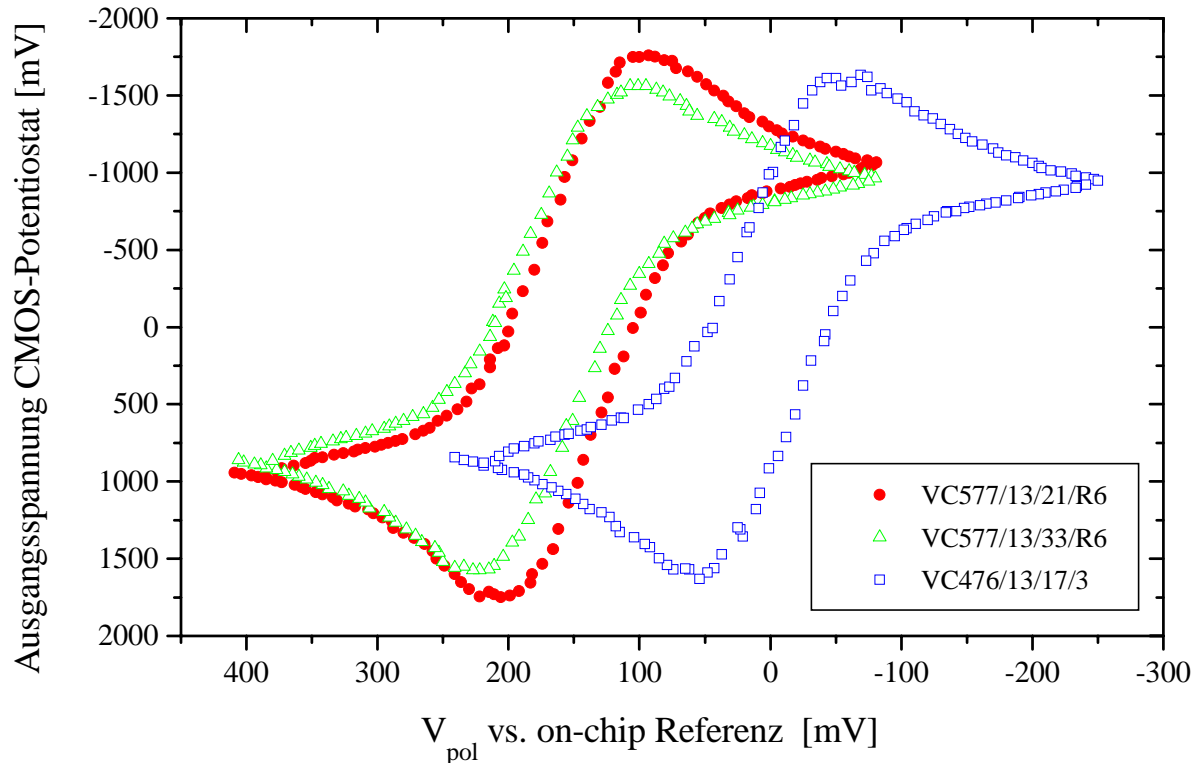


Bild 8.15: Gegenüberstellung cyclovoltammetrischer Messungen an rück- und vorderseitenkontaktierten Subchips ($C_{Ox,Red}^* = 10 mM K_3/K_4Fe(CN)_6$, $v = 50 mV/sec$; Potentiostat VC408/3/17, $f_{clk} = 20 kHz$; Probenraum abgedunkelt, $WE: 500 \times 500 \mu m^2$).

In Bild 8.16 sind die CV von rückseitenkontaktierten Subchips mit typischen Defekten dargestellt. Beim Überschreiten des Gleichgewichtspotentials E_{eq} in kathodischer Richtung sperrt die Diode des Referenzelektrodenkontaktes von VC577/13/40/R6 nicht gegen das Substrat, so daß WE und $Ref.$ in etwa auf gleichem Potential liegen. Ein Betrieb des Transducern im 2-Elektrodenmodus ist jedoch möglich (WE vs. CE). Das zugehörige CV in Bild 8.16 zeigt als Folge der unkompenzierten Kontakt- und Leiterbahnwiderstände eine Verschiebung der Peakpotentiallagen. Das CV des Transducer VC577/13/29/R6 weist einen „Knick“ bei ca. $V_{pol} = 220 mV$ auf (in Bild 8.16 durch Pfeil gekennzeichnet), dessen Ursache

vermutlich der nicht optimale Kontakt der Elektrodenmetallisierung zur Poly-Si Leiterbahn ist.

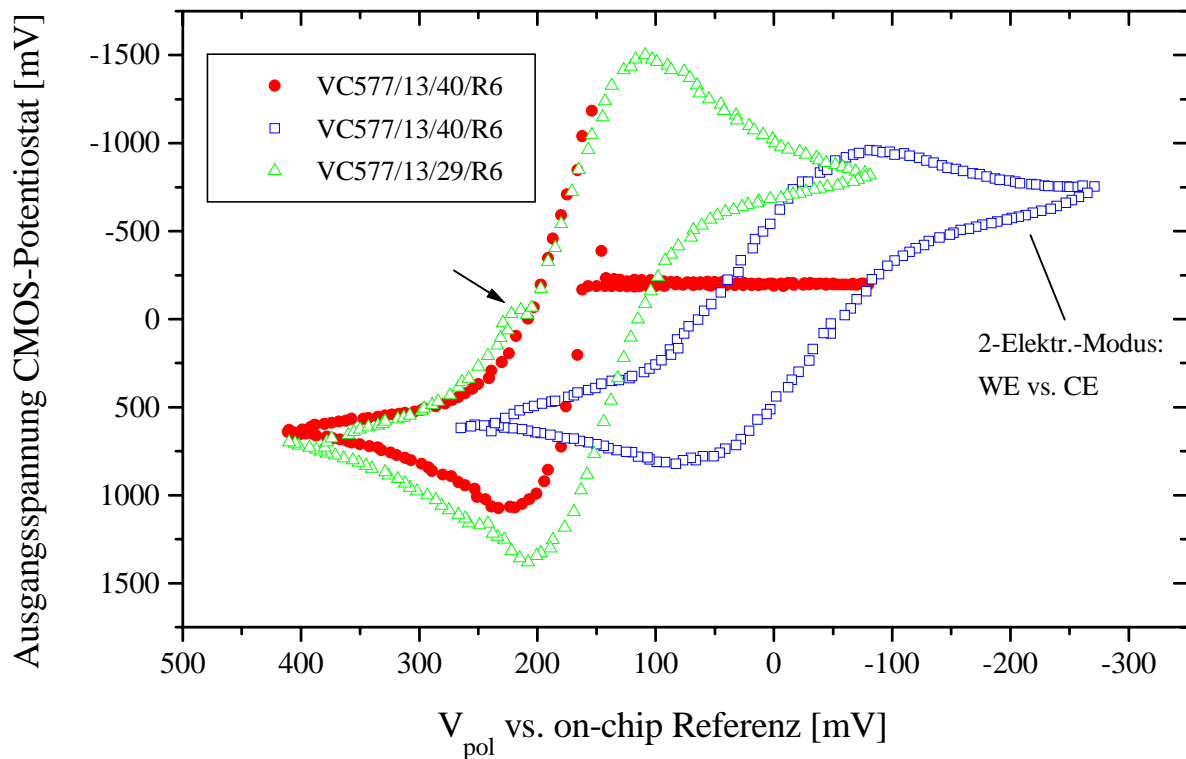


Bild 8.16: Cyclovoltammetrische Messungen an defekten rückseitenkontaktierten Subchips. ($C_{Ox,Red}^* = 10 \text{ mM } K_3/K_4Fe(CN)_6$, $v = 50 \text{ mV/sec}$; Potentiostat VC408/3/17, $f_{clk} = 20 \text{ kHz}$; Probenraum abgedunkelt, $WE: 500 \times 500 \mu\text{m}^2$).

In den Bildern 8.17a und 8.17b sind Impedanz- und Phasenverlauf von rück- bzw. vorderseitenkontaktierten Transducern gegenübergestellt ($WE: 250 \times 500 \mu\text{m}^2$). Die geringen Abweichungen in den Spektren dürften der parasitären Raumladungskapazität der pn-Diode am WE -Kontakt zuzuschreiben sein, die parallel zur Elektrodenimpedanz nach Bild 2.3 liegt. Diese ist abhängig von der Diodenspannung und der Ladungsträgerkonzentration und liegt für abrupte und linear-graduelle pn-Übergänge in der Größenordnung $\tilde{C}_{RLZ} \approx 10^2 \dots 10^6 \cdot \text{pF} \cdot \text{cm}^{-2}$ [Sze81]. Das Bezugspotential ist bei beiden Transducern jeweils durch das System $Pt|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$ definiert.

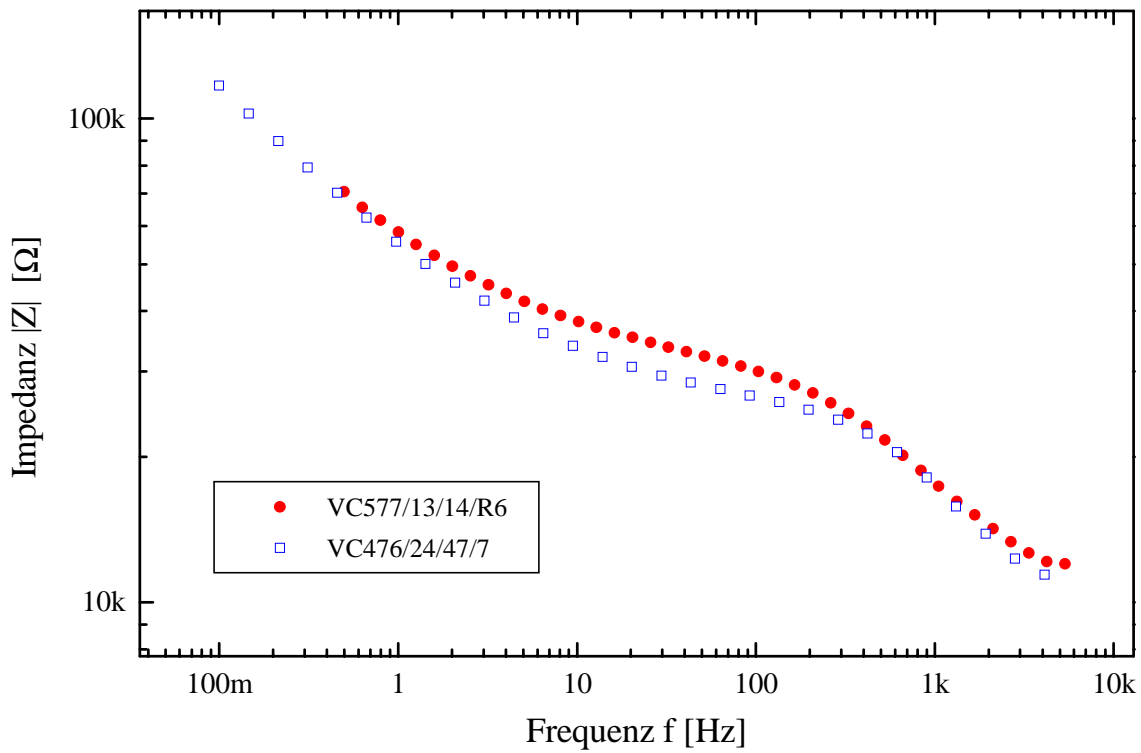


Bild 8.17a: Gegenüberstellung der Impedanzverläufe an vorder- und rückseitenkontaktiertem Transducer ($C_{Ox,Red}^* = 10 \text{ mM } K_3/K_4Fe(CN)_6$, $V_{pol,dc} = 0 \text{ Volt}$ vs. on-chip Referenz; Potentiostat VC408/3/17, $f_{clk} = 20 \text{ kHz}$; Probenraum abgedunkelt, $WE: 250 \times 500 \mu m^2$).

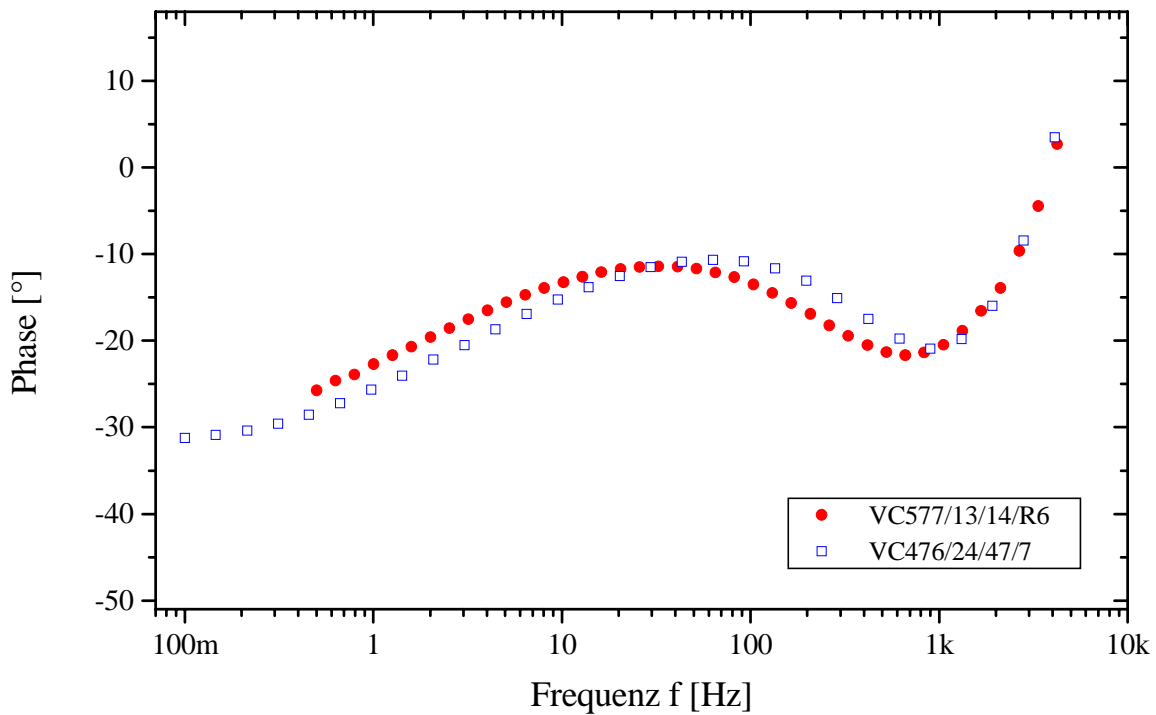


Bild 8.17b: Gegenüberstellung der Phasenverläufe an vorder- und rückseitenkontaktiertem Transducer ($C_{Ox,Red}^* = 10 \text{ mM } K_3/K_4Fe(CN)_6$, $V_{pol,dc} = 0 \text{ Volt}$ vs. on-chip Referenz; Potentiostat VC408/3/17, $f_{clk} = 20 \text{ kHz}$; Probenraum abgedunkelt, $WE: 250 \times 500 \mu m^2$).

8.4 Schlüsse

Erstmals sind in dieser Arbeit funktionstüchtige amperometrische Mikroelektroden mit Rückseitenkontakten präsentiert worden. Der Nachteil des technologisch aufwendigen Verfahrens zur selektiven Kapselung der Sensorvorderseiten entfällt bei diesen Transducern, was zur Vereinfachung des Gesamtsystemaufbaus führt. Bei einer Reihe von Einsatzmöglichkeiten lassen diese Eigenschaften einen großen Nutzen erwarten. So sollte beispielsweise der Einbau dieser Transducer in Fließsystemen eine Verringerung des Totvolumens ermöglichen.

Der etablierte Herstellungsprozeß des IMS Duisburg für die konventionell auf der Chipvorderseite kontaktierten amperometrischen Transducer so optimiert worden, daß einige Fototechniken gegenüber der etablierten Prozeßführung eingespart werden konnten, was zu einer nicht unerheblichen Reduktion der Herstellungskosten führt [Kös98/2]. Wegen der unvollständig geöffneten Kontaktfenster konnte kein UMA getestet werden konnte. Ein erneuter Technologiedurchlauf auf Basis des etablierten Prozesses mit optimiertem Fensterätzprozeß sollte jedoch auch funktionierende UMA mit Rückseitenkontakten liefern.

Die hier gewonnen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Chipdurchkontaktierung lassen sich nicht nur in der chemischen Sensorik erfolgversprechend einsetzen. Hinsichtlich der sich immer weiter erhöhenden Integrationsdichte mikroelektronischer Schaltungen und dem damit einhergehendem Wunsch nach kurzen Signallaufzeiten werden vielerorts Überlegungen angestellt, Wafer (Chips) beidseitig zu prozessieren [Bouw96], was die sichere Beherrschung einer Technologie zur Durchkontaktierung erforderlich macht.

9.0 Zusammenfassung und Ausblick

In der Massenproduktion sind schnelle, automatisierte und zuverlässige Tests notwendig. Chemische und biochemische Sensoren, die mit Hilfe der Siliziumtechnologie auf Basis planarer amperometrischer Mikroelektroden gefertigt aufgebaut sind, werden üblicherweise erst nach der Vereinzelung getestet, was nicht unerheblich zur den Gesamtkosten beiträgt. In dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Meßmethoden Impedanzspektroskopie, Cyclovoltammetrie und SECM dahingehend untersucht, ob sie eine Bestimmung der Transducer und Sensoren hinsichtlich ihrer charakteristischer Bauteilparameter erlauben. Dabei sind CV und EIS als geeignete und zuverlässige Prüfwerkzeuge zum Testen gerade von Ultramikroelektroden und Ultramikroelektrodenarrays etabliert worden.

Die Impedanzspektroskopie ist als Analysewerkzeug zur Charakterisierung der kinetischen Eigenschaften elektrochemischen Systeme mit Ultramikroelektrodenarrays evaluiert worden. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Insbesondere war durch die Verwendung von UMAs eine verlässliche Bestimmung der kinetischen Daten des betrachteten elektroaktiven Systems bei niederen Anregungsfrequenzen möglich, während bisher lediglich die phänomenologischen Beschreibung des Mikroelektrodenverhaltens diskutiert wurde. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der unkompenzierte Widerstand der 3-Elektrodenanordnung keineswegs vernachlässigbar ist. Hier ist zumindest bei transienten Meßmethoden ein nicht unerheblicher Fehler zu erwarten, wenn nicht Gegenmaßnahmen ergriffen werden.

Als Muster eines komplexen biochemischen Sensors sind amperometrische Transducer auf Wafer Ebene zu Glukosesensoren funktionalisiert worden und auf Wafer Ebene mittels Chronoamperometrie getestet worden. Auf der Grundlage eines empirischen Befundes wurde ein Auswerteverfahren vorgeschlagen und untersucht, inwieweit sich Glukosesensoren mit den auch bei kommerziellen Glukosesensoren üblichen diffusionslimitierenden Membranen schnell und zuverlässig charakterisieren lassen. Eine verlässliche Bestimmung der Sensoreigenschaften in einem schnellen Test war nicht möglich. Insgesamt ist für die hier untersuchten Glukosesensoren eine Testzeit in der Größenordnung der Quellzeiten der Membranen notwendig gewesen, um quantitative Aussagen treffen zu können. Die der gewählten Testmethode inhärente Beeinträchtigung der Enzymaktivität ist diskutiert und die

Probleme sind erläutert worden. Es konnte gezeigt werden, daß die Funktionalität der Sensoren auch nach dem Vereinzelungsprozeß erhalten bleibt.

Erstmals sind in dieser Arbeit funktionstüchtige amperometrische Transducer mit einer Chipdurchkontaktierung präsentiert worden. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit eine weitestgehend CMOS-kompatible Technologie entwickelt, wobei zusätzlich mit dem anisotropen Rückseitenätzen ein Verfahren der Silizium-Mikromechanik angewandt worden ist. Der Nachteil des technologisch aufwendigen Verfahrens zur selektiven Kapselung der Sensorvorderseiten entfällt bei diesen Transducern, was zur Vereinfachung des Gesamtsystemaufbaus führt. Der ursprüngliche Herstellungsprozeß für die konventionell auf der Chipvorderseite kontaktierten amperometrischen Transducer des IMS ist dahingehend optimiert worden, daß einige Fototechniken gegenüber der etablierten Prozeßführung eingespart werden konnten.

In dieser Arbeit sind erstmals verschiedene elektrochemische Meßmethoden mit einem CMOS-Potentiostaten in 3-Elektrodenkonfiguration betrieben worden. Die Zuverlässigkeit des Potentiostaten wurde validiert und demonstriert. Es wurde u.a. ein kompakter Meßkopf entworfen, auf den amperometrische chemischen Sensoren in einfacher Weise aufgesteckt und Daten genommen werden können. Dieses Gerät stellt ein leistungsfähiges, kostengünstiges und mobiles Meßsystem für schnelle Analysen dar.

Die erarbeiteten Ergebnisse liefern Beiträge für die Prozeßanalytik und Fertigungskontrolle. Der breitgefächerte Einsatzbereich der miniaturisierten Transducer, die Möglichkeit der kundenspezifischen Anpassung und die Nutzung von massenproduktionstauglichen Technologien zeugen von der hohen Flexibilität der amperometrischen Transducer auf Si-Substraten. Dadurch könnte es in Zukunft zu einer deutlichen Intensivierung des Geschäftsfeldes chemische Sensorik in der Halbleiterindustrie kommen.

10.0 Literaturverzeichnis

[Abb92]: M. Abbasi, T. Johansson, R.A. Normann, Silicon-carbide-enhanced thermomigration; Journal of Applied Physics, Vol. 72, No. 5, 1. September 1992, S. 1846-1851

[Abr88]: L.M. Abrantes, M. Fleischmann, L.M. Peter, S. Pons, B.R. Scharifker, On the diffusional impedance of microdisc electrodes; Journal of Electroanalytical Chemistry, 256, 1988, S. 229-233

[Adam69]: R.N. Adams, Electrochemistry at solid Electrodes; Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969

[Ant76]: T.R. Anthony, H.E. Cline, Random walk of liquid droplets migrating in silicon; Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 6, June 1976, S. 2316-2324

[Ant77]: T.R. Anthony, H.E. Cline, Lamellar devices processed by thermomigration; Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 9, September 1977, S. 3943-3949

[BANK]: Gerhard Bank Elektronik, Göttingen, Beschreibung und Betriebsanleitung Wenking-Potentiostaten

[Bard80]: A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications; John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980

[Bard86]: A.J. Bard, J.A. Crayston, G.P. Kittlesen, T. Varco Shea, M.S. Wrighton, Digital Simulation of the Measured Electrochemical Response of Reversible Redox Couples at Microelectrode Arrays: Consequences arising from closely spaced Ultramicroelectrodes; Analytical Chemistry, 58, No. 11, 1986, S. 2321-2331

[Bard89]: A.J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles; Analytical Chemistry, 61, 1989, S. 132-138

[Bard92]: A.J. Bard, M.V. Mirkin, P.R. Unwin, D.O. Wipf, Scanning Electrochemical Microscopy. 12. Theory and Experiment of the Feedback Mode with Finite Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics and Arbitrary Substrate Size; *The Journal of Physical Chemistry*, 96, No. 4, 1992, S. 1861-1868

[Bark87]: S.A. Barker, Immobilization of the biological component of biosensors; in: A.P.F. Turner, I. Karube, G.S. Wilson (Eds): *Biosensors - Fundamentals and Applications*, St. Edmundsbury Press, Suffolk, 1987, S. 85-99

[Bez86]: A. Bezegh, J. Janata, Equilibrium Fluctuation Analysis of Potassium Ferro/Ferricyanide Redox System on Platinum Disk Microelectrodes Using Field Effect Transistors; *Journal of the Electrochemical Society*, 133, 1986 S. 2087-2092

[BMBF]: Verbundprojekte Biosensorik/Mikrosystemtechnik: "Biosensorik", Förderkennzeichen 322-4002-03195008 A, Laufzeit 01.01.90 - 31-13-92, Unterauftrag der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster; MIBIK - "Mikrosystemtechnik in der Biosensorik, Förderkennzeichen 13 MV 035/6, Laufzeit 01.10.93 - 30.09.96; VIMAS - Vorprojekt integriertes Mikroanalysesystem", Förderkennzeichen 16 SV 008, Laufzeit 01.04.94 - 31.12.97

[Bond84]: A.M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, Voltammetric Measurements using Microelectrodes in highly dilute solutions - Theoretical Considerations; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 172, 1984, S. 11-25

[Bouw96]: S. Bouwstra, Stacked Multi-Chip-Module Technology for High Performance Intelligent Transducers; Invited Paper on the Symposium on Micromachined Devices & Components II; IEEE-Workshop, Austin/Texas, USA, SPIE 2882, 1996, S. 49-52

[Bro86]: E.R. Brown, J.R. Sandifer Cyclic Voltammetry, AC Polarography, and related Techniques; in: B.W. Rossiter, J.F. Hamilton (Editors): *Physical Methods Of Chemistry*, Vol. II - Electrochemical Methods, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1986, S. 273-432

[Bron87]: I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*; Verlag Harry Deutsch, Thun, 23. Auflage, 1987

[Bue78/1]: M.G. Buehler, W.R. Thurber, An Experimental Study of Various Cross Sheet Resistor Test Structures; Journal of the Electrochemical Society, Vol. 125, No. 4, April 1978, S. 645-650

[Bue78/2]: M.G. Buehler, W.R. Thurber, Bridge an van der Pauw Sheet Resistors for Characterizing the Line Width of Conducting Layers; Journal of the Electrochemical Society, Vol. 125, No. 4, April 1978, S. 650-654

[Camm90]: K. Cammann, Elektrochemische Untersuchungsverfahren; Untesuchungsmethoden in der Chemie, H. Naumer, W. Heller (Editoren), Thieme Verlag Stuttgart, 2. Auflage 1990, S. 83-117

[Cass85]: J. Cassidy, J. Ghoroghchian, F. Sarfarazi, S. Pons, Simulation of edge effects in electroanalytical experiments by orthogonal collocation. Part V: Chronoamperometry at ultramicroelectrode ensembles; Canadien Journal of Chemistry, 63, 1985, S. 3577-3578

[Cass86]: J. Cassidy, J. Ghoroghchian, F. Sarfarazi, J.J. Smith, S. Pons, Simulation of edge effects in electroanalytical experiments by orhogonal collocation - VI. Cyclic Voltammetry at ultramicroelectrode ensembles; Electrochimica acta, 31, No. 6, 1986, S. 629-636

[Chri96]: C. Christensen, P. Kersten, S. Henke, S. Bouwstra, Wafer Through-Hole Interconnections with High Vertical Wiring Densities; IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology - Part A, 19, No. 4, December 1996, S. 516-522
Applied Physics, Vol. 49, No. 5, May 1978, S. 2777-2786

[Cli78]: H.E. Cline, T.R. Anthony, Migration on fine molten wires in thin silicon wafers; Journal of Applied Physics, Vol. 49, No. 4, April 1978, S. 2412-2419

[DBL98]: Datenblatt des Fraunhofer-Institutes für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme, Low Power Single-Chip CMOS Potentiostat, 1998

[Dro97]: S. Drost, W. Wörmann, P. Woias, B. Ross, O. Köster, W. Konz, B. Edler, W. Schuhmann, L. Meixner, R. Ferreti, Microanalytical System for Environmental Control;

Proceedings of the 9th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Chicago, USA, 1997, S. 931-934

[EGG]: EG&G Princeton Applied Research, Electrochemical Instrument Group, Application Note: E-4 - A Review of Techniques for Electrochemical Analysis; EG&G PAR, Princeton, USA 1986

[Eric93]: K.A. Erickson, P. Wilding, Evaluation of a Novel Point-of-Care System, the i-STAT Portable Clinical Analyser; *Clinical Chemistry*, 39, No. 2, 1993, S. 283-287

[Ewe99]: L. Ewe, Entwicklung und Charakterisierung CMOS-kompatibler dreidimensionaler Mikro-Stimulationselektroden-Arrays; dem Fachbereich 9 - Elektrotechnik - der Uni-GH Duisburg vorgelegte Dissertation, 1999

[Flei87]: M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolison, P.P. Schmidt, Ultramicroelectrodes; DATATECH SYSTEMS, INC. (Edt.), Scientific Publishing Division, P.O. Box 435, Morganton, USA, 1987

[Flei88]: M. Fleischmann, S. Pons, The Behavior of microdisk and microring electrodes. Mass Transport to the disk in the unsteady state - the ac response; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 250, 1988, S. 277-283

[Freb97]: H. Frebel, G.C. Chemnitius, K. Cammann, R. Kakerow, M. Rospert, W. Mokwa, Multianalyte sensor for the simultaneous determination of glucose, L-lactate and uric acid based on a microelectrode array; *Sensors & Actuators B* 43, 1997, S. 87-93

[Furu96]: S. Furukawa, M. Mehregany, Electroless plating of nickel on silicon for fabrication of high-aspect-ratio microstructures; *Sensors and Actuators, A* 56, 1996, S. 261-266

[Gens89]: M.A. Genshaw, J.E. Jones, Whole Blood Glucose Enzyme Electrode; *Journal of the Electrochemical Society*, 136, No. 2, 1989, S. 414-417

[Ger93]: C. Gerthsen, H. Vogel, Physik; Springer-Verlag Berlin, 17. Auflage, 1993

[Gern89]: S. Gernet, M. Koudelka, N.F. de Rooij Fabrication and Charakterization of a Planar Electrochemical Cell and its Application as a Glucose Sensor; Sensors and Actuators, 18, 1989, S. 59-70

[Gil87]: R.L. Gillenwater, M.J. Hafich, G.Y. Robinson, The Effect of Lateral Current Spreading on the Specific Contact Resistivity in D-Resistor Kelvin Devices; IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. ED-34, No. 3, 3.March 1987, S. 537-543

[Göhr81]: H. Göhr, Über Beiträge einzelner Elektrodenprozesse zur Impedanz; Berichte der Bunsengesellschaft zur Physikalischen Chemie, 85, 1981, S. 274-280

[Goss93]: D.K. Gosser, Jr., Cyclic Voltammetry - Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms; VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993

[Grü96]: B. Gründig, Sensorentwicklung für die Umweltentwicklung; UMWELTTECHNIK FORUM 1/96, 11, 1996, S. 23

[Ham85]: C.H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie I - Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen; 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985,

[Ham98]: C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, Electrochemistry; WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998

[Hein84]: J. Heinze, Cyclovoltammetrie - die "Spektroskopie" des Elektrochemikers; Angewandte Chemie, 96, Nr. 11, 1984, S. 823-916

[Hein91]: J. Heinze, Ultramikroelektroden - eine neue Dimension der Elektrochemie?; Angewandte Chemie, 103, 1991, S. 175-177

[Hein98]: J. Heinze, Elektroaktive Materialien und Sensoren; INTERNET-Adresse: <http://www.fmf.uni-freiburg.de/elektro/>, Institut für Physikalische Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Homepage vom 22.11.1998

[Hep86]: T. Hepel, J. Osteryoung, Electrochemical Characterization of Electrode with Submicrometer Dimensions; Journal of the Electrochemical Society, 133, No. 4, April 1996, S. 752-757

[Heu89]: A. Heuberger (Editor), Mikromechanik - Abschnitt 3.4.2: „Thermomigration“; Springer-Verlag, Berlin, 1989, S. 226-229

[Hit78]: M.L. Hitchman, Measurement of Dissolved Oxygen; Series of Monographs on Analytical Chemistry and its applications, Vol. 49 - Chemical Analysis, John Wiley & Sons, New York; 1978

[Hol94]: R. Holze, Electrode Impedance Measurements: A Versatile Tool for Electrochemists; Bulletin of Electrochemistry, 10, No. 1, 1994, S. 56-67

[Hor90]: T. Horiuchi, O. Niwa, M. Morita, H. Tabei, Quantitative analysis of the steady-state currents of reversible redox species at a microdisk array electrode embedded in a surface electrode; Journal of Electroanalytical Chemistry, 295, 1990, S. 25-40

[Hüb89]: G. Hübner, Enzymkinetik; in: A. Schellenberger (Hrsg): Enzymkatalyse - Einführung in die Chemie, Biochemie und Technologie der Enzyme, Springer-Verlag, Berlin, 1989, S. 72-132

[INT94]: INTECHNO Consulting, INTECHNO-Weltreport "Sensormärkte 2004: Weltweite Analysen und Prognosen der Märkte für Sensoren bis zum Jahre 2004"; Steinenbachgässlein 49, CH-4051 Basel, Band 1 + 2, 1994

[ISO]: Europäische Norm EN ISO 9000-1, 9001, 9002, 9003 und 9004; DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, Juli 1994

[Job96/1]: G. Jobst, I. Moser, G. Urban, Numerical simulation of multi-layered enzymatic sensors; Biosensors & Bioelectronics, 11, No. 1/2, 1996, S. 111-117

[Job96/2]: G. Jobst, I. Moser, M. Varahram, P. Svasek, E. Aschauer, Z. Trajanoski, P. Wach, P. Kotanko, F. Skrabal, G. Urban, Thin-Film Microbiosensors for Glucose-Lactate Monitoring; Analytical Chemistry, 68, 1996, S. 3173-3179

[Job97]: G. Jobst, I. Moser, P. Swasek, M. Varahram, Z. Trajanoski, P. Wach, P. Kotanko, F. Skrabal, G. Urban, Mass Produccible Miniaturized Flow Through Device with Biosensor Array; Sensors and Actuators, B 43, 1997, S. 121-125

[Job99]: G. Jobst, schriftliche Mitteilung, 13.01.99

[Joh92]: T. Johansson, M. Abbasi, R.J. Huber, R.A. Normann, A Three-Dimensional Architecture for a Parallel Processing Photosensing Array; IEEE Transaction on Biomedical Engineering, Vol. 39, No. 12, December 1992, S. 1292-1297

[Kak92]: R.G. Kakerow, R. Klinke, Grundlegende Schaltungselemente und Verfahren für die Sensorelektronik; in: Praxis der Mikrosystemtechnik, Öffentliches Seminar am Fraunhofer-Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme, Duisburg, 23.-25.11.92, S. 261-278

[Kak95]: R. Kakerow, H. Kappert, E. Spiegel, Y. Manoli, Low-Power CMOS Potentiostat; Proceedings of the 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators [Transducer '95], Stockholm, Sweden, 1995, S. 142-145

[Kaw90]: M. Kawaguri, T. Yoshioka, S. Nankai, Disposable Glucose Sensor Employing Potassium Ferricyanide as a Mediator; Denki Kagaku, 58, No. 12, 1990, S. 1119-1124

[Kers95]: P. Kersten, S. Bouwstra, J.W. Petersen, Photolithography on micromachined 3D surfaces using electrodeposited photoresists; Sensors and Actuators, A 51, 1995, S. 51-54

[Kiss84]: P.T. Kissinger, Introduction to Analog Instrumentation; in: P.T. Kissinger, W.R. Heineman (Eds): Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry; Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984, S. 163-192

[Kneu88]: F.K. Kneubühl, Repititorium der Physik; 3. Auflage, Teubner-Verlag Stuttgart 1988

[Kor94]: N. Kordas, Entwicklung eines integrierten CMOS-kompatiblen Sensorsystems zur Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit; Fortschritt Berichte, VDI-Reihe 8, Nr. 383, VDI-Verlag, Düsseldorf 1994

[Kor95]: N. Kordas, M. Blauermel, Y. Manoli, R. Kakerow, Single-Chip Potentiostat für amperometrische chemische Sensoren; Jahresbericht des Fraunhofer-Instituts für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme (IMS), Duisburg/Dresden, 1995, S. 48-50

[Kös98/1]; O. Köster, H.-G. Dura, W. Mokwa, R.G. Kakerow, Single-Chip CMOS Potentiostat für amperometrische chemische Sensoren; ITG-Fachbericht Nr. 148: Sensoren und Meßtechnik - Fachtagung der Informationstechnischen Gesellschaft im VDE, VDE-Verlag GmbH, Berlin, ISBN 3-8007-2330-1 1998, S. 93-97

[Kös98/2]: O. Köster, W. Mokwa, Transducer für amperometrische chemische Sensoren; IMS-Abschlußbericht zum BMBF-Verbundvorhaben "Vorprojekt Integriertes Mikroanalyssystem (VIMAS)", 18.08.1998

[KRie96]: K. Riedel, Biosensoren auf dem Vormarsch; BioTec, 5, November 1996, S. 32-34

[KSch82]: K. Schade, Halbleitertechnologie - Band 2; Abschnitt 2: „Grundlegendes zu Dotierungsverfahren“, VCB Verlag Technik, Weinheim, 1982, S. 19-24

[Kwak89]: J. Kwak, A.J. Bard, Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode; Analytical Chemistry, 61, 1989, S. 1221-1227

[Lam92]: M. Lambrechts, W. Sansen, Biosensors: Microelectrochemical Devices; IOP Publishing Ltd., Bristol, UK, 1992

[Lex1]: Wörterbuch der Chemie, Auszug aus "Römpp Chemie Lexikon", 9. Auflage (6 Bände), Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH&Co. KG, München, 1995

[Lex2]: Handbook of Chemistry and Physics, 77th Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, USA 1996

[Loh85]: W.M. Loh, K. Saraswat, R.W. Dutton, Analysis and Scaling of Kelvin Resistors for Extraction of Specific Contact Resistivity; IEEE Electron Device Letters, Vol. EDL-6, No. 3, 3. March 1985, S. 105-108

[Lohr97]: M.M. Lohrengel, Transiente Vorgänge in Mikrozellen; MWF-Projekt „Integrierte Mikrosystemtechnik für Fest/Flüssig-Systeme“ - IMST: Teilprojekt Ic Statusbericht des Projektes zum 31.12.97, 1997, S. Ic/1-Ic/8

[Mal84]: J.T. Maloy, Digital Simulation of Electrochemical Problems; in: P.T. Kissinger, W.R. Heineman (Eds): Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry; Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984, S. 417-461

[Man96]: D. Mandler, S. Meltzer, I. Shohat, Microelectrochemistry on Surfaces with the Scanning Electrochemical Microscope (SECM); Israel Journal of Chemistry, 36, 1996, 73-80

[Mat58]: H. Matsuda, Zur Theorie der Wechselfspannungs-Polarographie; Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 62, Nr. 9, 1958, S. 977-989

[McD82]: D.D. McDonald, M.C.H. McKubre, Impedance Measurements in Electrochemical Systems; in: J.O'M. Bockris, B.E. Conway (Eds.): Modern Aspects of Electrochemistry, 4, Plenum Press, New York, 1982, S. 61-150

[McNa94]: A. McNaughtan, R.O. Ansell, R.J. Pugh, The measurement of microelectrode sensor characteristics using impedance spectroscopy; Measurement Science & Technology, 5, No. 7, 1997, S. 789-792

[Merl95]: A. Merlos, J. Esteve, M.C. Acero, C. Cané, J. Bausells, Application of nickel electroless plating to the fabrication of low-cost backside contact ISFETs; Sensors and Actuators, B 26-27, 1995, S. 336-340

- [Miz92]: F. Mizutani, S. Yabuki, Enzyme Sensor Utilizing an Immobilized Mediator; in: S. Yamauchi (Ed.): Chemical Sensor Technology, 4, 1992, S. 167-180
- [MMü85]: M. Müller, Thermomigration von Aluminium in Silizium; Diplomarbeit an der TU München, Physik-Department, 1985
- [Morf95]: W.E. Morf, N.F. de Rooij, Micro-adaptation of chemical sensor materials; Sensors and Actuators, A 51, 1995, S. 89-95
- [Nent91]; J. Nentwig, F. Scheller, G. Hanke, W. Breitmoser, H. Weise, D. Pfeiffer, A. Nünchert, F. Schubert, C. Meiske, S. Kühnel, United States Patent, Patent Number 4,987,075, 22.01.91, 4
- [New66]: J. Newman, Resistance for Flow of Current to a Disk; Journal of the Electrochemical Society - Technical Notes, 113, 1966, S. 501-502
- [New70]: J. Newman, Frequency Dispersion in Capacity Measurements at a Disk Electrode; Journal of the Electrochemical Society - Electrochemical Science, 117, No. 2, 1970, S. 199-203
- [Old81]: K.B. Oldham, Edge Effects in Semiinfinite Diffusion; Journal of Electroanalytical Chemistry, 122, 1981, S. 1-17
- [PACT97]: Fa. PAC TECH GmbH, Falkensee, Schriftliche Mitteilung über den Stand der Machbarkeitsstudie zur stromlosen Galvanik auf VC577; 23.06.97
- [Pauw58]: L.J. van der Pauw, A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of arbitrary shape; Philips Research Reports, Vol. 13, No. 1, 1958, S. 1-9
- [PBar87]: P.N. Bartlett, The use of electrochemical methods in the study of modified electrodes; in: A.P.F. Turner, I. Karube, G.S Wilson (Eds): Biosensors - Fundamentals and Applications, St. Edmundsbury Press, Suffolk, 1987, S. 211-246

[Penn90]: R.M. Penner, M.J. Heben, T.L. Longin, N.S. Lewis, Fabrication and Use of Nanometer-Sized Electrodes in Electrochemistry; *Science*, 250, 1990, S. 1118-1121

[Pet82]: K.E. Petersen, Silicon as a Mechanical Material; *Proceedings of the IEEE*, Vol. 70, No. 5, May 1982, S. 420-457

[Pfei97/1]: D. Pfeiffer, B. Möller, N. Klimes, J. Szeponik, S. Fischer, Amperometric lactate oxidase catheter for real-time lactate monitoring based on thin film technology; *Biosensors & Bioelectronics*, 12, No. 6, 1997, S. 539-550

[Pfei97/2]: D. Pfeiffer, Commercial biosensors for medical application; in: *Frontiers in Biosensorics II - Practical Applications*, F.W. Scheller, F. Schubert, J. Fedrowitz (Hrsg.), Birkhäuser Verlag Basel, CH, 1997 S. 149-160

[Plet91]: D. Pletcher, *Electrode Processes*; Published by the Electrochemical Consultancy, Hants, England, Printed by Alresford Press Ltd., Hants, 1991

[Pons87]: S. Pons, M. Fleischmann, The Behavior of Microelectrodes; *Analytical Chemistry*, 59, No. 24, 1987, S. 1391A

[Rand47]: J.E.B. Randles, Kinetics of Rapid Electrode Reactions; *Discussions of the Faraday Society*, 1, 1947, S. 11-19

[Rel82]: H. Reller, E. Kirowa-Eisner, E. Gileadi, Ensembles of Microelectrodes: A digital Simulation; *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 138, 1982, S. 65-77

[Rel84]: H. Reller, E. Kirowa-Eisner, E. Gileadi, Ensembles of Microelectrodes: Digital Simulation by the two-dimensional Expanding Grid Method - Cyclic Voltammetry, iR Effects and Applications; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 161, 1984, S. 247-268

[Ried88]: E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1988

[Rosp95]: M. Rospert, Entwicklung und Charakterisierung von CMOS-kompatiblen Transducern zur Realisierung von Mikrosystemen aus dem Bereich der Chemo- und Biosensorik; Fortschritt-Berichte VDI Reihe 9: Elektronik, Nr. 212, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1995

[Roth99]: M. Roth, Systemtechnik in der Gassensorik am Beispiel von CO₂-Mikrosensoren: Transducer, Kapselung und Temperaturmodulation; Fortschritt-Berichte VDI Reihe 8: Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik, Nr. 736, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1999

[Roß92]: B. Roß, Charakterisierung und Anwendung von Ultramikroelektrodenarrays als Transducer für chemische und biochemische Sensoren; Inaugural-Dissertation and der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Fachbereich Chemie; 1992

[RSch67]: R. Schuler, F. Kreuzer, Rapid Polarographic IN VIVO Oxygen Catheter Electrodes; Respiration Physiology, 3, 1967, S. 90-110

[RTur87]: R.F.B. Turner, D.J. Harrison, H.P. Baltes, A CMOS Potentiostat for Amperometric Chemical Sensors; IEEE Journal of Solid-State Circuits, SC-22, No. 3, 1987, S. 473-478

[Saka90]: T. Sakai, I. Amemiya, S. Uno, M. Katsura, A backside contact ISFET with a silicon-insulator-silicon structure; Sensors and Actuators, B1, 1990, S. 341-344

[San85]: W. Sansen, M. Lambrechts, J. Suls, Fabrication of Voltammetric Sensors with Planar Techniques; Proceedings of the 3rd International Conference on Solid-State Sensors and Actuators [Transducer '85], Philadelphia, USA, 1985, S. 344-347

[San87]: W. Sansen, M. Steyaert, M. Lambrechts, K. Vriens, Integrated Signal-Processing Electronics for Planar Electrochemical Sensors; Proceedings of ISCAS '87, Philadelphia, USA, 1987, S. 225-228

[Scha81]: B.J. Scharifker, G. Hills, Electrochemical Kinetics at Microscopically small Electrodes; Journal of Electroanalytical Chemistry, 130, 1981, S. 81-97

[Scha88]: B.R. Scharifker, Diffusion to Ensembles of Microelectrodes; Journal of Electroanalytical Chemistry, 240, 1988, S. 61-76

[Scha91]: B. Scharifker, Microelectrodes: Theory and Applications - Ensembles of Microelectrodes; NATO Advanced Study Institutes Series (Eds. M.I. Montenegro et. al.), Series E, Vol. 197, Kluwer, Dordrecht, 1991, S. 227-239

[Scha92]: B.R. Scharifker, Microelectrode Techniques in Electrochemistry; Modern Aspects of Electrochemistry, No. 22, edited by J. O'M. Bockris et al., Plenum Press, New York, 1992, S. 467-519

[Sche89]: F. Scheller, F. Schubert, Biosensoren; Birkhäuser Verlag, Basel, in Lizenz des Akademie-Verlags, Berlin, 1989

[Schw98]: H. Schwake, B. Ross, K. Cammann, Chrono amperometric determination of hydrogen peroxide in swimming pool water using an ultramicroelectrode array; Sensors & Actuators B 46, 1998, S. 242-248

[SIGMA]: Sigma-Aldrich GmbH, Deisenhofen, Biochemikalien und Reagenzien für die Life Science-Forschung; SIGMA-Produktkatalog 1998

[Sluy60/1]: J.H. Sluyters, On the Impedance of Galvanic Cells - I Theory; Recueil Travaux Chimiques des Pays-Bas, 79, 1960, S. 1092-1100

[Sluy60/2]: J.H. Sluyters, J.J.C. Oomen, On the Impedance of Galvanic Cells - II Experimental verification; Recueil Travaux Chimiques des Pays-Bas, 79, 1960, S. 1101-1110

[Sluy70]: M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Sine Wave Methods in the Study of Electrode Processes; in: A.J. Bard (Ed.): Electroanalytical Chemistry, 4, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970, S. 1-128

[SR96]: Stanford Research Systems, Application Note #3: About Lock-in Amplifiers; Produktkatalog "Scientific and Engineering Instruments", 1996-1997 S. 169-179

[Stri98]: D.J. Strike, A. Hengstenberg, M. Quinto, C. Kurzawa, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann, Localized visualization of chemical cross-talk in microsensor arrays using Scanning Electrochemical Microscopy; Submitted, 1998, 13

[Stu97]: M. Studer, telefonische Mitteilung; Dräger Sicherheitstechnik GmbH, Lübeck, Entwicklung Elektronik und Gasmessgeräte, 13.01.1997

[Suz98/1]: H. Suzuki, A. Hiratsuka, S. Sasaki, I. Karube, Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability; Sensors and Actuators B 46, 1998, S. 104-113

[Sze81]: S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices; 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981

[Tie89]: U. Tietze, C. Schenk, Halbleiterschaltungstechnik; 9. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1989

[TKos88]: T. Koschinsky, K. Dannehl, F.A. Gries, New Approach to Technical and Clinical Evaluation of Devices for Self-Monitoring of Blood Glucose; Diabetes Care, 11, No. 8, September 1988, S. 619-629

[Tri98]: H.K. Trieu, Entwicklung und Charakterisierung membran-elastisch gekoppelter Siliziumanordnungen als flexibles Substrat zur CMOS-kompatiblen Integration von 3D-Mikrosystemen; Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 1998

[Ulb89]: R. Ulbrich, Immobilisierte Enzyme; in: A. Schellenberger (Hrsg): Enzymkatalyse - Einführung in die Chemie, Biochemie und Technologie der Enzyme, Springer-Verlag, Berlin, 1989, S. 298-313

[Urb92]: G. Urban, G. Jobst, F. Keplinger, E. Aschauer, O. Tilado, R. Fasching, F. Kohl, Miniaturized multi-enzyme Biosensors integrated with pH-Sensors on flexible polymer carriers for in vivo applications; Biosensors and Bioelectronics, 7, 1992, S. 733-739

[Vet67]: K.J. Vetter, Electrochemical Kinetics - Theoretical Aspects; Academic Press, New York, 1967, S. 200-213

[Wei93]: G. Weichert, Untersuchung grundlegender Probleme bei der Automatisierung und Optimierung von Elektronenstrahltest (EST) Systemen; Fortschritt-Berichte VDI Reihe 8: Meß-, Steuerungs- und Regelungstechnik, Nr. 345, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1993

[Wen79]: C.C. Wen, T.C. Chen, J.N. Zemel, Gate-Controlled Diodes for Ionic Concentration Measurement; IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-26, No. 12, December 1979, S. 1945-1951

[Wig89]: R.M. Wightman, D.O. Wipf, Voltammetry at Ultramicroelectrodes; Electroanalytical Chemistry, Ed. A.J. Bard, 15, 1989, S. 267-353

[Wipf88]: D.O. Wipf, E.W. Kristensen, M.R. Deakin, R.M. Wightman, Fast-Scan Cyclic Voltammetry as a Method to measure Rapid Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics; Analytical Chemistry, 60, No. 4, 1988, S. 306-310

[Witt96]: M. Wittkamp, Entwicklung und Charakterisierung von Ultramikroelektrodenarrays in amperometrischen Sauerstoffsensoren; Inaugural-Dissertation an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster; 1996

[WSch91]: W. Schuhmann, Amperometric Substrate Determination in Flow-injection Systems with Polypyrrol-Enzyme Electrodes; Sensors and Actuators, B 4, 1991, S. 41-49

[Yang98]: R. Yang, Z. Quian, J. Deng, Electrochemical Deposition of Prussian Blue from a Single Ferricyanide Solution; Journal of the Electrochemical Society, 145, No. 7, 1988, S. 2231-2236

[ZGal94]: Z. Galus, Fundamentals of Electrochemical Analysis; 2nd Edition, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1994

[ZMD97]: Zentrum Mikroelektronik Dresden, Vorankündigung: Sensor/Aktor-Interface; Datenblatt ZM125, 1997

[Zos89]: C.G. Zoski, A.M. Bond, C.L. Colyer, K.B. Oldham, Near-steady-state cyclic voltammetry at microelectrodes; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 263, 1989, S. 1-21