

KfK 5195
Mai 1993

Feldeffektstrukturen mit Agl-Aufdampfschichten als chemische Sensoren

M. J. Schöning
Institut für Radiochemie
Projekt Mikrosystemtechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie
Projekt Mikrosystemtechnik

KfK 5195

Feldeffektstrukturen mit AgI-Aufdampfschichten als chemische Sensoren

Michael Josef Schöning

von der Fakultät für Elektrotechnik der Universität (TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

FELDEFFEKTSTRUKTUREN MIT AgI-AUFDAMPFSCHICHTEN ALS CHEMISCHE SENSOREN

KURZFASSUNG

Ionensensitive Feld-Effekt-Transistoren (ISFETs) leisten einen entscheidenden Beitrag als Sensoren in analytischen Mikrosystemen. Angestrebt wird dabei die Entwicklung ionensensitiver Membranen, die für die Integration auf Silizium-Bauelementen einsetzbar sind. Das Ziel dieser Arbeit war daher die Realisierung neuartiger, iodidionenempfindlicher Festkörpermembranen, welche kompatibel zu herkömmlichen Techniken der Mikroelektronikfertigung sind.

In Anlehnung an die konventionell eingesetzte Makroelektrode wurde Silberiodid (AgI) als iodidsensitives Material auf p-Si/SiO₂/Si₃N₄-Substrate thermisch aufgedampft. Dabei wurden die AgI-Aufdampfschichten durch eine aufgestäubte Chrom-Haftschiicht auf der Substratoberfläche stabil fixiert. Verschiedene Vorbehandlungsschritte, Abscheidungsparameter sowie Nachbehandlungsschritte wurden überprüft.

Die Sensoreigenschaften dieser ESMIS- (Elektrolyt-sensitiv Membran-Isolator-Silizium) Strukturen wurden anhand von Kapazitäts-Spannungs-Messungen und mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Die Charakterisierung der Kristallstruktur und Stöchiometrie der aufgedampften Membranen konnte mit Hilfe von Raster-Elektronen-Mikroskopie, Rutherford-Backscattering-Spektroskopie und Röntgen-Diffraktometrie erfolgen.

Durch Optimierung der Präparationsbedingungen gelang es, vergleichbar mit der ionenselektiven Elektrode (ISE), nahezu Nernst'sches Verhalten, große Selektivität und eine hohe Langzeit-Stabilität zu erreichen.

Die entwickelten Sensormembranen wurden direkt auf einem Sensorchip, in Form eines Musterbauelementes, zur simultanen Iodid- und pH-Bestimmung eingesetzt. Aufgrund des miniaturisierten kompakten Aufbaus ist somit eine Direktbestimmung (In-line) in geringen Probevolumina, beispielsweise für biomedizinische Anwendungen, möglich.

FIELD EFFECT STRUCTURES WITH EVAPORATED AGI-MEMBRANES AS CHEMICAL SENSORS

SHORT ABSTRACT

Ion sensitive field effect transistors (ISFETs) play an important role as sensors in analytical microsystems. A desirable aim is the development of ion sensitive membranes suitable for integration on silicon chip devices. The purpose of this work was to produce new solid state membranes sensitive to iodide ions which are compatible with current techniques for microelectronic component production.

Silver iodide (AgI), as iodide sensitive material known also from conventional macro electrodes, was vacuum evaporated onto p-Si/SiO₂/Si₃N₄ substrates. The sensitive AgI layers were stable fixed by a sputtered chromium interlayer on top of the substrates. Various preconditioning, vacuum evaporation parameters and post treatment conditions were tested.

For studying the sensor properties of these ESMIS- (electrolyte-sensitive membrane-insulator-semiconductor) structures capacity-voltage and impedance measurements were carried out. Furthermore, scanning electron microscopic, Rutherford-backscattering spectroscopic and X-ray diffraction investigations were performed in order to characterize the structure and the composition of the deposited membranes.

After optimization of the preparation conditions a near Nernstian behaviour, good selectivity and a high lifetime comparable with that of the ion selective electrode (ISE) could be obtained.

The sensor membranes developed were transferred directly on a single chip for e.g. simultaneous detection for iodide and hydrogen ions. With this compact miniaturized device in-line measurements in microsamples for biomedical applications are possible.

Inhaltsverzeichnis

<u>1 EINLEITUNG</u>	1
<u>2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN</u>	3
2.1 Potentiometrische Ionensensoren	3
2.1.1 Ionenselektive Elektrode.....	3
2.1.2 Ionensensitive Feldeffektstrukturen.....	5
2.1.2.1 Feldeffekttransistor.....	5
2.1.2.2 Kondensator.....	8
2.2 Silberiodid als ionensensitive Membran	10
<u>3 EXPERIMENTELLES</u>	13
3.1 Probenpräparation	13
3.1.1 Materialien und Strukturen.....	13
3.1.2 Vorbehandlung.....	15
3.1.3 Beschichtung.....	16
3.1.3.1 Beschichtungstechnologie.....	16
3.1.3.2 Anlage.....	17
3.1.3.3 Haftschicht.....	20
3.2 Sensorcharakterisierung	21
3.2.1 Physikalische Methoden.....	21
3.2.1.1 Rasterelektronenmikroskopie.....	21
3.2.1.2 Röntgendiffraktometrie.....	21
3.2.1.3 Rutherford-Backscattering-Spektroskopie.....	22
3.2.1.4 Tastschnittmethode.....	22
3.2.2 Elektrochemische Methoden.....	23
3.2.2.1 Kapazitäts-Spannungs-Messungen.....	23
3.2.2.2 Impedanzspektroskopie.....	26
3.2.2.3 Elektrolytlösungen.....	27
<u>4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	29
4.1 Konzeption zur Realisierung des Iodidsensors	29
4.2 Untersuchung der Halbleiter-Isolator-Substrate	31
4.3 Prozeßoptimierung für den Sensoraufbau	36
4.3.1 System Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ /AgI.....	36
4.3.1.1 Morphologie.....	36
4.3.1.2 Kristallstruktur und Zusammensetzung.....	42
4.3.1.3 Ionensensitivität.....	45

4.3.1.4	Einfluß zusätzlicher Präparationsschritte	48
4.3.1.5	Geeigneter Parametersatz für die Bedampfungsroutine	49
4.3.2	System Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ /Cr/AgI	50
4.3.2.1	Schichtstruktur	50
4.3.2.2	Sensoreigenschaften	52
4.3.2.2.1	Sensitivität	52
4.3.2.2.2	Untere Nachweisgrenze	53
4.3.2.2.3	Reproduzierbarkeit	54
4.3.2.2.4	Stabilität	56
4.3.2.2.5	Ansprechverhalten	58
4.3.2.2.6	Selektivität	59
4.3.3	Optimierter Parametersatz für den Iodidsensor	63
4.4	Modellansätze zur Potentialbildung	65
4.4.1	Elektronisches Verhalten von AgI	65
4.4.2	Redoxeigenschaften	71
4.4.3	pI/pH-Sensitivität	74
4.5	ISFET-Applikation	79
5	<u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u>	82
6	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	85
7	<u>ANHANG</u>	92
A1	Berechnung der Flachbandkapazität	92
A2	Berechnung der Selektivitätskonstanten	92
A3	Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole	93

1 EINLEITUNG

Der Einsatz chemischer Sensoren zur qualitativen Bestimmung von Stoffkonzentrationen in Flüssigkeiten gewinnt in der heutigen Zeit zunehmend an Bedeutung. In Bereichen der Umweltanalytik und Medizintechnik ist ein steigender Bedarf an kostengünstigen, kontinuierlich arbeitenden Sensorsystemen im On-Line-Betrieb zur Prozeßkontrolle sowie zur In-Vivo-Messung für die Patientenüberwachung zu verzeichnen [1]. Bei der Sensor-entwicklung gelten besondere Erwartungen den Halbleiter-Sensoren, die mit Hilfe der in der Chipfertigung bewährten Prozesse miniaturisierbar und preiswert herstellbar sind.

Eine Möglichkeit zur Detektion ionischer Spezies in Lösungen liefert der von Bergveld 1970 vorgestellte ionensensitive Feldeffekttransistor (ISFET), bei dem die Wechselwirkung zwischen einer chemisch sensitiven Membran und dem Probenanalyt die Beeinflussung der Transistor-Einsatzspannung zur Folge hat [2]. Als erste sensoraktive Schicht wurde in diesem Zusammenhang SiO_2 zur pH-Bestimmung eingesetzt.

Der Vorteil solcher Mikro-Sensoren auf Silicium-Basis gegenüber den bisher etablierten ionenselektiven Elektroden besteht vor allem in der Möglichkeit, sog. "Smart Sensors" aufzubauen, die sowohl den Sensor als auch die sich anschließende Signalverarbeitung auf einem Mikrochip integrieren [3]. Die äußeren Störeinflüsse lassen sich dadurch minimieren. Aufgrund der Miniaturisierbarkeit sind auch geringe Probenvolumina analysierbar. Angestrebt wird die Entwicklung von Sensorarrays, d.h. die Kombination mehrerer, unterschiedlich selektiver "Multi-Sensoren", die als Fernziel das komplette, analytisch-chemische Labor auf einem einzigen Halbleiter-Chip vereinigen [4-6].

Ein wesentliches Problem bei diesem Sensortyp stellt jedoch die stabile Anbindung der sensitiven Membran an die vorgegebene Gate-Isolatoroberfläche des ISFET's dar. Trotz großer Anstrengungen ist deren Langzeitstabilität unter Lösungseinwirkung in den meisten Fällen bisher nicht gewährleistet.

Inzwischen wurde eine Vielzahl sowohl organischer als auch anorganischer Membranmaterialien für den Nachweis von Kationen und Anionen in Lösung entwickelt [7]. Besonders starkes Interesse gilt dabei den Untersuchungen pH-empfindlicher Sensorschichten. Beispiele dafür sind anorganische Filme aus Si_3N_4 , Al_2O_3 oder Ta_2O_5 [8-10]. Als organische Membranmaterialien liefern vor allem Langmuir-Blodgett-Filme einen vielversprechenden Lösungsansatz [11].

In Analogie zu den konventionell eingesetzten ionenselektiven Elektroden lassen sich u.a. sensitive Schichten für die Detektion von K^+ , Na^+ , Ca^{++} , Cu^{++} , Cd^{++} , Cl^- bzw. F^- realisieren [12-18]. Diese werden auf den Feldeffektstrukturen entweder mittels herkömmlicher PVD- (Physical Vapour Deposition) Prozesse direkt abgeschieden oder

als in organische Trägermaterialien eingebettete Ionophore aufgebracht. Eine weitere Möglichkeit bietet die gezielte Modifikation von Membranmaterialien durch Ionenimplantation; hiermit läßt sich z.B. eine Empfindlichkeit für Alkali-Ionen erreichen [19]. Auch für den Nachweis gasförmiger Substanzen wie z.B. H_2 , O_2 oder CO_2 befinden sich sensitive Schichten im Einsatz [20-22]. Weiterhin eröffnen Untersuchungen auf dem Gebiet der Biosensoren die Alternative, eine biologisch aktive Komponente als Sensormembran auf dem Trägersubstrat zu immobilisieren [23-26].

Bisher wenig untersucht sind Halogenidsensoren auf Feldeffektbasis, speziell für den Iodidnachweis. Lediglich eine Arbeit widmet sich dem Versuch, eine mit Silberiodid gefüllte Polymermatrix als iodidionenempfindliche Sensormembran für ISFETs zu nutzen [27]. Die so präparierten Schichten sind jedoch weder stabil noch ist die geforderte Kompatibilität zu den Fertigungsschritten der Halbleiter-Planartechnologie gewährleistet. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit ein geeignetes Konzept zur Herstellung iodidempfindlicher Sensormembranen auf Feldeffektstrukturen entwickelt. Motivation für diese Aufgabenstellung liefert die durch Ross 1971 eingeführte ionenselektive Kristallmembranelektrode auf Iodidbasis (ISE), die nach wie vor zur Bestimmung des Iodidgehaltes in wäßrigen Lösungen eingesetzt wird [28]. In Anlehnung an den Aufbau und die Zusammensetzung dieser Iodidelektrode wird Silberiodid als Grundsubstanz für die sensoraktive Membran ausgewählt und mittels Bedampfungstechnologie auf die Feldeffektstrukturen übertragen. Die abgeschiedenen Membranen werden bezüglich ihrer physikalischen Schichteigenschaften (Morphologie, Struktur, Zusammensetzung) und ihrer Sensoreigenschaften (Sensitivität, Selektivität, Stabilität) charakterisiert.

Die Anforderungen an einen solchen Iodidsensor sind maßgeblich an den Spezifikationen der ISE orientiert. Angestrebt wird eine hohe Sensitivität im Bereich der Nernst'schen Empfindlichkeit. Die für die Analytik notwendige untere Nachweisgrenze sollte im Bereich von $\leq 10^{-6}$ mol/l Iodidgehalt liegen. Gleichzeitig wird eine hohe Selektivität gegenüber interferierenden Ionen gefordert. Außerdem sind kurze Ansprechzeiten im Sekundenbereich sowie eine ausreichende Stabilität der Sensormembran gegenüber Elektrolyteinwirkung wünschenswert. Als Kriterium wird dabei eine Mindesteinsatzdauer von ≥ 3 Monaten veranschlagt. In diesem Zeitraum sollte die Drift des Sensorsignals möglichst ≤ 0.5 mV/h sein.

Die vorgestellte Arbeit beschreibt die Optimierung der Prozeßparameter und interpretiert den Zusammenhang zwischen Schichteigenschaften und Sensorsignal anhand einfacher Modellansätze zum Potentialbildungsmechanismus. Sie demonstriert als Resultat die Applikation der entwickelten Sensormembran in Form eines Musterbauelementes als ISFET-Dualstruktur.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In Kap. 2.1 werden die Grundlagen und das Funktionsprinzip von potentiometrischen Ionensensoren behandelt. Bei diesen moduliert die Aktivitätsänderung einer chemischen Komponente im wäßrigen oder gasförmigen Medium ein elektrisches Ausgangssignal in Form einer Spannung. Als Sensortypen unterscheidet man dabei die ionenselektive Elektrode und die ionensensitiven Feldeffektstrukturen.

Über den Einsatz von Silberiodid (AgI) als sensoraktive Membran wird in Kap. 2.2 referiert. Sowohl die aus der Literatur bekannten spezifischen Materialkenngrößen als auch der Stand der Technik werden aufgezeigt.

2.1 Potentiometrische Ionensensoren

2.1.1 Ionenselektive Elektrode

Abb. 2.1 zeigt schematisch das Funktionsprinzip der ionenselektiven Elektrode (ISE). Das Kernstück der ISE bildet die ionensensitive Membran, die es ermöglicht, mit dem Elektrolyten reversibel Ladungen bzw. Ionen auszutauschen [29].

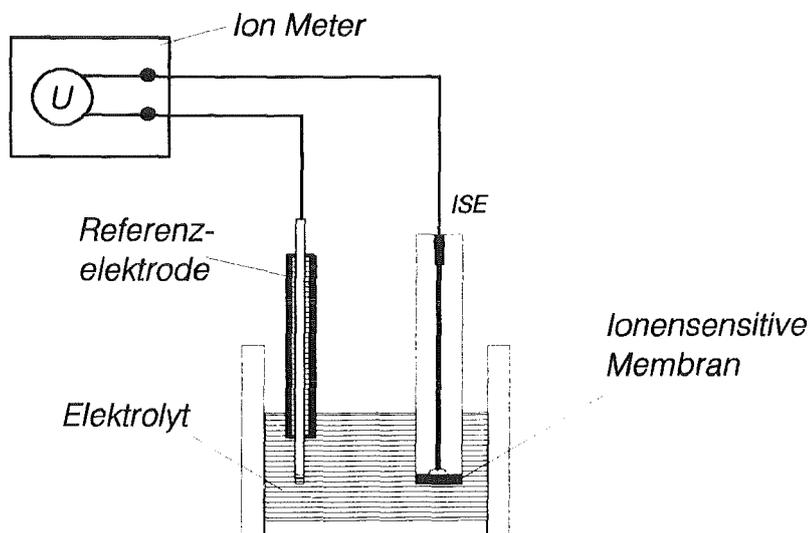


Abb. 2.1: Funktionsprinzip der ionenselektiven Elektrode.

Bei der praktischen Messung wird die ionenselektive Elektrode zusammen mit der Referenzelektrode in die zu analysierende Probenlösung eingetaucht. Die Referenzelektrode besitzt gegenüber der Meßlösung ein konstantes Kontaktpotential U_{Ref} .

Verursacht durch die Aktivitätsänderung der zu bestimmenden Ionenart bildet sich an der Phasengrenze Elektrolyt / ionensensitive Membran eine Potentialdifferenz aus, die stromlos über ein hochohmiges Spannungsmeßgerät abgegriffen werden kann [30,31]. Der daraus resultierende lineare Zusammenhang zwischen dem Elektrodenpotential E und dem Logarithmus der Meßionenaktivität wird als Nernst-Gleichung bezeichnet [32]:

$$E = E_0 + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{z_m \cdot F} \cdot \log a_m \quad (2.1)$$

(R: Gaskonstante, T: Temperatur, a: Aktivität, z: Ionenladung einschließlich Vorzeichen, m: Meßion, F: Faradaykonstante, E_0 : Standardelektrodenpotential).

Dabei bestimmt der Faktor S ($S=[2.3RT/z_m F]$) die Elektrodensteilheit bzw. Sensitivität. Sie beträgt für einwertige Ionen bei Raumtemperatur 59.1 mV pro Dekade Aktivitätsänderung. Ist die Ionenstärke hoch und konstant in Relation zur Konzentration des Meßions, folgt anstelle der Aktivität die direkt proportionale Abhängigkeit zur Meßionenkonzentration. Dies wird durch die Zugabe einer Ionenstärke-Einstellösung (Ionic Strength Addjutor: ISA-Lösung), mit der man die Probenlösung verdünnt, erreicht. Reguliert die ISA-Lösung neben der Ionenstärke gleichzeitig den pH-Wert, spricht man von TISAB- (Total Ionic Strength Addjustment Buffer) Lösungen.

Die Anwesenheit zusätzlicher Ionen in der Analytlösung kann die Potentialänderung an der sensitiven Membran der ISE erheblich beeinflussen. Eine solche Störung durch interferierende Ionen wird in der Nikolsky-Gleichung als Querempfindlichkeit berücksichtigt [33,34]:

$$E = E_0 + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{z_m \cdot F} \cdot \log \left(a_m + K_{M-S} \cdot a_s^{z_m/z_s} \right) \quad (2.2)$$

Die Selektivitätskonstante K_{M-S} ist dabei ein Maß für die Bevorzugung des Meßions m gegenüber dem Störion s durch die Sensormembran.

2.1.2 Ionensensitive Feldeffektstrukturen

In der Halbleiterphysik wird im allgemeinen die Schichtfolge Metall/Isolator/Halbleiter als Feldeffektstruktur bezeichnet. Der Aufbau entspricht einer Kondensatoranordnung, bei der die beiden leitenden Schichten Metall und Halbleiter durch den Isolator elektrisch isoliert voneinander aufgebracht sind. Das Prinzip des Feldeffektes beruht dabei auf der Steuerung der Leitfähigkeit der Halbleiterschicht aufgrund eines von außen über die Metallelektrode (Gate-Elektrode) angelegten elektrischen Feldes. Man unterscheidet, abhängig vom Isolatormaterial, **MOS-** (Metall-Oxid-Silicium) bzw. **MIS-** (Metall-Isolator-Silicium) Strukturen. Letztere beziehen sich, im Gegensatz zum reinen Oxid, auf beliebige Isolatorzusammensetzungen. Durch entsprechende Strukturierung der Halbleiterschicht entsteht daraus der in der Mikroelektronik eingesetzte **MOSFET** (MOS-Feld-Effekt-Transistor) bzw. **MISFET** (MIS-Feld-Effekt-Transistor). Wird die Gate-Elektrode gegen die Anordnung Referenzelektrode/Elektrolytlösung/ionensensitive Membran ausgetauscht, spricht man vom **ISFET** (Ionen-Sensitiver-Feld-Effekt-Transistor). Dieser resultiert als Kombination aus dem Feldeffekttransistor (FET) und der ionenselektiven Elektrode (ISE).

Für die Entwicklung chemisch sensitiver Membranen auf Feldeffektbasis ist es sinnvoll, anstelle der kompletten Transistorstruktur nur deren kapazitiven Aufbau im Gate-Bereich auszunutzen. Neben dem Vorteil einer einfacheren Probenpräparation ermöglichen solche Kondensatorstrukturen generelle Aussagen zum Impedanzverhalten der Sensormembran. Gemäß dem Schichtaufbau erhält man im einfachsten Fall die **EOS-** (Elektrolyt-Oxid-Silicium) bzw. **EIS-** (Elektrolyt-Isolator-Silicium) Struktur. Durch das Aufbringen einer zusätzlichen ionensensitiven Membran auf die Isolatorschicht kann diese Struktur dann spezifisch mit entsprechenden Ionenarten wechselwirken. In dieser Arbeit wird dafür die Bezeichnung **ESMIS-** (Elektrolyt-Sensitive-Membran-Isolator-Silicium) Struktur verwendet.

2.1.2.1 Feldeffekttransistor

MISFET:

Abb. 2.2 zeigt schematisch Aufbau und Funktionsprinzip eines MISFET's im Querschnitt. In das p-leitende Siliciumsubstrat sind zwei n-dotierte Gebiete (Source und Drain) eindiffundiert. Darauf befindet sich die Isolatorschicht, die die metallische Gate-Elektrode elektrisch vom Halbleiter isoliert. Die Schichtfolge im Gate-Bereich entspricht in ihrem Aufbau der MIS-Kapazität [35].

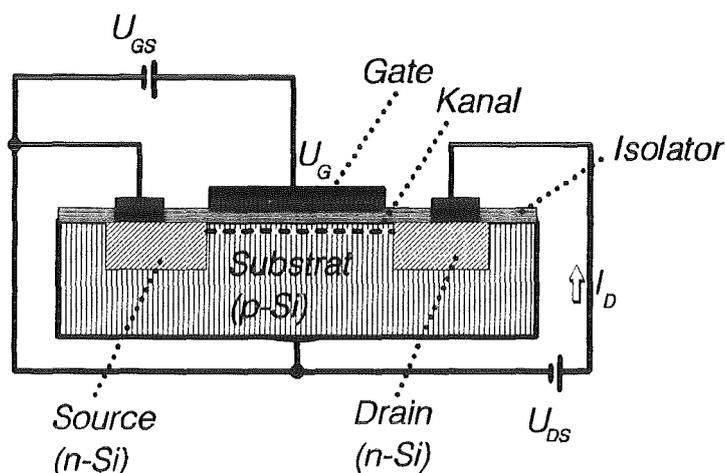


Abb. 2.2: Schematischer Aufbau eines MISFET's.

Legt man an die Gate-Elektrode eine positive Spannung U_{GS} gegenüber dem Substrat an, entsteht aufgrund der Ladungsinfluenz ein Kanal aus negativ beweglichen Ladungsträgern im Si-Oberflächenbereich zwischen Source und Drain. Dabei wird diejenige Gate-Spannung als Schwell- bzw. Einsatzspannung U_T des Feldeffekttransistors definiert, bei der mit beginnender starker Inversion ein durchgehend leitfähiger n-Kanal ausgebildet ist. Mit der zusätzlich von außen angelegten Spannung U_{DS} zwischen Source und Drain resultiert der Drainstrom I_D , der sich im Arbeitsbereich des FET's über die Gate-Spannung steuern läßt [36].

Die Gleichung für die Einsatzspannung eines MISFET's lautet:

$$U_{T,FET} = 2 \cdot \varphi_F + U_{IS} + \varphi_M - \varphi_{HL} - \frac{Q_{SS}}{C_{IS}} \quad (2.3)$$

(U_T : Einsatzspannung des Transistors, U_{IS} : Spannungsabfall über dem Isolator, C_{IS} : Isolatorkapazität, Q_{SS} : Ladung der Oberflächen- u. Grenzflächenzustände, φ_F : Fermi-Potential im Halbleiter, $\varphi_M - \varphi_{HL}$: Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Metall und Halbleiter).

ISFET:

Bis auf das Fehlen der metallischen Gate-Elektrode entspricht der Grundaufbau des ISFET's in Abb. 2.3 dem des MISFET's. Das Gate-Gebiet, im einfachsten Fall der Gate-Isolator, steht in direktem Kontakt zur Elektrolytlösung. Die elektrische Verbindung zum Halbleitersubstrat ist durch die Referenzelektrode gewährleistet [37]. Wie bei der

ionenselektiven Elektrode kann die Selektivität des ISFET's durch Aufbringen einer chemisch sensitiven Membran auf den Gate-Isolator erreicht werden [38,39].

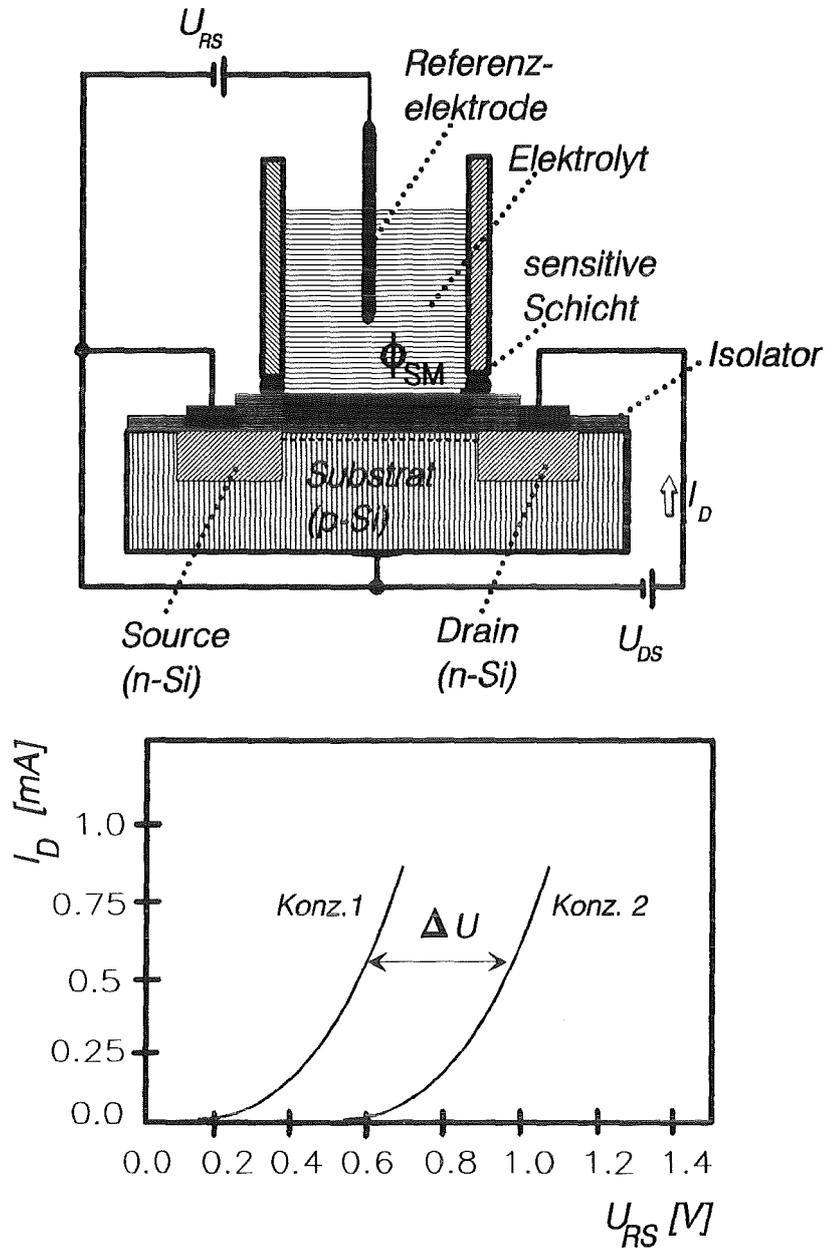


Abb. 2.3: Schematischer Aufbau eines ISFET's mit Transistorkennlinie

Die Steuerung des Kanals setzt sich in diesem Fall aus der Einsatzspannung des MISFET's, dem Referenzelektrodenpotential U_{Ref} und dem konzentrationsabhängigen Oberflächenpotential ϕ_{SM} an der Phasengrenzfläche sensitive Membran / Analytlösung zusammen. Das Membranpotential wird dabei in analoger Weise zur ionenselektiven Elektrode durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$U_{T,ISFET} = 2 \cdot \varphi_F + U_{IS} + U_{Ref} + \varphi_{SM} - \varphi_{HL} - \frac{Q_{SS}}{C_{IS}} \quad (2.4)$$

$$\text{mit } \varphi_{SM} = E = E_0 + \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{z_m \cdot F} \cdot \log \left(a_m + K_{M-S} \cdot a_s^{z_m/z_s} \right)$$

Abb. 2.3, unten, zeigt schematisch die Transferkennlinien eines ISFET's bei variiertem Ionenkonzentration in der Elektrolytlösung. Das konzentrationsabhängige Oberflächenpotential an der Phasengrenzfläche bewirkt die Verschiebung ΔU der Einsatzspannung.

Abhängig von der schaltungstechnischen Realisierung wird im linearen Arbeitsbereich der Kennlinie entweder bei konstant gehaltener Gate-Spannung die Änderung des Drainstroms oder bei fixiertem Drainstrom die Änderung der Gate-Spannung detektiert. Zur Einstellung des Arbeitspunktes wird in beiden Fällen eine stabile Vorspannung und eine Referenzelektrode mit konstantem Potential benötigt.

2.1.2.2 Kondensator

Abb. 2.4 zeigt im Querschnitt den Kondensatoraufbau der verwendeten ESMIS-Struktur. Das Substrat setzt sich aus einer p-Silizium-Schicht und den beiden Isolatorschichten $\text{SiO}_2 / \text{Si}_3\text{N}_4$ zusammen. Darüber befindet sich die sensitive Membran, die in direktem Kontakt zur Analytlösung steht. Die elektrische Verbindung zum Halbleiter wird über eine in den Elektrolyten eintauchende Referenzelektrode hergestellt.

Das elektrische Verhalten der ESMIS-Struktur läßt sich entsprechend der MIS-Struktur [40,41] durch die Änderung der Kleinsignalkapazität in Abhängigkeit von der Gleichspannung zwischen Referenzelektrode und Substrat beschreiben [42-44]. Durch den hochohmigen Isolator kann kein Gleichstrom fließen. Die angelegte Gleichspannung U_{Bias} beeinflusst aufgrund des Feldeffektes die Ladungsverteilung in der Grenzschicht zwischen Halbleiter und Isolator und führt zu dem aus der MOS-Physik bekannten, charakteristischen CV-Kurvenverlauf. Aufgetragen ist in Abb. 2.4, unten, die auf die Isolatorkapazität normierte Gesamtkapazität als Funktion der Gleichspannung. Die Verschiebung der CV-Charakteristik um ΔU parallel zur Spannungsachse resultiert aus dem zusätzlich zur angelegten Gleichspannung vorhandenen, konzentrationsabhängigen

Potential an der Phasengrenzfläche Analytlösung / sensitive Membran. Dieses folgt in Übereinstimmung zur ISE aus der Nernst-Beziehung (s. Gleichung 2.1).

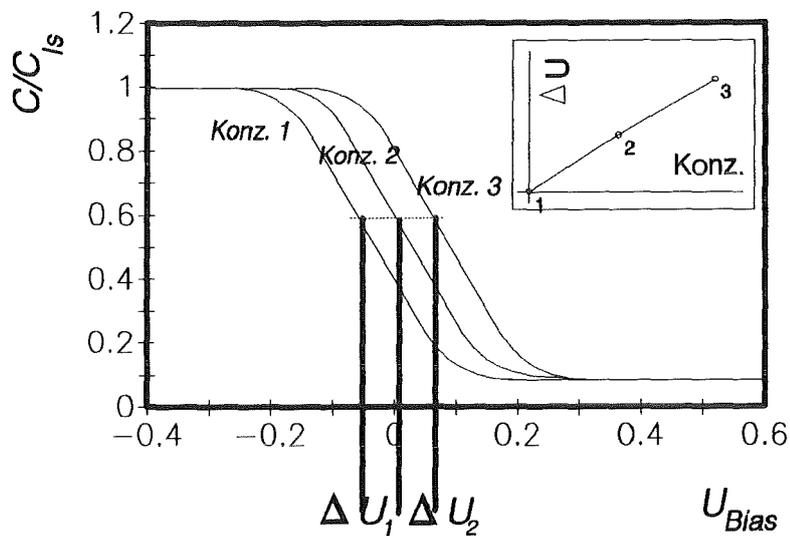
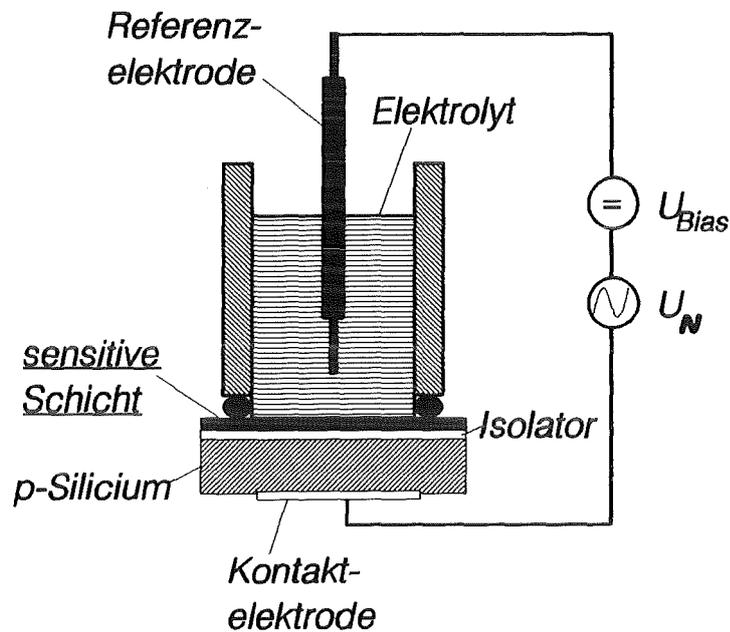


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau einer ESMIS-Struktur mit CV-Charakteristik.

Die Auswertung der Potentialverschiebung sollte an einem charakteristischen Arbeitspunkt erfolgen. Voraussetzung hierbei ist ein definierter Ladungszustand der Halbleiterschicht, der unabhängig von der Ionenkonzentration im Elektrolyten ist. In diesem

Sinn stellt die Flachbandkapazität C_{FB} , d.h. diejenige Kapazität, bei der der Potentialabfall über den Halbleiter konstant null ist, einen definierten Ladungszustand dar.

Nach Paul und Reimer [45] wird die Flachbandkapazität folgendermaßen ermittelt:

$$C_{FB} = \frac{k \cdot C_{Min} \cdot C_{IS}}{C_{IS} + (k-1) \cdot C_{Min}} \quad \text{mit} \quad k = 2 \cdot \sqrt{\ln \frac{N_A}{n_i}} \quad (2.5)$$

Daraus berechnet sich das auf die Isolatorkapazität normierte Verhältnis α (s. A1) zu:

$$\frac{C_{FB}}{C_{IS}} = \alpha = 0.6 \quad (2.6)$$

(C_{FB} : Flachbandkapazität, C_{Min} : Minimalkapazität, C_{IS} : Isolatorkapazität, N_A : Dotierungsdichte im Halbleiter, n_i : Intrinsicdichte).

2.2 Silberiodid als ionensensitive Membran

Materialeigenschaften:

Silberiodid als schwerlösliches Silberhalogenidsalz ($L_{AgI} = 8.5 \cdot 10^{-17}$ mol/l) kann in drei unterschiedlichen Kristallmodifikationen existieren: kubisch flächenzentriert, hexagonal und kubisch raumzentriert [46]. Bei Normaldruck liegen die beiden Modifikationen β -AgI (hexagonales Wurtzit-Gitter) im Temperaturbereich $< 147^\circ\text{C}$ und α -AgI (kubisch raumzentriert) im Temperaturbereich $> 147^\circ\text{C}$ vor [47]. Der Schmelzpunkt von AgI liegt bei $T_s = 558^\circ\text{C}$, die Dielektrizitätskonstante ϵ_{AgI} beträgt 10 [48].

Silberiodid gilt als klassischer Ionenleiter für Silber. Die Ionenleitung in solchen Festkörperelektrolyten wird durch Fehlordnungen im Kristallgitter, in diesem Fall durch die Frenkelfehlordnung, ermöglicht. Die Konzentration der Fehlordnungszentren nimmt mit steigender Temperatur zu, bis beim Phasenübergang (147°C) die strukturelle Fehlordnung, d.h. die statistische Verteilung der Silberionen zwischen den Iodidionen, einsetzt. Daraus resultiert eine Änderung der Leitfähigkeit um vier Größenordnungen ($\sigma_\beta \approx 10^{-4}$ - $10^{-5}/\Omega\text{cm}$ bzw. $\sigma_\alpha \approx 1/\Omega\text{cm}$) [49,50].

Von allen Silberhalogeniden ist AgI am wenigsten lichtempfindlich. Laut Literatur [46] ist keine photochemische Zersetzung unter diffusem Tageslicht zu beobachten.

Stand der Technik:

In der Analytik findet die durch Ross eingeführte ionenselektive Kristallmembranelektrode zur Iodidbestimmung nach wie vor ihre Anwendung [28]. Diese besteht aus einer gepreßten AgI/Ag₂S-Membran, kombiniert mit einer Silberableitung, die in einen PVC-Elektrodenschicht eingebettet ist. Potentialbestimmend wirkt bei diesem System die AgI-Komponente, Ag₂S dient lediglich zur Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit und zur Verringerung der Lichtempfindlichkeit [48].

Beiträge alternativer Präparationstechniken zur Herstellung iodidsensitiver Membranen, verwiesen sei u.a. auf hochschmelzende Gläser [51,52] oder Polymermatrizes mit eingebundenen Silberhalogenidsalzen [53-57], zeigen bis zum heutigen Zeitpunkt keine Verbesserung der elektrodenspezifischen Eigenschaften.

Lediglich eine Veröffentlichung befaßt sich mit dem Iodidnachweis auf Feldeffektbasis. Shiramizu et al. [27] verwenden als Sensor ein nicht näher spezifiziertes Halbleiter-Isolator-Substrat, auf dem eine Polymermatrix aus Silicongummi mit zugemischtem AgI- bzw. AgI/Ag₂S-Anteil aufgebracht wurde. Aus dem Beitrag geht hervor, daß zu mehr als 75% mit Silberverbindungen gefüllte Membranen mechanisch instabil waren, und daß Membranen mit geringerem Anteil nur bis in einen Bereich von 10⁻⁴ M Iodidlösung ein lineares Verhalten zeigten. Die dort erhaltenen Ergebnisse sind nach kurzer Betriebszeit nicht mehr reproduzierbar, da die Schichten unter Lösung schnell ausgelaugt werden. Zudem ist die Präparation dieser Membranen nicht kompatibel mit den Herstellungstechniken der Mikroelektronik.

Insgesamt drei Veröffentlichungen widmen sich allgemein dem Halogenidnachweis in Lösung mit Hilfe anorganischer Sensormembranen. Buck et al. [58] nutzen hierfür ein Gemisch aus AgCl und AgBr zur Chlorid- bzw. Bromidbestimmung. Die Schichten werden durch thermisches Aufdampfen im Hochvakuum auf Si/Si₃N₄-Substraten abgeschieden. Die Herstellung dieser Sensormembranen entspricht zwar den Anforderungen an die Kompatibilität zur Halbleiter-Planartechnologie, doch legen fehlende Informationen zum Stabilitätsverhalten den Schluß nahe, daß ein längerer Einsatz unter Elektrolyteinwirkung eher fraglich ist.

In jüngster Zeit belegen Fabry et al. [59] die Chloridionenempfindlichkeit durch thermisch aufgedampfte AgCl-Schichten. Als Substrate werden p-Si/SiO₂-Wafer eingesetzt. Die so erzeugten Sensormembranen (d ≈ 1 μm) sind jedoch sichtbar porös. Eingräumt wird an dieser Stelle sowohl die zu niedrige Sensitivität als auch, abhängig von den Abscheideparametern, die wenig reproduzierbare Probenpräparation. Somit kommt ein dauerhafter Einsatz unter Lösung nicht in Frage.

Zu vergleichbaren Ergebnissen führen die Ag/AgCl-Mikroelektroden von Bousse et al. [60]. Die Schichten werden ebenfalls mittels Aufdampftechnologie auf Si/SiO₂-Substrate übertragen. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Systemen wird diese Anordnung nicht als Feldeffektsensor sondern als Referenzelektrode getestet. Der Einsatz scheitert auch hier an den porösen, nicht geschlossenen herstellbaren AgCl-Membranen.

Diese Resultate für Halogenidsensoren auf Feldeffektbasis unterstreichen in allen Fällen die Notwendigkeit, die Prozeßparameter bei der Beschichtung detailliert zu untersuchen, um reproduzierbare, geschlossene Schichtstrukturen und somit stabilere Schichtsysteme zu erzeugen.

3 EXPERIMENTELLES

Im experimentellen Teil werden zunächst die eingesetzten Materialien, die Vorbehandlungsschritte sowie der Beschichtungsprozeß vorgestellt. Daran schließt sich eine Zusammenstellung der zur Sensorcharakterisierung verwendeten Analysemethoden an.

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Materialien und Strukturen

Feldeffektstrukturen:

Als Grundstrukturen wurden Silicium/Isolator-Substrate des Instituts für Festkörpertechnologie der Fraunhofer-Gesellschaft, München, mit nachstehenden Spezifikationen eingesetzt [61]:

- p-Silicium: 4-Zoll Wafer, Dicke: 525 μm , (100)-orientiert, Bor-dotiert, 17-33 Ωcm
- Isolator : Doppelschicht aus SiO_2 mit $d_{\text{SiO}_2}=30\text{ nm}$ (thermische Oxidation) und Si_3N_4 als Diffusionsbarriere mit $d_{\text{Si}_3\text{N}_4}=70\text{ nm}$ (LPCVD-Verfahren)
- Kontakt : Rückseite Al mit $d_{\text{Al}}=500\text{ nm}$ (gesputtert u. Formiergas getempert [62]).

Die angelieferten Grundstrukturen wurden gereinigt (s. Kap. 3.1.2) und nach entsprechender Behandlung als MIS- bzw. EIS-Strukturen oder als ESMIS-Strukturen eingesetzt (Abb. 3.1).

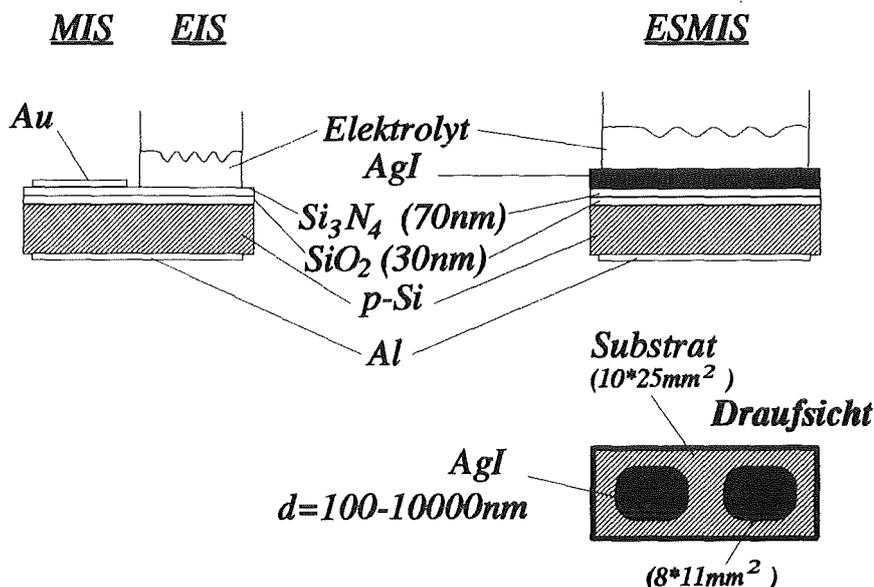


Abb. 3.1: Schichtfolge der MIS-, EIS- und ESMIS-Struktur.

Die aus Gold bestehende Deckelektrode ($d = 300\text{nm}$) der MIS-Struktur und ebenso die sensitive Membran der ESMIS-Struktur wurden mittels thermischem Bedampfen im Hochvakuum realisiert.

Silberelektrode:

Für die Charakterisierung des "trockenen" AgI-Films, d.h. die Untersuchung der spezifischen Materialkenngrößen der aufgedampften Silberiodidmembran wurden MSMM- (Metall-Sensitive-Membran-Metall) Strukturen mit dem Aufbau Ag/AgI/Ag hergestellt. Die Elektrodenanordnung der MSMM-Struktur in Draufsicht und im Querschnitt erkennt man aus Abb. 3.2.

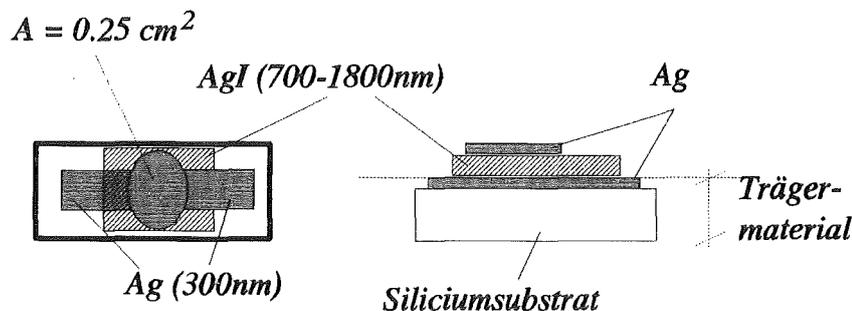


Abb. 3.2: Schichtfolge einer MSMM-Struktur (Ag/AgI/Ag).

Auf die als Trägermaterial verwendeten Silberelektroden von der Technischen Universität Chemnitz wurden über zwei Prozeßmasken sukzessive die AgI-Schicht ($d = 700-1800\text{nm}$) und die Ag-Deckelektrode ($d = 300\text{nm}$) aufgedampft.

Silberiodid:

Silberiodid wurde in Form von Pellets als Verdampfungsgut zur Realisierung der Aufdampfschichten für die MSMM- bzw. ESMIS-Strukturen eingesetzt. Weiterhin wurden AgI-Preßlinge mit aufgesputterten bzw. aufgedampften Kontakten für die Impedanzuntersuchungen als Referenzsystem der MSMM-Strukturen ausgewählt. Als Grundsubstanz wurde in beiden Fällen AgI-Pulver der Firma Alpha Products mit dem Reinheitsgrad p.a. verwendet.

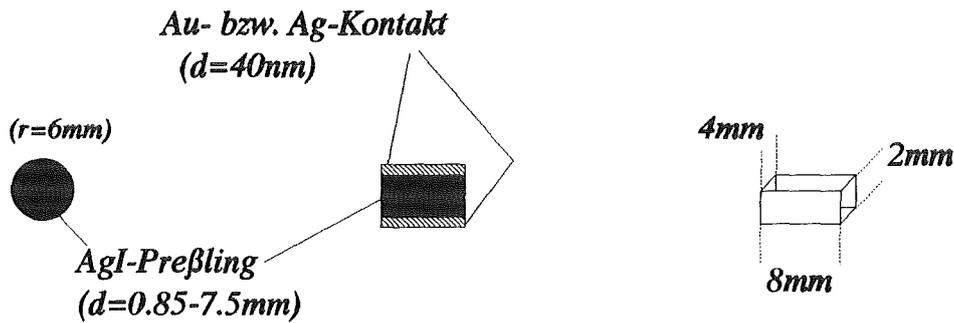


Abb. 3.3: Hergestellte AgI-Preßlinge:
links : Aufbau für Impedanzuntersuchungen
rechts: Verdampfungspellet.

Die rechte Seite in Abb. 3.3 zeigt die als Verdampfungsgut verwendeten AgI-Pellets, mit denen kontrolliert und spritzfrei aufgedampft werden kann. Je nach erforderlicher Dicke der Aufdampfschichten ist es möglich, bis zu sechs solcher Preßlinge in die Verdampferschiffchen zu laden. Die als Referenzsystem zu den MSMM-Strukturen präparierten AgI-Preßlinge mit beidseitigem Ag- bzw. Au-Kontakt sind links in Abb. 3.3 dargestellt. Die Erzeugung der Preßlinge und die Auswahl der Kontaktmaterialien erfolgte in Anlehnung an Literaturdaten [63-65].

Alle mit Silberiodid präparierten Schichtsysteme wurden nach ihrer Herstellung lichtgeschützt gelagert bzw. unter Lichtausschluß eingesetzt.

3.1.2 Vorbehandlung

Für die vorgestellten EIS-, MIS- und ESMIS-Strukturen wurden aus der Literatur bekannte Reinigungsschritte [66] optimiert und im nachfolgenden Reinigungsverfahren zusammengefaßt:

1. 5 Minuten in quarzdestilliertem H_2O im Ultraschallbad bei 40°C .
2. 15 Minuten in Aceton im Ultraschallbad bei 40°C .
3. Ausgiebiges Spülen mit quarzdestilliertem H_2O (2-3 mal).
4. 1 Minute in 1%-iger Flußsäure.
5. Ausgiebiges Spülen mit quarzdestilliertem H_2O (2-3 mal).
6. 5 Minuten in quarzdestilliertem H_2O im Ultraschallbad bei 40°C (2-mal).
7. 15 Minuten in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung im Verhältnis 1:1 bei 100°C .

8. 5 Minuten in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung im Verhältnis 1:1 im Ultraschallbad bei 80°C .
9. Ausgiebiges Spülen mit quarzdestilliertem H_2O (2-3 mal).
10. 5 Minuten in quarzdestilliertem H_2O im Ultraschallbad bei 40°C (3-mal).
11. Trockenschleudern und trocknen im N_2 -Strom.

Um die Kontamination der Substrate durch Staubpartikel möglichst gering zu halten, erfolgte die Reinigungsprozedur in einer speziell dafür angefertigten Handschuhbox. Die Reinigungsbehälter bestanden aus Teflon bzw. Quarzglas. Die benutzten Chemikalien wurden ausschließlich von der Firma E.Merck (Reinheitsgrad: Selectipur) bezogen. Der zum Trocknen verwendete Stickstoff besaß die Reinheitsangabe 6.0 (Firma L'Air Liquide 99,9999%).

Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen wurde jedoch gelegentlich eine erhebliche Kontamination der gereinigten Substrate durch Staubpartikel beobachtet. Diese Partikel können entscheidend die Homogenität und Dichtheit der AgI-Aufdampfschichten beeinträchtigen.

3.1.3 Beschichtung

3.1.3.1 Beschichtungstechnologie

In der Halbleiter-Planartechnologie werden als Beschichtungsverfahren aus nachstehenden Gründen bevorzugt PVD-Prozesse eingesetzt [67]: Die Schichtdicke ist in weiten Bereichen mit großer Gleichmäßigkeit und Reproduzierbarkeit variierbar. Strukturen sind auch auf kleinstem Raum (μm -Bereich), beispielsweise über Masken, realisierbar. Sowohl der Wahl des Substratmaterials als auch der Auswahl der Beschichtungsmaterialien unterliegen kaum Einschränkungen. Sandwichstrukturen aus verschiedenen Substanzen lassen sich ohne Unterbrechung des Vakuums aufbringen. Schließlich können über die Steuerung der Abscheideparameter die für ein Material geforderten Schichteigenschaften eingestellt werden.

Erste Untersuchungen ergaben, daß lediglich durch thermisches Aufdampfen im Hochvakuum Silberhalogenidschichten auf Halbleitersubstraten erzeugt werden können. Versuche, AgI aufzusputtern, hatten die explosionsartige Zerstörung des Sputtertargets zur Folge. Die maßgeschneiderte Optimierung der Beschichtungsparameter (Aufdampf-rate, Substrattemperatur, Rezipientengeometrie und Schichtdicke) sollte, wie in der Literatur für andere Systeme bereits gezeigt [68,69], wesentlich die Güte und die Verwendung der hergestellten Aufdampfschichten beeinflussen.

Der gesamte Aufdampfprozeß läßt sich in drei Teilprozesse untergliedern, in die Aufheizphase, die Transportphase und die Kondensationsphase [70]. Im ersten Schritt wird das in der Verdampferquelle befindliche Gut bis zu einem ausreichend hohen Dampfdruck erhitzt. Im zweiten Schritt, der Transportphase, reguliert die mittlere freie Weglänge den Transport der Dampfteilchen im Vakuum zum Substrat. Als mittlere freie Weglänge ist diejenige Strecke definiert, die im Mittel von einem Dampfteilchen ohne Zusammenstoß mit einem Restgasatom durchflogen werden kann. Diese muß für hohe Reinheitsgrade der hergestellten Beschichtungen wesentlich größer als der Abstand zwischen Verdampferquelle und Substrat sein. Die Kondensationsphase beschreibt als letzten Schritt den Keimbildungsprozeß beim Auftreffen der Dampfteilchen auf der Substratoberfläche. Der Keimbildungsprozeß wird wesentlich durch den Kondensationskoeffizienten, d.h. durch das Verhältnis der auf der Substratoberfläche kondensierenden Teilchen zu den insgesamt auftreffenden Teilchen, charakterisiert.

3.1.3.2 Anlage

Die Herstellung der thermisch aufgedampften, anorganischen Schichten auf den Isolator-Halbleiter-Strukturen wurde in der Hochvakuum-Beschichtungsanlage EPA 101 der Firma A.Paar, Graz, durchgeführt [71]. Abb. 3.4 zeigt schematisch den Aufbau und die Funktionsweise dieser Anlage.

Mit dem Hochvakuumumpstand, bestehend aus der zweistufigen Drehschieberpumpe E2M8 der Firma Edwards und der Turbomolekularpumpe TPH 180 der Firma Balzers, wird ein Basisdruck $<1 \cdot 10^{-6}$ mbar realisiert. Zwei Vorvakuummeßstellen (Pirani-Röhren) am Rezipienten bzw. vor der Turbomolekularpumpe und eine weitere Hochvakuummeßstelle am Rezipienten (Penning-Kathode) überwachen den Basisdruck (Firma Balzers).

Der kompakte, modulare Aufbau des Systems erlaubt mittels des als Doppelkreuz eingesetzten Glasrezipienten auch die Durchführung sehr komplexer Präparationsschritte. Bis zu fünf der nachfolgend aufgeführten Funktionseinheiten können parallel in Betrieb genommen werden (Abb. 3.5):

Probenmanipulator, Substratheizung, Schiffchenverdampfer, DC-Sputtereinrichtung, Schwingquarzsichtdickenmonitor und Probenwechsler.

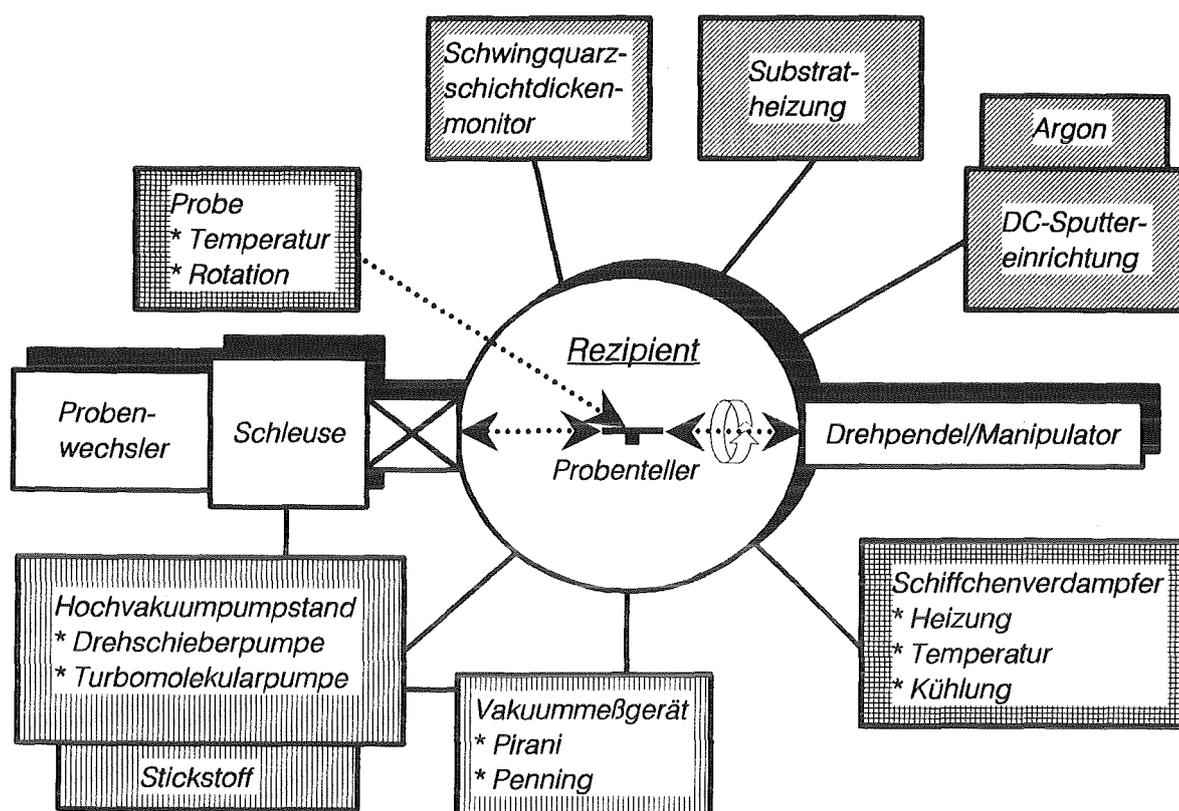


Abb. 3.4: Prinzip-Aufbau der Beschichtungsanlage EPA 101.

Der widerstandsbeheizte Schiffchenverdampfer mit wassergekühltem Flansch, integriertem Thermofühler und einer Drehblende für ein oder zwei Verdampferschiffchen aus Tantal bzw. Platin eröffnet die Möglichkeit, Mehrschichtsysteme auf Trägersubstraten aufzubauen. Über das Drehpendel wird die auf einem Kupferteller fixierte Probe exakt im Aufdampfkegel positioniert. Der Manipulator gestattet dabei sowohl horizontale Bewegungsrichtung als auch kreisförmige, vertikale Bewegungsführung mit gleichzeitiger Probenrotation. Eine Maskenhalterung aus Edelstahl verhindert beim Bedampfen den Kurzschluß zwischen Probenvorder- und -rückseite. Außerdem sind so definierte Bereiche beschichtbar. Ein in den Probenträger eingelassenes Thermoelement kontrolliert die Substrattemperatur während des Aufdampfprozesses. Ebenso wird die Abscheiderate und die Absolutschichtdicke beim Aufdampfprozeß mit Hilfe des Schwingquarzsichtdickenmonitors XTC der Firma Leybold überwacht [72]. Durch die versetzte Position des Monitors gegenüber der Probe im Aufdampfkegel muß jedoch der daraus resultierende Geometriefaktor mittels Vergleichsanalytik ermittelt werden.

Die Schleuse ermöglicht mit dem Probenwechsler das Ein- und Ausschleusen der gereinigten bzw. beschichteten Probenträger. Weiterhin besteht die Möglichkeit mittels des DC-Sputterkopfes gleichspannungserstäubte, leitende Materialien abzuschleiden.

Schließlich kann die Substratheizung im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 350°C variiert werden.

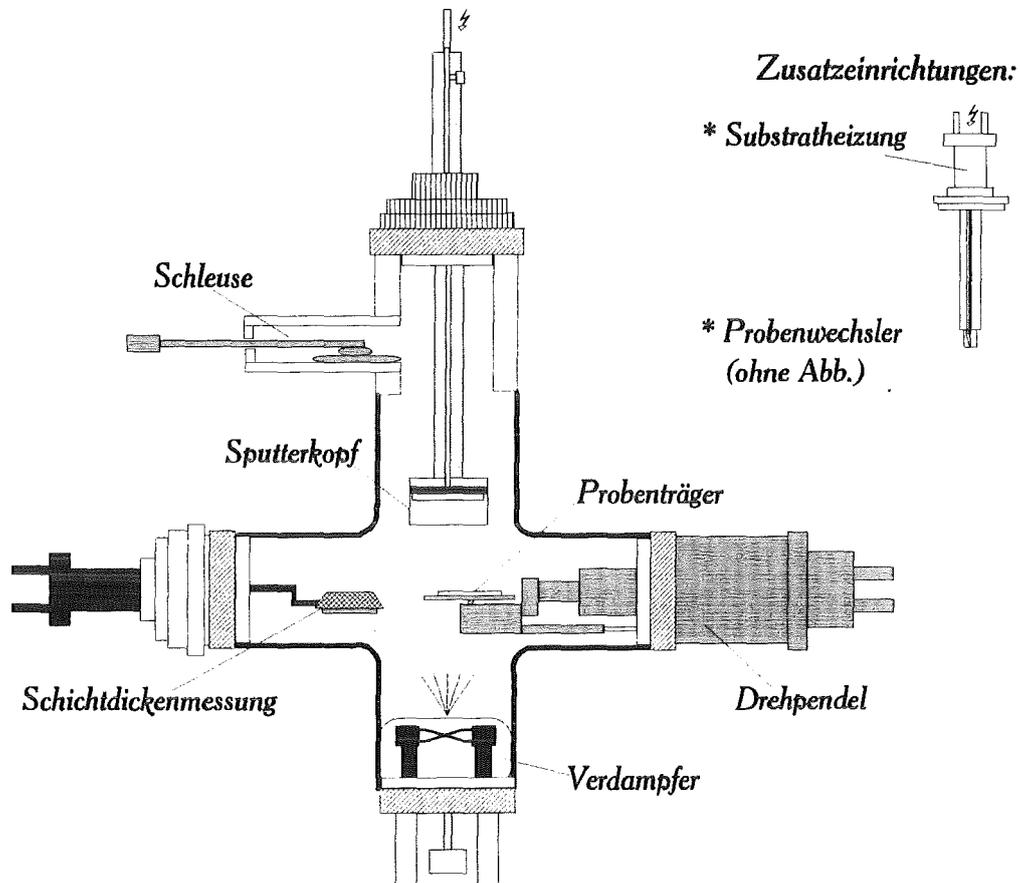


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des modular zusammengesetzten Rezipienten der EPA 101 im Querschnitt

Die ursprüngliche Substratheizung besteht aus einer widerstandsgeheizten Kupferglocke, die auf das Substrat aufgesetzt wird. Nach Erreichen der geforderten Solltemperatur wird die Probe freigegeben, d.h. in Richtung des Aufdampfkegels um 180° gedreht und bedampft. Da mit dieser Anordnung keine Heizung der Substrate während der Beschichtung möglich war (Abnahme der Substrattemperatur um ca. 8°C/min), wurde im Verlauf der Arbeit eine Elektronenstrahlheizung entwickelt, die eine kontinuierliche Heizung des Substrattellers über die Rückseite ermöglicht. Das Funktionsprinzip dieser Elektronenstrahlheizung basiert auf gerichteter Glühemission von Elektronen aus einer Wolframkathode. Der Großteil der innerhalb der Prozeßoptimierung dargestellten Ergebnisse in Kap. 4.3 wurde jedoch unter Einsatz der ursprünglichen Widerstandsheizung erzielt.

3.1.3.3 Haftschrift

Die im Verlauf der Arbeit gewonnenen Erfahrungen zur Entwicklung iodidsensitiver Membranen auf Feldeffektstrukturen fordern die Notwendigkeit einer zusätzlichen Chromschicht als Schichtstabilisator [73]. Diese Haftvermittlerschicht zwischen Substrat und aufgedampfter AgI-Membran kann ohne Unterbrechung des Vakuums mit sofort anschließender Bedampfung in der Beschichtungsanlage mittels der DC-Sputterzusatz-einrichtung hergestellt werden. Das Prinzip der hierbei eingesetzten Gleichspannungs-Kathodenzerstäubung wird im Anschluß anhand von Abb. 3.6 kurz erläutert [74,75]:

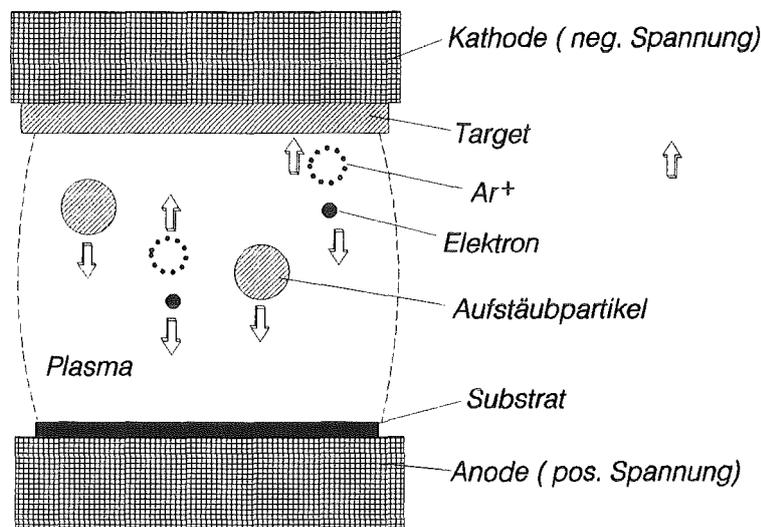


Abb. 3.6: Prinzip der Gleichspannungs-Kathodenzerstäubung (DC-Sputtering).

Unter Kathodenzerstäubung versteht man den Abtrag von einem an negative Spannung angelegten Target (Kathode) durch Beschuß mit positiv ionisierten Gasatomen (z.B. Ar⁺). Die positiv ionisierten Gasatome bewegen sich aufgrund des hohen elektrischen Feldes ($U = 2-5 \text{ kV}$) gerichtet zur Kathode hin und schlagen dort Atome aus dem Targetmaterial heraus. Diese kondensieren auf dem gegenüberliegenden Substrat (Anode). Die beim Zerstäubungsprozeß freiwerdenden Sekundärelektronen tragen einerseits zur Aufrechterhaltung des Plasmas bei, andererseits folgt dadurch die Erwärmung des Substrats. Der zur Ionisation erforderliche Arbeitsbereich liegt zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. Die Zuführung des Edelgases wird über ein Nadelventil (Firma Leybold) gesteuert.

Als Sputtergas wurde Argon von der Firma Messer-Griesheim mit dem Reinheitsgrad 99.9999 % eingesetzt, das Chromtarget wurde von der Firma Goodfellow mit dem Reinheitsgrad 99.999 % geliefert.

3.2 Sensorcharakterisierung

Die Sensorcharakterisierung stellt die physikalischen Schichteigenschaften in Bezug zu den elektrochemischen Schichteigenschaften. An dieser Stelle werden die dafür eingesetzten Analyse- und Meßmethoden beschrieben.

3.2.1 Physikalische Methoden

3.2.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden Morphologie, Homogenität und Korngröße der aufgedampften AgI- bzw. der gesputterten Cr-Schichten untersucht. Es konnten Aussagen zur Oberflächentopographie und anhand von Bruchaufnahmen zum Schichtwachstum getroffen werden. Sowohl die Prozeßkontrolle bei der Schichtoptimierung als auch die anschließende Routineanalytik erfolgten mittels der REM.

Funktionsprinzip: Die aus einer Wolframkathode austretenden Elektronen werden beschleunigt (20-30 keV) und über diverse Linsensysteme auf die Probe fokussiert. Die Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe resultiert in Emissionsprodukten, z.B. in Sekundärelektronen, die in speziellen Detektoren in elektrische Signale umgewandelt und zu Bildern zusammengesetzt werden. Die REM liefert nahezu zerstörungsfreie, topographische Analysen mit hoher Auflösung. Strukturen bis hinab in den Nanometerbereich (4-10 nm) sind sichtbar [76-78].

Für die Messungen stand das Rasterelektronenmikroskop ISI SR-50A der Firma International Scientific Instruments zur Verfügung.

3.2.1.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (RD) wurde als Analysemethode zur Untersuchung der Kristallstruktur und Zusammensetzung der hergestellten AgI-Schichten eingesetzt. In diesem Zusammenhang war die genaue Kenntnis des Substrataufbaus erforderlich, um die vom Trägersubstrat verursachten Signale von denen der AgI-Aufdampfschicht separieren zu können.

Funktionsprinzip: Bei der Röntgendiffraktometrie trifft ein in der Hochvakuumröhre erzeugter Röntgenstrahl auf die Probe und wird an verschiedenen Kristallgitterebenen

gemäß der Bragg'schen Reflexionsbedingung gebeugt. Für jede Substanz ergibt sich ein charakteristisches Beugungsdiagramm [79]. Dieses kann als Fingerprintmuster in der sog. ASTM- (American Society for Testing and Materials) Datei nachgeschlagen werden [80]. Bei dem nach dem Zählrohrdiffraktometerverfahren arbeitenden Gerät befindet sich die Probe im Mittelpunkt des Fokuskreises, um den sich die Röntgenröhre und das Zählrohr mit konstanter Winkelgeschwindigkeit drehen. Die von der Probe reflektierte Strahlung wird in einem Zählrohr detektiert.

Für die Messungen wurde das Röntgendiffraktometer D-500 der Firma Siemens verwendet.

3.2.1.3 Rutherford-Backscattering-Spektroskopie

Die Rutherford-Backscattering-Spektroskopie (RBS) wurde zur Charakterisierung der Stöchiometrie und Schichtdicke bei den AgI-Aufdampfschichten und bei den aufgesputterten Cr-schichten eingesetzt.

Funktionsprinzip: Ein parallel gerichteter Strahl von He^+ -Teilchen trifft mit hoher Energie (2 MeV) senkrecht auf die Probe. Diese Ionen werden aufgrund der elastischen Wechselwirkung mit den Targetatomen der Probe gemäß der Rutherford'schen Formel rückgestreut. Dabei verlieren die Teilchen durch Stoßprozesse beim Durchgang durch die Materie stetig an Energie. Je nachdem an welcher Masse und in welcher Tiefe rückgestreut wurde, erhält man unterschiedliche Energien in Form der Massen- bzw. Tiefenskala. Abhängig von verschiedenen Faktoren, wie z.B. dem Streuquerschnitt, sind damit Aussagen über die Zusammensetzung und die Schichtdicke möglich [81,82].

Die Messungen zur RBS-Analytik konnten am Institut für Nukleare Festkörperphysik des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt werden.

3.2.1.4 Tastschnittmethode

Die Tastschnittmethode wurde als Vergleichsanalytik zur Absolutschichtdickenbestimmung bei aufgedampften AgI-Filmen eingesetzt, um den Geometriefaktor des Schwingquarzsichtdickenmonitors zu ermitteln.

Funktionsprinzip: Das Verfahren basiert auf der Änderung der magnetischen Induktion, die durch die Wegdifferenz beim Abtasten der untersuchten Probenoberfläche verursacht

wird. Mit der Tastschnittmethode sind bei planarer Unterlage Schichtdickenänderungen bis in den Å-Bereich detektierbar. Abb. 3.7 zeigt im Querschnitt die Meßspitze (Stylus) des Tastschnittgeräts und die für die Meßroutine ausgewählten charakteristischen Meßpunkte in Draufsicht. Um eine ausreichend hohe Meßgenauigkeit zu erzielen, wurden pro Probe vier Meßpunkte ausgewählt. Die Meßstrecke (Scanlänge) betrug dabei 1mm. Für die Messungen stand am Institut für Mikrosystemtechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe ein mikroprozessorgesteuertes Tastschnittgerät DEKTAK IIA zur Verfügung.

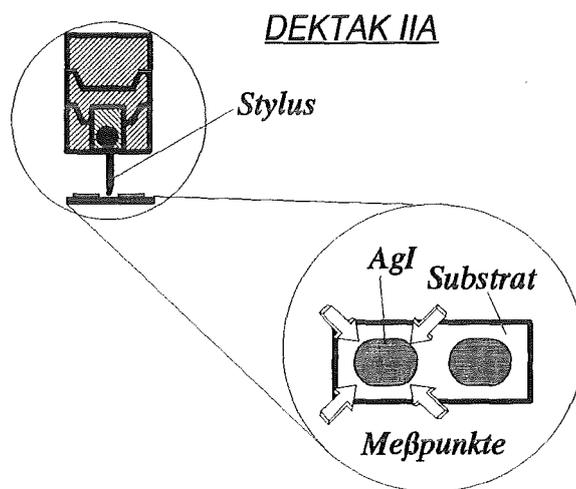


Abb. 3.7: Tastschnittmethode (DEKTAK): Ausgewählte Meßpunkte zur Schichtdickenbestimmung.

3.2.2 Elektrochemische Methoden

3.2.2.1 Kapazitäts-Spannungs-Messungen

Die Kapazitäts-Spannungs- (CV) Messungen wurden mit dem in Abb. 3.8 schematisch dargestellten Meßplatz durchgeführt. Dieser besteht aus zwei voneinander getrennt betreibbaren Systemen, dem Meßsystem IM5d der Firma Zahner Elektrik und dem Meßsystem ATIR II der Firma Friedlinger. Letzteres wurde im Rahmen einer Diplomarbeit am Institut für Technologie der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe konzipiert [83].

Meßsystem IM5d: Damit können CV-Messungen im Frequenzbereich zwischen 30 μ Hz und 1 MHz aufgenommen werden. Die Amplitude des Testsignals ist zwischen 1 und 100

mV variierbar. Der untersuchbare Bias-Potentialbereich liegt bei ± 4 V. Die Kapazitätsauflösung beträgt $< 0.1\%$ [84].

Meßsystem ATIR II: Die CV-Messungen können im Frequenzbereich zwischen 100 und 5000 Hz bei einer Amplitude des Testsignals zwischen 5 und 100 mV durchgeführt werden. Der untersuchbare Bias-Potentialbereich liegt zwischen -8 V und +8 V. Die Genauigkeit der Meßwerterfassung entspricht den Anforderungen von $\leq 1\%$ Fehler-toleranz.

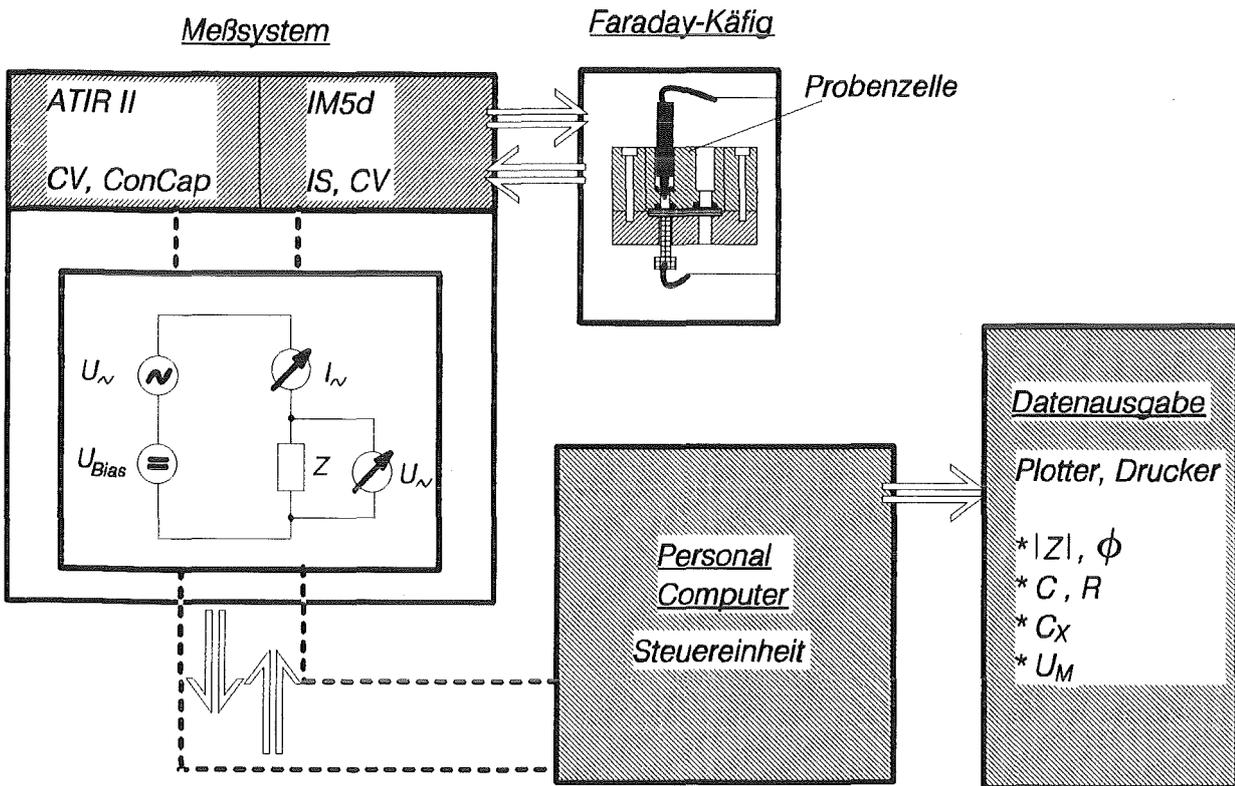


Abb. 3.8: Meßplatz für elektrochemische Messungen (schematisch).

Üblicherweise wird für die CV-Messungen eine Meßfrequenz von 500 Hz bei einer Wechselspannungsamplitude von 20 mV ausgewählt. Die Auswertung der konzentrationsabhängigen Potentialverschiebung der CV-Kurven erfolgt bei der Flachbandkapazität C_{FB} (vgl. Kap. 2.1.2.2). Beide Meßsysteme werden über einen Personal Computer gesteuert, die Datenausgabe der geforderten Kenngrößen läuft über einen Drucker bzw. Plotter. Die Probenzelle (s.u.) befindet sich in einem lichtgeschützten Faradaykäfig.

Weiterhin wurden Untersuchungen mit dem ConCap- (Constant Capacitance) Meßverfahren durchgeführt [85]. Bei diesem Verfahren wird die herkömmliche CV-Messung insoweit modifiziert, daß durch Nachführen der Gate-Meßspannung U_M die Flachband- bzw. Auswertekapazität C_X konstant eingeregelt wird. Als Resultat erhält man die Gate-Spannung als zeitabhängige Funktion. Dadurch kann, ohne daß die komplette CV-Kurve aufgenommen werden muß, die konzentrationsabhängige Potentialverschiebung direkt bestimmt werden.

Zusätzlich möglich sind damit Driftuntersuchungen im Langzeitbereich sowie Hysteresemessungen. Die Hysteresemessungen beinhalten die zeitabhängige Verschiebung der Gate-Spannung in Abhängigkeit von einer angelegten Polarisationsspannung. Starke Änderungen sind typisch für das Vorhandensein von beweglichen Ladungen in der untersuchten Struktur [86].

Probenzelle: Abb. 3.9 zeigt im Querschnitt und in Draufsicht die für die Messungen an den EIS- bzw. ESMIS-Strukturen entwickelte Probenzelle. In beiden Fällen wird in Zweielektrodenanordnung gemessen, d.h. der elektrische Kontakt wird auf der Substratseite

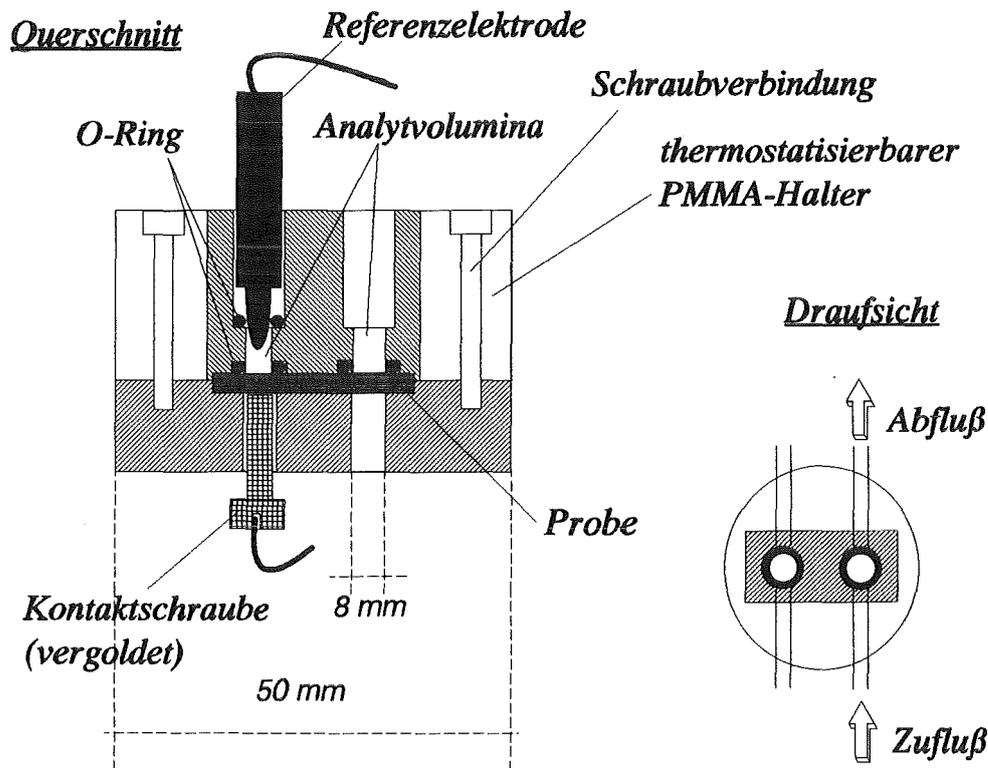


Abb. 3.9: Durchflußzelle für CV- und ConCap-Messungen mit jeweils zwei Probenflächen.

mittels einer vergoldeten Messingschraube und auf Analytseite durch die Ag/AgCl-Referenzelektrode der Firma Metrohm hergestellt. Die aus Plexiglas gefertigte, temperierbare Probenhalterung besitzt zwei Zellen (zwei aktive Probenflächen) mit einem Durchmesser von je 8 mm. Dadurch kann bei unterschiedlicher Prozeßführung der direkte Vergleich innerhalb einer Probe vorgenommen werden. Die Substrate sind O-Ringgedichtet. Zu- und Abfluß der Zellenanordnung gewährleisten den Einsatz im kontinuierlichen Durchflußbetrieb.

Bei den MIS-Strukturen wird die Referenzelektrode durch eine zweite vergoldete Kontaktschraube ersetzt.

3.2.2.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie (IS) dient zur Erfassung und Charakterisierung des elektrischen Verhaltens abgeschlossener Systeme. Sie untersucht die frequenzabhängige Wechselwirkung eines solchen Systems nach einer gezielten Störung, d.h. die aus einer zeitlichen Spannungsänderung resultierende Stromänderung. Die physikalische Interpretation erfolgt anhand elektrischer Ersatzschaltbilder (ESB), denen geeignete Modellvorstellungen zugrunde gelegt werden [87,88]. Diese ESB lassen sich im einfachsten Fall durch die Kombination von Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten darstellen.

Für die Impedanzuntersuchungen der MSMM-Strukturen wurde das Meßsystem IM5d eingesetzt. Mit diesem Gerät kann die frequenzabhängige, komplexe Impedanz Z bestimmt werden, die durch den Betrag $|Z|$ ($|Z| < 1 \text{ G}\Omega$) und den Phasenwinkel Φ eindeutig charakterisiert ist. Die gerätespezifischen Eigenschaften sind im vorherigen Kapitel aufgeführt.

Probenzelle: Abb. 3.10 gibt schematisch die aus Plexiglas gefertigte Probenzelle für die Impedanzmessungen im Querschnitt wieder. Die Probenkontaktierung wird über den Federdruck zweier gelagerter Wolframmessspitzen erreicht. Die Messungen erfolgen ebenfalls in einem Faradaykäfig unter Lichtausschluß.

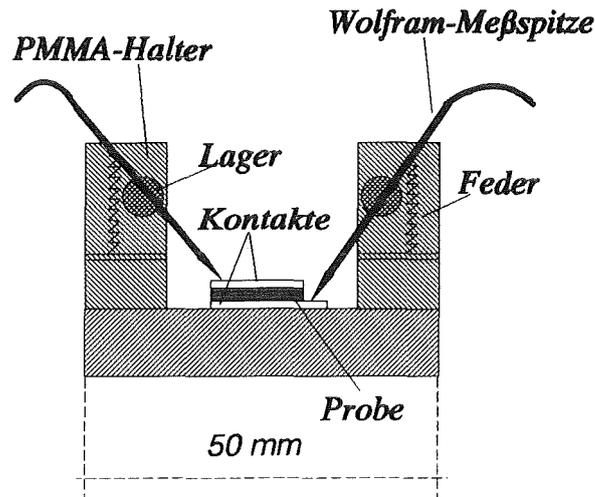


Abb. 3.10: Probenzelle für Impedanzmessungen.

3.2.2.3 Elektrolytlösungen

Zur Herstellung der Elektrolytlösungen wurde generell deionisiertes Wasser benutzt. Die verwendeten Chemikalien besaßen den Reinheitsgrad p.a. und stammten ausschließlich von der Firma E.Merck. Die eingesetzten Meßlösungen sind nachfolgend aufgelistet:

Lösungen zur Untersuchung der Iodidempfindlichkeit:

Verwendet wurden KI-Lösungen in einem Konzentrationsbereich zwischen 10^{-7} und 10^{-1} M mit pH7-Pufferlösung und einer 2 M NaNO_3 -Lösung als Ionenstärke-Einstelllösung. Diese TISAB-Lösungen waren damit auf einen festen pH-Wert eingestellt und besaßen durch die fixierte Ionenstärke konstante Ionenaktivität und nahezu identische Leitfähigkeit.

Lösungen zur Untersuchung der pH-Empfindlichkeit:

Es wurden sowohl pH-Pufferlösungen im Bereich zwischen pH3 und pH10 als auch pH-Pufferlösungen mit konstantem Iodidgehalt und ISA-Zusatz zwischen 10^{-4} und 10^{-2} M KI-Lösung eingesetzt.

Lösungen zur Untersuchung der Selektivität gegenüber Anionen:

Ausgehend von Γ -Stammlösungen (10^{-4} M bzw. 10^{-6} M KI, pH7, 2 M NaNO_3) wurde der Gehalt an Störionen, d.h. an Chlorid bzw. Bromid, im Bereich zwischen 10^{-4} und 10^{-1} M KCl- bzw. KBr-Lösung variiert.

Lösungen zur Untersuchung des Redoxansprechverhaltens:

Hierfür wurde eine 10^{-2} M Kaliumdichromat- bzw. eine 10^{-2} M Hydrochinonlösung verwendet. Beide Lösungen wurden durch den Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure auf einen konstanten pH-Wert von 1 eingestellt.

Alle Elektrolytlösungen wurden in Polyethylengefäßen lichtgeschützt und gekühlt aufbewahrt. Weiterhin wurden die Meßlösungen spätestens nach drei Wochen erneuert. Zwischenzeitlich erfolgte die Kontrolle dieser Lösungen mittels der ISE für Iodid bzw. der pH-Glaselektrode.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der vorliegenden Arbeit bildet die Entwicklung und Charakterisierung iodidselektiver Membranen auf Feldeffektstrukturen die zentrale Aufgabenstellung. Die Konzeption zur Umsetzung dieser Aufgabenstellung wird in Kap. 4.1 vorgestellt. Darauf aufbauend folgt die Charakterisierung der Halbleiter-Isolator-Substrate in Kap. 4.2, deren elektrochemische Eigenschaften als Referenz für die sich anschließenden, beschichteten ESMIS-Strukturen in Kap. 4.3 dienen. Ausgehend vom Stand der Technik wird die Schichtstruktur der aufgedampften AgI-Membran am System $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgI}$ optimiert. Die unzureichende Stabilität gegenüber Elektrolyteinwirkung fordert den Einsatz einer zusätzlichen Haftschrift. Die daraus resultierenden Ergebnisse am System $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}/\text{AgI}$ werden den Spezifikationen der ionenselektiven Elektrode gegenübergestellt. Modellansätze zum Wirkungsmechanismus der Potentialbildung folgen in Kap. 4.4. Abschließend wird in Kap. 4.5 die Möglichkeit des Transfers der Sensormembran auf Transistorstrukturen demonstriert.

4.1 Konzeption zur Realisierung des Iodidsensors

Abb. 4.1 zeigt die anfänglich entwickelte Prozeßtechnologie für die Realisierung der Sensorschichten. Die Übertragung der iodidsensitiven Membran auf Halbleiter-Teststrukturen mit FET-analogen Aufbau ($\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$) erfolgt mittels thermischem Aufdampfen im Hochvakuum. Als Aufdampfput werden AgI-Preßlinge verwendet. Die Optimierung der Sensormembran vollzieht sich in zwei aufeinanderfolgenden Schritten:

* Zunächst soll die erfolgreiche Übertragung einer geschlossenen, nicht porösen AgI-Aufdampfschicht auf die Halbleiter-Isolator-Struktur angestrebt werden, da sich in der Literatur beschriebene AgCl- bzw. AgBr-Aufdampfschichten [27,58-60] aufgrund ihres porösen Schichtaufbaus unter Lösungseinwirkung als äußerst instabil erwiesen. Ziel dabei ist es, "glasartige" Schichtstrukturen, d.h. Schichten mit möglichst großen Körnern aufzubauen, um somit wenig Angriffspunkte für den Elektrolyten zu bieten. Durch die gezielte Variation der Prozeßparameter (Aufdampftrate, Substrattemperatur, Schichtdicke, Rezipientengeometrie, sowie Probenvor- und -nachbehandlung) sollte die gewünschte Beeinflussung des Schichtwachstums möglich sein. Diese strukturelle Schichtoptimierung wurde am System $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AgI}$ durchgeführt.

Die Charakterisierung der anorganischen AgI-Schicht erfolgt über physikalische und elektrochemische Untersuchungsmethoden. Rasterelektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, Rutherford-Backscattering-Spektroskopie und Tastschnittmethode

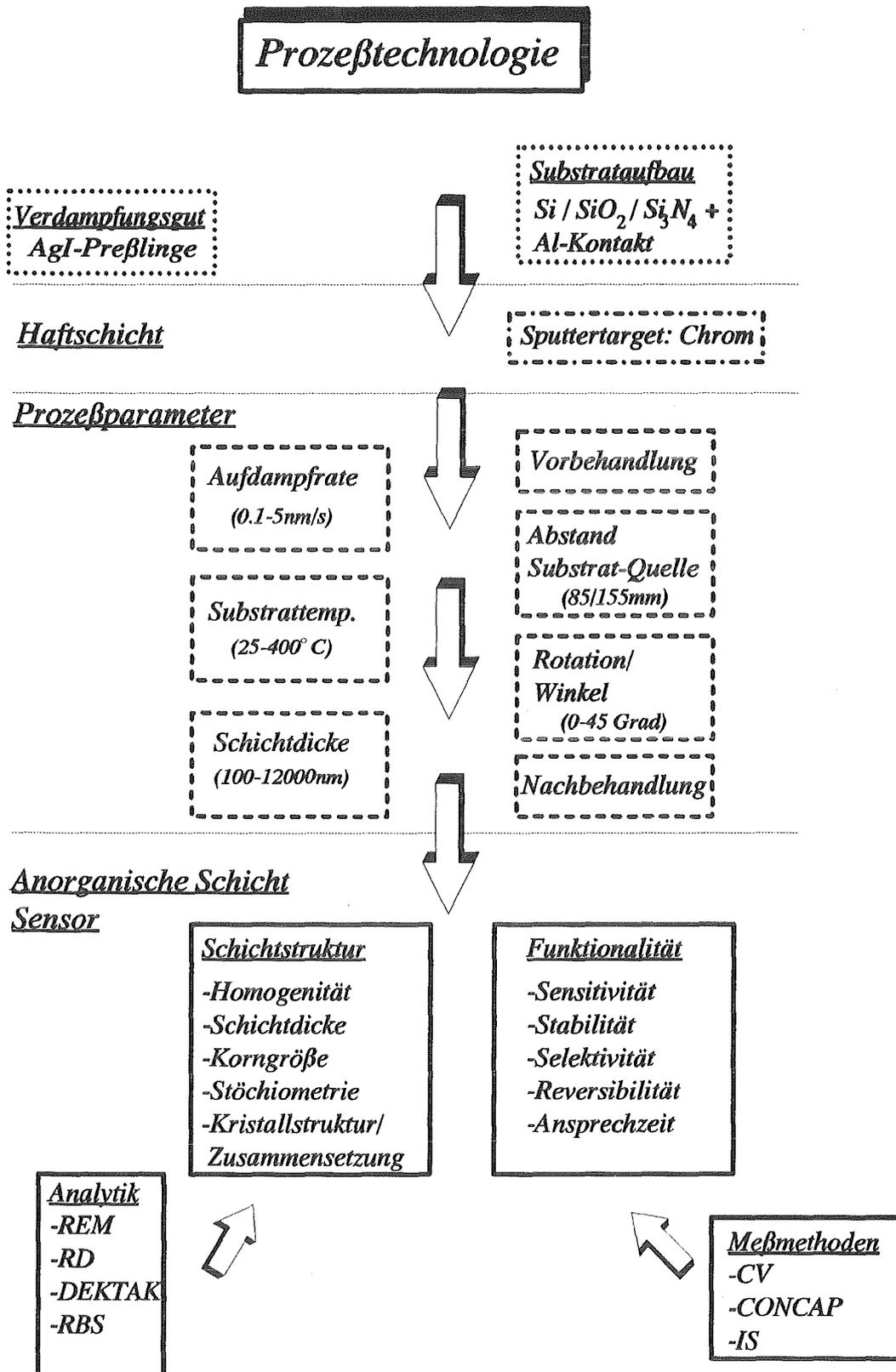


Abb. 4.1: Übersicht zum Konzept der Prozeßtechnologie.

liefern Aussagen über die Homogenität, die Schichtdicke, die Korngröße, die Stöchiometrie sowie die Kristallstruktur und die Zusammensetzung der aufgedampften Sensormembranen. Kapazitäts-Spannungs-Messungen sowie Impedanzspektroskopie charakterisieren die Sensoreigenschaften, d.h. Sensitivität, Stabilität, Selektivität, Reversibilität und Ansprechzeit der Aufdampfschichten.

Die Güte der aufgedampften AgI-Membranen, d.h. deren Geschlossenheit und Stabilität unter Elektrolyteinwirkung, läßt sich zusätzlich über die pH-Querempfindlichkeit der Si_3N_4 -Substratoberfläche bestimmen, da Defekte in der Aufdampfschicht den direkten Angriff des Elektrolyten bis auf das pH-sensitive Substrat ermöglichen. In diesem Fall kann die gemessene pH-Querempfindlichkeit als Maß für die Geschlossenheit der AgI-Membran erachtet werden. Die genaue Kenntnis der Substrateigenschaften, insbesondere deren pH-Sensitivität, ist deshalb Voraussetzung.

* Da die stabile Anbindung von Sensorschichten an Halbleiter-Isolator-Substrate häufig erhebliche Schwierigkeiten bereitet, soll diese im nächsten Schritt berücksichtigt werden. Ansatzpunkte können dabei metallische Haftvermittlerschichten liefern. Im Rahmen der vorliegenden Konzeption wird eine Haftschiicht aus Chrom zwischen Isolatoroberfläche und AgI-Membran aufgesputtert. Die Kombination beider Entwicklungsschritte resultiert in den ESMIS-Strukturen mit dem Aufbau $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}/\text{AgI}$. Mittels elektrochemischer Analysemethoden können diese Sensoren den Anforderungen der ISE auf Iodidbasis gegenübergestellt werden.

4.2 Untersuchung der Halbleiter-Isolator-Substrate

Im folgenden werden die herstellerepezifischen Angaben geprüft und die elektrochemischen Eigenschaften der Halbleiter-Isolator-Substrate eingehend untersucht.

CV-Charakteristik

Die Substratmaterialien lassen sich durch die Flachbandkapazität, die Dotierungsdichte im Halbleiter und die Isolatorschichtdicke charakterisieren [89]. Abb. 4.2, oben, zeigt den typischen CV-Kurvenverlauf des $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Halbleiter-Isolator-Systems für eine EIS-Struktur in pH5-Pufferlösung und einer MIS-Struktur mit Gold-Deckelektrode. Aufgetragen ist die Meßkapazität C_M als Funktion des Biaspotentials U . Die Anregungs-

amplitude des Testsignals beträgt 20 mV, die Meßfrequenz 500 Hz. Das Biaspotential wird gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessen.

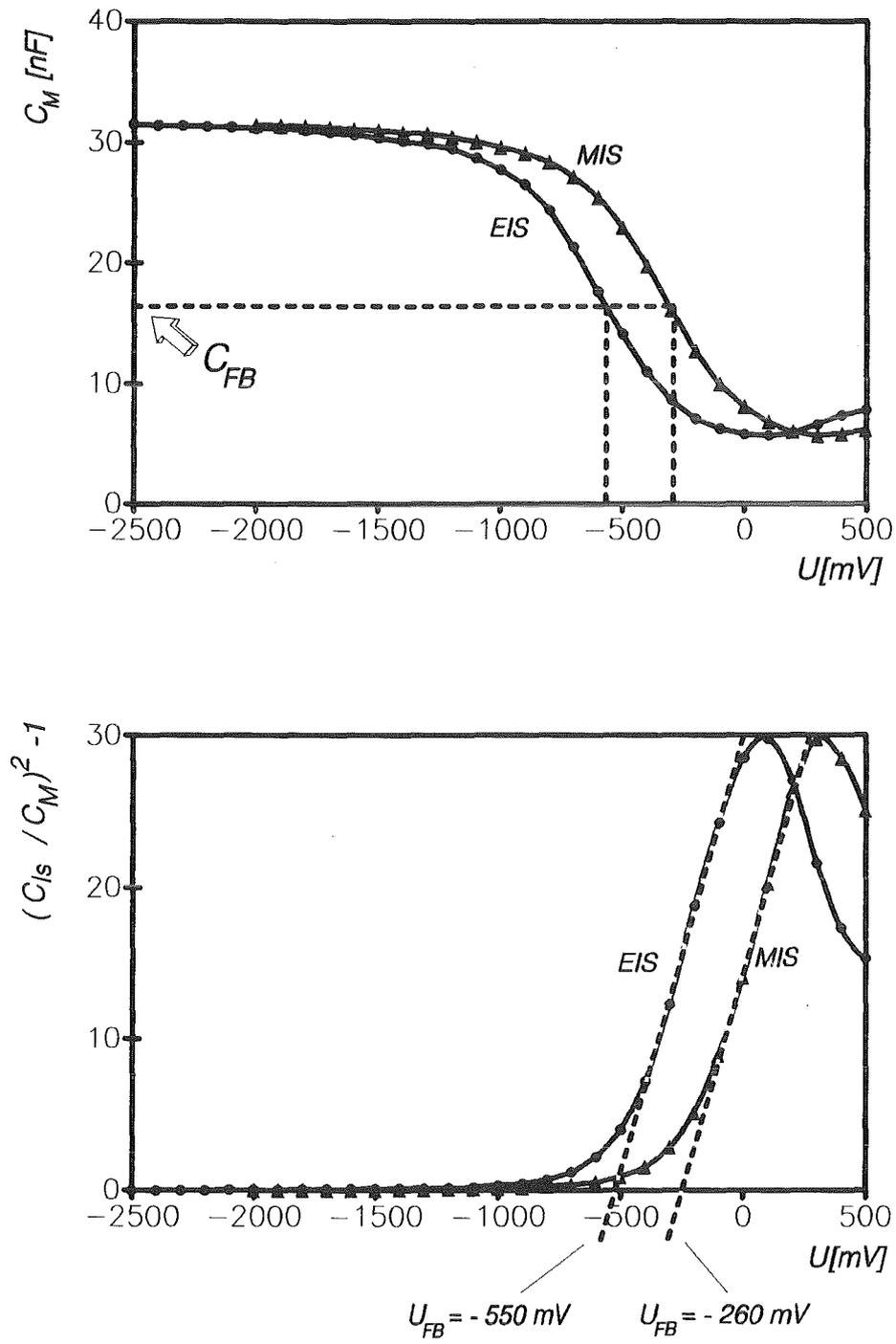


Abb. 4.2: CV-Charakteristik (oben) und Mott-Schottky-Plot (unten) zur Ermittlung der Flachbandkapazität der MIS- bzw. EIS-Struktur.

Die Mott-Schottky-Darstellung (Abb. 4.2, unten) ermöglicht die experimentelle Bestimmung der Flachbandspannung und der Dotierungsdichte im Halbleiter. Aufgetragen ist das Quadrat der normierten, reziproken Meßkapazität als Funktion der Biasspannung. Im Bereich der Verarmung der Halbleiterrandschicht läßt sich bei homogener Dotierungsdichte die Mott-Schottky-Darstellung durch eine Gerade approximieren. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Spannungsachse gibt die Flachbandspannung an. Diese beträgt $U_{\text{FB}} = -260 \text{ mV}$ beim MIS-System bzw. $U_{\text{FB}} = -550 \text{ mV}$ beim EIS-System. Die Bestimmung der dazugehörigen Flachbandkapazität (Abb. 4.2, oben; $C_{\text{FB}} = 16 \text{ nF}$), normiert auf die gemessene Isolatorkapazität im Anreicherungsfall, ergibt für $\alpha \approx 0.55$, mit $\alpha = C_{\text{FB}}/C_{\text{IS}}$. Somit ist eine gute Übereinstimmung mit der in Kap. 2.1.2.2 berechneten Auswertekapazität im Flachbandfall vorhanden ($\alpha \approx 0.6$).

Die Dotierungsdichte N_{A} im Halbleiter bestimmt sich aus der Steigung der Geraden zu $2.5 \cdot 10^{14} / \text{cm}^3$. Für die Isolatorschichtdicken ergaben oberflächenanalytische Untersuchungen am Institut für Radiochemie und Instrumentelle Analytik des Kernforschungszentrums Karlsruhe $d_{\text{SiO}_2} = 33 \text{ nm}$ und $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 73 \text{ nm}$ [90], was ebenfalls in guter Näherung den Herstellerangaben entspricht (s. Kap. 3.1.1, $d_{\text{SiO}_2} = 30 \text{ nm}$ und $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 70 \text{ nm}$).

Elektrochemische Eigenschaften

Die pH-Empfindlichkeit von EIS-Strukturen, beispielsweise von $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, in wäßrigen Systemen wurde in der Literatur bereits eingehend diskutiert [91,92]. Nach dem Site-Binding-Modell sind an der Grenzfläche Isolator/Lösung Amino- (SiNH_2) und Hydroxy- (SiOH) Gruppen für die Entstehung des Oberflächenpotentials verantwortlich [93-95]. Da dabei die Sensitivität, abhängig von den jeweiligen Herstellungsparametern, stark variieren kann, ist deren pH-Empfindlichkeit zu prüfen.

Die charakteristische CV-Kurvenschar einer EIS-Struktur mit dem Aufbau $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ im Bereich zwischen pH4 und pH9 ist in Abb. 4.3 dargestellt. Analog zur elektrischen Transferkennlinie des Feldeffekttransistors wird im folgenden die aus den jeweiligen Verschiebungen der Flachbandspannung resultierende Kennlinie als chemische Übertragungskennlinie bezeichnet (Abb. 4.3, unten links). Anhand der chemischen Übertragungskennlinie erkennt man die annähernd lineare Verschiebung der CV-Kurvenverläufe in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die mittlere Empfindlichkeit beträgt 55 mV und liegt somit nahe dem theoretischen Wert nach Nernst von 59 mV pro Dekade Konzentrationsänderung.

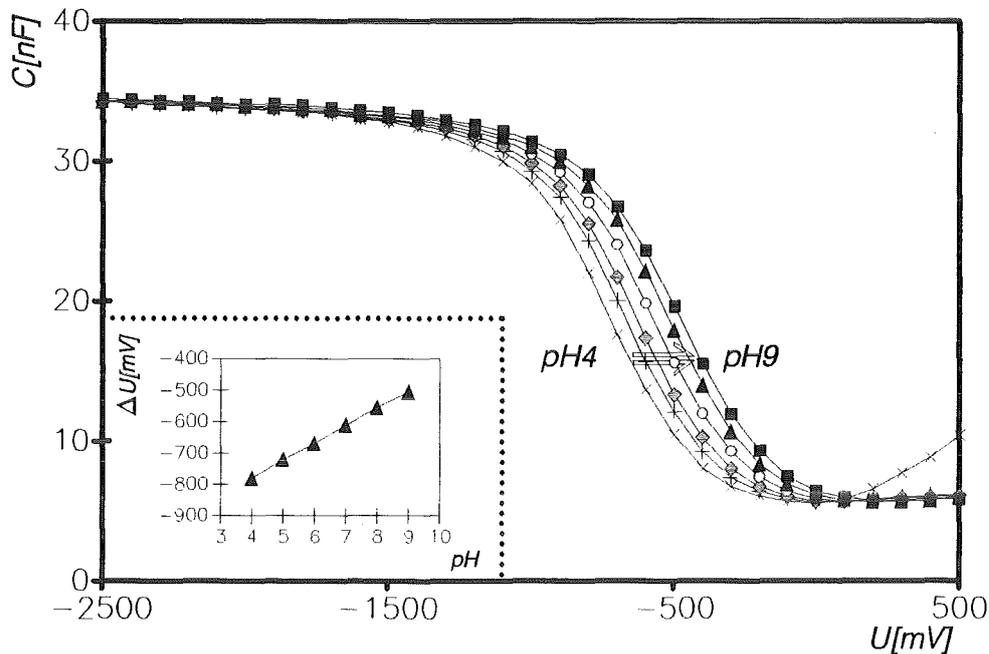


Abb. 4.3: CV-Kurvenschar einer EIS-Struktur bei variiertem pH-Wert und chemische Übertragungskennlinie (unten links).

Abb. 4.4 zeigt die pH-Empfindlichkeit einer EIS-Struktur mit der Zeit als Parameter. Ausgehend vom ersten Tag driftet die chemische Übertragungskennlinie in Richtung positiver Spannungswerte. Über einen Untersuchungszeitraum von drei Wochen läßt sich daraus eine mittlere Drift bei pH7 von 5 mV/Tag ermitteln. Dies entspricht einer Driftrate von 0.2 mV/h. Vergleichende, kontinuierliche Kurzzeit-Driftmessungen mittels der ConCap-Methode über eine Dauer von zwanzig Stunden erbrachten vergleichbare Meßwerte. Auf ausgedehnte Untersuchungen (>3 Wochen) konnte verzichtet werden, da die erhaltenen Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten standen (mittlere Driftrate: 0.1-0.5 mV/h; [96]).

Hysteresemessungen, d.h. Untersuchungen über den Einfluß einer polarisierenden Gleichspannung auf die CV-Charakteristik (20 Minuten bei $\pm 3V$), führten zu keiner eindeutigen Verschiebung der Flachbandspannung ($\Delta U < 5mV$). Der Einfluß zusätzlicher Ladungen im Isolator bzw. an der Grenzfläche zum Halbleiter (z.B. durch mobile Fremdionen, Oberflächenzustände oder Haftstellen) ist demnach im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar.

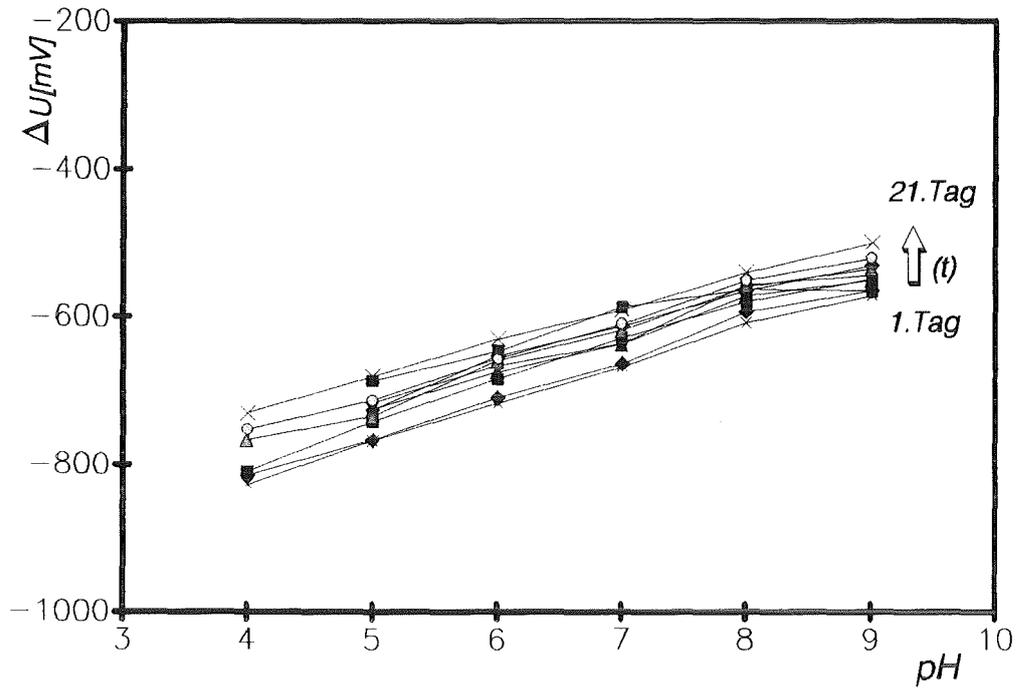


Abb. 4.4: Verschiebung der chemischen Übertragungskennlinie einer EIS-Struktur in Abhängigkeit von der Einsatzzeit.

4.3 Prozeßoptimierung für den Sensoraufbau

Im folgenden werden die Ergebnisse zu den beiden Schichtsystemen Si/SiO₂/Si₃N₄/AgI und Si/SiO₂/Si₃N₄/Cr/AgI vorgestellt.

4.3.1 System Si/SiO₂/Si₃N₄/AgI

Dieses Kapitel behandelt als Schwerpunkt die Realisierung nahezu geschlossener, nicht poröser AgI-Aufdampfschichten. Analysiert wird dabei mittels physikalischer Methoden der Einfluß der Beschichtungsparameter auf die Morphologie bzw. die Kristallstruktur und die Zusammensetzung der hergestellten ESMIS-Strukturen. Im Anschluß daran werden deren sensitiven Eigenschaften in Abhängigkeit von den Bedampfungsparametern untersucht. Zusätzlich durchgeführte Präparationsschritte zur Verbesserung der Haftung der AgI-Membran auf dem Trägersubstrat folgen. Abschließend wird der zur Herstellung nahezu geschlossener Schichtstrukturen geeignete Parametersatz tabellarisch zusammengefaßt.

4.3.1.1 Morphologie

Substrattemperatur:

Der Kondensationskoeffizient, d.h. das Verhältnis der auf dem Trägersubstrat kondensierenden Teilchen zu den insgesamt auftreffenden Teilchen beeinflusst maßgeblich den Keimbildungsprozeß und damit verbunden das Schichtwachstum [97,98]. Dieser wurde über die Substrattemperatur im Bereich zwischen 25 und 350°C gesteuert (Tab. 4.1). Die Intervalle werden durch den Temperaturgradienten beim Aufdampfprozeß verursacht. Die obere Grenze der Substrattemperatur bei 350°C ist apparativ vorgegeben.

Tab. 4.1: Ausgewählte Temperaturbereiche des Trägersubstrates beim Aufdampfprozeß.

<u>Einsatzbereich:</u>	<u>Kombinierte Temperaturintervalle:</u>
Raumtemperatur (RT)	270-40°C
Temperaturbereich T ₁ :200-150°C	T ₂ im Wechsel mit RT
Temperaturbereich T ₂ :270-200°C	40, 90, 180, 240°C
Temperaturbereich T ₃ :350-270°C	

Abb. 4.5 zeigt den entscheidenden Einfluß der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind repräsentativ für eine Versuchsserie von jeweils 4 Proben pro Temperaturbereich. Die Schichtdicke beträgt in allen Fällen 1000 nm, die Aufdampftrate 1 nm/s.

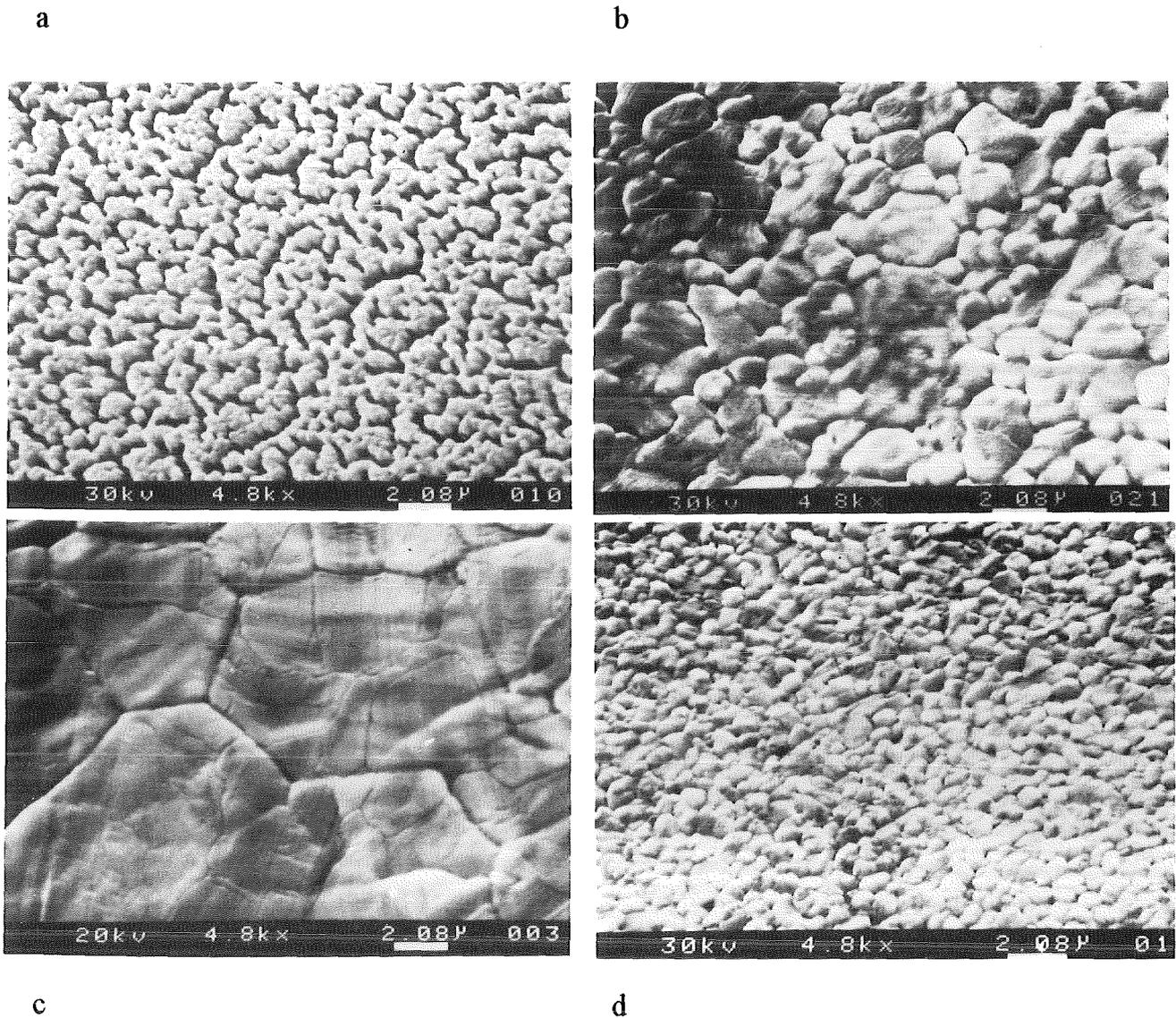


Abb. 4.5: REM-Aufnahmen: Beeinflußung des Schichtwachstums der AgI-Aufdampfschichten durch die Substrattemperatur; Vergrößerung: 4800-fach; Maßstab: weißer Balken 2.08 μm ; a-d: RT / T_1 / T_2 / T_3 .

Mit wachsender Substrattemperatur erhält man zunehmend größere Kristallite. Während die mittlere Korngröße bei Raumtemperatur (RT) etwa bei 100 nm liegt, steigt sie im Temperaturbereich T_2 bis auf maximal 10 μm an. Der Poren- und Löcheranteil nimmt mit steigender Einsatztemperatur ab. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur (T_3) führt bei sinkender Korngröße ($\leq 1 \mu\text{m}$) wiederum vermehrt zu Löcher- und Porenbildung.

Ähnliche Erfahrungen sind auch beim Aufdampfen von AgCl aus der Literatur bekannt [99]. Der Einsatz der in Tab. 4.1 aufgeführten kombinierten Temperaturintervalle führt in allen Fällen zu deutlich porösem Schichtaufbau.

Es stellt sich die Frage, inwieweit Oberflächenaufnahmen den vertikalen Schichtaufbau bis auf das Substrat widerspiegeln. Deshalb wurden von RT- und T_2 -Schichten die Bruchaufnahmen zum Vergleich herangezogen (Abb. 4.6). Die REM-Aufnahmen lassen für RT ein säulenförmiges Wachstum bis auf die Substratoberfläche erkennen. Die Schichten sind nicht geschlossen. Somit kann ein Eindringen der Elektrolytlösung in die Membran und daran anschließend deren allmähliches Unterwandern bzw. schrittweises Ablösen vom Trägersubstrat in Betracht gezogen werden. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei T_2 plattenartiges Schichtwachstum unter Bildung von grobkristallinen Körnern. Es sind deutlich weniger Löcher und Poren für den Elektrolytgriff vorhanden.

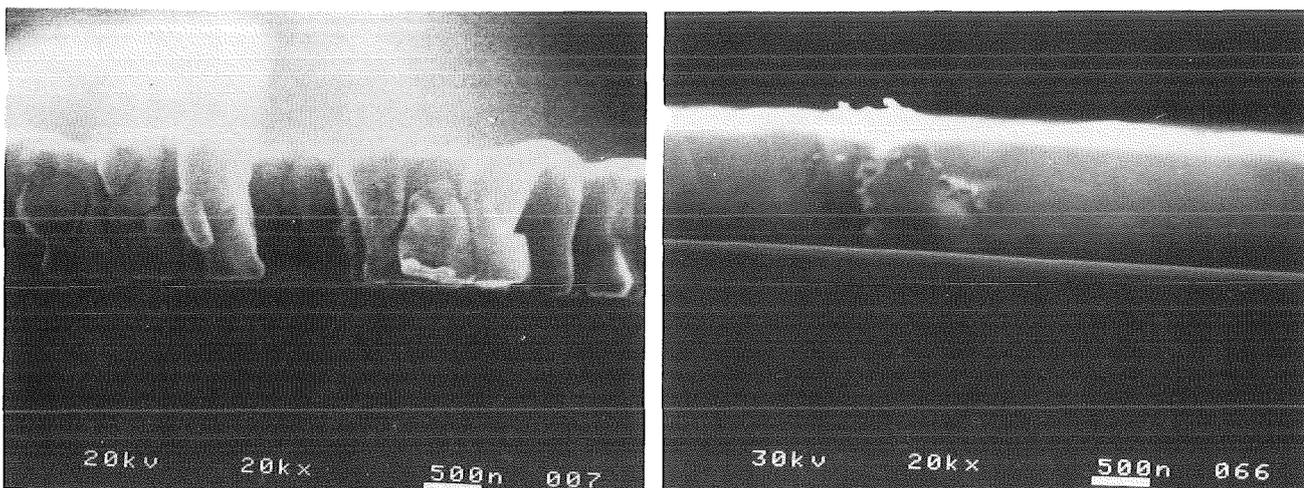


Abb.4.6: Bruchaufnahmen zur Kontrolle des Schichtwachstums, erzeugt bei Raumtemperatur (links) und bei T_2 (rechts).

Schichtdicke:

Die Schichtdicke wurde im Bereich zwischen 50 und 11700 nm im optimalen Temperaturintervall T_2 bei konstanter Aufdampftrate variiert. Zur Bestimmung der absoluten Schichtdicke der aufgedampften AgI-Filme mußte der Geometriefaktor des Schwingquarzsichtdickenmonitors ermittelt werden. Hierfür standen die Tastschnittmethode sowie die Rutherford-Backscattering-Spektroskopie zur Verfügung.

Abb. 4.7 zeigt einen typischen Scan mit dem Tastschnittgerät. Aus der Probengeometrie folgt die dazu notwendige Stufe zwischen dem planaren Trägersubstrat und der aufgedampften AgI-Schicht (s. Kap. 3.2.1.4).

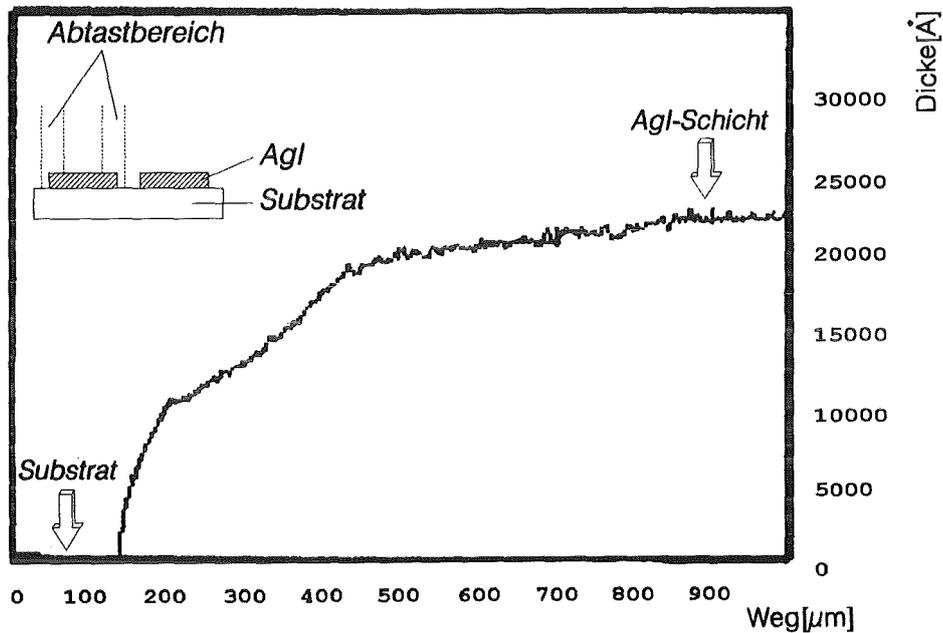


Abb. 4.7: Profil einer ESMIS-Struktur, gemessen mit dem DEKTAK.

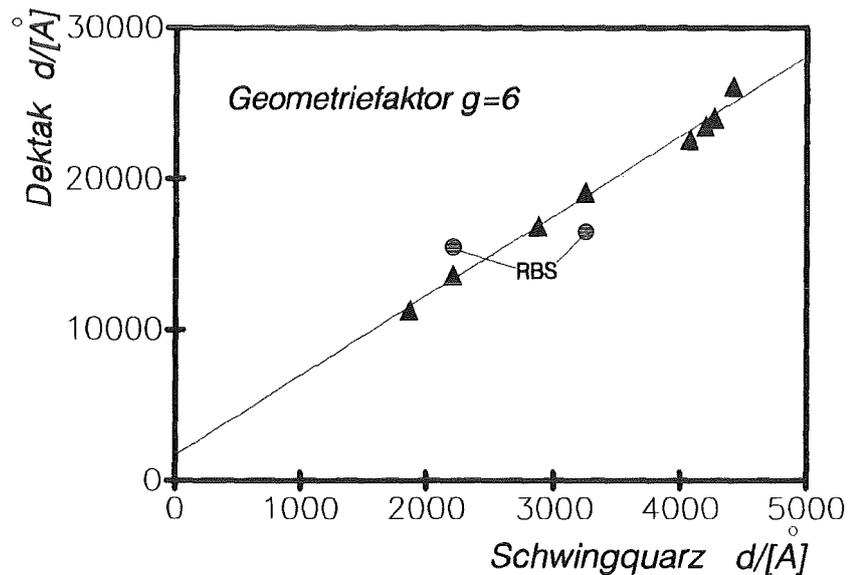


Abb. 4.8: Kalibrierungsgerade zur Ermittlung des Geometriefaktors für den Schwingquarzschildenmonitor.

Aus der Kalibrierungsgeraden in Abb. 4.8 ergibt sich der Geometriefaktor für den Schichtdickenmonitor zu $g = 6$. Mittels RBS-Messungen konnte dieses Ergebnis bestätigt werden.

Bei aufgedampften AgI-Schichten kann, analog zu aufgedampften LaF₃-Schichten, kein Einfluß der Schichtdicke auf die Morphologie bzw. das Wachstum festgestellt werden [100,101]. Lediglich bei Schichtdicken < 100 nm ist auch bei erhöhter Substrattemperatur kein Zusammenwachsen der Keime und somit keine geschlossene Schichtstruktur zu erkennen (Abb. 4.9).

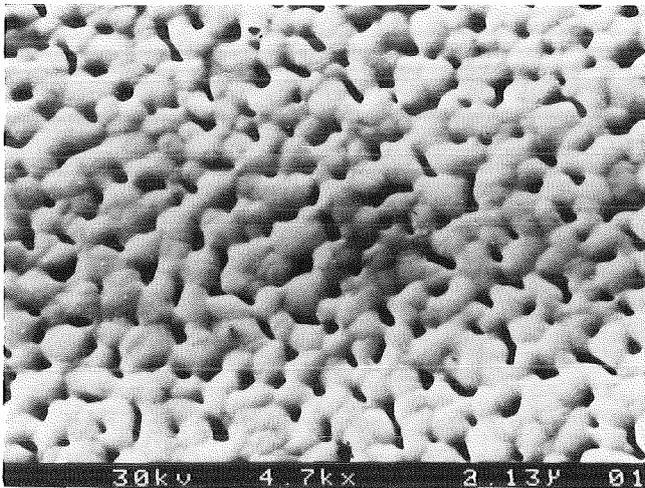


Abb. 4.9:

REM-Aufnahme einer 80 nm Schicht, hergestellt in T_2 .

Rezipientengeometrie:

Um eine möglichst gleichmäßige Oberflächenstruktur zu erzielen, wurde der Einfluß der Rezipientengeometrie, d.h. die räumliche Anordnung zwischen Probenträger und Verdampfer, auf die Schichtbildung untersucht. Abb. 4.10 zeigt die Variationsmöglichkeiten der Anordnung: Der Abstand zwischen Substrat und Verdampfer kann 85 oder 155 mm betragen. Die Neigung des Probenträgers gegenüber der Horizontalen läßt sich zwischen 0 und 45 Grad variieren und die Rotationsgeschwindigkeit zwischen 0 und 120 Umdrehungen pro Minute (UpM) regeln.

Exemplarisch wird in Abb. 4.11 der Einfluß des Bedampfungswinkels auf die Schichtmorphologie bei ansonsten konstantem Parametersatz (Aufdampftrate, Abstand, Dicke, Substrattemperatur, Rotationsgeschwindigkeit) wiedergegeben. Bei horizontal gelagertem Probenträger (0 Grad) erkennt man deutlich die unebene, zerklüftete Oberflächenstruktur. Bei einer Winkeleinstellung von 30 Grad ergeben sich im Gegensatz dazu wesentlich geringere Oberflächenrauigkeiten.

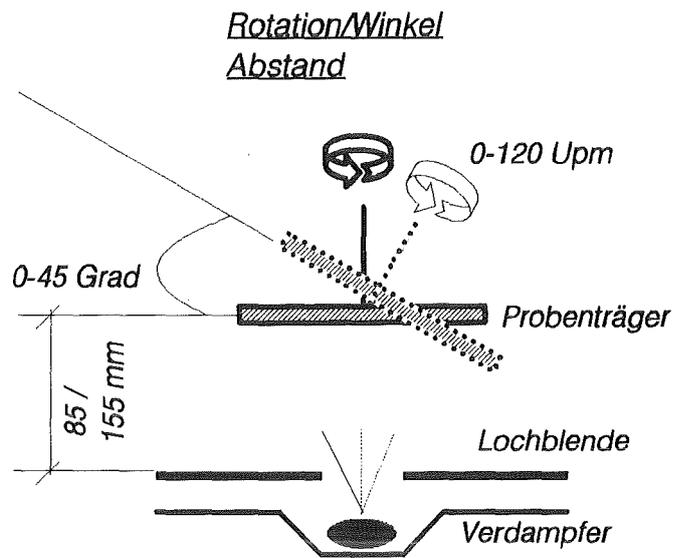


Abb. 4.10: Variationsmöglichkeiten der Anordnung Probenträger-Verdampfer (Rezipientengeometrie).

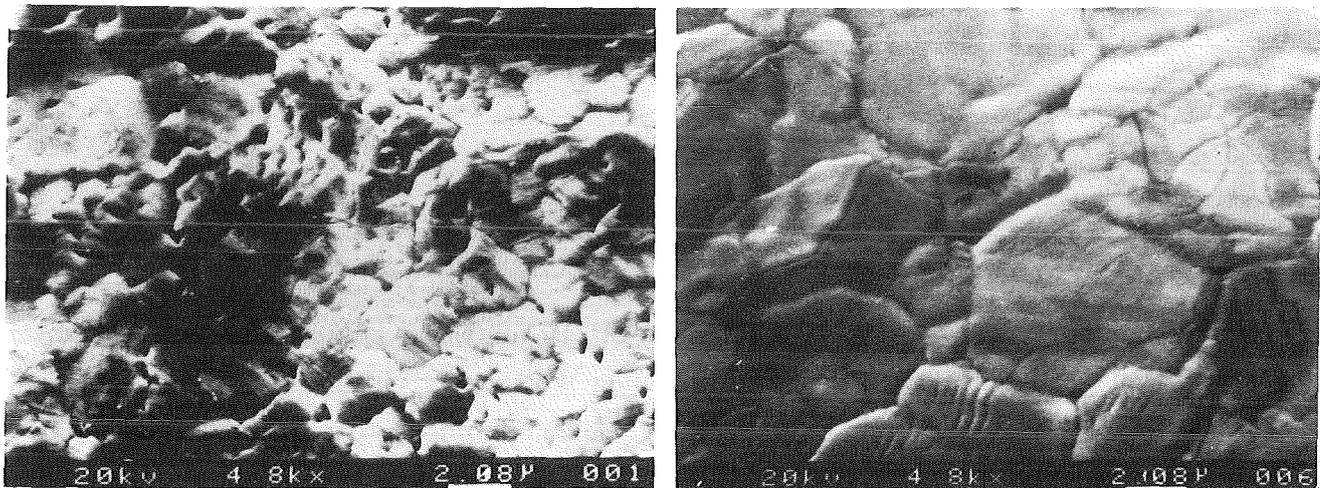


Abb. 4.11: REM-Aufnahmen zum Einfluß des Bedampfungswinkels auf die Schichtmorphologie: links: 0 Grad / rechts: 30 Grad.

Die direkte Korrelation zwischen Bedampfungswinkel und Oberflächenprofil folgt aus Abb. 4.12. Die relative Schichtdickenänderung als Maß für die Oberflächeninhomogenität sinkt mit zunehmendem Winkel bis in den Bereich von 30 Grad. Eine weitere Erhöhung bis auf 45 Grad führt zu keiner Verbesserung. Die Bestimmung der Dickenänderung wurde an den jeweiligen charakteristischen Meßstellen mit der Tast-schnittmethode ermittelt. Bei einem Nutzdurchmesser des Probenträgers von 25 mm

ergibt die Optimierung der Rezipientengeometrie eine mittlere, relative Schichtdickenänderung von $\leq 4\%$. Diese Toleranz entspricht Literaturwerten [102].

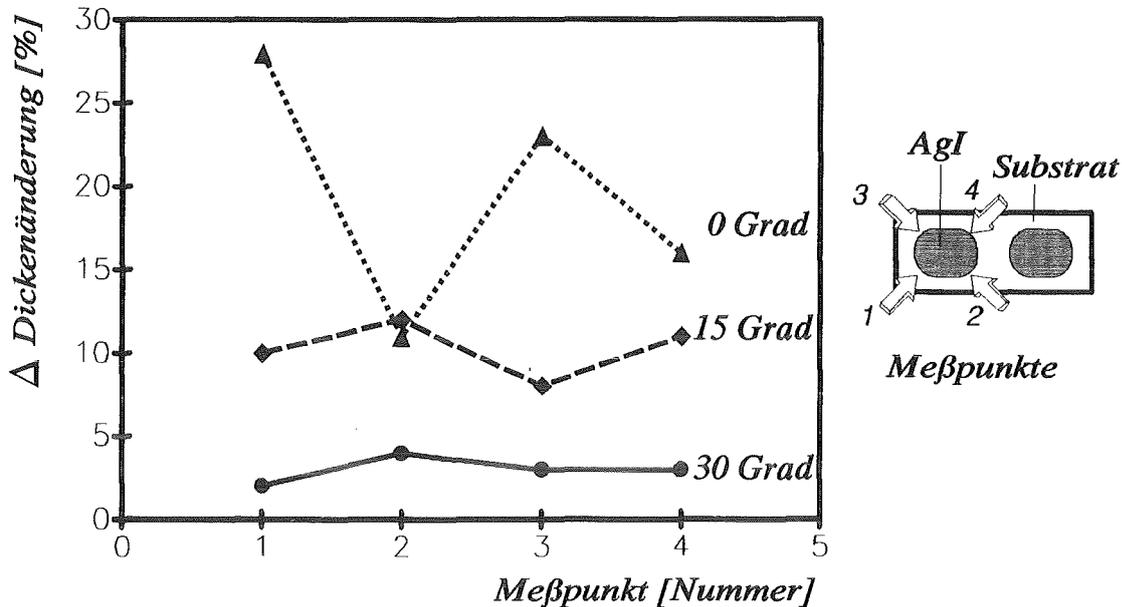


Abb. 4.12: Oberflächenprofil als Funktion des Winkels zwischen Probenträger und Verdampferquelle.

Aufdampfrate:

Im untersuchten Prozeßintervall von 0.1 nm/s bis 10 nm/s war keine Relation zwischen Aufdampfrate und Schichtwachstum zu erkennen. Die untere Grenze bei 0.1 nm/s folgt aus der Nachweisempfindlichkeit des Schichtdickenmonitors, das Überschreiten der oberen Grenze von 10 nm/s führt aufgrund unkontrollierbarer Prozeßbedingungen zu nicht reproduzierbaren Aufdampfschichten.

4.3.1.2 Kristallstruktur und Zusammensetzung

Die Röntgendiffraktometrie belegt das kristalline Aufwachsen der AgI-Filme im hexagonalen Wurtzitgitter. Abb. 4.13 zeigt das typische RD-Spektrum einer 1500 nm dicken AgI-Schicht auf dem Halbleiter-Isolator-Substrat. Die Identifizierung der einzelnen Peaks und damit der Kristallstruktur erfolgte in Verbindung mit Referenzdaten der Einzel-

komponenten anhand der ASTM-Datei (s. Kap. 3.2.1.2). Dazu wurden die Beugungsdiagramme der einzelnen Teilsysteme getrennt voneinander untersucht.

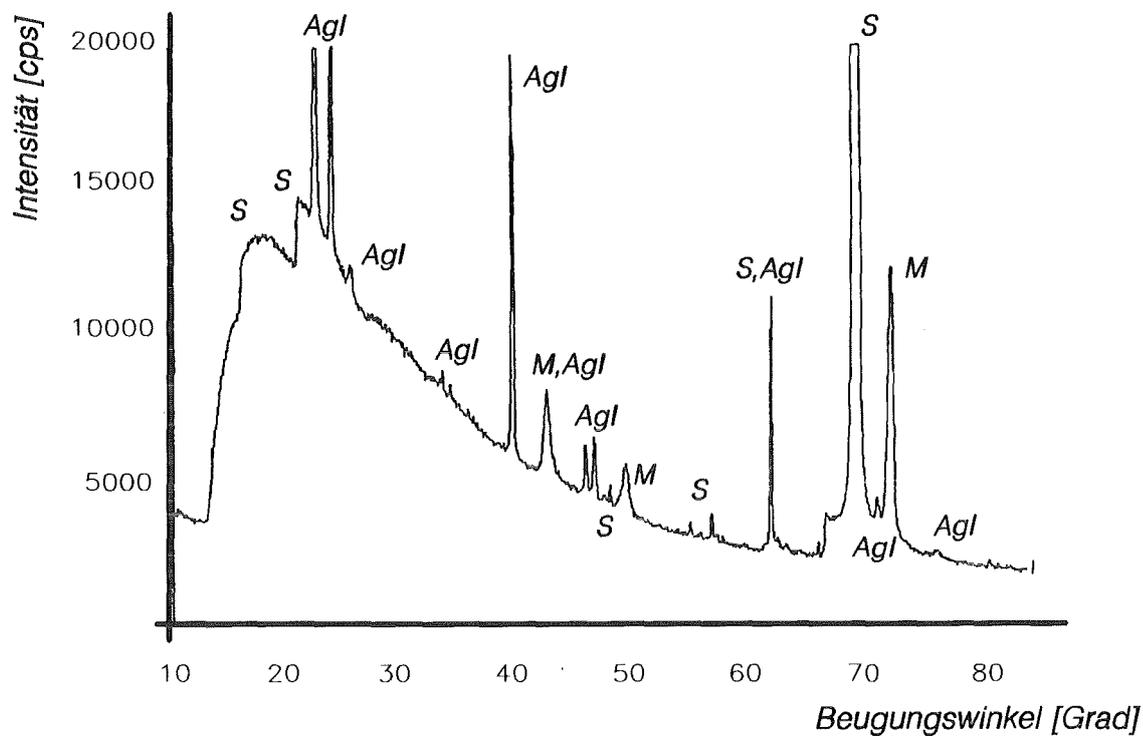


Abb. 4.13: Röntgendiffraktometrisches Spektrum einer typischen ESMIS-Struktur (Agl; M:Maske; S:Substrat).

Als Ergebnis erkennt man im RD-Spektrum die sich überlagernden Einzelbeiträge, verursacht durch das Substratmaterial (p-Silicium, Isolator), die Maskenhalterung (Messing) sowie die eigentliche AgI-Schicht. Die amorphe Isolatorschicht, bestehend aus SiO_2 und Si_3N_4 , trägt vor allem bei niedrigen Beugungswinkeln zu dem erhöhten Untergrund bei. Dennoch gelingt die für AgI charakteristische Zuordnung. Es konnte kein Einfluß der variierten Beschichtungsparameter auf die Gitterstruktur festgestellt werden. Referenzmessungen am AgI-Pulver stimmten mit den Ergebnissen der Aufdampfschichten überein.

Die Stöchiometrie der aufgedampften AgI-Filme, d.h. das Konzentrationsverhältnis von Silber zu Iod in der Membran, wurde mittels RBS-Messungen bestimmt. Aufgrund der geringen Differenz der Ordnungszahlen der beiden Einzelkomponenten (Ag:47, I:53) ist die Signaltrennung im Spektrum nur bei Schichtdicken ≥ 100 nm möglich.

Als Beispiel ist in Abb. 4.14 das RBS-Spektrum einer 1800 nm dicken AgI-Schicht dargestellt:

- Die Stöchiometrie erhält man durch Quotientenbildung aus der Peakhöhe H der Einzelkomponenten, multipliziert mit den jeweiligen Rückstreueverlustrparametern S und den reziproken Streuquerschnitten σ .
- Die Schichtdicke läßt sich aus dem Verhältnis des Gesamtenergieverlustes der rückgestreuten Teilchen ΔE zum Rückstreueverlustrparameter für AgI berechnen. Letzterer ist tabellarisch festgehalten. Der Energieverlust, proportional zur Änderung der Kanalzahl ΔK , ergibt sich aus der jeweiligen Halbwertsbreite.

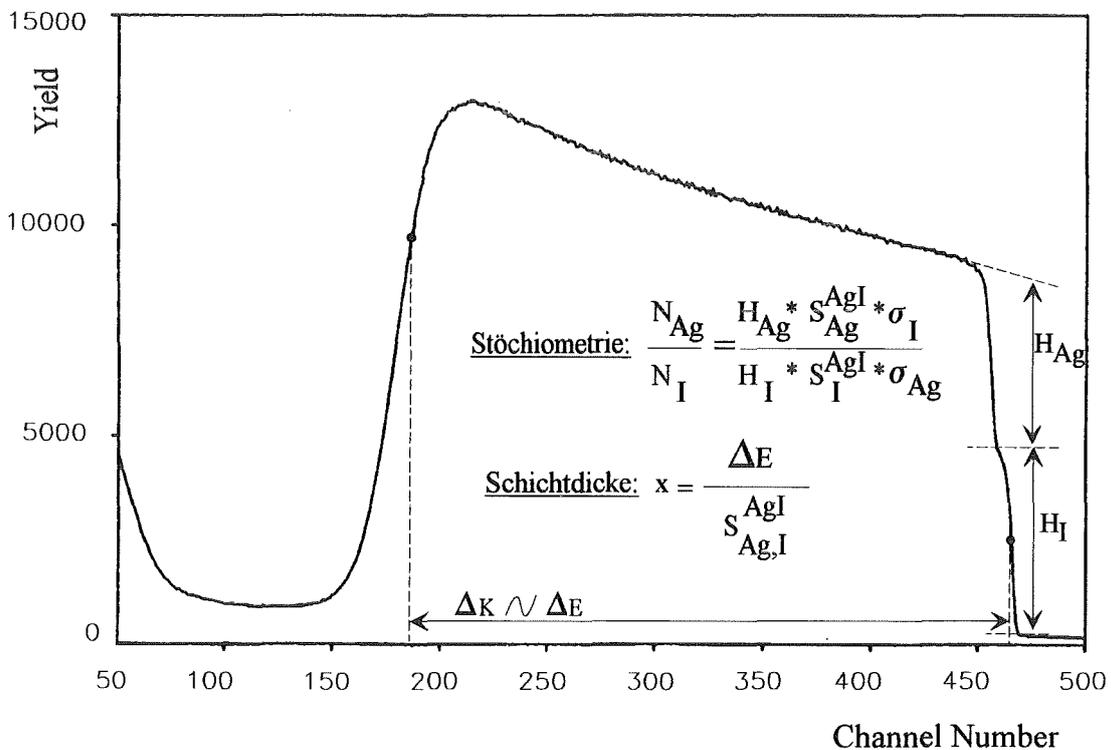


Abb. 4.14: RBS-Spektrum einer ESMIS-Struktur.

Bei allen analysierten Proben (Anzahl $N=10$) ist, unabhängig von der Variation der Prozeßparameter, ein deutlicher Ag-Überschuß in der aufgedampften Schicht vorhanden. Das Verhältnis N_{Ag}/N_I ergibt sich zu 1.2 bis 1.4. Nach längerer Lagerung (>10 Tage) unter Elektrolytlösung kann eine Abnahme dieses Ag-Überschusses um 10-15% beobachtet werden. Aussagen über den Bindungszustand (elementares oder ionisch gebundenes Ag) des bestehenden Ag-Überschusses sind jedoch nicht möglich.

4.3.1.3 Ionensensitivität

Abb. 4.15 leistet einen Überblick über die Abhängigkeit der Sensoreigenschaften von den variierten Prozeßparametern. Aufgetragen ist jeweils die Iodid- bzw. pH-Sensitivität in Abhängigkeit von den untersuchten Prozeßparametern (Substrattemperatur, Schichtdicke, Rezipientengeometrie). Zusätzliches Beurteilungskriterium ist die Einsatzzeit unter Elektrolytlösung am 1. und 2. Meßtag. Die eingetragenen Balken beziehen sich auf die Streubreite der Probenchargen mit $N \geq 4$ Proben pro variiertem Prozeßparameter. Die Markierungen repräsentieren den Mittelwert über alle, der gleichen Charge zugehörigen Proben:

- Man erkennt in Diagramm 1 und 2 die höchste Iodidsensitivität im Temperaturbereich T_2 . Dies steht in unmittelbarer Verbindung zu der in diesem Bereich durch REM-Aufnahmen belegten, nahezu geschlossenen Schichtstruktur (vgl. Abb. 4.5). Gleichzeitig korreliert die Iodidsensitivität mit der pH-Querempfindlichkeit, d.h. je höher die Iodidsensitivität desto geringer die pH-Querempfindlichkeit und umgekehrt. Weiterhin ist vom 1. zum 2. Meßtag die zeitliche Abnahme der Iodidempfindlichkeit, verbunden mit der Zunahme der pH-Querempfindlichkeit, zu verzeichnen.
- Die Iodidsensitivität bzw. pH-Querempfindlichkeit ist unabhängig von der Schichtdicke, soweit geschlossene Schichten vorliegen (Diagramm 3,4). Auch extrem dicke Schichten ($d = 11700$ nm; am rechten Rand jeweils markiert) bewirken keine Sensitivitätssteigerung. Lediglich im Bereich < 100 nm erkennt man die Abnahme der Iodidsensitivität, da keine geschlossene AgI-Schicht erreicht werden kann (vgl. Abb. 4.9). Daraus resultiert wiederum eine erhöhte pH-Querempfindlichkeit.
- In Diagramm 5 und 6 entspricht die maximal erreichte Iodidsensitivität dem mittels REM-Aufnahmen belegten, homogenen Schichtaufbau bei einem Bedampfungswinkel von 30 Grad (vgl. Abb. 4.11/4.12). Zusätzlich eingebracht in die beiden Diagramme ist der erhöhte Abstand zwischen Verdampfer und Substrat (155 mm), der jedoch die Sensitivität nicht beeinflusst.

Übereinstimmend entspricht in allen Fällen die jeweils maximal erzielte Iodidempfindlichkeit von 35 mV dem mittels REM charakterisierten homogenen und nahezu geschlossenen Schichtaufbau. Weiterhin ist unter Elektrolytexposition die zeitliche Abnahme der Iodidsensitivität zu beobachten. Diese ist verbunden mit der Zunahme der pH-Querempfindlichkeit. Die Vermutung liegt nahe, daß das Eindringen des Elektrolyten in existierende Poren und Risse ein kontinuierliches Unterwandern der AgI-Schicht zur Folge hat und die anfänglich geschlossene Sensormembran in unbeschichtete und

beschichtete Flächen separiert. Die Gesamtsensitivität einer derartig gestörten Sensorstruktur würde durch die jeweiligen Einzelsensitivitäten für die beschichteten und die unbeschichteten Flächenanteile beeinflusst. Dies entspräche der beobachteten pH-Querempfindlichkeit für die unbeschichteten Flächenanteile, bedingt durch den Elektrolytdurchtritt bis auf die Isolatoroberfläche, und der weiterhin existierenden Iodidsensitivität für die beschichteten Flächenanteile. Eine ausführliche Diskussion dieser Aussagen in Form eines Flächenmodells folgt in Kap. 4.4.3.

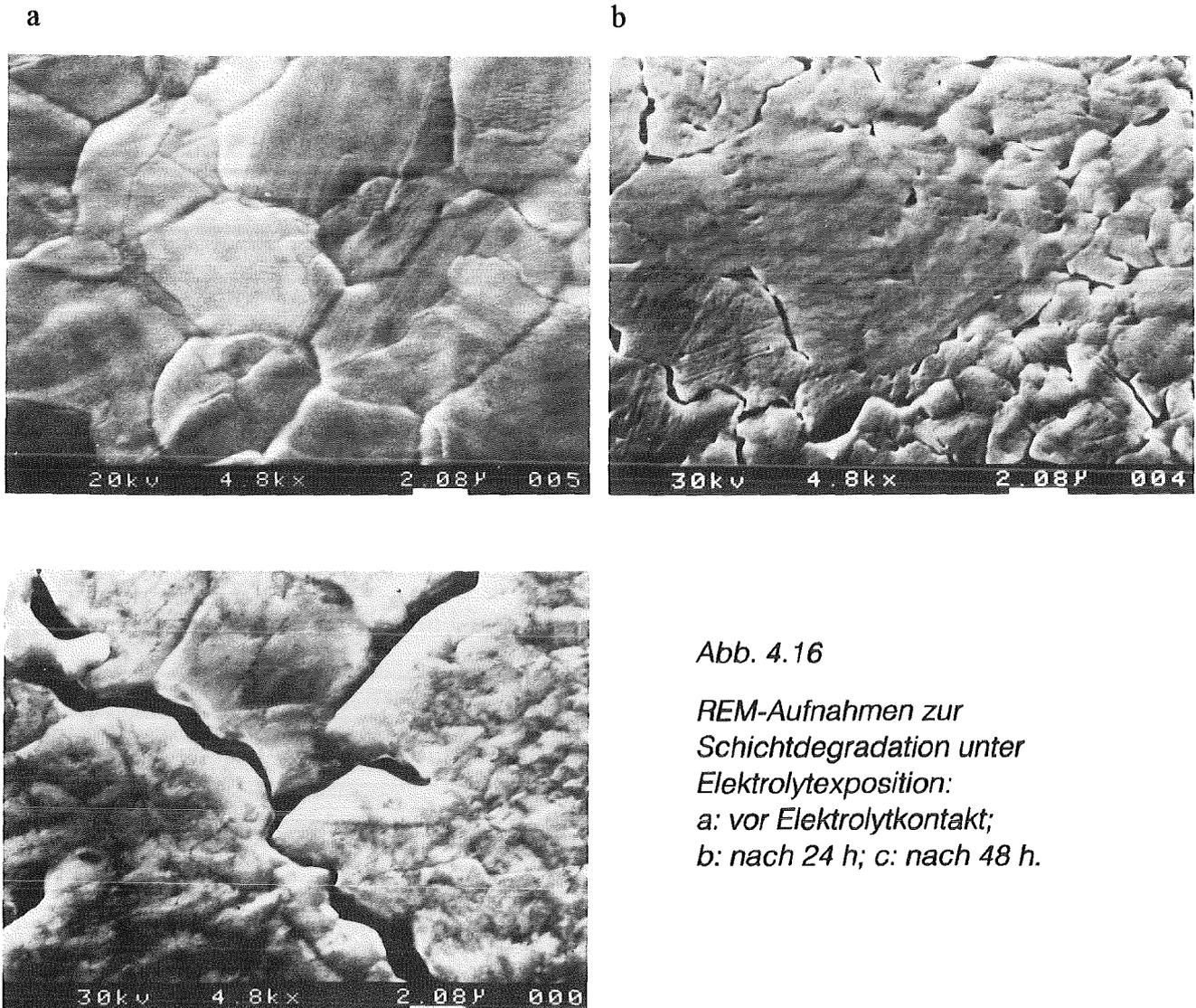


Abb. 4.16

REM-Aufnahmen zur
Schichtdegradation unter
Elektrolytexposition:
a: vor Elektrolytkontakt;
b: nach 24 h; c: nach 48 h.

Die REM-Aufnahmen (Abb. 4.16) zeigen die Veränderung der AgI-Filme in Abhängigkeit von der Expositionszeit unter Elektrolyt. Ausgehend von den Korngrenzen bilden sich Poren und Risse. Der AgI-Film wird sukzessive unterspült, die ursprünglich stabilen Plattenstrukturen werden unterwandert und teilweise großflächig abgelöst.

4.3.1.4 Einfluß zusätzlicher Präparationsschritte

Aufgrund der unzureichenden Haftung der aufgedampften AgI-Schichten auf dem Halbleiter-Isolator-Substrat wurde versucht, durch zusätzliche Präparationsschritte die Stabilität unter Elektrolytexposition zu erhöhen. Die dazu durchgeführten Experimente sind hier nur der Vollständigkeit halber aufgelistet, um auf die vielfältige Problematik der Schichtstabilisierung hinzuweisen. Auf eine ausführliche Diskussion wird an dieser Stelle jedoch verzichtet, da in allen Fällen keine Steigerung der Stabilität bzw. Sensitivität erzielt werden konnte:

- Aufschleudern eines organischen Gelatinefilms auf die Isolatoroberfläche als Haftmatrix für die anschließend aufgedampfte AgI-Membran (Prozeßparameter in Anlehnung an die Filmherstellung bei der Fotografie [103]).

Ergebnis: sofortiges Ablösen der Doppelschicht Gelatine/AgI unter Lösungseinkwirkung.

- Variation der Substratoberfläche: alternativ SiO_2 oder Si, wie an anderer Stelle bereits erfolgreich eingesetzt [104,105].

Ergebnis: in beiden Fällen schlechtere Haftung.

- Thermische Nachbehandlung: Tempern der AgI-Filme in geschlossenen Quarzampullen unter Iodatmosphäre.

Ergebnis: keine verbesserte elektrochemische Stabilität.

- Schutz der aufgedampften AgI-Membran vor Lösungsangriff durch Aufbringen einer ultradünnen, organischen Langmuir-Blodgett-Membran; diese Versuche konnten am Institut für Technologie der Elektrotechnik der Universität Karlsruhe aufgrund der dort vorhandenen Sachkenntnis durchgeführt werden.

Ergebnis: Kurzfristige Erhöhung der mechanischen Stabilität unter Elektrolytexposition; parallel dazu aber keine Iodidsensitivität mehr nachweisbar.

4.3.1.5 Geeigneter Parametersatz für die Bedampfungsroutine

Abschließend folgt in Abb. 4.17 der für das Schichtsystem Si/SiO₂/Si₃N₄/AgI ermittelte, geeignete Parametersatz für die Bedampfungsroutine und die damit erzielten Ergebnisse:

System:	Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ /AgI
Substrattemperatur:	270-200° C
Schichtdicke:	1000-2000 nm
Aufdampftrate:	1 nm/s
Winkel/Rotation:	30 Upm, 30 Grad
Abstand :	85mm

Meßbereich:	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹ M
Sensitivität:	pl : 35 mV pH: 15 mV
Stabilität:	2-3 Tage
.....	
RD: Kristallines AgI (Wurtzitgitter)	RBS: N _{Ag} /N _I = 1.4....1.2

Abb. 4.17: Geeigneter Parametersatz für den Bedampfungsprozeß, sowie erreichte Spezifikationen.

Die Anforderungen an die AgI-Membran bezüglich Schichtstruktur und Schichtmorphologie sind zwar erfüllt, denn nahezu geschlossene AgI-Filme sind realisierbar, aber die stabile, elektrolytbeständige Ankopplung an die Substratoberfläche konnte nicht erreicht werden. Aufgrund dieser Instabilität der Membran unter Elektrolyteinwirkung besteht von Anfang an eine verringerte Iodidsensitivität (≤ 35 mV). Ebenso ist damit die zeitliche Abnahme der Iodidempfindlichkeit mit dem Anstieg der dazu konkurrierenden pH-Querempfindlichkeit verknüpft.

4.3.2 System Si/SiO₂/Si₃N₄/Cr/AgI

Chromschichten werden in Halbleiter-Planarprozessen als Haftvermittler für metallische Leiterbahnen oder Kontaktschichten eingesetzt [106,107]. Detaillierte Untersuchungen bezüglich ihrer Verwendbarkeit für ionische Verbindungen sind bisher jedoch nicht bekannt.

In diesem Kapitel wird die Stabilisierung der AgI-Membran auf der Isolatoroberfläche mittels einer solchen metallischen Haftschiicht aufgezeigt. Dabei wird für die AgI-Bedampfung der zuvor als geeignet ermittelte Parametersatz unverändert angewendet. Die Ergebnisse der physikalischen und elektrochemischen Schichtcharakterisierung werden mit den Leistungsparametern der ionenselektiven Elektrode für Iodid verglichen.

4.3.2.1 Schichtstruktur

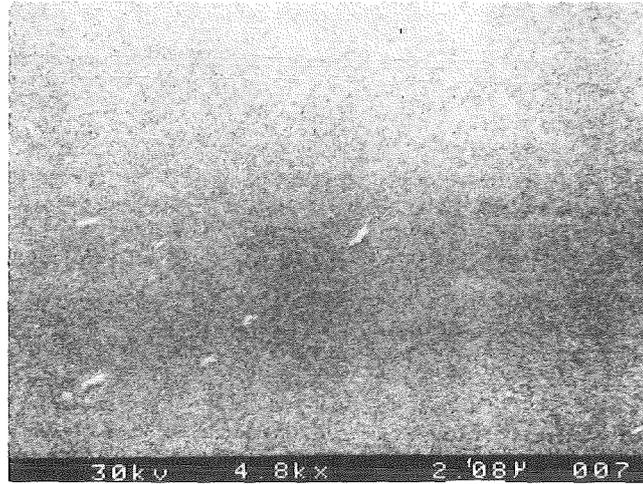
Die Herstellung der Chromschichten erfolgt mittels DC-Sputterns. Abb. 4.18 gibt einen Gesamtüberblick über die ausgewählten Prozeßparameter und die analytischen Resultate zur Chromhaftschiicht.

Die REM-Aufnahmen zeigen die extrem dichte und feinkörnige Struktur der Chromschicht mit einer Korngröße im Bereich < 10 nm (a). Diese Schichten erweisen sich als mechanisch stabil (kratzfest) und unter Elektrolytexposition flüssigkeitsresistent.

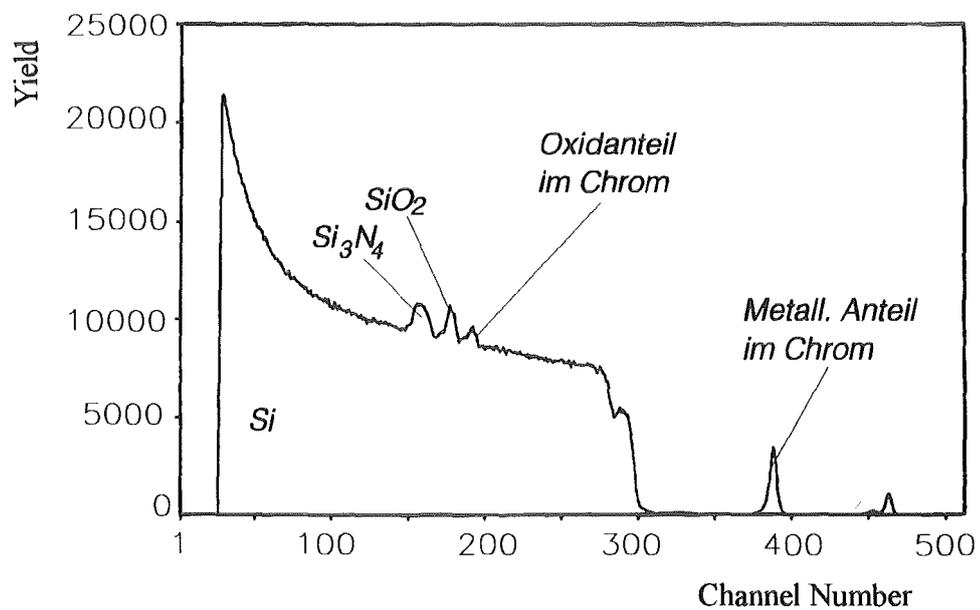
Mit dem ausgewählten Parametersatz liefern RBS-Messungen eine Chromschichtdicke von 20 nm (10% Fehlertoleranz), wobei die aufgestäubte Chromschicht im wesentlichen als Chromoxid (b: Cr₂O₃) vorliegt. Ursachen hierfür liegen vor allem in der niedrigen Sputterrate (c: Parametersatz), die den Einbau des im Restgas vorhandenen Sauerstoffs in die aufwachsende Chromschicht ermöglicht.

Ein zusätzlicher Einfluß des Haftvermittlers auf die Schichtzusammensetzung oder die Morphologie der anschließend aufgedampften AgI-Schiicht konnte nicht festgestellt werden. Geschlossene AgI-Membranen sind unter den ansonsten gleichen Aufdampfbedingungen wie beim System ohne zusätzliche Chromschicht realisierbar. Weiterhin entsprechen Kristallstruktur und Stöchiometrie der AgI-Schiicht den in Kap. 4.3.1.2 ausführlich erörterten Resultaten.

a.)



b.)



c.)

Material : Chrom-Target

DC-Sputtering : $U=2\text{kV}$; $I=5\text{mA}$; $p=1\cdot 10^{-4}\text{ mbar}$

Schichtdicke : ca. 20nm (1h)
Analytik \Rightarrow RBS

Schichtstruktur: feinkörnig, mech. stabil
Korngröße im nm-Bereich
Analytik \Rightarrow REM

Abb.: 4.18: a.) REM-Aufnahme, b.) RBS-Spektrum,
c.) Parametersatz.

4.3.2.2 Sensoreigenschaften

4.3.2.2.1 Sensitivität

Zwei typische CV-Charakteristika in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration eines ESMIS-Systems zeigt Abb. 4.19.

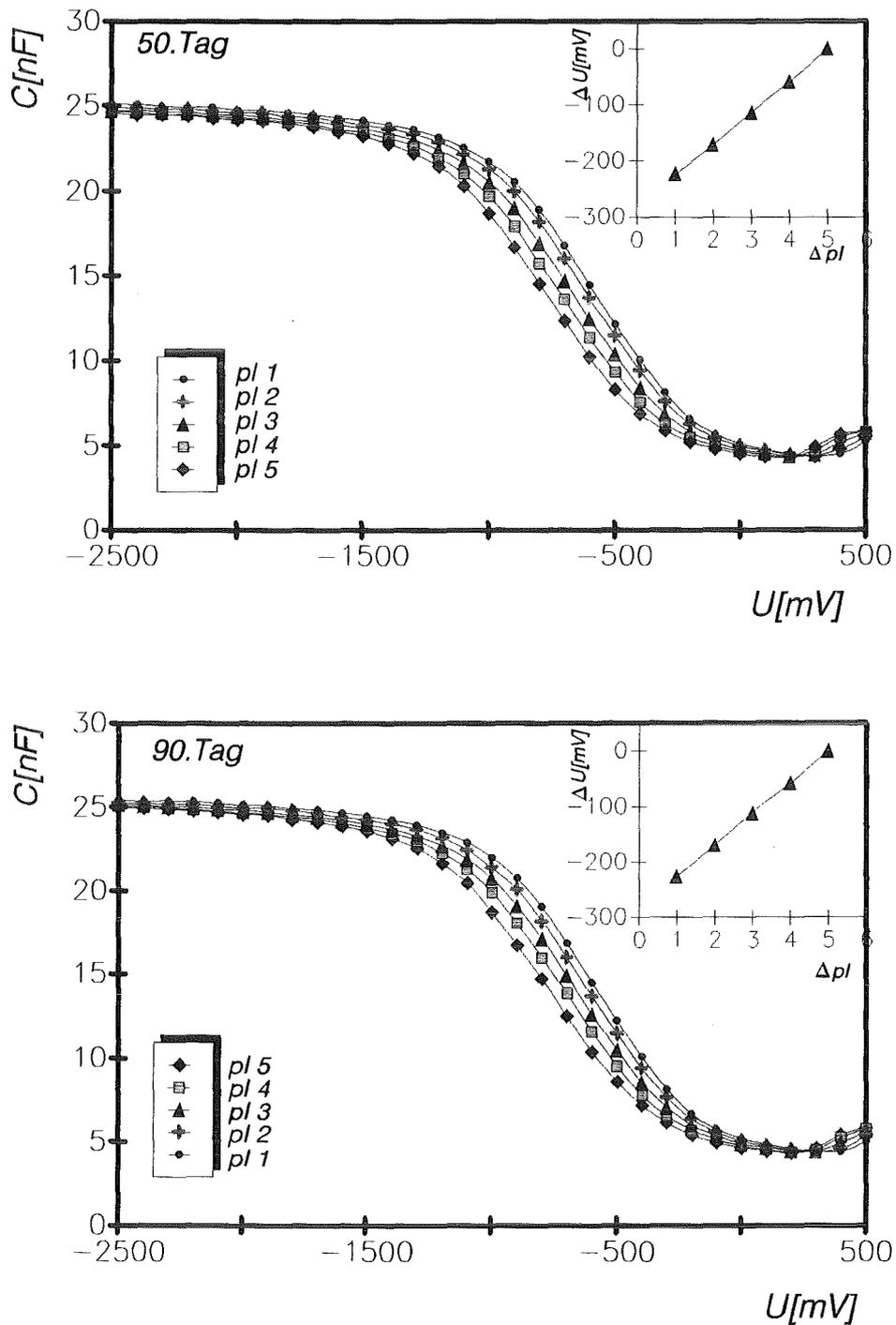


Abb. 4.19: Abhängigkeit der CV-Charakteristik von der Iodidkonzentration und chemische Übertragungskennlinie am 50. und 90. Tag.

Erkennbar ist die annähernd lineare Verschiebung der CV-Kurven innerhalb eines Meßzyklusses im Bereich zwischen 10^{-5} M KI- und 10^{-1} M KI-Lösung am 50. bzw. 90. Einsatztag. Die Iodidsensitivität, die jeweils im oberen Teil als chemische Übertragungskennlinie mitaufgenommen wurde, beträgt 50 bis 55 mV pro Dekade Konzentrationsänderung [108]. Die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Iodidkonzentration und der Verschiebung der Einsatzspannung entspricht dem Nernst'schen Gesetz. Auch nach dreimonatiger Lagerung der Proben in Elektrolytlösung ist bei Messungen im Abstand von mehreren Tagen noch immer eine Empfindlichkeit von größer als 50 mV gewährleistet. Zwischen den einzelnen Meßzyklen erfolgt die lichtgeschützte Lagerung der Proben unter pH7-Elektrolytlösung. Die Ergebnisse entsprechen den in der Praxis mit der konventionellen Kristallmembranelektrode für Iodid erreichten Werten.

Vor Beginn der ersten Messung werden die Systeme ca. 5 Stunden unter pH7-Lösung bzw. 10^{-2} M KI-Lösung konditioniert, da beim ersten Kontakt der Proben mit dem wäßrigen Medium eine stark zeitabhängige Zunahme der Maximalkapazität beobachtet wird. Dieses Einstellverhalten gilt als abgeschlossen, wenn die Änderung des Kapazitätsverlaufs innerhalb einer Stunde $< 1\%$ ist und somit ein stabiler CV-Kurvenverlauf vorhanden ist.

4.3.2.2 Untere Nachweisgrenze

Die experimentelle Bestimmung der unteren Nachweisgrenze (UNWG) erweist sich in der Regel als kompliziert, da äußere Einflüsse wie beispielsweise die Ionenadsorption an den Gefäßwänden der Probenzelle eine relativ hohe Streubreite der Ergebnisse zur Folge haben können. Die UNWG (Abb. 4.20) resultiert nach [109] aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Geraden im Bereich hoher Iodidkonzentration mit der horizontalen Tangente im Bereich niedriger Iodidkonzentration. Sie beträgt beim ESMIS-System $7-8 \cdot 10^{-7}$ mol/l Iodid. Im Vergleich dazu erhält man für die experimentell ermittelte UNWG der ISE mit $2 \cdot 10^{-7}$ mol/l Iodid ähnliche Werte.

Bei erheblichem Mehraufwand, z.B. einer komplett aus Teflon hergestellten Probenzelle und einer präzisen, zusätzlichen Bestimmung der hergestellten Lösungen mittels aufwendiger Spurenanalytik [110], kann eine weitere Senkung der UNWG angenommen werden. Für den Einsatz in der Praxis ist die ermittelte UNWG jedoch vollkommen ausreichend.

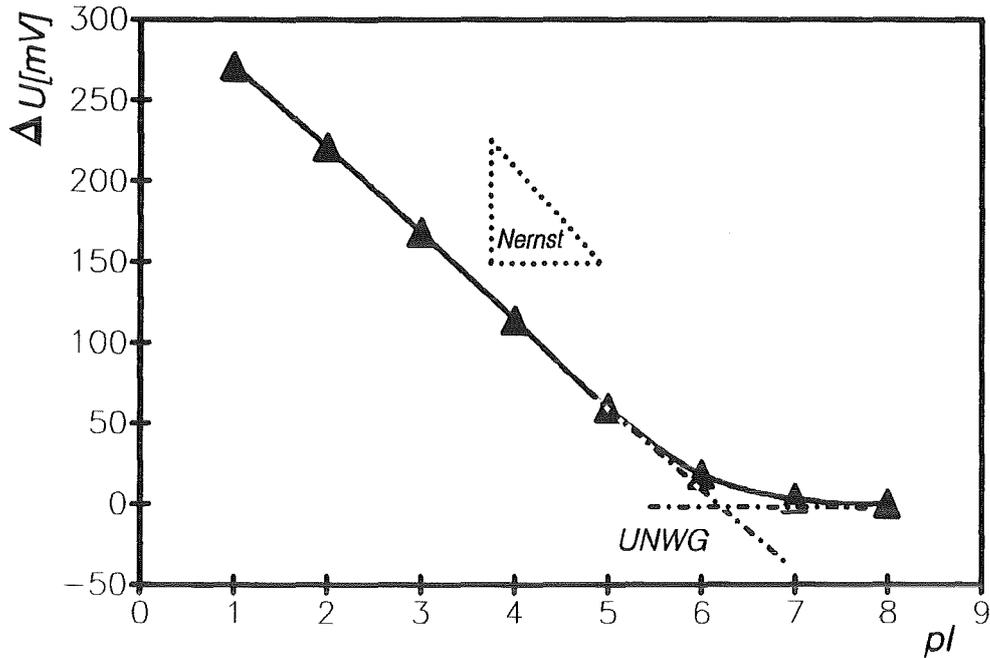


Abb. 4.20: Übertragungskennlinie zur Bestimmung der UNWG.

4.3.2.2.3 Reproduzierbarkeit

Im Gegensatz zum "Einweg-" oder "Wegwerf-Sensor" wird für den dauerhaften Einsatz eines chemischen Sensors unter Lösung reproduzierbare Empfindlichkeit gefordert. Abb. 4.21 zeigt 2 aufeinanderfolgende Meßzyklen eines Sensors im Bereich von pI_5 bis pI_2 .

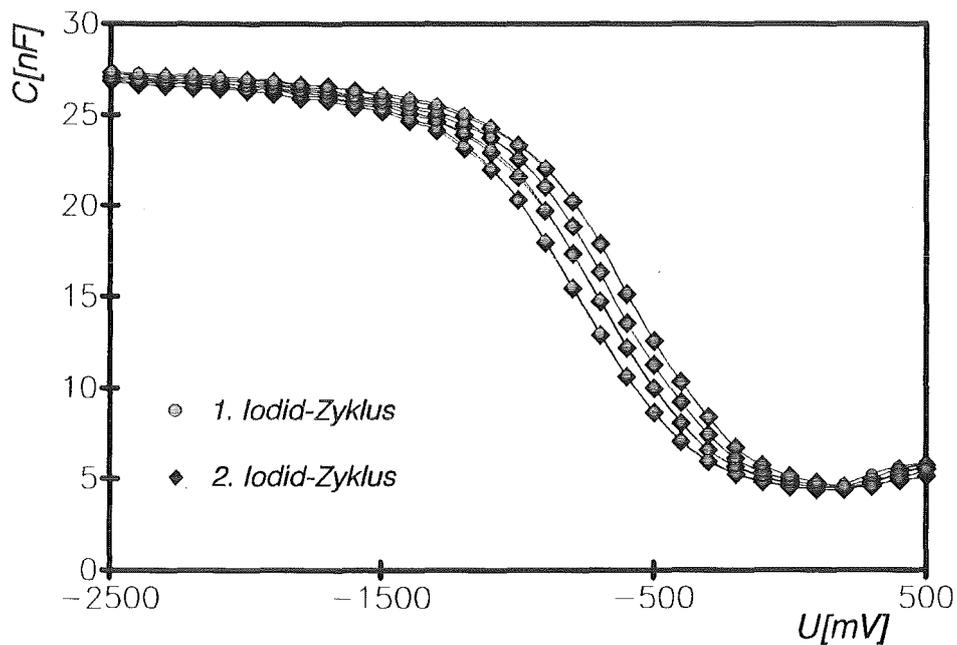


Abb. 4.21: Reproduzierbarkeit der CV-Charakteristik einer ESMIS-Struktur.

Nach dem ersten Meßzyklus wurde der Sensor intensiv einem Spülregime unterzogen. Dieses beinhaltet über einen Zeitraum von 10 Minuten mehrmaliges Spülen und Konditionieren in pH7-Elektrolytlösung. Wie aus der Abbildung hervorgeht, sind die CV-Kurvenverläufe nach dem Spülen mit iodidfreier Lösung exakt reproduzierbar. Die jeweils berechnete Sensitivität bei stufenweiser Änderung der Iodidkonzentration stimmt für beide Meßzyklen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein (Tab 4.2).

Tab. 4.2: Reproduzierbarkeit der Iodidsensitivität.

	<i>Sensitivität [mV]</i>			<i>mittlere Sensitivität</i>
	<i>pI5-pI4</i>	<i>pI4-pI3</i>	<i>pI3-pI2</i>	
<i>1.Zyklus</i>	59	53	56	56
<i>2.Zyklus</i>	58	53	56	55.7

Weiterhin wurde der Einfluß der Meßfrequenz auf die Reproduzierbarkeit der chemischen Übertragungskennlinie untersucht. Die Variation der Meßfrequenz im Intervall zwischen 200 und 5000 Hz (Tab. 4.3) läßt dabei keine Abhängigkeit der Sensitivität von der Frequenz erkennen.

Tab. 4.3: Abhängigkeit der mittleren Iodidempfindlichkeit von der Meßfrequenz.

<i>Frequenz [Hz]</i>	200	300	500	1000	2000	5000
<i>mittlere Sensitivität [mV]</i>	53	54	55	54	52	54

4.3.2.2.4 Stabilität

Im Hinblick auf die Stabilität des Sensorsignals wurde die Langzeit-Sensitivität und die Drift der Flachbandspannung, d.h. die stetige, zeitabhängige Änderung der chemischen Übertragungskennlinie im Arbeitspunkt, über eine Meßphase von bis zu sieben Monaten untersucht.

Langzeit-Sensitivität:

Die Stabilität der mittleren Iodidempfindlichkeit im Langzeitbereich für eine charakteristische Charge von fünf ausgewählten Sensoren ist in Abb. 4.22 dargestellt. Als mittlere Iodidsensitivität wird dabei die aus den einzelnen Verschiebungen bei einem Meßzyklus (pI5-pI1) bestimmte gemittelte Sensitivität definiert. Die Fehlerbalken kennzeichnen die jeweilige Streubreite, die Markierungen die aus allen Proben berechneten Mittelwerte. Innerhalb der ersten 3 Monate ist keine Verringerung der Sensitivität festzustellen. Die optimal präparierten Sensoren besitzen noch immer eine Iodidempfindlichkeit von ≥ 50 mV/Dek Konzentrationsänderung.

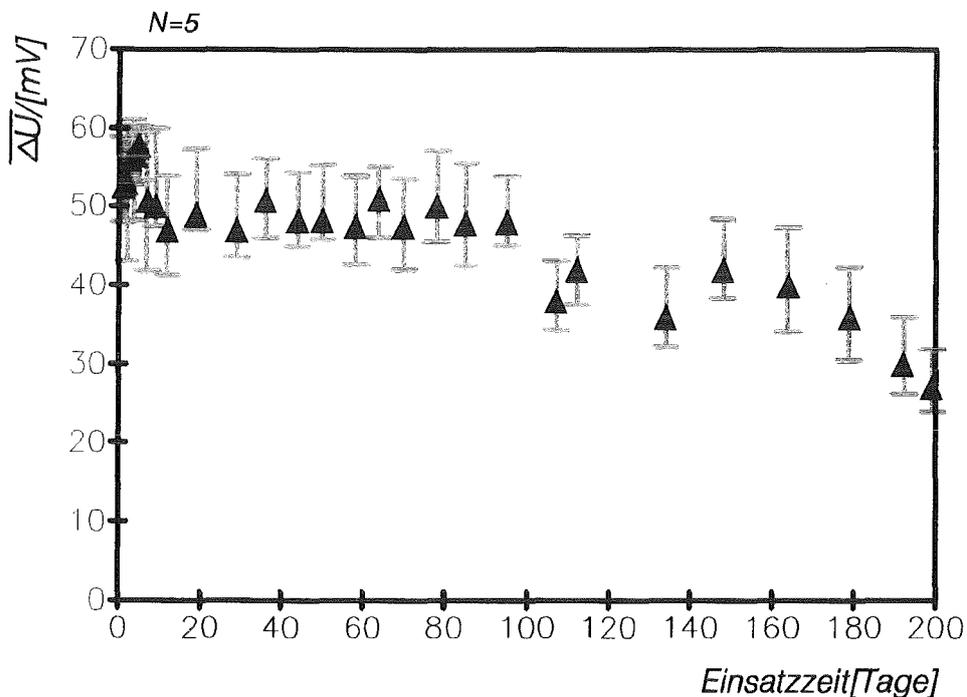


Abb. 4.22: Iodid-Langzeitsensitivität eines ESMIS-Systems über einen Zeitraum von 7 Monaten für N=5 ausgewählte Proben.

Erst nach diesem Zeitraum läßt sich eine merkliche Abnahme der Iodidsensitivität erkennen. Diese Abnahme macht sich hauptsächlich durch das "Abknicken" der chemischen Übertragungskennlinie bei niedrigen Iodidkonzentrationen bemerkbar (Abb. 4.23).

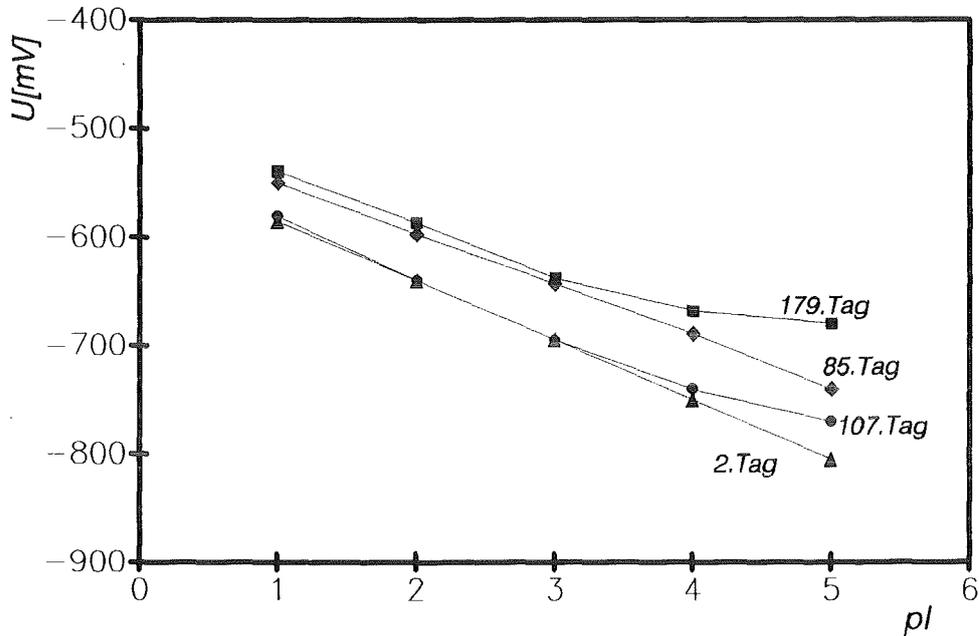


Abb. 4.23: Zeitabhängigkeit der chemischen Übertragungskennlinie unter Elektrolytexposition.

Wie beim System ohne Chromhaftschiicht ist damit in gleichem Maße die stetige Zunahme der pH-Querempfindlichkeit verbunden. Dieses Verhalten kann auch hier mit dem Eindringen der Elektrolytlösung und dem Unterwandern der AgI-Schicht erklärt werden (eine ausführliche Diskussion zum Stabilitätsverhalten folgt in Kap. 4.4.3).

Drift:

Die zeitabhängige Änderung der chemischen Übertragungskennlinie im Arbeitspunkt, d.h. die Drift der Flachbandspannung für eine charakteristische Probe bei pI_2 , ist in Abb. 4.24 dargestellt. Im Gegensatz zur eindeutig orientierten Drift in Richtung positiver Spannungswerte bei unbeschichteten Halbleiter-Isolator-Strukturen (s. Kap. 4.2) ist bei den Si/SiO₂/Si₃N₄/Cr/AgI-Strukturen lediglich eine tendentielle Drift der Flachbandspannung zu erkennen. Über den kompletten Untersuchungszeitraum von 200 Tagen folgt daraus eine Driftrate in Richtung positiver Spannungswerte von 0.04 mV/h.

Präzisere Ergebnisse bezüglich der Driftkinetik der ESMIS-Systeme lassen sich mit der ConCap-Methode erzielen. Kontinuierliche Driftmessungen über einen Zeitraum von 20 Stunden ergeben eine mittlere Driftrate von 0.15 mV/h. Diese Werte entsprechen Literaturdaten für vergleichbare Systeme [96,111].

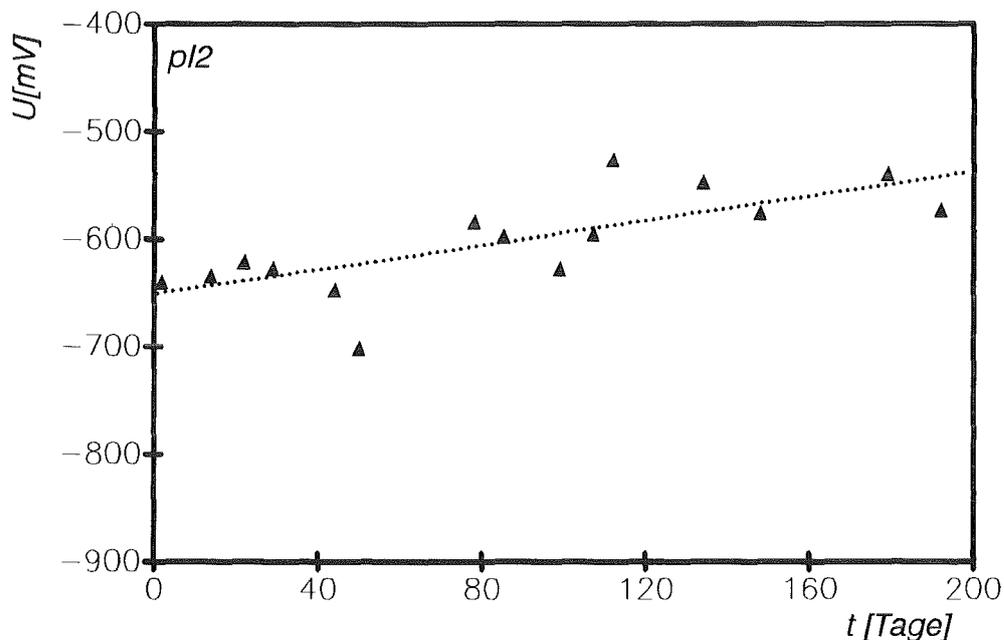


Abb 4.24: Drift der chemischen Übertragungskennlinie bei p/2 als Funktion der Einsatzzeit.

4.3.2.2.5 Ansprechverhalten

Bei einer sprunghaften Konzentrationsänderung des potentialbestimmenden Ions in der Elektrolytlösung beschreibt die Annäherung des gemessenen Potentials an einen konstanten Endwert das Ansprechverhalten des Sensors. Abb. 4.25 zeigt den typischen Potential-Zeit-Verlauf einer ConCap-Messung bei Änderung der Iodidkonzentration von 10^{-4} M nach 10^{-1} M KI-Elektrolytlösung und zurück. Die Kinetik der Potentialbildung läßt die schnelle Antwort des Sensors auf den Lösungswechsel erkennen. Der allmähliche Potentialanstieg bei Rückkehr zu niedrigen Konzentrationen hat sich im ungünstigsten Fall nach 2 Minuten stabilisiert. Dies entspricht der experimentell ermittelten Einstellzeit bei der ISE auf Iodidbasis (≤ 2 Minuten).

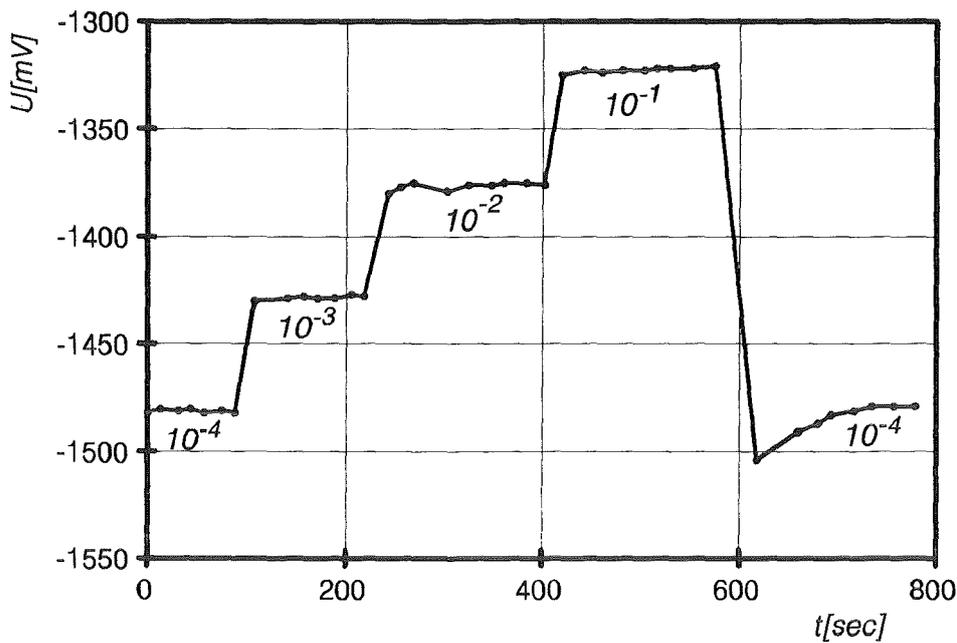


Abb. 4.25: Ansprechverhalten der ESMIS-Struktur bei sprunghafter Änderung der Iodidkonzentration [mol/l].

Das dynamische Ansprechverhalten der ESMIS-Strukturen ist zeitlich durch die Arbeitsgeschwindigkeit des Spannungsreglers der ConCap-Meßroutine begrenzt. Für eine hinreichend hohe Meßgenauigkeit von 2 mV Toleranz benötigt der Regelalgorithmus etwa 10-15 Sekunden bis zur Ausgabe eines Meßwertes. Das konzentrationsabhängige, dynamische Ansprechverhalten der chemisch-sensitiven AgI-Membran kann damit nur begrenzt erfaßt werden.

4.3.2.2.6 Selektivität

Unter Selektivität versteht man in diesem Zusammenhang den Einfluß des pH-Wertes und die Interferenz konkurrierender Anionen bezüglich des Sensorsignals. Chlorid und Bromid können ebenso wie Iodid schwerlösliche Silbersalze bilden und damit die Empfindlichkeit des Sensors gegenüber Iodidionen beeinflussen.

Voraussetzung bei den Untersuchungen zur Selektivität ist die genaue Kenntnis der Empfindlichkeit der Substratoberfläche vor der AgI-Beschichtung. Diese wird durch die gesputterte Chromhaftschrift wiedergegeben.

Querempfindlichkeit der Chromschicht:

Die mittlere gemessene pH-Sensitivität der aufgesputterten Cr-Schicht von 4 ausgewählten Proben über einen Zeitraum von 3 Monaten beträgt 48-50 mV. Ursache dafür ist das vorhandene Chromoxid (s. Kap. 4.3.2.1 RBS). Bei Elektrolytkontakt können sich OH-Gruppen anlagern, die entsprechend dem Site-Binding-Modell zur pH-Empfindlichkeit führen.

Eine zusätzliche Querempfindlichkeit gegenüber den oben erwähnten Halogenidanionen Bromid und Chlorid wird nicht gefunden.

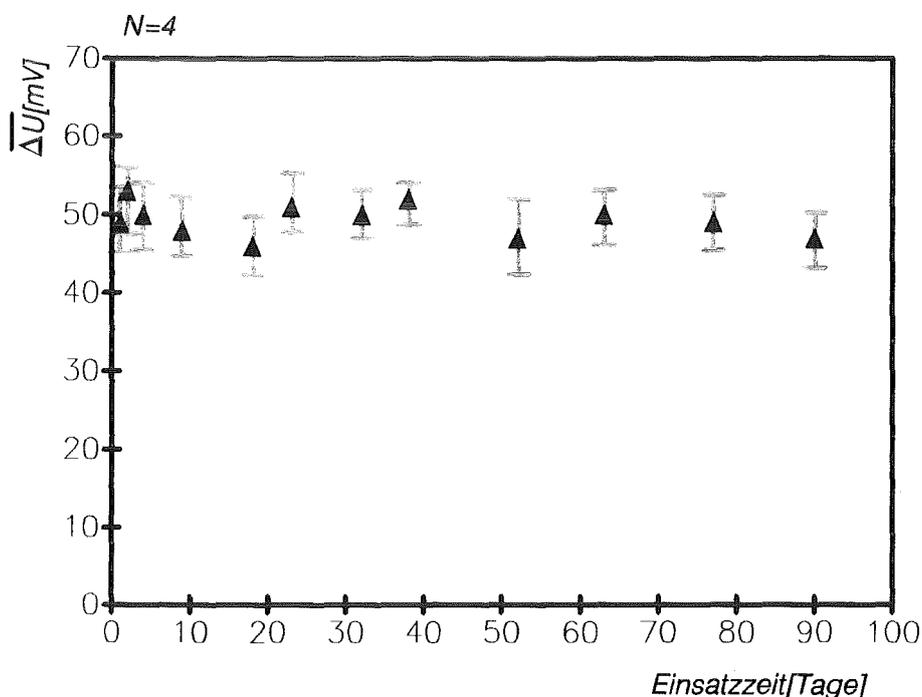


Abb. 4.26: Mittlere pH-Querempfindlichkeit der Chromhaftschrift über einen Zeitraum von 3 Monaten.

Selektivität der AgI-Membran gegenüber Anionen:

Die Selektivität der AgI-Membran wurde bezüglich Chlorid und Bromid mittels der sog. "mixed solution method" [112,113] überprüft. Bei dieser Methode wird die Potentialänderung bei konstant gehaltener Meßionenaktivität und gleichzeitig variierter Störionenzugabe untersucht [114]. Erst bei sehr geringen Meßionenkonzentrationen ist es überhaupt möglich, die Anwesenheit von Störionen zu detektieren.

Tab. 4.4 liefert eine Übersicht zur experimentell ermittelten Querempfindlichkeit. Ausgehend von der jeweilig fixierten Stammlösung ist die Differenz Δp der Stör- und Meßionen-Konzentration aufgetragen. Die gemessene Querempfindlichkeit (Verschiebung der CV-Kennlinie) wird als Sensitivität S der ESMIS-Struktur bzw. der ISE in mV angegeben. Die erhaltenen Meßwerte sind aus jeweils drei hintereinander durchgeführten Meßzyklen gemittelt.

Tab. 4.4: Nach der "mixed solution method" gemessene Chlorid- bzw. Bromid-Querempfindlichkeit der ESMIS-Struktur im Vergleich zur ISE.

pBr	4	3	2	1	pCl	4	3	2	1
$\Delta p[Br^{-I}]$	2	3	4	5	$\Delta p[Cl^{-I}]$	2	3	4	5
$S(ESMIS)$	9	29	60		$S(ESMIS)$	-	-	7	
$S(ISE)$	7	37	87		$S(ISE)$	-	-	10	

Stammlösung: $10^{-6} M$ KI-Lsg.

Im nächsten Schritt wurden aus den gemessenen Verschiebungen die Selektivitätskoeffizienten für Chlorid und Bromid berechnet (vgl. A2). In Tab. 4.5 sind diese als Ergebnis im Vergleich für die ESMIS-Struktur und die ISE gegenübergestellt. Einbezogen

Tab. 4.5: Gegenüberstellung der Selektivitätskoeffizienten: ESMIS / ISE (exp. Werte) - ISE (Werte laut Hersteller).

ISE (theoretisch)	ISE (Fa. Orion)	ESMIS- Struktur	
$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2.5-4 \cdot 10^{-6}$	Selektivitäts- koeffizient für Cl^{-}
$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2-4 \cdot 10^{-4}$	Selektivitäts- koeffizient für Br^{-}

in die Tabelle sind die laut Herstellerangabe erreichbaren theoretischen Werte für die ISE. Die Störanfälligkeit der ESMIS-Strukturen gegenüber interferierender Anionen entspricht den experimentell ermittelten Werten für die Iodidelektrode.

pH-Querempfindlichkeit der AgI-Membran:

Die pH-Querempfindlichkeit wurde alternativ in reinen Pufferlösungen bzw. in Pufferlösungen mit ISA-Zusatz und festeingestelltem Iodidhintergrundgehalt untersucht. Während der ersten 3 Monate liegt die pH-Querempfindlichkeit im Bereich ≤ 10 mV pro Dekade Konzentrationsänderung zwischen pH4 und pH9. Die berechnete mittlere Verschiebung beträgt 6 mV. Die Meßwerte hierzu wurden kontinuierlich in regelmäßigen Abständen während der kompletten Meßdekade aufgezeichnet.

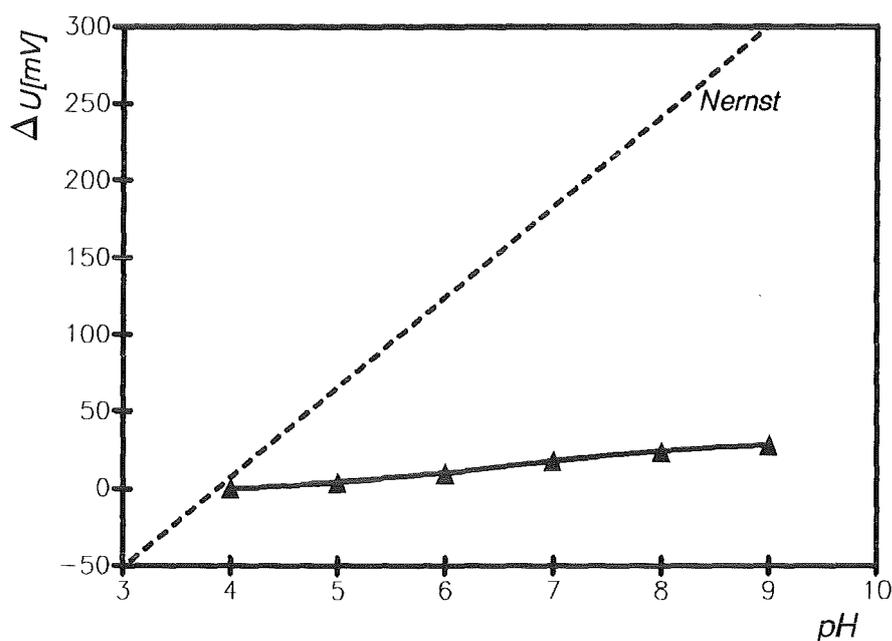


Abb. 4.27: pH-Querempfindlichkeit einer ESMIS-Struktur.

Abb. 4.27 unterstreicht als Ergebnis die für Halbleiter-Feldeffektstrukturen geringe pH-Querempfindlichkeit. Danach sollte auch nach längerem Einsatz in der Meßroutine die AgI-Schicht noch immer nahezu geschlossen sein.

4.3.3 Optimierter Parametersatz für den Iodidsensor

An dieser Stelle wird ein Gesamtüberblick zum optimierten Sensoraufbau gegeben. Abb. 4.28 faßt die als günstig ermittelten Prozeßparameter und die erreichten Spezifikationen einschließlich des strukturellen Schichtaufbaus zusammen [115]. Mit Hilfe der Chromhaftschiicht bleibt die Stabilität der Sensoren über einen Zeitraum von 3 Monaten erhalten. Die Bedampfungsparameter entsprechen dem als geeignet ermittelten Parametersatz ohne Haftvermittler.

System:	Si/SiO ₂ /Si ₃ N ₄ /Cr/AgI
Substrattemperatur:	270-200° C
Schichtdicke:	1000-2000 nm
Aufdampftrate:	1-5 nm/s
Winkel/Rotation:	20-30 Upm, 30 Grad
Abstand :	85 mm
Meßbereich:	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹ M
Sensitivität:	pI : 50...55mV pH: <10mV
Stabilität:	>90 Tage

Struktur

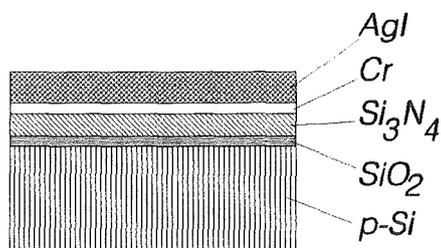


Abb. 4.28: Gesamtüberblick zur optimierten Prozeßtechnologie.

Abb. 4.29 zeigt den grafischen Vergleich zwischen ESMIS-Struktur und ISE auf Iodidbasis. Beide Systeme besitzen ähnliche Iodidempfindlichkeiten. Die Querempfindlichkeit gegenüber den interferierenden Halogenidanionen Chlorid und Bromid führt zu vergleichbaren Selektivitätskoeffizienten. Auch die untere Nachweisgrenze liegt in derselben Größenordnung. Die bei den ESMIS-Strukturen auftretende geringe pH-Querempfindlichkeit im Bereich zwischen pH4 und pH9 (im Mittel ≤ 6 mV) gilt für Feldeffektstrukturen als gut.

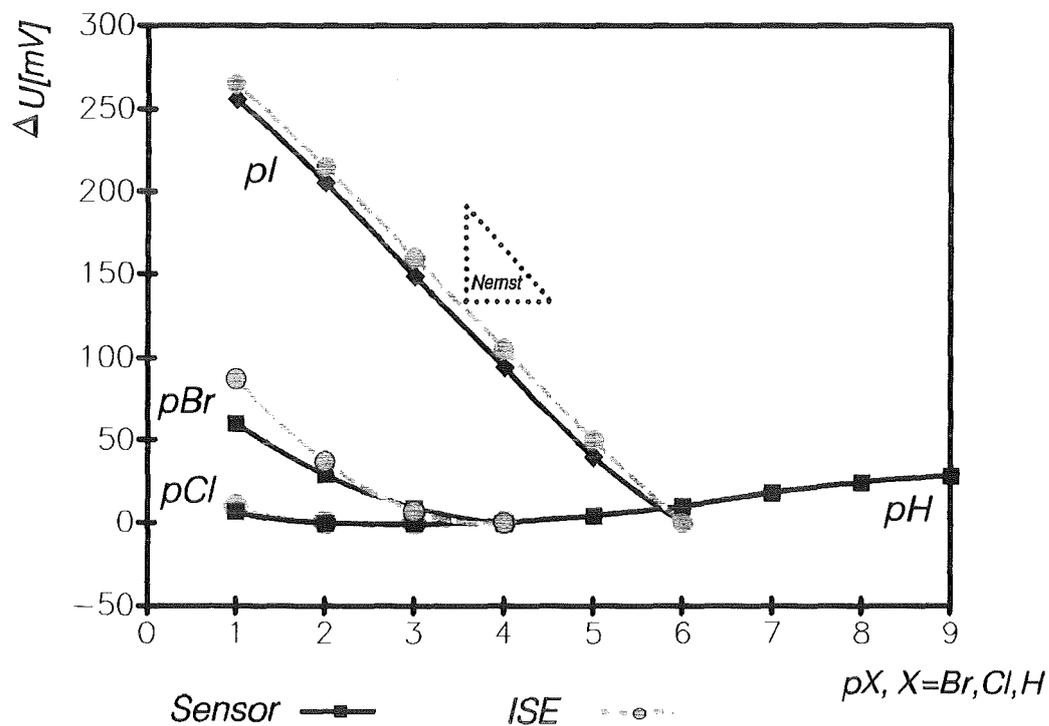


Abb. 4.29: Übersichtsdiagramm: ESMIS-Struktur und ISE im Vergleich.

4.4 Modellansätze zur Potentialbildung

Die in Kapitel 4.3 erzielten Ergebnisse führen zu vertiefenden Fragen nach den Zusammenhängen zwischen den Schichteigenschaften und dem Sensorsignal, d.h. den gemessenen Potentialänderungen, insbesondere den zeitlichen und elektrolytspezifischen Änderungen. Zu deren Diskussion werden die elektronischen Eigenschaften von AgI mittels der Impedanzspektroskopie charakterisiert. Zusätzliche Informationen liefern die elektrochemischen Untersuchungen zum Redoxverhalten. Weiterhin wird ein Flächenmodell zur kombinierten Iodid- und pH-Empfindlichkeit von nicht geschlossenen Aufdampfschichten vorgestellt.

4.4.1 Elektronisches Verhalten von AgI

Die Impedanz des Gesamtsystems Si/SiO₂/Si₃N₄/Cr/AgI läßt sich, wie folgt, aus der Serienschaltung der Einzelimpedanzen aufaddieren:

$$Z_{\text{ges}} = Z_{\text{Si}} + Z_{\text{Is}} + Z_{\text{Cr}} + Z_{\text{AgI}} + Z_{\text{Sol}} + Z_{\text{Ref}} \quad (4.1)$$

(Z_{ges} : Gesamtimpedanz, Z_{Si} : Impedanz des Halbleiters, Z_{Is} : Impedanz der Isolatorschichten, Z_{Cr} : Impedanz der Chromschicht Z_{AgI} : Impedanz der AgI-Membran, Z_{Sol} : Impedanz des Elektrolyten, Z_{Ref} : Impedanz der Referenzelektrode).

Da die Impedanz des Gesamtsystems größtenteils durch die Impedanz des Isolatorsystems bestimmt wird ($Z_{\text{Is}} = Z_{\text{SiO}_2} + Z_{\text{Si}_3\text{N}_4} \gg Z_{\text{Si}} + Z_{\text{Cr}} + Z_{\text{AgI}} + Z_{\text{Sol}} + Z_{\text{Ref}}$), ist eine Aufspaltung in separate Teilsysteme sinnvoll. Diese Vorgehensweise wurde bereits in der Literatur für andere Systeme erfolgreich praktiziert [116].

Zur Charakterisierung der AgI-Membran wurde in diesem Fall das Teilsystem Ag/AgI/Ag untersucht. Durch die Impedanzmessungen am trockenen AgI-Film konnten so, unter Ausschaltung des Elektrolyteinflusses, die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Schichten ermittelt werden.

Zum Verständnis des Potentialbildungsmechanismus wurden zwei alternativ präparierte MSMM-Strukturen, AgI-Preßlinge und aufgedampfte AgI-Membranen, charakterisiert. Dabei dienten die AgI-Preßlinge als Referenzsystem für die AgI-Aufdampfschichten.

Untersuchung gepreßter AgI-Schichten

Abb. 4.30 zeigt den geschlossenen, nicht porösen Schichtaufbau eines Silberiodid-Preßlings. Die Korngröße der Kristallite liegt bei den gewählten Präparationsbedingungen im Bereich $< 1 \mu\text{m}$ (s. auch [117]). Die Oberflächenrauigkeit wird durch den Stempel der Preßeinrichtung verursacht.

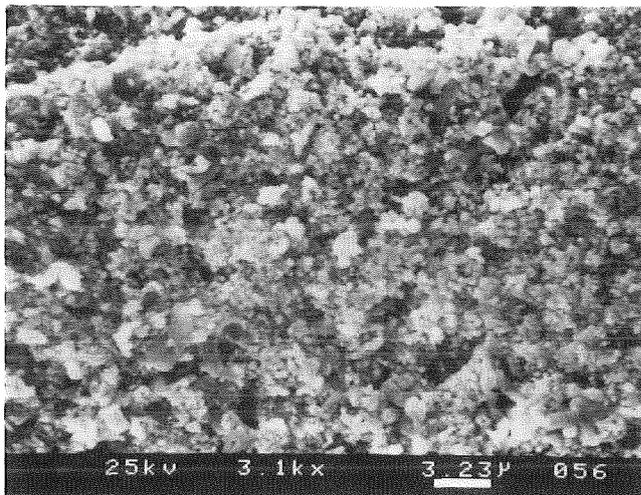


Abb. 4.30:

*REM-Aufnahme zur
Oberflächenstruktur
eines AgI-Preßlings
(Preßdruck: 10kN).*

Es wurden zwei unterschiedliche Probenchargen bei jeweils fixiertem Preßdruck (alternativ $F_{p1} = 10 \text{ kN}$ bzw. $F_{p2} = 3 \text{ kN}$, $t_p = 5 \text{ min}$) mit Substanzmengen zwischen 0.5 und 3g hergestellt. Aus der jeweiligen Einwaage resultiert die Schichtdickenänderung d , und damit korreliert die Betragsänderung im Impedanzspektrum in Abb. 4.31. Aufgetragen ist hier der Betrag der Absolutimpedanz bzw. der Phasenwinkel der Charge 1 mit F_{p1} in Abhängigkeit von der Meßfrequenz.

Die physikalischen Eigenschaften können in guter Näherung durch das in Abb. 4.32 aufgezeigte elektrische Ersatzschaltbild (ESB) beschrieben werden. Der Modellierungsansatz erfolgt exemplarisch an einem mit F_{p1} hergestellten System. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Daten (durchgezogene Linien) und den durch das ESB angefitzten Werten (Markierungen) ist erkennbar. Die Festkörpermembran untergliedert sich demnach in drei voneinander unabhängige RC-Glieder, die sich in sequentieller Folge aus den Bulk- (R_1, C_1), den Kontakt- (R_2, C_2) und den Korngrenzeigenschaften (R_3, C_3) ergeben. Daraus lassen sich die einzelnen Baugruppen interpretieren:

- Die Bulkeigenschaften der Preßlinge werden durch die Kombination R_1-C_1 aufgezeigt. Der lineare Zusammenhang zwischen dem Bulk-Widerstand R_1 bzw. der

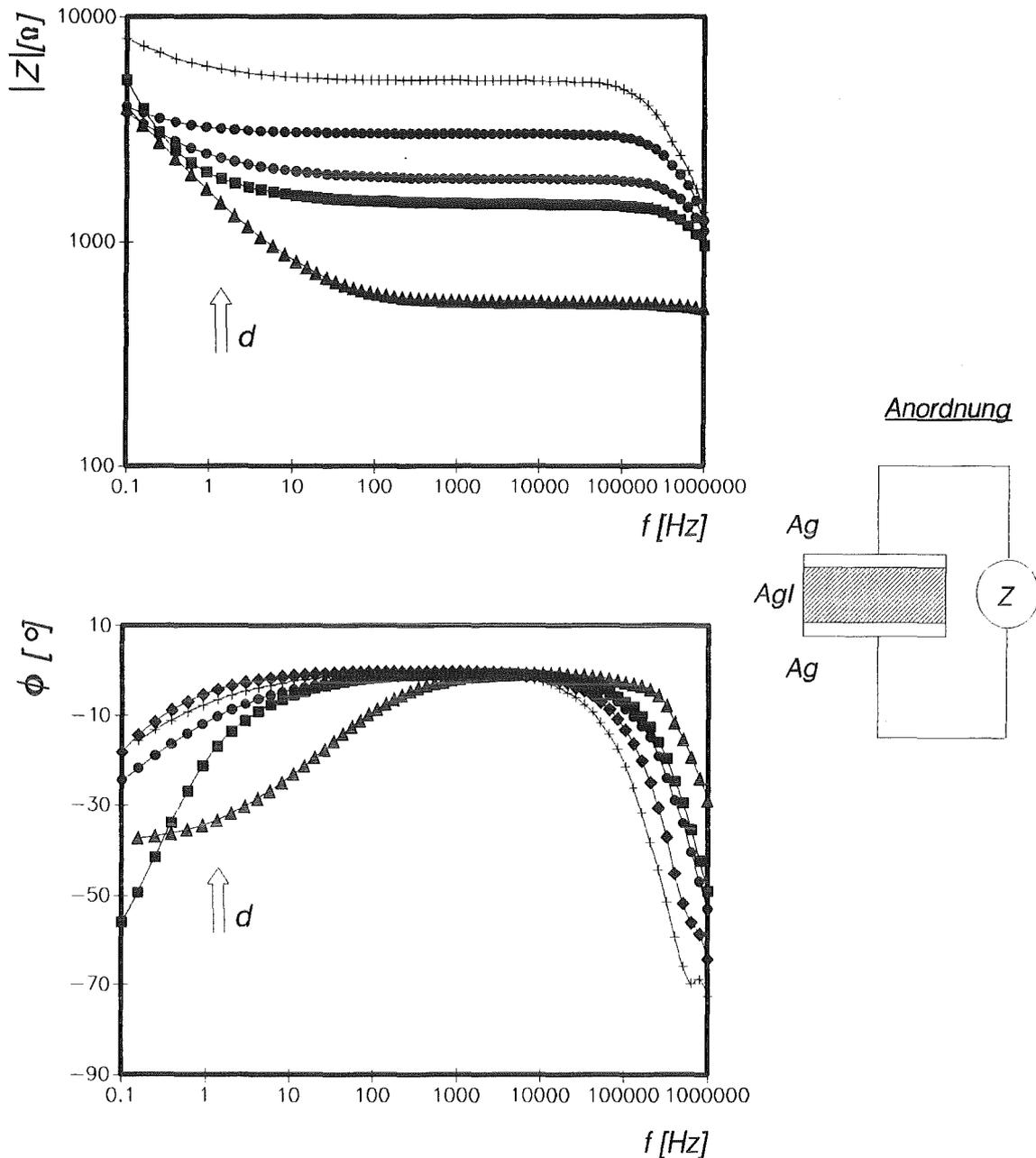


Abb. 4.31: Impedanzspektrum einer Probencharge mit variiertem Einwaage $[d]$; oben: Impedanzbetrag unten: Phase.

reziproken Bulk-Kapazität C_1 und der variierten Schichtdicke gibt Abb. 4.33 wieder. Der Bulk-Widerstand bzw. die reziproke Bulk-Kapazität des Membranvolumens repräsentieren die elektrische Leitfähigkeit σ_{AgI} und die Dielektrizitätskonstante ϵ_{AgI} als Materialkenngrößen für AgI. Diese ergeben sich zu $\epsilon_{\text{AgI}} \approx 11$ (Streubreite: 10 bis 11.3) bzw. zu $\sigma_{\text{AgI}} \approx 6 \cdot 10^{-5} / \Omega \text{cm}$ (Streubreite $1.6 \cdot 10^{-5}$ bis $1.4 \cdot 10^{-4} / \Omega \text{cm}$) und befinden sich somit in guter Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur ($\epsilon_{\text{AgI}} = 10$, $\sigma_{\text{AgI}} = 5 \cdot 10^{-4} / \Omega \text{cm}$, [118-121]).

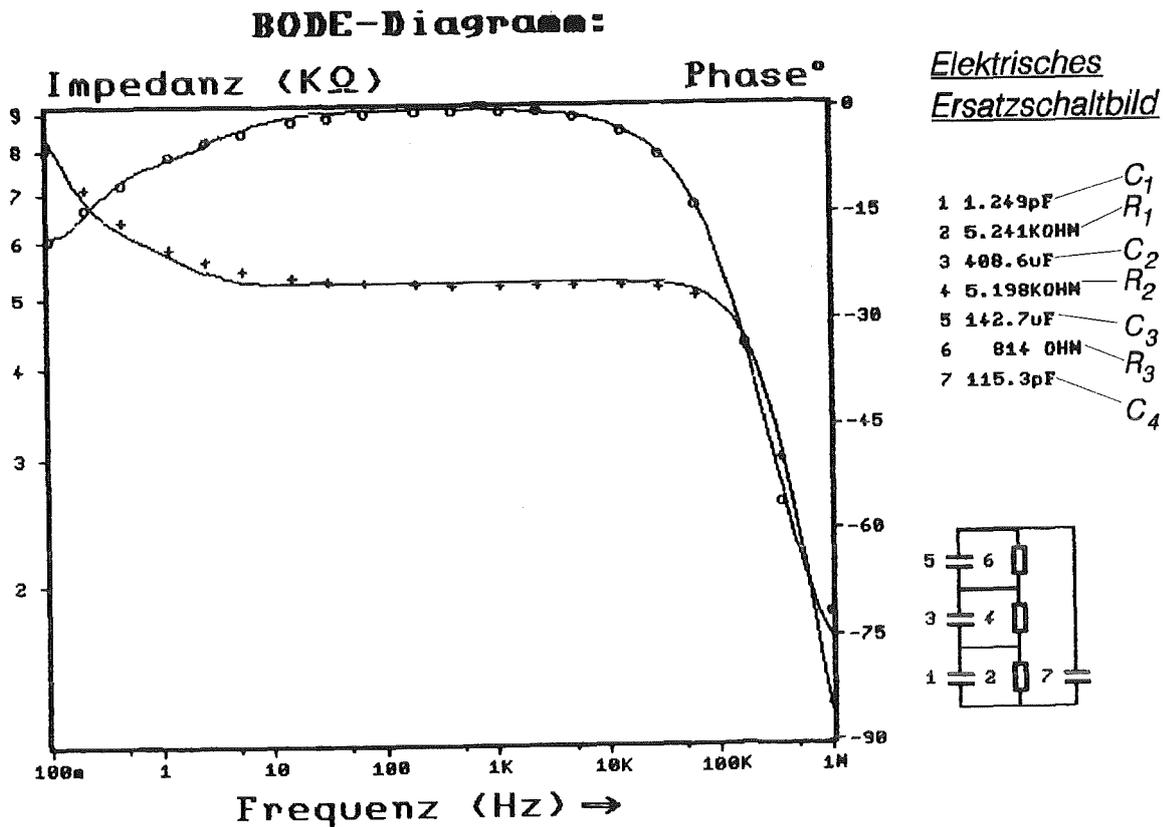


Abb. 4.32: Modellierung der gepreßten AgI-Schichten
(Markierungen: Meßwerte; Linien: berechnete Werte nach dem ESB).

- R_2 - C_2 charakterisiert als Kontaktglied die beidseitigen Phasengrenzflächen AgI/Ag. Unabhängig von den Herstellungsparametern beobachtet man jeweils nahezu konstante Werte für Widerstand und Kapazität (Tab 4.6). Die berechneten Daten entsprechen ebenfalls vergleichbaren Literaturangaben [122].
- Der Einfluß der Korngrenzeneigenschaft ist durch das RC-Glied R_3 - C_3 gegeben [123,124]. Vergleichbare Widerstandsabsolutwerte bei unterschiedlichem Druck führen zu Kapazitätsänderungen in der Größenordnung einer Dimension (Tab 4.6). Die Vermutung liegt nahe, daß mit steigendem Preßdruck die Korngrenzen verschmelzen und damit eine höhere Gesamtleitfähigkeit resultiert. Diese Verringerung der Teilimpedanz entspricht im RC-Glied einer Erhöhung des kapazitiven Anteils, vorausgesetzt der ohmsche Anteil ändert sich nur unwesentlich.
- Die Eingangskapazität C_4 der Meßapparatur (≈ 120 pF) vervollständigt als Einflußgröße das elektrische ESB im Bereich hoher Frequenzen.

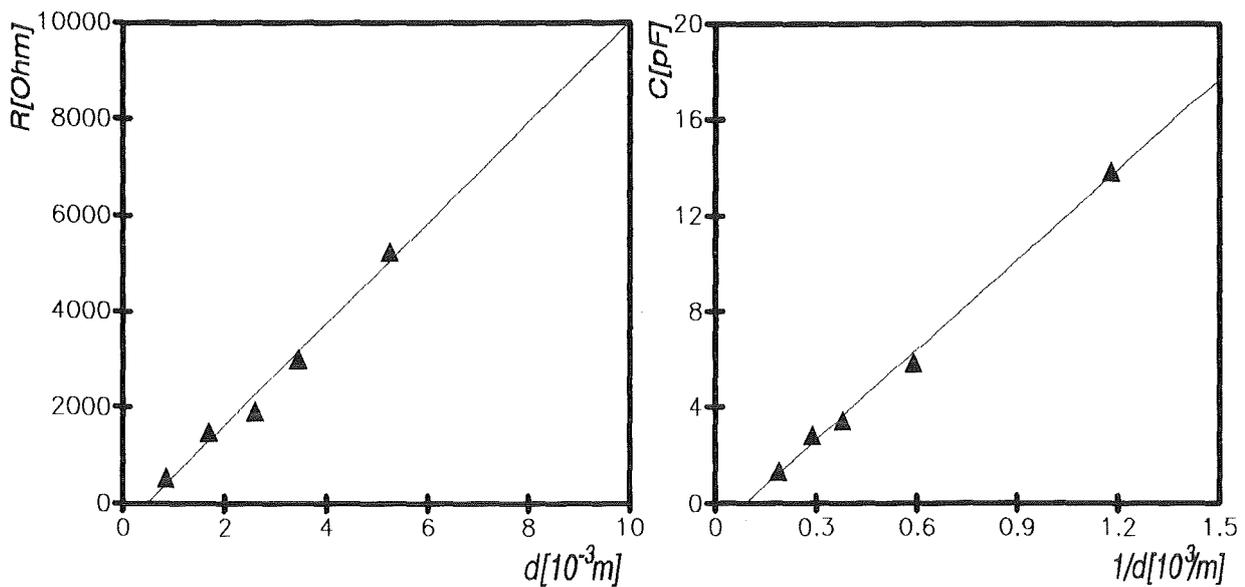


Abb. 4.33: Lineare Abhängigkeit des Bulk-Widerstands von der Schichtdicke (links) bzw. der Bulk-Kapazität von der reziproken Schichtdicke (rechts).

Eine Übersichtsdarstellung der berechneten Baugruppen liefert Tab. 4.6:

Tab. 4.6: Übersicht über die einzelnen Baugruppen des berechneten Ersatzschaltbilds (ESB).

		C_1	R_1	C_2	R_2	C_3	R_3	C_4
$d = 0.8 \text{ mm}$	Pres3a	13.83pF	553 Ω	319 μF	5288 Ω	199 μF	806 Ω	138pF
$d = 1.7 \text{ mm}$	Pres3b	5.86pF	1495 Ω	331 μF	3600 Ω	160 μF	459 Ω	117pF
$d = 2.6 \text{ mm}$	Pres3c	3.58pF	1918 Ω	488 μF	3368 Ω	149 μF	570 Ω	110pF
$d = 3.5 \text{ mm}$	Pres3d	2.85pF	2997 Ω	339 μF	3072 Ω	161 μF	640 Ω	118pF
$d = 5.3 \text{ mm}$	Pres3e (10kN)	1.25pF	5240 Ω	409 μF	5198 Ω	143 μF	814 Ω	115pF
$d = 1.1 \text{ mm}$	Pres1b	9.04pF	3360 Ω	246 μF	2911 Ω	211nF	668 Ω	119pF
$d = 3.7 \text{ mm}$	Pres1c	2.58pF	18100 Ω	349 μF	2306 Ω	200nF	850 Ω	115pF
$d = 4.8 \text{ mm}$	Pres1d	1.99pF	25390 Ω	332 μF	3203 Ω	198nF	577 Ω	114pF
$d = 7.5 \text{ mm}$	Pres1e (3kN)	1.24pF	41730 Ω	333 μF	2338 Ω	199nF	609 Ω	114pF

↙ ↘
Bulk-
glied

↙ ↘
Kontakt-
glied

↙ ↘
Korngrenzen-
glied

Untersuchung aufgedampfter AgI-Schichten

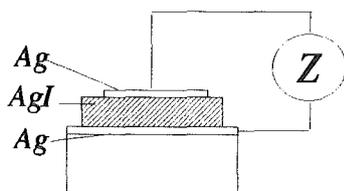
Im Gegensatz zu den zuvor erhaltenen Ergebnissen bei den AgI-Preßlingen weisen die Impedanzspektren der AgI-Aufdampfschichten ($N = 9$, $d = 700\text{-}1800\text{ nm}$) in allen Fällen lediglich ohmsche Impedanzanteile auf. Tab. 4.7 (Zeile 1) gibt die Absolutwerte für Betrag und Phase der Impedanz bei dem gewählten Vertikalaufbau der Schichtstruktur Ag/AgI/Ag wieder.

Um zu klären, inwieweit durch das Aufbringen der Ag-Deckelektrode die AgI-Membran über Poren und Risse möglicherweise bis zur Grundlektrode kurzgeschlossen werden kann, wurde eine weitere Probencharge auf isolierendem Trägermaterial hergestellt und die Oberflächenleitfähigkeit zwischen zwei voneinander getrennt aufgedampften Deckelektroden über eine Distanz von 1cm Länge bestimmt. Zeile 2 in Tab. 4.7 zeigt die daraus resultierenden Impedanzwerte der Lateralanordnung. Auch in diesem Fall beobachtet man nur ohmsche Impedanzanteile. Die um den Faktor 10^4 höheren Werte beim Impedanzbetrag folgen aus den proportionalen Abstandsverhältnissen. Insofern ist ein Kurzschluß der Vertikalstruktur auszuschließen.

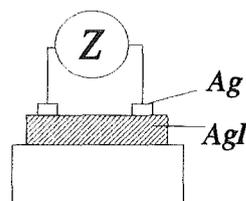
Tab. 4.7: Impedanz des aufgedampften AgI-Films in Abhängigkeit vom Aufbau: Vertikalanordnung / Lateralanordnung.

f	100 mHz	1Hz	10 Hz	100 Hz	1000 Hz	10 kHz
<i>vertikal:</i>						
$ Z [\Omega]$	0.791	0.762	0.758	0.749	0.745	0.790
Phase [°]	0.0	0.0	0.0	0.1	0.7	2.0
<i>lateral:</i>						
$ Z [\Omega]$	9870	9868	9845	9600	9478	9775
Phase [°]	2.3	2.8	3.8	3.7	4.6	5.9

Vertikal-
anordnung:



Lateral-
anordnung:



Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bestätigen den durch die RBS-Analytik (s. Kap. 4.3.1.2) ermittelten Silberüberschuß in der aufgedampften AgI-Membran. Aufgrund

dieses metallischen Silbers in der Sensormembran ist es nicht möglich, eine vergleichbare Modellierung wie bei den Preßlingen zu erstellen.

4.4.2 Redoxeigenschaften

Mittels Impedanzspektroskopie und RBS-Analytik konnte der Nachweis für den Silberüberschuß im aufgedampften AgI-Filmsystem erbracht werden. Durch weiterführende Untersuchungen am Schichtsystem $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}/\text{AgI}$ auf Redoxempfindlichkeit sollte elektrochemisch die Existenz des metallischen Silbers nachgewiesen werden. Dazu wurde die ESMIS-Struktur in stark oxidierendem Medium (10^{-2} M Kaliumdichromat-Lösung bei pH1) unterschiedlich lange konditioniert und daran anschließend jeweils eine CV-Kennlinie aufgenommen.

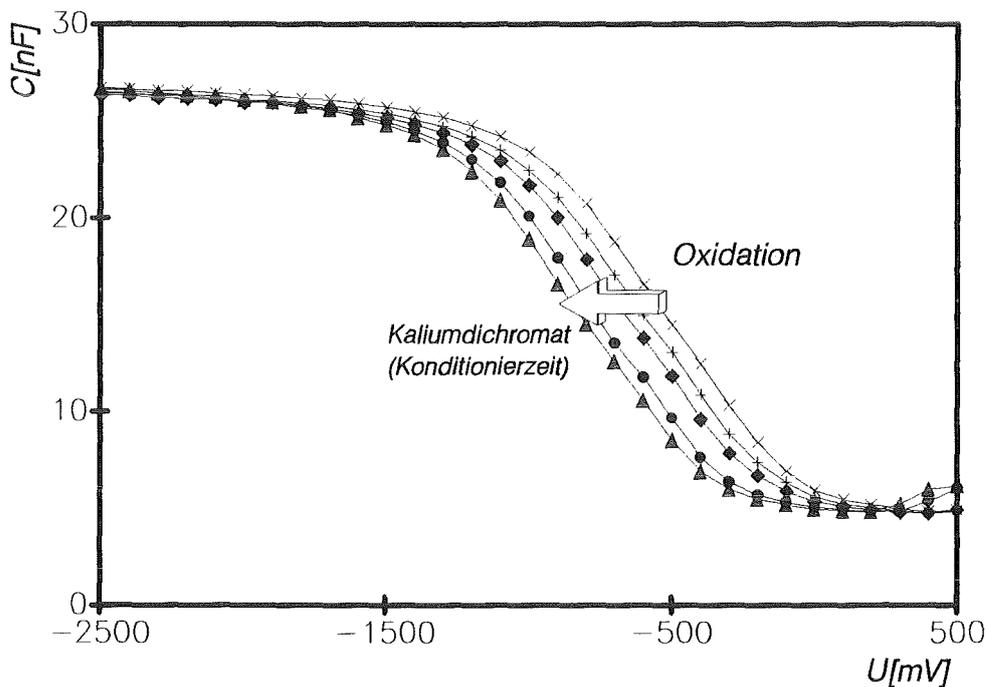
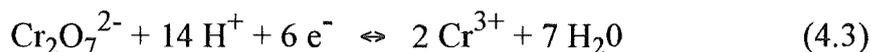
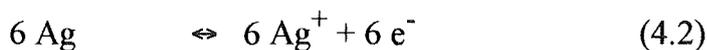


Abb. 4.34: Einfluß des Oxidationsmittels (Kaliumdichromat) auf die CV-Charakteristik bei pH7.

Abb. 4.34 zeigt die Verschiebung der CV-Charakteristik bei pH7 in Richtung negativer Spannungswerte in Abhängigkeit von der Konditionierungsdauer. Aufgrund der Oxidation des im Überschuß vorhandenen Silbers in der Aufdampfschicht erfolgt die

positive Aufladung der Sensormembran. Daraus resultiert die Verschiebung der charakteristischen Flachbandspannung in Richtung negativer Gleichspannungswerte.

Dabei laufen die beiden folgenden Reaktionen (Gleichung 4.2/4.3) ab:



Nach 30-minütiger oxidativer Behandlung liefert der qualitative Vergleich zwischen der hergestellten AgI-Membran, der ISE und einem in Lösung eintauchenden Ag-Stab die folgenden Ergebnisse:

AgI-Membran:	Aufladung:	+ 80 mV
ISE	:	Aufladung: + 0.5 mV
Ag-Stab	:	Aufladung: + 20 mV

Die ISE wird demnach durch stark oxidierende Mittel nicht beeinflusst. Der Ag-Stab und die aufgedampfte AgI-Schicht reagieren auf den Oxidationspartner mit einer positiven Aufladung.

Der Nachweis des metallischen Silberüberschusses gelingt somit auch auf elektrochemischem Weg. Das Ausmaß der Verschiebung der CV-Kurven ist abhängig von der Oxidationszeit. Dadurch liegt die Vermutung nahe, daß die Oxidation nicht nur auf die Oberfläche begrenzt bleibt, sondern aufgrund der hohen Elektronenleitfähigkeit auch im Bulk stattfindet. Somit läßt sich der Bezug zu den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie herstellen, die eine Gleichverteilung des metallischen Silbers im gesamten Volumen der AgI-Membran aufzeigen.

Als weitere Fragestellung wurde dieser Effekt auf Reversibilität geprüft. Die AgI-Membran wurde dazu einem stark reduzierenden Medium (10^{-2} M Hydrochinonlösung bei pH1) ausgesetzt; anschließend erfolgte die Aufnahme der CV-Kennlinie in pH7-Lösung.

Abb. 4.35 zeigt das Redox-Ansprechverhalten der ESMIS-Struktur in Abhängigkeit vom Oxidations- bzw. Reduktionsmittel. Im Diagramm ist ein Ausschnitt aus dem linearen Bereich der CV-Kennlinie dargestellt. Die umkehrbare Arbeitspunkteinstellung durch den Oxidations- und den daran direkt anschließenden Reduktionsschritt wird aus der Abbildung ersichtlich. Kennlinie 1 kennzeichnet den Ausgangszustand, Kennlinie 2 die

Verschiebung nach 40-minütiger Oxidation und Kennlinie 3 den Reduktionsschritt nach weiteren 40 Minuten. Ein erneuter Oxidationsschritt (10 Minuten) führt wiederum zu Kennlinie 2. Trotz der unterschiedlichen Reaktionszeiten ist die Reversibilität gewährleistet. Nach 2-stündiger Reduktionsdauer wird der ursprüngliche Ausgangszustand wieder erreicht.

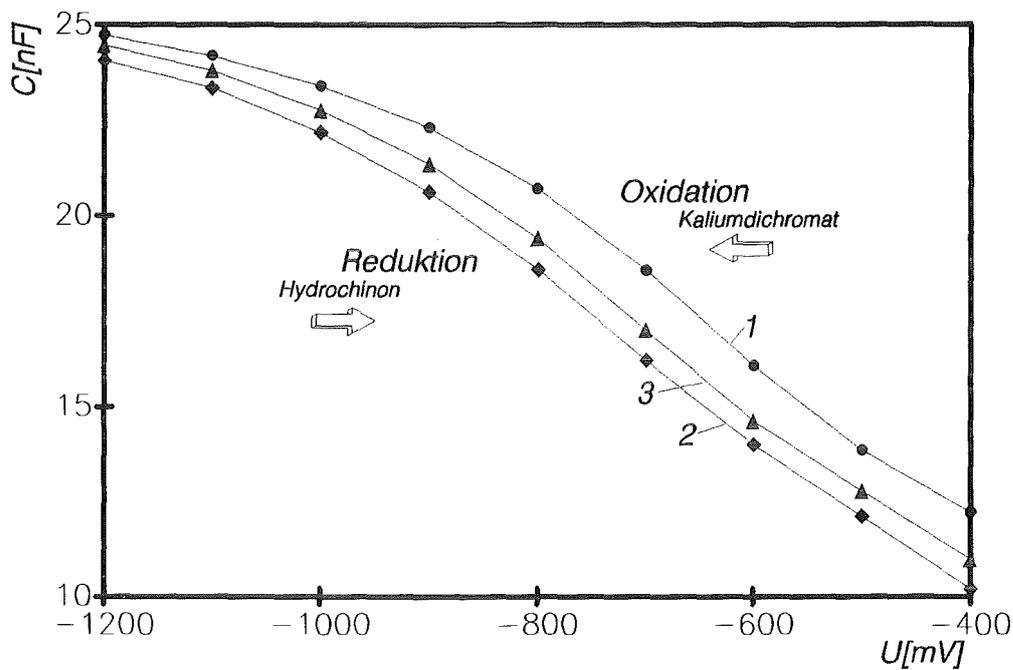
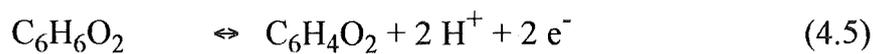


Abb. 4.35: CV-Kurven zur Beschreibung des Redoxverhaltens einer ESMIS-Struktur.

Die Reduktion erfolgt gemäß den beiden Teilgleichungen 4.4/4.5:



4.4.3 pI/pH-Sensitivität

Das Verhältnis von Iodid- zu pH-Sensitivität, das die Güte der aufgedampften AgI-Membran unter Lösung charakterisiert, wird nachfolgend eingehend diskutiert und in Form eines Flächenmodells vorgestellt.

Wie bereits beschrieben, werden die aufgedampften AgI-Membranen beim System Si/SiO₂/Si₃N₄/AgI (System I) im wäßrigen Medium sukzessive unterwandert und letztendlich großflächig abgetragen. Der Angriff der Elektrolytlösung erfolgt an den Korngrenzen, von denen ausgehend sich Risse und Löcher ausbilden (s. Abb. 4.16). Es wurde versucht, diese zeitabhängige Auflösungskinetik mittels der CV-Meßroutine qualitativ zu erfassen. Ansatzpunkte dazu lieferten die voneinander abhängige Iodid-sensitivität der "beschichteten" AgI-Flächenanteile in Bezug zur pH-Querempfindlichkeit der "unbeschichteten" Isolatoroberflächenanteile. Aufgrund der schnellen Auflösungskinetik der AgI-Filme unter Elektrolyteinwirkung (einige Stunden bis max. 3 Tage) war es jedoch nicht möglich, diese "pI/pH-Mischsensitivität" zu quantifizieren.

Deshalb erfolgten beim stabilen Schichtsystem Si/SiO₂/Si₃N₄/Cr/AgI (System II) gezielte Untersuchungen zur Flächenabhängigkeit. Zunächst wurde der Beitrag der einzelnen Teilsysteme (beschichteter Sensor, Chrom-Haftschrift und unbeschichteter Sensor) zur resultierenden pH-Querempfindlichkeit ermittelt (Abb. 4.36).

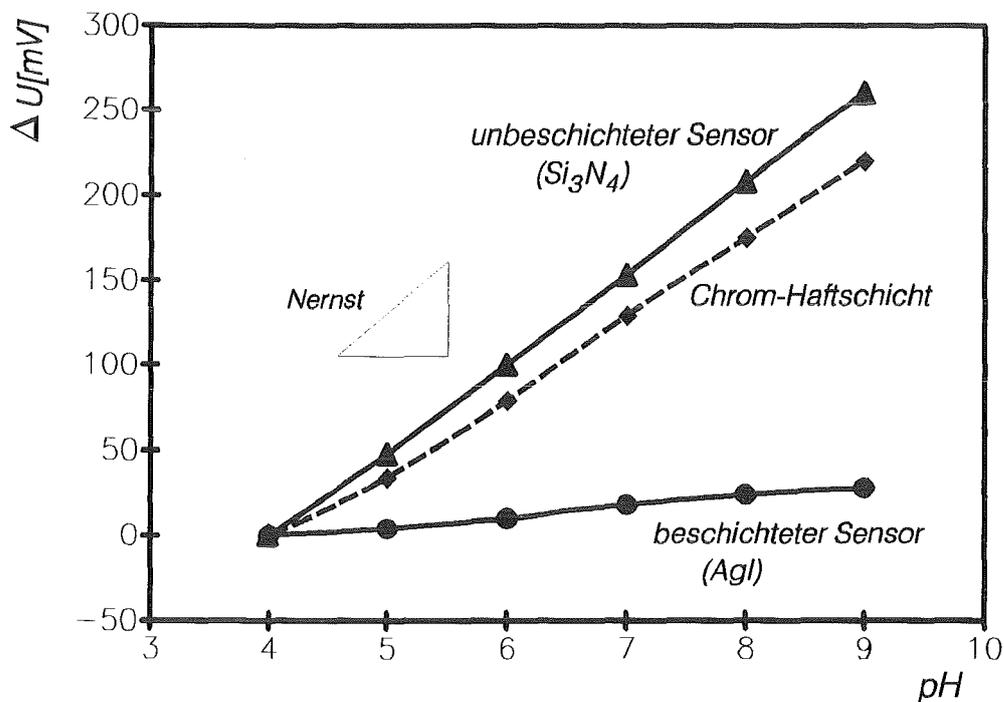


Abb. 4.36: pH-Querempfindlichkeit der Teilsysteme: beschichteter Sensor - Chromhaftschrift - unbeschichteter Sensor.

Man erkennt sowohl bei System I als auch bei System II die hohe mittlere pH-Querempfindlichkeit des jeweiligen Trägeruntergrundes (Si_3N_4 : 55 mV; Cr: 50 mV) im Vergleich zur geringen pH-Querempfindlichkeit der intakten AgI-Aufdampfschicht (AgI: ≤ 6 mV).

Im nächsten Schritt wurden die Proben des Systems II partiell bedampft, um so die aktive Meßfläche definiert in beschichtete und unbeschichtete Bereiche zu unterteilen. Die Anteile der mit AgI beschichteten relativen Flächenbereiche ΔF_b wurden festgelegt zu $A_1 := 100\%$, $A_2 := 60\%$ und $A_3 := 20\%$, bzw. die der relativen, unbeschichteten Flächenanteile $\Delta(1-F_b)$ zu 0%, 40% und 80%. Weiterhin wurde zur Charakterisierung der Flächenabhängigkeit die pI/pH-Mischsensitivität zweier parallelgeschalteter Proben untersucht. Die Parallelschaltung bestand aus einer Kombination einer mit AgI bedampften und einer unbedampften Probe.

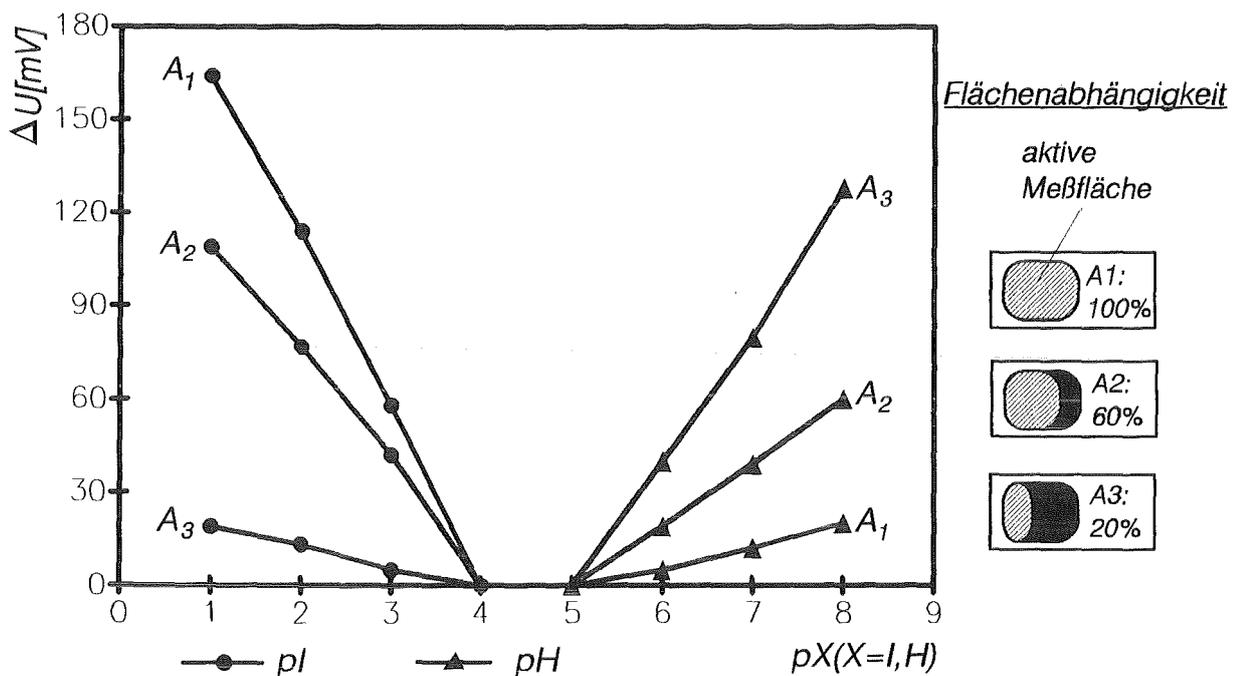


Abb. 4.37: Iodid- und pH-Empfindlichkeit mit den relativ beschichteten Flächenanteilen als Parameter.

Abb. 4.37 stellt im Überblick die chemischen Übertragungskennlinien für die pI- bzw. pH-Empfindlichkeit einer stabilen Probencharge des Systems II in Abhängigkeit von den beschichteten Flächenanteilen dar. Mit zunehmendem Flächenanteil ΔF_b ($A_3 \rightarrow A_2 \rightarrow A_1$) wächst die Iodidsensitivität bzw. sinkt die pH-Querempfindlichkeit.

Der dabei vorhandene Zusammenhang zwischen den Flächenanteilen und der mittleren Empfindlichkeit für das System II folgt aus Abb. 4.38.

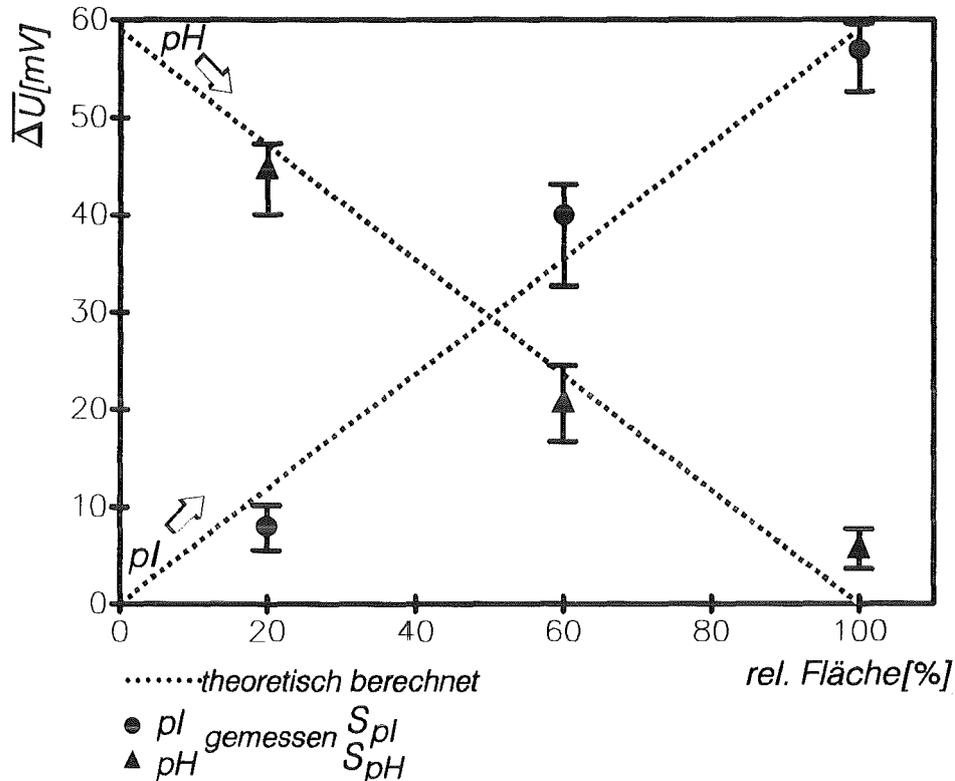


Abb. 4.38: Flächenmodell: Zusammenhang zwischen der mittleren Empfindlichkeit und dem Anteil der beschichteten Fläche.

Die Gesamtempfindlichkeit S der Si/SiO₂/Si₃N₄/Cr/AgI-Schichtstruktur summiert sich aus den Einzelsensitivitäten S_{pI} für die beschichteten bzw. S_{pH} für die unbeschichteten Flächenanteile. Die aus den Flächenanteilen berechnete theoretische Iodid- bzw. pH-Empfindlichkeit (punktierte Linie) korreliert in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Sensitivitäten (Markierungen). Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Empfindlichkeitsänderung ΔS von den Flächenanteilen gemäß:

$$\Delta S = K \cdot \Delta(1-F_b) \quad [\text{pI-Sensitivität}] \quad (4.6)$$

$$\Delta S = K \cdot \Delta F_b \quad [\text{pH-Sensitivität}] \quad (4.7)$$

Abweichungen vom ideal linearen Zusammenhang, - bei sehr niedrigen bzw. sehr hohen ΔF_b -, sind durch den Einfluß der geringfügig unterschiedlichen Steilheiten für die

beschichteten und unbeschichteten Bereiche bedingt. Diese Diskrepanzen werden durch den Korrekturfaktor K berücksichtigt. Ebenso verursacht die noch vorhandene pH-Querempfindlichkeit (≤ 6 mV) intakter AgI-Schichten Abweichungen vom theoretisch berechneten Kurvenverlauf.

Die daneben erzielten Ergebnisse mit den in Parallelschaltung gemessenen Proben unterstreichen die lineare Flächenabhängigkeit der Sensitivität. Dabei gewinnt jedoch maßgeblich der Einfluß des Korrekturfaktors an Bedeutung, da die Parallelschaltung die Verdoppelung der Gesamtkapazität und somit eine vierfach höhere Steilheit zur Folge hat. Diese Änderung der Steilheit berechnet für K einen Wert von 3 (vgl. [102]).

Mit diesem Modell ist es nun möglich, die Mischsensitivität des Systems I ohne Chrom-Haftschrift zu erklären. In Abb. 4.39 wird die mittlere Iodid- bzw. pH-Sensitivität einer charakteristischen Probe als Funktion der Einsatzzeit unter Elektrolytlösung dargestellt. Die Abnahme der Iodidempfindlichkeit ist korreliert mit der Zunahme der pH-Querempfindlichkeit. Die Meßpunkte (Markierungen) der anteiligen Sensitivitäten S_{pI} und S_{pH} addieren sich, entsprechend ihrer Flächenanteile, zu allen Zeitpunkten stets zu einer Gesamtsensitivität von ≈ 55 mV auf. Dies entspricht in guter Näherung der idealen Nernst-Empfindlichkeit.

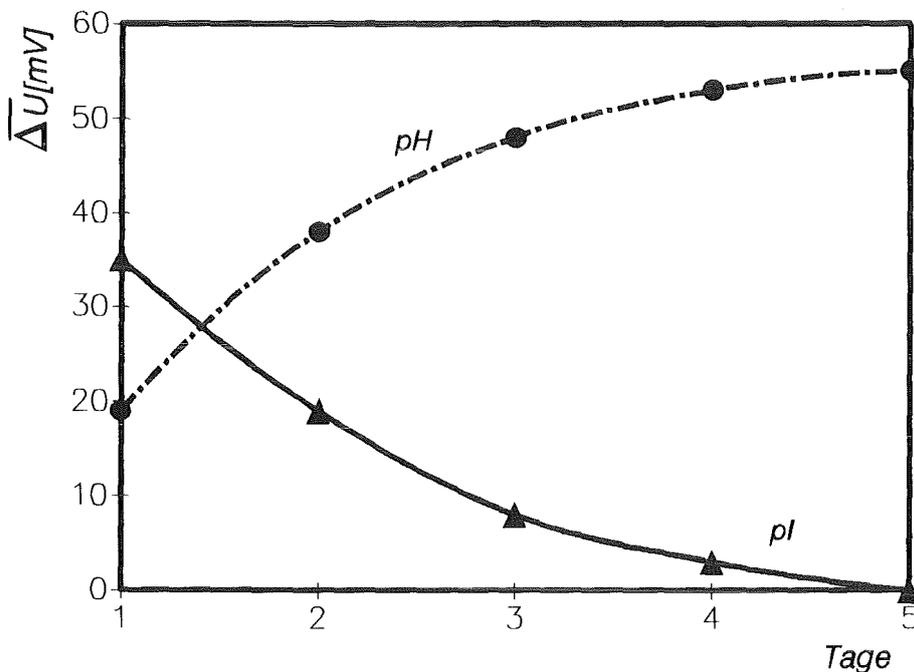


Abb. 4.39: Zeitabhängige Iodid- bzw. pH-Sensitivität des Schichtsystems $Si / SiO_2 / Si_3 N_4 / Cr / AgI$ (System I).

Mittels dieser experimentell bestimmten Einzelsensitivitäten kann die Adaption an das entwickelte Flächenmodell vorgenommen werden. Abb. 4.40 zeigt für beliebige Wertepaare S_{pI} / S_{pH} die Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Sensitivitäten. Somit besteht die Möglichkeit, gezielte, zeitabhängige Aussagen zum Bedeckungsgrad der realisierten Sensorstruktur unter Lösung zu treffen.

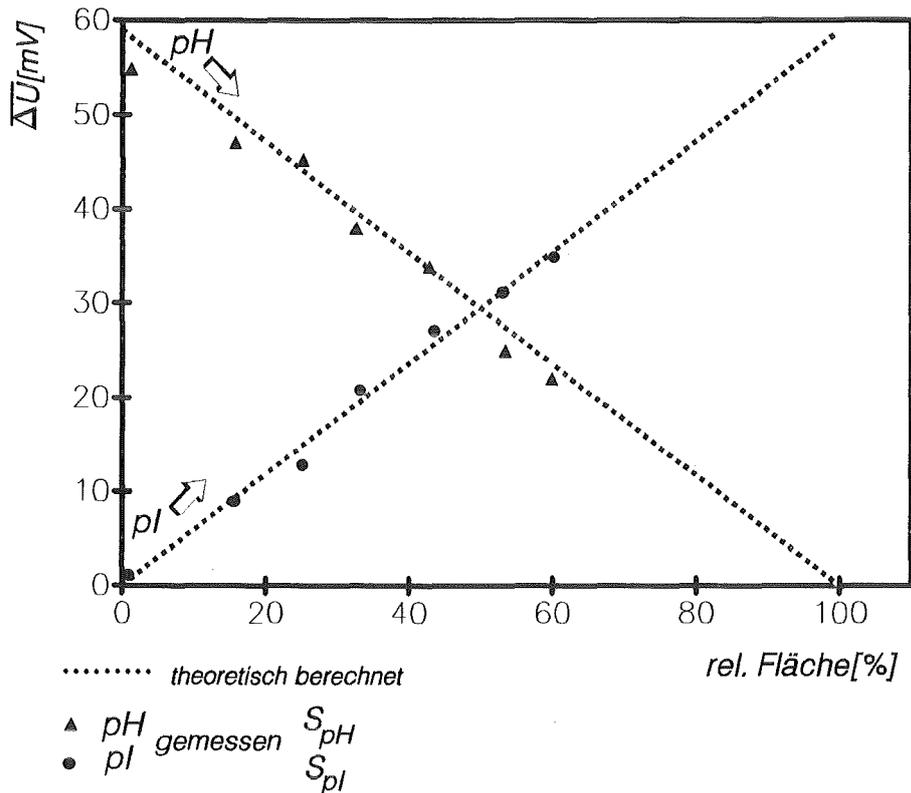


Abb. 4.40: Adaption des Systems $Si / SiO_2 / Si_3 N_4 / AgI$ an das Flächenmodell (System I).

4.5 ISFET-Applikation

In Kooperation mit dem Centrum für intelligente Sensorik (CIS), Erfurt, konnten ISFET-Strukturen beschichtet und getestet werden. Die ISFET-Bauelemente wurden in CMOS-Technologie hergestellt.

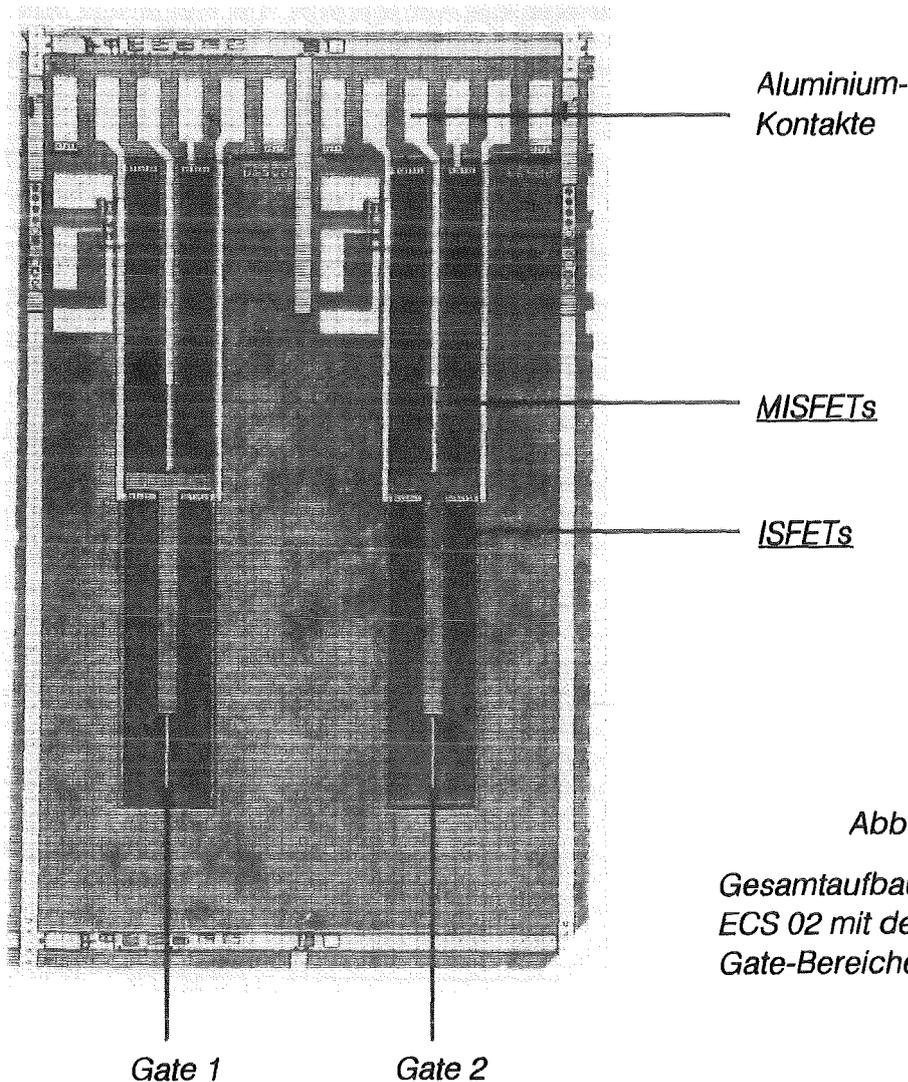


Abb. 4.41:

Gesamtaufbau des Sensorchips ECS 02 mit den beiden aktiven Gate-Bereichen (CIS-Erfurt).

Abb. 4.41 gibt den Gesamtaufbau des Sensorchips ECS 02 (Fläche: $2.6 \times 5.2 \text{ mm}^2$) wieder [125]. Die beiden unteren ISFETs besitzen zwei aktive $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -Gate-Isolatoren (weiße Balken; aktive Fläche: $20 \times 400 \mu\text{m}^2$), die wahlweise beschichtet werden können. Die beiden oberen MISFETs dienen der rauscharmen, störungssicheren Signalverarbeitung direkt auf dem Silicium-Chip. Eine zusätzliche Diode kompensiert als Temperatursensor die Temperaturschwankungen während der Meßroutine. Diese Anordnung in Dualstruktur ermöglicht den Aufbau eines Sensorarrays, beispielsweise aus

einem iodidsensitiven und einem pH-sensitiven Gate-Bereich. Auf diese Weise kann bei Messungen mit konstantem pH-Wert der pH-ISFET als integrierter Referenzsensor genutzt werden.

Die Transistor-Chips wurden selektiv über eine Präzisionsmaske bedampft und anschließend auf ein Leiterplattensubstrat gebondet und mit Epoxydharz verkapselt. Die Übertragung der sensitiven AgI-Membran erfolgte mittels der entwickelten Beschichtungslinie (Aufbau:= System II).

Abb. 4.42 zeigt die beiden Transistorkennlinien des Sensorchips. Im Gegensatz zum pH-ISFET resultiert aufgrund des Beschichtungsprozesses beim pi-ISFET eine Kennlinienverschiebung in Richtung negativer Einsatzspannung. Der für die Auswertung maßgebliche, lineare Arbeitsbereich bleibt davon jedoch unbeeinflusst. Die Messung der elektrochemischen Sensorfunktionen erfolgt bei konstantem Arbeitspunkt mit dem ECS-Meter der Firma CIS-Erfurt (Drainstrom $I_D = 40\mu\text{A} = \text{const}$).

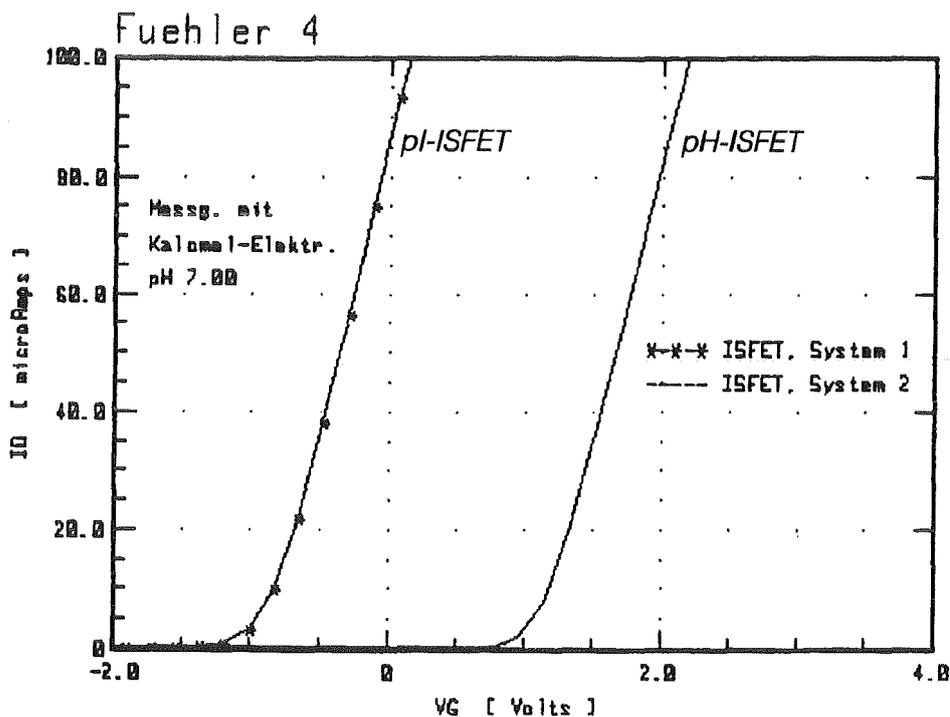


Abb. 4.42: Transistorkennlinien des Sensorchips mit/ohne aufgedampftem AgI-Film im Vergleich.

Abb. 4.43 demonstriert den funktionstüchtigen Einsatz der ISFET-Sensoren. Das obere Diagramm zeigt die reversible Verschiebung der Einsatzspannung in Abhängigkeit von der Iodidkonzentration. Die mittlere Iodidsensitivität beträgt 53 mV. Die Ansprechzeit im Bereich < 30 sec ist vergleichsweise niedriger als bei der Iodidelektrode (1-2 min).

Im unteren Diagramm werden beide Gate-Bereiche in die Meßroutine miteinbezogen. Gate-Bereich 1, der dem iodidsensitiven ISFET entspricht, wird Kanal 1 zugeordnet; Gate-Bereich 2 als nichtbeschichteter Isolator entspricht dem pH-ISFET in Kanal 2. Bezugspotential ist jeweils die Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Differenzmessung der beiden ISFET-Strukturen in Kanal 3 führt zur entsprechenden Sensitivität des Gate-Bereichs 1. In diesem Fall könnte die Ag/AgCl-Referenzelektrode durch eine inerte Metallelektrode ersetzt werden, da aufgrund der Differenzmessung das Potential der Referenzelektrode eliminiert wird.

Das erfolgreiche Testen von Musterbauelementen als ISFET-Strukturen konnte somit die Übertragbarkeit vom "Makro-System" der ESMIS-Struktur zum "Mikro-System" des ISFET's bestätigen. Dadurch wird die Perspektive zum Einsatz in Pharmazie und Medizintechnik aufgezeigt [126-130].

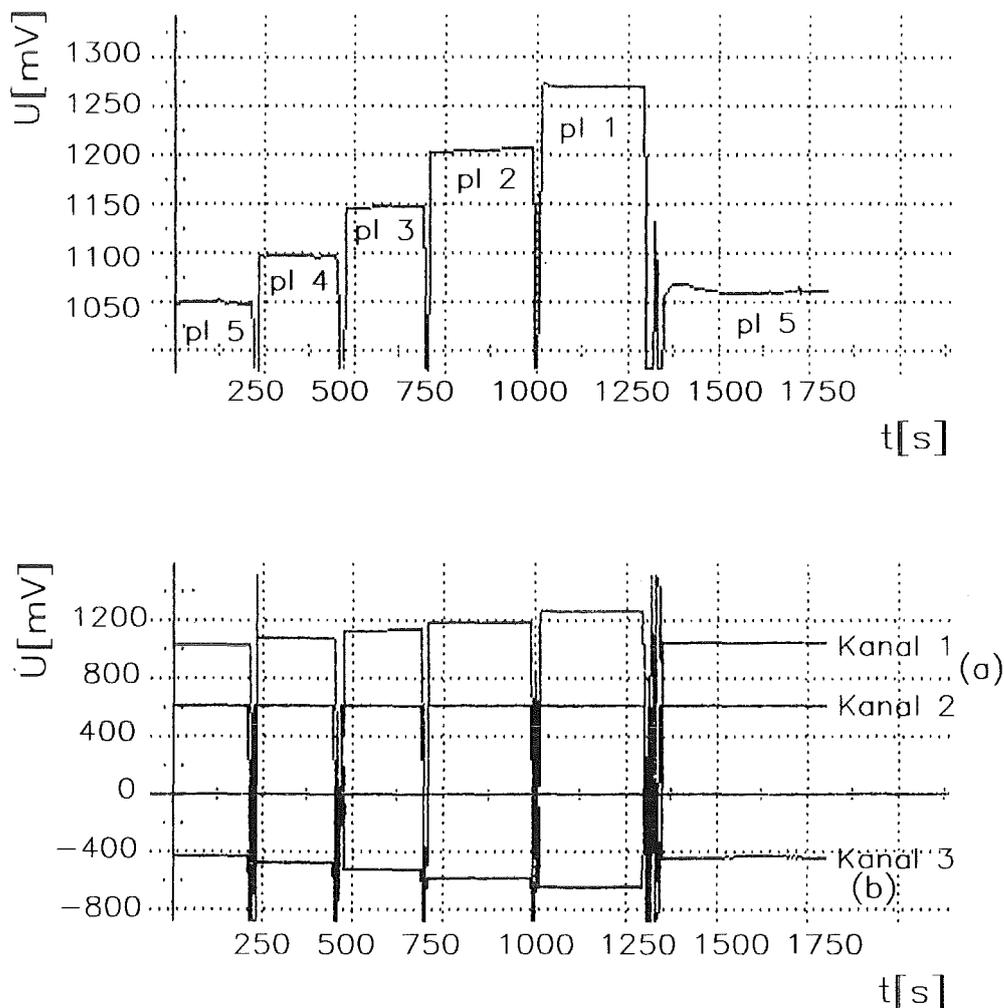


Abb. 4.43: Iodidempfindlichkeit des Sensorchips (oben);
Einsatz des Sensorchips als Array (unten):
a) Vergleichsmessung zwischen beschichteter (Kanal 1) und
unbeschichteter Gatefläche (Kanal 2);
b) Differenzmessung beider Gebiete (Kanal 3).

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Entwicklung einer anorganischen, iodidsensitiven Beschichtung für ionensensitive Feldeffektstrukturen basiert auf der Kombination von ionenselektiver Elektrode und dem Feldeffekttransistor.

Für die Präparation der sensitiven Schichten wurde deshalb ein zur Halbleiter-Planartechnologie kompatibles Herstellungsverfahren, das thermische Aufdampfen im Hochvakuum, ausgewählt. Dieser Prozeß besitzt wesentliche Vorteile im Vergleich zu existierenden Lösungen auf Iodidbasis. Voraussetzung hierfür war die Entwicklung eines geeigneten Prozeßkonzeptes zur Realisierung der Sensorschichten. Dies beinhaltete sowohl den experimentellen Aufbau des Beschichtungssystems als auch die Einstellung und Optimierung der einzelnen Prozeßparameter. Verknüpft damit war die Charakterisierung der Materialeigenschaften (Morphologie, Kristallstruktur und Zusammensetzung) anhand voneinander unabhängiger Analysemethoden.

Die sukzessive Optimierung der Prozeßschritte lieferte als Ergebnis plattenartiges, polykristallines Schichtwachstum der AgI-Filme auf dem Isolator-Halbleiter-Substrat. Im Gegensatz zum porösen Säulenwachstum in der Literatur, gelang es, reproduzierbar geschlossene und nahezu dichte, grobkörnige Schichtstrukturen aufzubauen.

Dennoch erwies sich aufgrund der Instabilität der aufgedampften AgI-Filme unter Elektrolytexposition die Schichtfolge Si/SiO₂/Si₃N₄/AgI (System I) für den Einsatz als chemischer Sensor im wäßrigen Medium ungeeignet. Die unzureichende Haftung der AgI-Membran auf der Isolatoroberfläche ermöglichte das von den Korngrenzen ausgehende Unterwandern und schrittweise Ablösen der Schicht durch den Elektrolyten. Die Sensormembran wurde dabei in beschichtete und unbeschichtete Flächenanteile separiert. Diese ließen sich durch die Iodidempfindlichkeit der bedampften AgI-Bereiche bzw. durch die dazu korrespondierende pH-Querempfindlichkeit der offenliegenden Isolatorbereiche charakterisieren. Grundlegende Untersuchungen zum Potentialbildungsmechanismus konnten anhand eines einfachen Modells exemplarisch den linearen Zusammenhang zwischen der pI/pH-Mischsensitivität und den relativen Flächenanteilen erklären.

Die zusätzliche, dünne Haftvermittlerschicht aus Chrom ($d \approx 20\text{nm}$) zwischen Isolatoroberfläche und Aufdampfschicht, die mittels Sputtertechnologie abgeschieden wurde, trug wesentlich zur Stabilisierung des Systems II (Si/SiO₂/Si₃N₄/Cr/AgI) unter Elektrolyteinwirkung bei. Gleichzeitig blieben die materialspezifischen Kenngrößen der AgI-Membran durch die zusätzliche Chromhaftschiicht unbeeinflusst. Der optimierte

Bedampfungsparametersatz für das System I konnte also direkt auf das System II mit Haftschrift übertragen werden.

Die Sensoreigenschaften der realisierten ESMIS-Strukturen wurden im Vergleich zu der in Konkurrenz arbeitenden, konventionellen ISE getestet und analysiert. Die Iodidempfindlichkeit liegt mit 50-55 mV/Dek, vergleichbar mit der ISE, nahe der theoretischen Nernst-Empfindlichkeit. Dabei sind die Systeme vollkommen reversibel. Eine Standzeit von über 3 Monaten rechtfertigt den Einsatz als chemischer Sensor in Flüssigkeiten. Die experimentell ermittelte untere Nachweisgrenze sowie die bestimmten Selektivitätskoeffizienten für die interferierenden Chlorid- bzw. Bromidanionen entsprechen den Werten der ISE. Die Ansprechzeit, durch die Meßroutine auf ca. 1 Minute festgelegt, genügt auch im ungünstigsten Fall den Anforderungen der ISE. Die pH-Querempfindlichkeit (im Mittel ≤ 6 mV) erreicht für Ionensensoren auf Feldeffektbasis äußerst zufriedenstellende Absolutwerte.

Frequenzabhängige Impedanzmessungen zur Charakterisierung des elektronischen Verhaltens von AgI wurden am Filmsystem Ag/AgI/Ag durchgeführt. Untersucht wurden in diesem Zusammenhang AgI-Preßlinge und die aufgedampften AgI-Membranen. Die physikalisch-elektrische Modellierung der AgI-Preßlinge anhand eines Ersatzschaltbildes konnte die aus der Literatur bekannten, spezifischen Materialkenngrößen für Silberiodid bestätigen. Der in den aufgedampften AgI-Membranen vorhandene Silberüberschuß konnte mittels Impedanzspektroskopie, ebenso wie durch Rutherford-Backscattering-Spektroskopie nachgewiesen werden. Elektrochemische Untersuchungen auf Redoxempfindlichkeit stützten diese Ergebnisse.

Abschließend gelang es, die entwickelte Sensormembran erfolgreich auf ISFET-Dualstrukturen zu übertragen. Das dafür eingesetzte Sensorchip besteht aus zwei aktiven Gate-Meßflächen und ermöglicht die Nutzung als Sensorarray, zum jetzigen Zeitpunkt auf Iodid- und pH-Basis.

Tab. 5.1 stellt im Überblick die erzielten Spezifikationen der ISFET-Sensoren den Anforderungen der ISE gegenüber. Bei der ISE läßt sich nach einer Standzeit von etwa 30 Tagen durch Polieren der Kristallmembranelektrode der ursprüngliche Ausgangszustand wieder erreichen. Demgegenüber favorisiert die kostengünstige und miniaturisierbare Herstellung sowie die kurze Ansprechzeit die entwickelte Sensorstruktur.

Ausgehend von dieser Basis sollte die Entwicklung und die Charakterisierung weiterer halogenidempfindlicher Aufdampfschichten (AgCl, AgBr) möglich sein, um den Aufbau eines multidimensionalen Sensorarrays zur simultanen Iodid-, Bromid-, Chlorid- und pH-Bestimmung voranzutreiben.

Gleichzeitig dazu sollte die Anpassung der realisierten Sensoranordnung an ein geeignetes Aktorsystem erfolgen. Dies beinhaltet sowohl die Entwicklung einer mikro-systemkompatiblen Durchflußzelle als auch die Integration einer Referenzelektrode direkt auf dem Sensorchip.

Tab. 5.1: Gegenüberstellung: ISE und Sensor.

<u>Sensortyp:</u>	<u>ISE</u>	<u>ESMIS/ISFET</u>
<u>Material:</u>	AgI/Ag ₂ S Dicke: 1-2 mm	AgI Dicke: 1500 nm
<u>pI-Meßbereich:</u>	10 ⁻⁶ M bis 10 ⁻¹ M	10 ⁻⁶ M bis 10 ⁻¹ M
<u>Empfindlichkeit:</u>	55..59 mV	50..55 mV
<u>Untere Nachweisgrenze:</u>	2*10 ⁻⁷ mol/l	7*10 ⁻⁷ mol/l
<u>Einstellzeit:</u>	≈ 100 sec	< 30 sec
<u>Standzeit:</u>	≈ 30 Tage	> 90 Tage
<u>Selektivität:</u> pH:	----	< 10 mV
pCl:	vergleichbar	vergleichbar
pBr:	vergleichbar	vergleichbar

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.Grabowski: Sensoren und Aktoren; VDE-Verlag Berlin (1991).
- [2] P.Bergveld: Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements; IEEE Trans. Biomed. Eng. (1970) 70.
- [3] G.Weiglein: Feldeffekttransistoren als Sensoren; Physik in unserer Zeit 3 (1990) 113.
- [4] P.Hauptmann: Chemische Sensoren; Wissenschaft und Fortschritt, 38 (1988) 6.
- [5] K.Tsukada, Y.Miyahara, Y.Shibata, H.Minoyagi: An integrated chemical sensor with multiple ion and gas sensors; Sensors & Actuators B2 (1990) 291.
- [6] H.H. Van den Vlekkert, N.F. de Rooij, A. Van den Berg, A.Grisel: Multi ion sensing system based on glass encapsulated pH-ISFET's and a pseudo-REFET; Sensors & Actuators B1 (1990) 395.
- [7] J.Janata: Chemical sensors; Anal. Chem. 62 (1990) 33R.
- [8] T.Matsuo, M.Esashi: Methods of ISFET fabrication; Sensors & Actuators 1 (1981) 77.
- [9] T.Akiyama, Y.Kjihira, Y.Okabe, T.Sergamo, E.Niki: ISFET's with inorganic gate oxide for pH-sensing; IEEE Trans. Electron. Dev. Vol.29 12 (1982) 1936.
- [10] M.Klein, M.Kuisl: ISFET mit Ta₂O₅-Schicht für den Einsatz bei pH-Messungen; VDI-Berichte 509 (1984) 275.
- [11] A.Vogel, B.Hoffmann, T.Sauer, G.Wegner: Langmuir-Blodgett films of phthalo-cyaninato-polysiloxane polymers as a novel type of ChemFET membrane; Sensors & Actuators B1 (1990) 408.
- [12] R.Erbach, B.Hoffmann, M.Schaub, G.Wegner: Application of rod-like polymers as Langmuir-Blodgett membranes for Si-based ion sensors; Sensors & Actuators B6 (1992) 211.
- [13] M.Klein: ISFET mit Natrium-Aluminium-Silikatglasschicht zur Messung der Na-Ionenkonzentration in wässrigen Lösungen; NTG-Fachbericht 93 (1986) 66.
- [14] S.D.Moss, C.C.Johnson, J.Janata: Hydrogen, calcium and potassium ISFET transducers: A preliminary report; IEEE Trans. Biomed. Eng. Vol.25 1 (1978) 49.
- [15] K.Bezegh, A.Bezegh, J.Janata, U.Oesch, A.Xu, W.Simon: Multisensing ISFET transistors prepared by ionophore doping technique; Anal. Chem. 59 (1987) 2846.
- [16] E.J.R.Sudhölter, P.D. Van der Waal, M.Skowrniska-Ptasinska, D.N. Reinhoudt, A. Van den Berg: Ion-sensing using chemically-modified ISFET; Sensors & Actuators 17 (1989) 189.
- [17] W.Moritz, J.Szeponik, F.Lisdat, A.Friebe, S.Krause, R.Hintsche, F.Scheller: Diversiform applications of LaF₃ for chemical semiconductor sensors; Sensors & Actuators B2 (1992) 497.
- [18] Y.G.Vlasov: New solid-state ion-selective electrodes sensors for chemical analysis of solutions; Fres. Z. Anal. Chem. 335 (1989) 92.

- [19] M.T.Pham, W.Hoffmann: Ion-sensitive membranes fabricated by the ion-beam technique; *Sensors & Actuators* 5 (1984) 217.
- [20] I.Lundström: Hydrogen sensitive MOS-structures: Principles and applications; *Sensors & Actuators* (1981) 403.
- [21] E.J.Fogt, D.F.Untereker, M.S.Novenberg, M.E.Meyerhoff: Response of ion-selective field effect transistors to carbon dioxide and organic acids; *Anal.Chem.* 57 (1985) 1995.
- [22] K.Dobos, G.Zimmer: Gasempfindliche MOS-Strukturen; *NTG-Fachbericht* 93 (1986) 54.
- [23] S.D.Caras, J.Janata, D.Sanpe, K.Schmitt: pH-based enzyme potentiometric sensors; *Anal. Chem.* 57 (1985) 1917.
- [24] A.Nähbauer, P.Berg, S.Koch, E.Müller: Biosensoren- Gegenwärtige und künftige Entwicklungen; *Labor* 2000 (1989) 219.
- [25] K.Camman, Seminar am Institut für Radiochemie (1990).
- [26] S.Koch, Seminar am Institut für Radiochemie (1990).
- [27] B.Shiramizu, J.Janata, S.Moss: ISFET's with heterogeneous membranes; *Anal. Chim. Acta* 108 (1979) 161.
- [28] J.W.Ross, M.S.Frant, J.H.Riseman: Halide sensitive electrochemical electrodes and method of making same; *United States Patent Office* 3.563.874 (1971).
- [29] H.Wenk, K.Höner: Das Experiment- Ionenselektive Elektroden; *Chemie in unserer Zeit* 23 (1989) 207.
- [30] Metrohm: Ionenselektive Elektroden; *Metrohm AG Herisau* (1988).
- [31] Colora: Halogenidelektroden (1988).
- [32] A.E.Covington: Ion-selective electrode methology vol.1; *CRC Press* (1980) 175.
- [33] E.Lindner, K.Toth, E.Pungor: The dynamic characteristics of ion selective electrodes; *Bunseki Kagaku* (1981) 67.
- [34] E.G.Harsanyl, K.Toth, L.Polos, E.Pungor: Adsorption phenomena of silver iodide based ion selective electrodes; *Anal. Chem.* 54 (1982) 1094.
- [35] S.M.Sze:Physics of semiconductor devices; *John Wiley & Sons New York* (1981).
- [36] A.Möschwitzer, K.Lunze: Halbleiterelektronik Lehrbuch; *Hüthig-Verlag Heidelberg* (1987).
- [37] P.Bergveld, N.F. de Rooij: The history of chemically sensitive semiconductor devices; *Sensors & Actuators* 1 (1981) 5.
- [38] W.M.Siu, R.S.Cobbold: Basic properties of the electrolyte-SiO₂-Si-system: Physical and theoretical aspects; *IEEE Trans. Electron. Dev.* Vol. 26 11 (1979) 1805.
- [39] A.Sibbald: Recent advances in field-effect chemical microsensors; *J. Mol. Electron.* Vol. 2 (1986) 51.
- [40] E.H.Nicollian, J.R.Brews: MOS physics and technology; *John Wiley & Sons New York* (1982).
- [41] L.Bousse, P.Bergveld: The role of burried OH-sites in the response mechanism of inorganic pH-sensitive ISFET's; *Sensors & Actuators* 6 (1984) 65.

- [42] Y.G.Vlasov, A.V.Bratov, Y.A.Tarantov: Physical and chemical processes in ISFETs with inorganic membranes; *Electrochem. Soc. 37th Int. Meeting 2* (1986) 406.
- [43] M.Grattarola, A.Cambiaso, S.Cenderelli, M.Tedesco: Capacitive measurements in EIS systems modified by biological materials; *Sensors & Actuators 17* (1989) 451.
- [44] Y.G.Vlasov, A.V.Bratov: ISFET: CV-characteristics and pH-sensitivity of the system electrolyte solution-Si₃N₄-SiO₂-Si; *Elektrokhimiya Vol. 17 4* (1981) 601.
- [45] R.Paul, H.Reimer: Probleme der Festkörperelektronik 3; Berlin (1970).
- [46] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie; Verlag Chemie GmbH (1973).
- [47] K.H.Lieser: Über einige Untersuchungen am AgI im Hinblick auf die Fehlordnung; *Zeitschrift für Physikalische Chemie 9* (1956) 302.
- [48] V.Young: Theoretical and experimental conductivities of silver halide- silver sulfide ISE membranes; *Solid State Ionics 25* (1987) 9.
- [49] G.L.Bottger, H.L.Geddes: Infrared lattice vibrational spectra of AgCl, AgBr and AgI; *J. Chem. Phys. Vol. 46, 8* (1967) 3000.
- [50] G.Cochrane: Preparation of single crystals of hexagonal silver iodide; *British J. Appl. Phys. Vol. 18* (1967) 687.
- [51] H.Durakpasa, P.Linhardt, M.W.Breiter: Impedance studies of the cell Pt/Ag⁺ conductivity glass/Pt; *Solid State Ionics 36* (1989) 205.
- [52] Y.G.Vlasov, S.B.Kochregin: Structure and electrical properties of the membranes of ion-selective electrodes based on AgX-Ag₂S/ X=Cl,Br,I; *Conf. of ISE Budapest* (1977) 597.
- [53] H.J.Schmidt: Zur Anwendung ionenselektiver Membranelektroden in der Wasseranalytik; *Fortschritte der Wasserchemie 15* (1973) 59.
- [54] R.C.Mishra, M.C.Chattopadhyaya: Ion selective electrodes based on precipitated nitron halides and nitron thiocyanate; *Ind. J. Chemistry 27A* (1988) 1012.
- [55] K.J.Peverelli, H.P.van Leeuwen: Investigations of fundamental properties of the silver/silver iodide electrode; *J. Electroanal. Chem. 99* (1979) 157.
- [56] M.Mascini, A.Liberti: An analytical study of a new type of halide-sensitive electrode prepared from silver halides and thermoplastic polymers; *Anal. Chim. Acta 47* (1969) 339.
- [57] M.Mascini, A.Napoli: Response of cyanide ion selective membrane electrodes in the presence of metal ions; *Anal. Chem. 46* (1974) 447.
- [58] R.P.Buck, D.E.Hackleman, Y.G.Vlasov: Fabrication of a silver, chloride and bromide-responsive ion selective field effect potentiometric sensor; *Anal. Chem. Vol.51 9* (1979) 1570.
- [59] P.Fabry, L.L-Yvonneau: The CV-method for characterizing ISFET or EOS devices with ion-sensitive membranes; *J.Electroanal. Chem. 286* (1990) 23.
- [60] L.J.Bousse, P.Bergveld, H.J.M.Geeraedts: Properties of Ag/AgCl electrodes fabricated with IC-compatible technologies; *Sensors & Actuators 9* (1986) 179.
- [61] S.Drost: persönliche Mitteilung (1990).
- [62] W.L.Yang, T.F.Lei, C.L.Lei: Contact resistivities of Al and Ti measured by a self-aligned vertical Kelvin test resistor structure; *Solid State Elect. Vol. 32* (1989) 997.

- [63] H.Baumgärtner: Aufbau und Charakterisierung eines biologisch sensitiven FET auf der Basis von LB-Filmen; Dissertation München (1987).
- [64] I.Serkerka, J.F.Lechner: Preparation and evaluation of halide ISE based on HgS materials; J. Electr. Chem. (1976) 339.
- [65] R.E. Van de Leest: Solid state ISE based on ion-selective layers deposited on ionic conductors; Analyst Vol.101 (1976) 433.
- [66] L.Häussler: MOS-Technologie; Siemens München (1980).
- [67] H.Frey, G.Kienel: Dünnschichttechnologie; VDI-Verlag Düsseldorf (1987).
- [68] R.P.Buck, D.E.Hackleman: Field effect potentiometric sensors; Anal. Chem. Vol. 49, 14 (1977) 2315.
- [69] M.Fait, T.Günther, P.Janietz, W.Moritz: Verfahren zur Herstellung fluoridsensitiver Membranen; Patentschrift DD 227800 A1 (1985).
- [70] G.Kienel: Oberflächenveredelung durch Beschichten im Vakuum- Teil 1; Der Betriebsleiter 6 (1987) 28.
- [71] A.Aldrian, Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz: Information zur Beschichtungsanlage EPA 101 (1991).
- [72] C.S.Lu: Mass determination with piezoelectric quartz crystal resonators; J. Vac. Sci. Technol. Vol.12 1 (1977).
- [73] G.Kienel: Oberflächenveredelung durch Beschichten im Vakuum- Teil 2; Der Betriebsleiter 7-8 (1987) 55.
- [74] I.Ruge: Halbleitertechnologie, Halbleiterelektronik 4; Springer-Verlag Berlin (1984).
- [75] R.Behrish: Allgemeine Hinweise für das Kathodenzerstäubungsverfahren; Ergeb. exakt. Naturwissenschaften 35 (1964) 1.
- [76] K.Niederauer, W.Schäfer: Das Rasterelektronenmikroskop; Physik in unserer Zeit Nr. 6, 16 (1985) 180.
- [77] A.Belkind, E.Ezell, M.Dvor, W.Luo, J.R.Jakobs, M. Lagally: Compositional and morphological analysis of AgCl film deposited by evaporation and R.F.sputtering; Thin Solid Films 142 (1986) 113.
- [78] H.Malissa, M.Grasserbauer, E.Pungor, K.Toth, M.K.Papay, L.Polos: The surface morphology of ion-selective membrane electrodes; Anal. Chim. Acta 80 (1975) 223.
- [79] H.Krischner: Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse; F. Vieweg & Sohn (1977).
- [80] F.Raaz: Röntgenkristallographie; W. de Gruyter (1975).
- [81] W.K.Chu, J.W.Mayer, M.A.Nicolett: Backscattering spectrometry; Acad. Press New York (1978).
- [82] G.Linker: Supraleitende Eigenschaften und Struktur ionenbeschossener Übergangsmetallschichten; KfK-Bericht 3146 (1981).
- [83] M.Friedlinger: Entwicklung und Aufbau eines mikroprozessorgesteuerten Meßgerätes zur Charakterisierung von EIS-Strukturen; Diplomarbeit am ITE Karlsruhe (1990).
- [84] C.A.Schiller, Zahner-Elektrik: Impedanzsystem IM5d; Kronach (1990).

- [85] M.Klein: Characterization of ion-sensitive layer systems with a CV-measurement method operating at constant capacitance; *Sensors & Actuators B1* (1990) 354.
- [86] M.T.Pham, W.Hoffmann, J.Hüller: Thin insulator films chemically sensibilized by ion implantation for use in ISFET's: Studies on the drift effect in NAS membranes; *Sensors & Actuators B8* (1992) 227.
- [87] J.R.MacDonald: Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems; J. Wiley & Sons New York (1987).
- [88] C.Gabrielli: Solartron Instruments: Identification of electrochemical processes by frequency response analysis; Techn. report 4 (1983).
- [89] J.L.Diot, J.Joseph, J.R.Martin, P.Clechet: pH dependence of the Si/SiO₂ interface state density for EOS systems; *J.Electroanal. Chem.* 193 (1985) 75.
- [90] T.Olschewski: Untersuchungen von Oberflächeneigenschaften und Haftmechanismen bei der Verbindung unterschiedlicher Schichten mit Hilfe oberflächenanalytischer Methoden; *KfK-Bericht 4991*(1992) 79.
- [91] C.Cui, P.W.Cheng, S.Yee, R.Müller: An experimental study of instability in inorganic gate ISFET's; *Sensors & Actuators B1* (1990) 421.
- [92] L.Bousse, P.Bergveld: On the impedance of the silicon dioxide/ electrolyte interface; *J. Electroanal. Chem* 152 (1983) 25.
- [93] D.E.Yates, S.Levine, T.W.Healy: Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface; *J. Phys. Chem.* 7 (1974) 1807.
- [94] D.L.Harame, J.D.Shott, J.D.Meindl: Two sites models for pH sensing ISFET's; *Electron. Soc. Ext. Abstr. New Orleans* 2 (1984).
- [95] N.F.de Rooij: The ISFET in electrochemistry: The influence of solutions on the response of the Ion-Sensitive-Field-Effect-Transistor; Ph. Thesis (1978).
- [96] F.Chauvet, A.Amari: Stability of silicon nitride/silicon dioxide/silicon electrodes used in pH microelectronic sensors; *Sensors & Actuators* 6 (1984) 255.
- [97] K.Funk, M.A.Bösch, T.Müller: Restgas- und Temperaturabhängigkeit der Kristallisation aufgedampfter Aluminiumschichten; *Fachbericht Balzers* (1988) 1.
- [98] H.Haefke, E.Meyer, H.J.Günthardt, G.Gerth, M.Kröhn: Atomic structures of AgBr (001) surfaces; *J. Imag. Science* Vol.35, 5 (1991) 290.
- [99] H.Haefke, R.Mattheis, M.Krohn: Thin film growth of AgCl on NaCl (001); *Thin Solid Films*; 195 (1991) 225.
- [100] I.Meierhöfer: Entwicklung einer F⁻-sensitiven Schicht für ISFETs und Untersuchungen zur Potentialbildung an LaF₃; *Dissertation Berlin* (1988).
- [101] J.Szeponik: persönliche Mitteilung; Karlsruhe (1992).
- [102] W.Moritz: Ionensensitive Felleffekttransistoren- Beiträge zum Mechanismus der Potentialbildung und zur Optimierung der sensitiven Schicht; *Dissertation B Berlin* (1989).
- [103] H.Haefke, J.Eneva, M.Krohn: Verfahren zur Herstellung eines hochauflösenden Aufzeichnungsmediums auf der Basis von Silberhalogenidaufdampfschichten; *Patent 288252* (1991).

- [104] M.J.Schöning: EIS-Strukturen mit Langmuir-Blodgett-Membranen aus steifen Makromolekülen: Untersuchung auf Eignung als chemischer Sensor; Diplomarbeit Karlsruhe (1989).
- [105] J.Szeponik: Entwicklung und physikalisch-chemische Charakterisierung eines chemischen Sensors auf der Basis einer Halbleiter-Ionenleiter-Struktur; Dissertation Berlin (1992).
- [106] IBM: Chips- Die Technik unserer Zeit; Stuttgart (1992).
- [107] W.Hoffmann: persönliche Mitteilung, Karlsruhe (1991).
- [108] M.J.Schöning, M.Bruns, W.Hoffmann, B.Hoffmann, H.J.Ache: Iodide ion sensitive field effect structures; *Sensors & Actuators* (1993) im Druck.
- [109] IUPAC Information Bulletin; 1 (1978) 70.
- [110] U.Jegle: Modelluntersuchungen zur Spurenanalyse von Iod, Uran, Technetium in natriumchloridgesättigten Auslauglösungen von endgelagertem radioaktivem Abfall; KfK-Bericht 4521 (1989).
- [111] W.Moritz, I.Meierhöfer, L.Müller: Fluoride-sensitive membrane for ISFETs; *Sensors & Actuators* 15 (1988) 211.
- [112] W.E.Morf: Time-dependent selectivity behaviour and dynamic response of silver halide membrane electrodes to interfering ions; *Anal. Chem.* 55 (1983) 1165.
- [113] J.Koryta, K.Stulik: *Ion-selective electrodes*; Cambridge Univ. Press (1983) 56.
- [114] K.Camman: *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*; Springer Verlag (1977) 178.
- [115] M.J.Schöning, M.Bruns, W.Hoffmann, B.Hoffmann, H.J.Ache: Feldeffektsensor und Verfahren zu dessen Herstellung; Patentanmeldung P4233219.3 (1992).
- [116] R.Erbach, B.Hoffmann, A.Vogel: Impedance spectroscopy on Si-based chemical sensors with Langmuir-Blodgett-Films; *Sensors & Actuators B4* (1991) 379.
- [117] S.Becker, G.Schön: Investigation of phase transitions of solid ionic conductors by automatic impedance spectroscopy; *Solid State Ionics*, 13 (1984), 141.
- [118] R.P.Buck: The impedance method applied to the investigation of ion-selective electrodes; *Ion-Selective Electrode Rev.* 4 (1982) 3.
- [119] R.Baetzold: Ionic conductivity in epitaxial AgCl-films; *J. Phys. Chem. Solids*; 35 (1974) 89.
- [120] R.D.Armstrong, T.Dickinson, P.M.Willis: The A.C. impedance of powdered and sintered solid state ionic conductors; *E. Chem. Int. Electrochem.* 53 (1974) 389.
- [121] R.D.Armstrong, R.Mason: Double layer capacity measurements involving solid electrolytes; *Electroanal. Chem.* 41 (1973), 231.
- [122] J.Bauerle: Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method; *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2657.
- [123] I.M.Hodge, M.D.Ingram, A.R.West: Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes; *J. Electroanal. Chem.* 74 (1976) 125.
- [124] M.J.Verkerk, B.J.Middelhuis, A.J.Burggraf: Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ceramics; *Sol. State Ionics* 6 (1982) 159.
- [125] K.Freywald, Zentrum für intelligente Sensorik Erfurt: Persönliche Mitteilung (1992).

- [126] J.Ruzicka, A.Ramsing: Flow injection analysis using ion-sensitive field effect transistors; Scand. J. Lab. Invest. 161 (1982) 35.
- [127] A.Sibbald, A.K.Covington, R.F.Carter: Online patient-monitoring system for the simultaneous analysis of blood, K^+ , Ca^{2+} , Na^+ and pH-using a quadruple-function ChemFET integrated-circuit sensor; Med. Biolog. Eng. Comp. 23 (1985) 329.
- [128] J.G.Schindler, M.V.Gülich: Technologien für elektrochemische Festkörper-Katheder-Sensoren und Teleskop-Katheder-Elektroden-Systeme zur Bestimmung von Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , Harnstoff, pH, O_2 und CO_2 ; Biomed. Technik Bd. 26 3 (1981) 43.
- [129] J.van der Spiegel, I.Lauks, P.Chan, D.Babic: The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe; Sensors and Actuators 4 (1983) 291.
- [130] E.Metzger, D.A.Ammann, R.Aasper, W.Simon: Ion selective liquid membrane electrode for the assay of lithium in blood serum; Anal.Chem. 58 (1986) 132.

7 ANHANG

A1 Berechnung der Flachbandkapazität

Nach Paul und Reimer [45] S.32-51 gilt bei gleichem Ladungszustand in der Halbleiter- randschicht die folgende Gleichung zur Bestimmung der charakteristischen Flachband- kapazität C_{FB} :

$$C_{FB} = \frac{k \cdot C_{Min} \cdot C_{Is}}{C_{Is} + (k - 1) \cdot C_{Min}} \quad \text{mit} \quad k = 2 \sqrt{\ln \frac{N_A}{n_i}},$$

dabei berechnet sich C_{Min} aus der Serienschaltung der Isolator- und der Raumladungskapazität im Halbleiter

$$\frac{1}{C_{Min}} = \frac{1}{C_{Is}} + \frac{1}{C_{SiMin}} \quad \text{mit} \quad C_{SiMin} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{Si} \cdot e^2 \cdot N_A \cdot A}{4 \cdot k \cdot T \cdot \ln(N_A/n_i)}} \Rightarrow$$

laut Herstellerangaben ($N_A = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; $n_i = 1.45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) zu $C_{SiMin} = 6 \text{ nF}$

und C_{Is} als Serienschaltung aus Oxid- und Nitrid- Kapazität mit ($d_{Oxid} = 30 \text{ nm}$; $d_{Nitrid} = 70 \text{ nm}$) zu: $C_{Is} = 30 \text{ nF} \Rightarrow C_{Min} = 5 \text{ nF}$

Die Flachbandkapazität bestimmt sich bezogen auf die Isolatorkapazität zu

$$C_{FB} \approx 0.6 \cdot C_{Is} \Rightarrow \frac{C_{FB}}{C_{Is}} = \alpha = 0.6$$

A2 Berechnung der Selektivitätskonstanten

Die Selektivitätskonstante ist bei konstant gehaltener Meßionenaktivität folgendermaßen definiert [114]:

ΔE ergibt sich als Potentialdifferenz aus der experimentell gemessenen Verschiebung zwischen Grundlösung ohne Störionenzugabe der Aktivität a_m und Grundlösung mit

Störionenzugabe der Aktivität a_s . Die Wertigkeit der Störionen (Index S) sowie der Meßionen (Index M) wird durch z_m bzw. z_s berücksichtigt.

$$\Delta E = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{z_m \cdot F} \log \frac{a_m + K_{M-S} \cdot 0}{a_m + K_{M-S} \cdot a_s^{z_m/z_s}}$$

$$\Delta E = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{z_m \cdot F} \log \left(1 + K_{M-S} \frac{a_s^{z_m/z_s}}{a_m} \right) \Rightarrow \text{mit } \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{z_m \cdot F} = 59.1 \text{ mV bei RT}$$

folgt bei gleicher Wertigkeit z die Selektivitätskonstante K_{M-S} zu:

$$K_{M-S} = \frac{a_m}{a_s} \left(10^{\Delta E/59.1 \text{ mV}} - 1 \right)$$

A3 Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole

ASTM:	American Society for Testing and Materials
CMOS	Complementary MOS-technology
ConCap	Constant Capacitance
CV	Capacitance Voltage
EIS	Elektrolyt-Isolator-Silicium
EOS	Elektrolyt-Oxid-Silicium
ESB	Ersatzschaltbild
ESMIS	Elektrolyt-Sensitive-Membran-Isolator-Silicium
IS	Impedanzspektroskopie
ISA	Ionic Strength Adjuster
ISE	Ionenselektive Elektrode
ISFET	Ionensensitiver Feldeffekttransistor
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapour Deposition
MIS	Metall-Isolator-Silicium
MISFET	MIS-Feldeffekttransistor
MOS	Metall-Oxid-Silicium
MOSFET	MOS-Feldeffekttransistor
MSMM	Metall-Sensitive Membran-Metall
p.a.	pro analysi

PMMA	Polymethoxymethylacrylat
PVC	Polyvinylchlorid
PVD	Physical Vapour Deposition
RBS	Rutherford-Backscattering-Spektroskopie
RD	Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
TISAB	Total Ionic Strength Adjustment Buffer
UNWG	Untere Nachweisgrenze
UpM	Umdrehungen pro Minute
A	Fläche allgemein
a	Aktivität allgemein
C	Kapazität allgemein
C_{FB}	Flachbandkapazität
C_{IS}	Isolatorkapazität
C_M	Meßkapazität
C_{Min}	Minimalkapazität
C_{SiMin}	minimale Raumladungskapazität im Silicium
C_X	Regelkapazität für die ConCap-Messung
d	Dicke allgemein
E	Elektrodenpotential allgemein
E_0	Standardelektrodenpotential
F	Faradaykonstante
F_p	Preßdruck
f	Frequenz
g	Geometriefaktor des Schwingquarzes
$H_{Ag,I}$	Peakhöhe für Ag bzw. I bei der RBS
I	Strom allgemein
I_D	Drainstrom
K	Korrekturfaktor beim Flächenmodell
K_{M-S}	Selektivitätskonstante
k	Konstante
L	Löslichkeitsprodukt allgemein
M	Mol pro Liter
m	Meßion
N	Anzahl der Proben
N_A	Dotierungsdichte im Halbleiter
$N_{Ag/Ni}$	Stöchiometrieverhältnis der anteiligen Substanzen bei der RBS

n_i	Intrinsicdichte im Halbleiter
p	Druck allgemein
pX	negativer dekadischer Logarithmus der Konzentrationen von X (X= Cl, Br, I, H)
Q_{ss}	Ladung der Ober- bzw. Grenzflächenzustände
R	universelle Gaskonstante; Widerstand allgemein
S	Sensitivität allgemein
$S_{AgI}^{I/Ag}$	Rückstreuenergieverlustparameter
s	Störion
T	Temperatur allgemein
t	Zeit allgemein
t_p	Preßdauer
U	Spannung allgemein
U_{Bias}	angelegte Gleichspannung
U_{DS}	Drain-Source-Spannung
U_G, U_{GS}	Gate-Spannung
U_{IS}	Spannungsabfall über der Isolatorschicht
U_M	Meßspannung bei der ConCap-Messung
U_{Ref}	konstantes Potential der Referenzelektrode
U_{RS}	Referenz-Substratspannung
U_T	Einsatzspannung
x	experimentelle, durch RBS ermittelte Schichtdicke
Z	Impedanz allgemein
z	Ionenladung
α	Verhältnisfaktor; Kristallmodifikation des AgI
β	Kristallmodifikation des AgI
ΔE	Energiedifferenz bei der RBS
ΔF_b	beschichtete Flächenanteile
$(1-\Delta F_b)$	unbeschichtete Flächenanteile
ΔK	Kanaldifferenz bei der RBS
Δp	Differenz der Konzentrationen in Dekaden
ΔS	Sensitivitätsänderung
ΔU	Spannungsverschiebung
ε	Dielektrizitätskonstante allgemein
Φ	Phase bei der IS
φ_F	Fermi-Potential im Halbleiter
$\varphi_M - \varphi_{HL}$	Differenz der Austrittsarbeiten zw. Metall und Halbleiter
φ_{SM}	konzentrationsabhängiges Oberflächenpotential
σ_{AgI}	elektr. Leitfähigkeit; Streuquerschnitt bei der RBS-Messung