Herstellung und Charakterisierung von polymeren Gateisolatoren zur Bestimmung von Referenz-Elektrolytpotentialen

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

von
Dipl.-Ing. Stephan Sorge
aus Dresden

Referent: Prof. Dr.-Ing. Holger Vogt
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Wilfried Mokwa

Tag der mündlichen Prüfung: 5. März 2002

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Herstellung und Eignung von organischen, polymeren Schichten beschrieben, die als Gateisolatoren auf Feldeffekttransistoren zur Bestimmung von Referenzpotentialen von elektrolytischen Lösungen dienen (Referenz-Feldeffekttransistor: REFET). Der Ausgangspunkt zur Realisation eines REFETs liegt im Vermeiden derjenigen Oberflächenbeladung, die bei ionensensitiven Feldeffekttransistoren (ISFET) zu spezifischer Potentialbildung führt. Bei ISFETs handelt es sich um Dissoziation von Oberflächengruppen, die im chemischen Gleichgewicht mit Ionen der Lösung stehen.
Ausgehend von den theoretischen Überlegungen auf Grundlage des site-binding-Modells wurden hydrophobe Polymere als Gateisolator für die REFET-Entwicklung ausgewählt und untersucht. Insgesamt sind vier Schichtsysteme mit unterschiedlichen Eigenschaften zur Anwendung gekommen. In verschiedenen Verfahren können polymere Schichten hergestellt werden, die sich durch niedrige selektive Empfindlichkeiten auf Wasserstoffionen auszeichnen.
Durch eine geeignete Temperung kann für die abgeschiedenen Schichten, sowohl der plasmapolymerisierten als auch der spin-on Schichten, deutlich verbesserte Haftung erreicht und die Drift durch Verdichtung des Polymergefüges minimiert werden. Der Temperung unter Argon ist gegenüber der Temperung unter Stickstoff der Vorzug zu geben, da unter Stickstoff der Einbau protolysierbarer Gruppen erfolgt, die zu erhöhten pH-Empfindlichkeiten führen.
Zur Herstellung von REFETs wurden die Schichten mit den vorteilhaftesten Eigenschaften in eine ISFET- Technologie eingebettet. Die Verfahren wurden so angepaßt, daß REFETs aufgebaut und charakterisiert werden konnten. Durch geeignete Plazierung der Polymerschichttechnologie im Gesamtablauf und Anpassung der Aufbautechnik konnte ohne weitere Einschränkung auf eine als kritisch eingeschätzte Strukturierung verzichtet werden.
Bei den Messungen an Transistoren mit Polymergate und den Messungen an einfachen Schichtstapeln (CV-Proben) ergeben sich prinzipiell ähnliche Ergebnisse. Jedoch zeigt sich, daß die Vermeidung von Oberflächengruppen allein noch nicht genügt, um ein von der Ionenkonzentration unabhängiges Potential zu erreichen. Durch die negative Spannung über dem Gatestapel, die zur Einstellung des Arbeitspunktes des p-Kanal-Transistors dient, ergibt sich auch die Möglichkeit der Adsorption von Anionen infolge von elektrostatischer Anziehung.
Neben dem potentialbildenden Vorgang der Dissoziation von Oberflächengruppen wurden weitere potentialbildende Vorgänge untersucht. In CV-Messungen an Elektrolyt-Isolator-Halbleiter-Strukturen (EIS-Struktur) zeigte sich eine hohe Potentialabhängigkeit von Alkalikationen der Lösung. Es konnte ein kationenunspezifisches Verhalten bei Konzentrationsänderung beobachtet werden. Dagegen gibt es einen ionenspezifischen Arbeitspunkt bei gleicher Konzentration.
Die Beobachtungen indizieren, daß das site-binding-Modell mit seiner Grundannahme von dissoziierbaren Gruppen für gruppenarme Polymeroberflächen überprüft werden muß. Um die Potentialabhängigkeit von der Kationenkonzentration zu beschreiben, wird ein Modell vorgeschlagen, das von einer Adsorption von Ionen an der polymeren Oberfläche ausgeht. Der Ansatz geht dabei von den Adsorptionsisothermen nach

LANGMUIR und FREUNDLICH, sowie den Vorstellungen von GOUY und CHAPMAN zur diffusen Schicht aus. Parameter für die Adsorption ist eine Bindungsenergie der Ionen an der Oberfläche. Mit Hilfe des dargestellten Ansatzes ist es möglich, erhaltene Abhängigkeiten von EIS-CV-Messungen und Messungen an REFETs qualitativ und quantitativ zu beschreiben.

Inhalt

1 Einführung 7

2 Zur Elektrolyttheorie 11

2.1 Konstitution von Elektrolyten 11

- Wasser als Dielektrikum 11
- Wasser als Elektrolyt 13
- Lösung von Elektrolyten 14
- Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen 14
- Potential von Elektrolytlösungen 16
- Die NERNSTsche Gleichung 17

2.2 Potentialbildung an Grenzflächen 17

- Struktur von wäßrigen Oberflächen 17
- Oberflächen von Festkörpern 18
- Die Grenzfläche fest zu flüssig 19
- Das Site-Binding-Modell 22

3 Potentialmessung 25

3.1 Die EIS-Struktur als Zweipol 25

- Eigenschaften des Halbleiters 27

3.2 Gestaltung der Festkörperoberfläche 29

- Stoffklassenbetrachtung zur Funktionsschicht 29

3.3 Bisherige REFET-Funktionsschichten 30

4 Untersuchungen zu Polymerbedeckungen 33

4.1 Untersuchungsmethodik 33

- Kontaktwinkelmessung 33
- EDX 33
- XPS 34
- CV-Messungen in Elektrolyten 36
- Dickenmessung 37

4.2 Schichtenherstellung 37

- Allgemeine Betrachtung 37
- CF-Schichten 38
- CHF-Proben 39

■ Teflon AF ... 40
■ Parylene ... 40
4.3 Eigenschaften der Schichten ... 41
■ Stöchiometrische Zusammensetzung der CF Schichten ... 41
■ Thermische Stabilität in Stickstoff und Argon ... 44
■ Untersuchungen zur Haftungsverbesserung ... 46
4.4 Verhalten in Lösung ... 48
■ Schichtquellung ... 48
■ pH-Empfindlichkeit ... 49
■ Alkaliempfindlichkeit ... 52
■ Drift ... 53
■ Strukturänderung in Lösung ... 55
4.5 Diskussion der Ergebnisse ... 58
■ Zur Polymerstruktur ... 58
■ Zur Potentialbildung an polymeren Oberflächen ... 59
4.6 Adsorptionsmodell für Kationen ... 60

5 Messungen am REFET ... 65
5.1 Die Techologie des REFET ... 65
■ Schichtstrukturierung und Lithographie ... 66
■ Sensoraufbau und Verkappung ... 67
5.2 pH-Steilheit von Transistoren mit Polymerbedeckung ... 67
5.3 Drift ... 69

6 Zusammenfassung und Ausblick ... 71

7 Tabellen ... 75

8 Abkürzungen ... 79

9 Literatur ... 81

M Listing zur Herleitung des Adsorptionsmodelles ... 97

1 Einführung

An vielen Stellen, an denen wäßrige Lösungen von Elektrolyten Verwendung finden, ist es notwendig, die Konzentrationen der enthaltenen Ionen zu bestimmen. Die weiteste Verbreitung finden dabei auch heute noch die Glaselektroden, bei denen eine lösungs- und glasspezifische Potentialbildung über der Glasmembran, die berührt wird von der äußeren Meß- und einer inneren Bezugslösung, zu beobachten ist [58]. Zur Messung der Potentialdifferenz ist es notwendig, beide elektrolytischen Lösungen elektrisch zu kontaktieren, also eine ionische in eine elektronische Größe zu wandeln. Das Potential (Galvanispannung) einer Elektrode vom Festkörperinneren zur elektrolytischen Lösung ist dabei jedoch bisher nicht experimentell zugänglich [12, 39, 25].
Um dennoch einen zumindest potentialkonstanten Übergang bei Bezugselektroden zu gewährleisten, wird bisher bei der Umsetzung des elektrischen in das ionische Potential in Stufen vorgegangen: vom Metall, über ein Metallsalz und weiter in eine konzentrierte Lösung eines Metallsalzes (Bezugslösung). Die dabei auftretenden Spannungen können relativ konstant gehalten werden. Der schließliche Übergang zur zu kontaktierenden Elektrolytlösung geschieht über eine Stelle, an der die Bezugslösung über einen Strömungswiderstand (Diaphragma) in die Meßlösung fließt. An dieser Stelle konzentrieren sich ein Großteil der Unsicherheiten (Eindiffusion von unerwünschten Ionen, Meßelektrolytveränderung durch den Ausfluß, Temperatureinflüsse, Rauschen..) von Bezugselektroden. Dies begründet ebenfalls einen erhöhten Wartungsaufwand [86].
ISFETs[1] sind Feldeffekttransistoren ohne Gatemetallisierung, die mit ihrem Gateisolator in die Lösung tauchen [10] und ionenspezifische Größen durch chemische Gleichgewichte an ihren Gateisolatoroberflächen mittels Feldeffekt in elektronische Größen wandeln können. Mit ISFETs sind Sensoren erhältlich, die Glaselektroden mitsamt ihrem Innenpuffer und ihrer Innenableitung ersetzen können. Die Funktion eines ISFETs erfordert das Aufprägen einer Steuerspannung zwischen der Meßlösung und dem Transistorbulkanschluß und damit, analog dem Gebrauch von Glaselektroden, die Verwendung eines Referenzkontaktes zur Meßlösung. Bei Gebrauch der üblichen Bezugselektroden sind die potentiellen Vorteile (Miniaturisierbarkeit und kleinste Meßvolumina, Unzerbrechlichkeit und Druckfestigkeit, hohe Selektivitäten und rasches Einschwingen) der ISFETs nur begrenzt nutzbar.
Seit der Erfindung des ISFETs gibt es deshalb Anstrengungen, eine entsprechende Lösung der Referenzelektrode in Form eines integrierbaren Festkörpersensors zu entwickeln. Die möglichen Ansätze dazu sind breit gefächert. Einerseits wird die Bauform von konventionellen Ag/AgCl-Ableitungen verkleinert und andererseits das auch am ISFET

[1] ISFET: Ion Sensitive Field Effect Transistor

genutzte Feldeffektprinzip mit geeigneter Festkörperoberfläche verfolgt. Dazwischen gibt es auch Mischlösungen, die einen EISFET[2] mit einem Bezugselektrolyten und Diaphragma betreiben.
Mit der Verkleinerung der konventionellen Bauform [146] einher geht die Verringerung des Volumens der Bezugslösung aber auch gleichzeitig die Lebensdauer. Die erhaltenen Elektroden zeigen ähnliche Eigenschaften zu konventionellen Ag/AgCl-Bezugelektroden, können diese aber nur zeitlich begrenzt aufrechterhalten (100 Stunden in [146]).
Kombinierte Herangehensweisen überdecken ISFETs mit kleinen Gelvolumina, die mit KCl-Lösung gesättigt sind und schaffen durch die Überschichtung des Gels mit permeablen Membranen den ionischen Kontakt zur Meßlösung [78]. Es werden mit diesem Prinzip Lebensdauern von einigen Wochen mit guten Eigenschaften erreicht, jedoch hängt die Lebensdauer prinzipiell wieder von einem miniturisierten Materialvorrat der Bezugslösung (des Gels) ab.
Die zweite Grundtendenz zur Herstellung einer integrierbaren Bezugselektrode liegt in der reinen Anwendung des EISFET-Prinzips der stromlosen Spiegelung von Oberflächenzuständen in den Kanalbereich des Transistors. Wenn die angewendeten Funktionsschichten innerhalb ihrer elektrochemischen Stabilitäten betrieben werden, ergeben sich prinzipiell sehr hohe Lebensdauern. Limitierungen ergeben sich bei EISFETs dann eher durch die Verkappung.
Ein erster Ansatz zur Realisation des REFETs[3] ist, einen ISFET zu benutzen, der zwar auf eine Ionensorte empfindlich ist, von der aber angenommen werden kann, daß diese in der Meßlösung nicht oder in konstanter Konzentration vorkommt. Hier sind die Arbeiten von [78] zu nennen, die F^- -ionensensitive LaF_3-Schichten als Funktionsschichten auf ISFETs betreffen. Es zeigte sich jedoch auch die Empfindlichkeit auf H^+-Ionen, respektive OH^--Ionen ($F^- \leftrightarrow OH^-$), wahrscheinlich durch eine Umgestaltung (Oxidation) der Oberfläche.
Eine gering lösungsabhängige Potentialeinstellung erfolgt durch Applikation von Ionentauscherschichten (ionenoffene Membranen) auf dem Gatestapel. Jedoch müssen diese Ionophore mit all denen Salzen konditioniert werden, auf die der REFET unempfindlich sein soll [149].
Die weitaus häufigsten Ansätze zum REFET verfolgen den Weg, mittels chemisch inerter Oberflächen (ionenblockierende Membranen) ein konstantes Bezugspotential ableiten zu können [31, 35, 49, 54, 70]. Hier liegt folgende Idee zugrunde. Da die Steuerspannung des ISFET vom Gleichgewicht von oberflächenhaften Gruppen der Isolatoroberfläche abhängt, sollte sich bei Fehlen dieser Gruppen ein lösungsunabhängiges Potential einstellen können [15, 20]. Umgesetzt wird dieses Prinzip durch Aufbringung sehr dünner organischer Schichten, die in ihren Volumen- und Oberflächeneigenschaften geringe Veränderungen in verschiedensten chemischen Lösungen zeigen. Als Beispiel sei PTFE[4] genannt, das nur mittels hoher Temperaturen oder Alkalimetallschmelzen angreifbar ist. Auftragsarten können Aufbringen von Suspensionen oder Lösungen oder auch die Abscheidungen aus Gasphasen sein.

---

[2] EISFET: Electrolyte Insulator Semiconductor FET
[3] REFET: Referenz-Feldeffekttransistor
[4] PTFE: PolyTetraFluorEthylen (auch Teflon)

An Schichten, die als Gateisolatoren in Lösungen zum Einsatz kommen sollen, werden hohe Anforderungen gestellt. Bedingt durch den Betrieb des Transistors treten hohe Feldstärken im Gatestapel auf, die elektrochemische Prozesse begünstigen oder auch den Einbau von Elektrolytbestandteilen in den Gateisolator bewirken können [8]. Werden für die Polymeroberfläche chemische inerte Eigenschaften gefordert, so ist das gegensätzlich zur Forderung einer haftfesten, wenn möglich kovalenten Verbindung der Schicht zum Untergrund. Auch werden die Schichteigenschaften bei Schichtdicken von wenigen zehn Nanometern eher durch Oberflächeneigenschaften als durch ihre Volumeneigenschaften geprägt. [118]
Die Entwicklung eines REFET stellt eine interessante Herausforderung dar, eine Lücke in der Reihe von chemischen Sensoren zu schließen, die auf der Grundlage der Halbleitertechnologie stehen. Es gilt, die technologischen Rahmenbedingungen zu schaffen, geeignete Schichten herzustellen und gleichzeitig nachzuweisen, daß der eingeschlagene Weg zur Realisierung einer Bezugselektrode in Form eines REFET mit Polymerbedeckung erfolgversprechend ist.
Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, einen REFET zu entwickeln, der ein lösungsunabhängiges Potential an seiner Isolatorgrenzfläche zu Elektrolyten hat und so einen elektrischen Bezug für ionensensitive Messungen mittels eines ISFETs bereitstellt. Die Lösung soll im Ansatz einer chemisch inerten Oberfläche gesucht werden, die durch eine organische Polymerschicht realisiert wird.
Die Entwicklung der Technologie zur Herstellung von REFETs wird sich in die zwei Arbeitspakete *Schichtentwicklung* und *Einbindung der Schichttechnologie in die Techologie des ISFET* gliedern:

Schichtentwicklung beinhaltet

- ▹ Abscheidung von pH-unempfindlichen Schichten mittels Plasmapolymerisation
- ▹ Entwicklung der Charakterisierungsmethodik zur Schichtanalytik
- ▹ Optimierung der Schichteneigenschaften in der Herstellung und Nachbehandlung hinsichtlich
  - ▹ Haftung auf relevanten Untergründen
  - ▹ Verringerung der Empfindlichkeit auf Wasserstoff- und Querionen
  - ▹ Drift in Lösung
  - ▹ Haltbarkeit in Lösung
- ▹ Vergleich zusätzlicher Schichtsysteme

Diese Präparationen und Untersuchungen können kostengünstig an einfachen Schichtstapeln auf oxidierten Siliziumwafern vorgenommen werden. Die erfolgversprechenden Schichten werden überführt in eine Gesamttechnologie zur Herstellung von REFETs, die auf der Technologie des ISFET aufbaut.

Einbindung der Schichttechnologie in die Techologie des ISFET umfaßt

- ▹ Eingliederung der Schichtherstellung in den Gesamtablauf zur Transistorherstellung im Waferverbund
- ▹ Strukturierung der Schichten
- ▹ Anpassung der Aufbau- und Verbindungstechnik
- ▹ Charakterisierung der REFETs

Da bisher der Beweis aussteht, daß das zugrundeliegende Modell der Potentialkonstanz an inerten Oberflächen überhaupt einen gangbaren Weg darstellt, wird sich die Arbeit nicht zuletzt auch daran messen lassen, wie die gefundenen Ergebnisse eingeordnet werden können.

Die vorgelegte Arbeit umreißt im zweiten Kapitel das chemisch-physikalische Umfeld und die existierenden theoretischen Ansätze zur Beschreibung von Potentialbildung an Festkörperoberflächen in wäßriger Lösung. Das folgende Kapitel geht ein auf das angewendete Meßprinzip an EIS[5]-Strukturen und den Ansatz, mittels einer chemisch inerten Oberfläche ein Referenzpotential abzuleiten, das als Bezugswert für ionenspezifische Messungen dienen soll. Ausgehend von den theoretischen Vorstellungen und dem Realisierungsansatz befaßt sich das vierte Kapitel mit der Herstellung und Charakterisierung von polymeren Schichten als EIS-Struktur. Aus den gefundenen Zusammenhängen wird ein mathematischer Ansatz entwickelt, der die Potentialentstehung an polymeren Oberflächen beschreibt. Das fünfte Kapitel stellt die Ergebnisse dar, die mit polymeren Schichten im Gate von REFETs erzielt wurden. Im letzten Kapitel erfolgt eine Zusammenfassung des erreichten Standes und deren Einschätzung anhand der Ziele der Arbeit. Ebenso wird eingegangen auf sich ergebende weitere Entwicklungsrichtungen.
Die vorgelegte Arbeit will sich einreihen in den Entwicklungsprozeß von theoretischen Vorstellungen und der technologischen Beherrschung von Halbleiterbauelementen als Referenzelektrode zur Messung chemischer Größen in wäßrigen Lösungen.

Dresden, im Januar 2001

[5] EIS: Electrolyte Insulator Semiconductor, Kapitel 3.1 ff.

2 Zur Elektrolyttheorie

In diesem Kapitel wird der chemisch/physikalische Kontext umrissen, in dem sich Sensoren bewegen, die chemische Größen in wäßrigen Lösungen verfolgen sollen. Schwerpunktmäßig werden die Grundlagen besprochen, die an der Phasengrenze von festen Isolatoren zu wäßrigen Lösungen auftreten, da die Lösung des REFET auf der zweckmäßigen Gestaltung einer solchen Grenzfläche beruht.

2.1 Konstitution von Elektrolyten

■ Wasser als Dielektrikum

Wird Materie in ein elektrisches Feld gebracht, mindert sich stoffabhängig die elektrische Feldstärke. Dieser makroskopisch Suszeptibilität genannte Effekt beruht mikroskopisch auf der Polarisierbarkeit der sich im Feld befindlichen Teilchen und Gruppen. Jede Strukturebene, angefangen vom Atom über das Molekül hin zur mikroskopischen Organisation (Kristalle, Assoziate), kann Beiträge zur Polarisation liefern.
Die *elektronische Polarisation* beinhaltet die Verschiebung des Ladungsschwerpunktes der Elektronenhülle gegen den Kern unter äußerem Feldeinfluß. Für dichte Medien (Flüssigkeiten) gilt, wenn sich die induzierten Dipole gegenseitig beeinflussen können, der Ansatz nach CLAUSIUS-MOSOTTI [67]

$$\chi_e = \frac{n\alpha/\varepsilon_0}{1 - n\alpha/3\varepsilon_0} = \frac{3}{1/nV_0 - 1} \qquad (1)$$

χ_e - elektronische Suszeptibilität, ϵ_0 – elektrische Feldkonstante, V_0 – Teilchenvolumen, n - Teilchendichte

Orientierungspolarisation ist die Ausrichtung permanenter elektrischer Dipole von Molekülen im äußeren Feld. Voraussetzung ist eine energetische Wechselwirkung eng benachbarter Molekel bei gleichzeitig hoher Beweglichkeit. Sonst gäbe ein äußeres Feld nur Anlaß zur Molekülrotation. Ohne äußeres Feld sind die Dipole infolge thermischer Anregung ungeordnet und heben sich in ihrer Wirkung gegenseitig auf. Bei Feldeinfluß kommt es zu einer ordnenden Kraft, der die thermische Anregung entgegenwirkt. Im zeitlichen Mittel sind durch Energiegewinn mehr als n/6 Dipole in Feldrichtung und weniger als n/6 Dipole entgegengesetzt ausgerichtet. Die übrigen Raumrichtungen kompensieren sich weiterhin. Nach dem BOLTZMANNschen Ansatz kann man mit $n_+ \geq n/6$ und $n_- \leq n/6$ schreiben

$$\frac{n_-}{n_+} = e^{-2pE/kT} \qquad (2)$$

n_+,n_- - zur Feldrichtung orientierte Dipolzahl, p – Dipolmoment, E – äußeres Feld; k, T – übliche Bedeutung

mit $n_e = n_+ - n_-$ und $n/3 = n_+ + n_-$ ergibt sich nach Umstellung

$$n_e = \frac{n}{3}\frac{1-e^{-2pE/kT}}{1+e^{-2pE/kT}} \qquad (3)$$

Mit $\chi_p = n_e p/\epsilon_0 E$ ergibt sich für die Orientierungspolarisation daraus

$$\chi_p = \frac{np}{3\varepsilon_0 E}\frac{1-e^{-2pE/kT}}{1+e^{-2pE/kT}} \qquad (4)$$

χ_p – Suszeptibilität für Orientierungspolarisation

Die Exponentialterme werden häufig in Reihen entwickelt und damit entfällt der feldstärkeabhängige Term. Wenn jedoch die Polaristionsenergie pE infolge hoher lokaler Feldstärken in den Bereich der thermischen Energie gelangt, ist diese Vereinfachung abzulehnen. Diese hohen Feldstärken sind möglich in unmittelbarer Nähe von kleinen Ionen oder auch innerhalb der HELMHOLTZschichten.

Wasser besitzt im flüssigen Zustand bei Raumtemperatur eine Dielektrizitätszahl von etwa 80 [9]. Dieser hohe Wert ist mit elektronischer und Orientierungspolarisation allein nicht erklärbar, siehe Bild 1. Der Grund für den überwiegenden Teil der Suszeptibilität des Wassers muß in dessen übermolekularer Struktur gesucht werden.

Der Bindungswinkel zwischen den beiden Wasserstoffatomen und dem Sauerstoff liegt bei ungefähr 104°. Dieser Wert begründet das Vorhandensein eines permanenten Dipoles. Im Wassermolekül sind zwei einsame Elektronenpaare am Sauerstoff und zwei Protonen vorhanden, die als Elektronendonatoren bzw. –akzeptoren agieren können. Diese Konstellation erklärt die ausgesprochene Fähigkeit, daß benachbarte Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Im Wasservolumen entstehen dadurch größere Gebilde, Assoziate oder auch Cluster genannt. Das Vorhandensein der Assoziate ermöglicht das Verständnis der herausgehobenen physikalischen Eigenschaften von Wasser innerhalb isotyper bzw. homologer Reihen von Verbindungen. Zu nennen sind hier beispielsweise Eigenschaften wie Dampfdruck, Viskosität, Schmelz- und Siedepunkt.

Während die Struktur von Eis besser verstanden ist, gibt es eine Vielzahl teils widersprüchlicher Anschauungen zu Wasser. Unterschieden werden Kontinuums- und Mischungsmodelle [77]. Kontinuumsmodelle nehmen an, daß alle Teilchen miteinander durch Bindungen verknüpft sind und sich nicht als Teilchen unterscheiden. Der Temperatureinfluß äußert sich in der Länge der Wasserstoffbrücken und deren Winkel mit einer gewissen statistischen Streuung. Mischungmodelle unterscheiden Teilchen, die in Assoziaten gebunden sind, und ungebundene Molekel. Die Assoziatstruktur kann noch verschieden betrachtet werden als räumliches, eisähnliches Netzwerk mit eingebetteten ungebundenen Teilchen (Käfigmodell) oder aber als Zusammenballung von Teilchen zu Klumpen, deren außenliegende OH-Gruppen ungebunden erscheinen (Clustermodell) [5].

Da ein großer Teil der Suszeptibilität von Wasser durch die erwähnte Struktur begründet ist, können sich die dielektrischen Eigenschaften durch Beeinflussung deren Ausbildung

erheblich ändern. Einfluß nehmen Zugabe von strukturfördernden oder –brechenden Elektrolyten, hohe Feldstärken in Hydrathüllen oder in elektrischen Doppelschichten, sowie Physisorption an Festköperoberflächen. Beispiele sind Dielektrizitätszahlen in konzentrierter LiCl-Lösung von etwa 30, in der starren HELMHOLTZschicht von rund 6, in Eis etwa 3,2, in Monolagen von 2 [56].
Bei der Betrachtung von wäßrigen elektrolytischen Lösungen und deren Grenzschichten an Festkörpern in dieser Arbeit sollen diese Einflüsse mit beachtet werden.

■ Wasser als Elektrolyt

Seit den Untersuchungen von Kohlrausch [11] ist bekannt, daß selbst hochreines Wasser eine elektrische Leitfähigkeit aufweist. Daraus wurde abgeleitet, daß das Wassermolekül einer Autoprotolyse unterliegt. Da ein freies Proton in Wasser energetisch unwahrscheinlich ist, läuft diese Reaktion effektiv unter Mithilfe eines zweiten Moleküles Wasser, welches das Proton übernimmt und ein Hydroniumion bildet.

$$2\,H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \qquad (5)$$

Da diese Ionen Ladungen tragen und beweglich sind, führen sie zu einer elektrischen Leitfähigkeit auch chemisch reinen Wassers. Bei genügender Konzentration dieser Ionen erfolgt eine Rückübertragung des Proton unter Bildung zweier neutraler Moleküle Wasser. Diese Ionengeneration und -rekombination befindet sich in einem Gleichgewicht zueinander. Für eine gegebene Temperatur ist das Verhältnis aus dem Produkt der H_3O^+- und OH^--Ionenkonzentration zu undissoziiertem Wasser eine Konstante K_w und wird als Massenwirkungsgesetz bezeichnet. Diese Dissoziationskonstante K_w ist stark von der Temperatur abhängig (Bild 2).

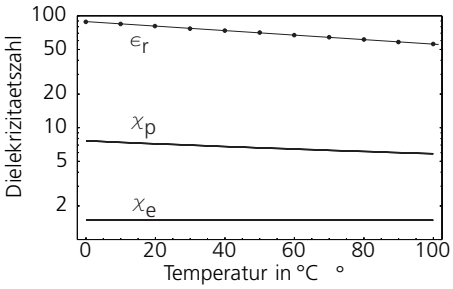


Bild 1: Gegenüberstellung der rechnerischen Anteile der verschiedenen Polarisationen an der Dielektrizitätszahl von Wasser (Punkte) [67, 59]

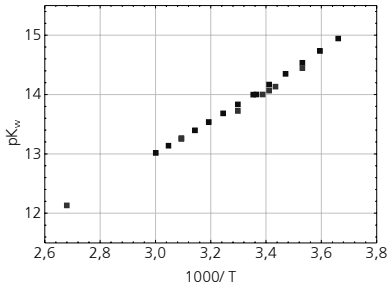


Bild 2: Arrheniusdiagramm des Ionenproduktes von Wasser (pKw=lg (-Kw)) [59, 58]

Bei Betrachtung der ionischen Beweglichkeiten fällt auf, daß H^+ und OH^- gegenüber anderen Ionen vielfach höhere Beweglichkeiten in Wasser zeigen. In anderen Solventen ist diese Anomalie nicht ausgeprägt und ist wohl der Assoziatstruktur des Wassers zuzuschreiben: Durch die Wasserstoffbrücken sind Überschuß- oder Defektelektronen nicht an ein bestimmtes Proton gebunden sondern vielmehr relativ verschmiert über

einen Bereich. Bei Anlegen eines äußeren Feldes vermag sich die elektrische Ladung dann rasch durch Verschiebung entlang eines Wasserpolymers zu bewegen, ohne daß ein Massetransport notwendig ist.

Lösung von Elektrolyten

Bringt man einen Elektrolyten in Wasser, so ist das Lösungsmittel Wasser aufgrund seiner polarisierenden Molekülgestalt gut in der Lage, Kristallbindungen zu schwächen und Kristallteile in ionische Formen zu überführen. Dabei stellt sich analog der Autoprotolyse des Wasser ein Gleichgewicht von gelösten (ionischen) Teilchen und ungelösten (undissoziierten) Teilchen ein.

$$A_aK_b \leftrightarrow aA^{z_--} + bK^{z_+ +} \qquad (6)$$

A – Anion, K – Kation, a, b – Stöchiometriezahlen, z_+, z_- elektrische Ladung der Kat- bzw. Anionen

Je nach Lage der Dissoziationskonstanten wird zwischen starken und schwachen Elektrolyten unterschieden. Nach außen bleibt die Lösung elektroneutral und es gilt

$$az_+ = bz_- \qquad (7)$$

Dabei stehen die entstehenden Ionen A^{z-} und K^{z+} nicht nur mit der undissoziierten Muttersubstanz A_aK_b im Gleichgewicht sondern auch mit dem Lösungsmittel Wasser und dessen Dissoziationsprodukten [12].

$$\begin{aligned} A^{z_--} + z_-H^+ &\leftrightarrow H_{z_-}A \\ K^{z_+ +} + z_+OH^- &\leftrightarrow K(OH)_{z_+} \end{aligned} \qquad (8)$$

Die korrespondierenden Säuren/Basen können verschiedene Stärken haben und damit können die Gleichgewichtslagen der Teilgleichgewichte unterschiedlich sein. In solchen Fällen ändert sich bei Lösung eines Salzes auch der pH-Wert.

Die in der Lösung befindlichen einfachen Ionen wie z. B. K^+ und Cl^- bilden ein radiales elektrisches Feld, das unmittelbar benachbarte Wasserdipole auszurichten und zu halten vermag. Diese Nahordnung heißt Hydrathülle. Diese Hydrathülle hat einen abschirmenden Einfluß auf das Ion, da sie den effektiven Ionenradius vergrößert und damit das elektrische Feld an der Peripherie verringert. Ebenso muß vor einer Reaktion eine erhöhte Aktivierung aufgebracht werden, um die Hydrathülle zu deformieren und zu entfernen. Die Zahl der angelagerten Wasserdipole an ein Ion hängt direkt von der Feldstärke an dessen Oberfläche ab. Kleine, mehrfach geladene Ionen vermögen größere Hydrathüllen zu halten als große, einfach geladene. Die Hydratationszahl gibt die Zahl der angelagerten Wasserdipole wieder. Die unmittelbar berührenden Wasserdipole, die primäre Hydrathülle, befinden sich in einem sehr starken elektrischen Feld, so daß diese innere Schicht kaum durch thermische Anregung entfernbar ist. Weiter außen, in der sekundären Hydrathülle, genügt die potentielle Energie nicht mehr, um Wasserdipole fest zu binden, jedoch wird auch die Ausbildung der Wasserstruktur verhindert. Diesen Zwischenbereich kennzeichnet so ein geringerer Ordnungsgrad, verglichen sowohl zur primären Hydrathülle als auch zum Wasserkörper [77].

Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Zur Abschätzung der elektrischen Leitfähigkeit müssen zwei Dinge betrachtet werden. Das ist zum einen ein Prozeß, der die Anzahl der zur Verfügung stehenden

Ladungsträger regelt, und zum anderen die Umstände, unter denen der Ladungsträger sich fortzubewegen imstande ist. Einen Zusammenhang zwischen dem äußeren elektrischen Feld und der sich einstellenden Geschwindigkeit in einem viskosen Medium liefert das STOKESsches Gesetz

$$\vec{F} = 6\pi\eta r\vec{v} = ze\vec{E} \tag{9}$$

F – Kraft auf ein Teilchen, η - Viskosität, r – Teilchenradius, v – Driftgeschwindigkeit, z – Ladungszahl, e – Elementarladung, E – el. Feldstärke

daraus folgt

$$\mu = \frac{ze}{6\pi\eta r} \quad \text{bzw.} \quad \Lambda = \frac{Fze}{6\pi\eta r} \tag{10}$$

F – hier Faradaykonstante, μ - Beweglichkeit, Λ - eq. Leitfähigkeit

Das Produkt $\eta\Lambda$ ist für eine Ionensorte in nullter Näherung eine Konstante. Die Gesamtleitfähigkeit einer Elektrolytlösung ergibt sich aus der Superposition der Equivalentleitfähigkeiten der Einzelionen

$$\kappa = \sum_i c_i z_i \Lambda_i \tag{11}$$

κ - Leitfähigkeit

Bei genauerer Betrachtung sind der Radius (Ionenradius plus Hydrathülle) und die Viskosität Funktionen der Elektrolytkonzentrationen und Temperatur. Diese Abhängigkeiten wurden von KOHLRAUSCH durch eine ursprünglich rein empirische Beziehung (Quadratwurzelgesetz) beschrieben. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen kommen auch höhere Wurzeln zur Anwendung. Einen qualitativ anderen Weg verfolgten DEBYE und HÜCKEL [1], die von einem thermodynamischen Standpunkt ausgingen. Danach wird jedem Ion eine entgegengesetzt geladene Umgebung (Ionenwolke) zugeordnet, die das elektrostatische Feld dieses Zentralions kompensiert. Diese Theorie folgt dem Boltzmannschen Ansatz und liefert eine charakteristische Größe, den Radius der Ionenwolke oder DEBYElänge [11]

$$\frac{1}{L_d} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0\, kT}{e^2 N_A\, I}} \tag{12}$$

I - Ionenstärke

mit

$$I = \sum_i c_i z_i^2 \tag{13}$$

c_i - Ionenkonzentration

Dieser Ansatz beschreibt zwei Effekte, welche die äquivalente Leitfähigkeit bei höheren Konzentrationen senken. Das ist einmal der *Elektrophoretische Effekt*, der eine zusätzliche Reibungskraft durch sich entgegengesetzt bewegende Ionen im äußeren Feld beschreibt und der *Relaxationseffekt*. Dieser quantifiziert eine zusätzliche Bremswirkung durch eine asymmetrische Ionenwolke um ein bewegtes Ion infolge begrenzter Aufbaugeschwindigkeit der Ionenwolke. Die DEBYE-HÜCKEL-Theorie widerspiegelt die Realität bis zu einer oberen Konzentration von etwa 0.1M 1-1-wertiger Elektrolyten. Darüber hinaus besteht bis heute noch kein allgemein anerkannter theoretischer Ansatz.

Ein halbempirisches, jedoch sehr präzise an experimentelle Daten anpassbares Modell verfolgt KESSLING [75, 105, 106]. Darin werden noch zusätzliche Annahmen über die chemische Konstitution der Lösung, weitere Ion-Ion- bzw. Ion-Solvent-Wechselwirkungen und der BROWNschen Molekularbewegung einbezogen. Konzentrationsmindernd an Ionen wirkt die Ionenpaarbildung bei erhöhten (>0.5..1mol/l) Salzzugaben. Dann können sich entgegengesetzt geladene Ionen so nahe kommen, daß sie infolge der COLOUMBschen Kräfte ein Kontaktionenpaar bilden können. Dieses Paar trägt - bei gleicher Valenzzahl - nicht mehr zum Ladungstransport bei und entläßt einen großen Anteil der zuvor fest in Hydrathüllen gebundenen Wasserdipole. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu einer örtlichen Ordnung der Ionen durch Anziehung und Abstoßung. Daraufhin formt sich ein örtlich-periodisches Potential (basierend auf dem Madelung-Potential), welches die Bewegung von Ladungsträgern in einem viskosen Medium verlangsamt. Zuletzt wird ein zusätzlicher Beitrag zur Viskosität angesetzt, der aus der Umorientierung von Ionenpaardipolen bei Vorbeizug eines Ions resultiert. Da diese induzierte Drehbewegung in einem viskosen Medium stattfindet, ergibt sich ein zusätzliches Bremsmoment. Dieses Modell liefert darüber hinaus noch Aussagen über den Einfluß der Ionen, ihrer Durchmesser, Ladungen und Hydrathüllen auf die Permittivität der umgebenden Wassermatrix.

■ Potential von Elektrolytlösungen

Der elektrostatische Anteil zur freien Enthalpie errechnet sich aus der Summe der Einzelionenenthalpien [77]

$$\Delta G = \sum_i n_i \Delta G_i \tag{14}$$

ΔG - Enthalpie

mit

$$\Delta G_i = -\frac{(z_i\, e)^2}{8\pi\, \varepsilon\, \varepsilon_0\, L_D} \tag{15}$$

Das chemische Potential eines Ions ergibt sich aus der partiellen Ableitung nach einer Teilchensorte

$$\mu_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \Delta G_i \tag{16}$$

und damit ergibt sich für die Energie eines Ions

$$E_i = \frac{\mu_i}{N_A} = \frac{1}{N_A} \frac{\partial}{\partial n_i} \Delta G_i \tag{17}$$

Die sich so ergebenden diskreten Energiewerte sind der Gleichgewichtszustand der Ionen mit den von ihnen polarisierten Wasserdipolen. Durch thermische Anregung der Solvathüllen wird dieses diskrete Energieniveau über einen gewissen Bereich aufgeweitet. Die dem Ferminiveau entsprechende Größe in elektrolytischen Lösungen ergibt sich dann als arithmetischer Mittelwert zwischen den elektronenbesetzten und –besetzbaren Zuständen.

■ Die NERNSTsche Gleichung

Die Energieskalen für Elektronen im Festkörper und Ionen in ihren Lösungen unterscheiden sich in der Bezugsgröße. Für Festkörper gilt als Bezug die Energie eines Elektrons im Vakuum, während für Elektrolytlösungen die Redoxreaktion

$$H^+ + e^- \leftrightarrow 1/2\, H_2 \qquad (18)$$

unter den Standardbedingungen p = 101kPa und eine H^+-Aktivität von 1 als Nullpunkt der Skale gesetzt wird. Beide Energieskalen unterscheiden sich je nach Quelle um ΔE = -(4,5..4,8) eV [32]. Die Festlegung dieser Redoxgleichung als Referenz in elektrochemischen Systemen beruht auf den Arbeiten von NERNST. Diese Festlegung erschien zweckmäßig, da das Potential unter Normbedingungen ungefähr in der Mitte aller anderen Redoxelektrodenpotentiale liegt. Der Abgriff des Potentiales des atomaren Wasserstoffes geschieht an der Oberfläche einer katalytisch wirkenden Platinelektrode. Das Potential einer Wasserstoffelektrode in beliebiger Lösung gegen das Potential einer Wasserstoffelektrode unter Normbedingungen folgt wird durch die Gleichung

$$U_\Delta = \frac{R\,T}{F} \ln 10 \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}} \qquad (19)$$

beschrieben.
Der Term RT/F ln10 bezeichnet den Potentialhub bei einer Konzentrationsänderung von einer Dekade. Er wird oft als NERNSTsche Steilheit bezeichnet und ist eine charakteristische Größe in einer Vielzahl von chemischen Systemen.

2.2 Potentialbildung an Grenzflächen

Zur Messung von chemischen Größen in wäßrigen Lösungen ist stets ein gewisser Kontakt zur Lösung notwendig. Das bedeutet jedoch immer die Existenz von Grenzschichten, die eine erhebliche Störung der Lösung darstellen. Das hat zur Konsequenz, daß Lösungsmittelstruktur, Ladungsträgerverteilungen usw. gestört werden [16, 56]. Ebenso ist eine Festkörperoberfläche eine Störung des Gitters, die in Folge die Struktur der obersten Festkörperbereiche verändert [7].

■ Struktur von wäßrigen Oberflächen

Die Phasengrenzen von wäßrigen Lösungen bilden sich zu anderen Flüssigkeiten, Gasen, Membranen und isolierenden, halbleitenden bis metallischen Festkörpern. Je nach vorhandenen Gegebenheiten wird sich ein Zustand einstellen, der sich durch einen minimalen Energiezustand auszeichnet. Zahlreiche Eigenschaften können beeinflußt sein:

- ▷ Moleküldichten variieren durch andere Flüssigkeitsstruktur und veränderten Molekülbau
- ▷ die Orientierung von Dipolen richtet sich auf die jeweiligen Grenzfläche aus
- ▷ an der Oberfläche kommt es zu Adsorption/Überschuß von Solvaten durch veränderte Solvatation
- ▷ äußere Felder ändern kat- und anionischen Verteilungen, Dipolorientierung und Struktur

Bereits bei Grenzflächen von Wasser zu seiner Dampfphase kommt es bei Raumtemperatur zu Potentialausbildung von etwa 130 mV [16]. Daran ist ein Bereich beteiligt, der eine Ausdehnung von 10..20 Molekülschichten zeigt. Manche Vorstellungen gehen davon aus, daß die Wasserdipole mit den einsamen Elektronenpaaren des Sauerstoffs nach außen zeigen und diese OF-Struktur in genannter Tiefe in die Körperstruktur des Wassers übergeht. Die Strukturänderung geht auch mit einer Umverteilung der intrinsischen Ionenkonzentration des Wassers einher. Das Oberflächenpotential sinkt mit der Temperatur, was mit einer thermisch bedingten Strukturauflösung erklärt werden könnte. Theoretische Berechnungen liefern gegenwärtig noch ungenaue und teilweise widersprüchliche Resultate.

■ Oberflächen von Festkörpern

Wird ein Festkörper gespalten, der ionisches oder kovalent gebundenes Gitter hat, so ist seine neu entstandene Oberfläche geprägt durch eine hohe Anzahl von offenen Bindungen. Durch Restrukturierung/Relaxation ist die Oberfläche in der Lage, die freie Oberflächenenergie zu reduzieren. Das kann geschehen durch Bindungen zwischen struktureigenen Teilchen und deren Umorientierung sowie Schaffung von Bindungen mit strukturfremden Teilchen oder Molekülen aus der Umgebung [7, 27, 34]. Bei Festkörpern mit einem Molekülgitter bleiben die Moleküle an der Oberfläche intakt und es treten nur Kräfte nach außen, die auch den innermolekularen Verband bilden und relativ geringer Energie sind. An Oberflächen solcher Festkörper treten vorzugsweise physikalische Adsorptionen ein.

Je nach Vorgeschichte und Bedingungen (Festkörper, Kristalltyp, Temperatur, Partialdrücken, vorhandenen Gasadsorbaten) wird sich ein gewisser Oberflächenzustand einstellen, der gekennzeichnet ist von der Art, Oberflächendichte und der Bindungsenergie von ›Oberflächengruppen‹.

Bei der thermodynamischen Beschreibung von monomolekularen Lagen muß davon ausgegangen werden, daß das chemische Standardpotential eines Adsorbates nicht mehr allein von Konzentration und Temperatur, sondern auch vom Grad der Oberflächenbedeckung abhängt. Die Reaktionsgleichgewichte bei konstanter Temperatur beschreibt LANGMUIR [11]. Er unterteilt die Oberfläche in homogen verteilte, untereinander gleichwertige Bezirke, die höchstens je ein Teilchen adsorbieren können. Bei genügend hoher Konzentration dieser Teilchen kann eine Sättigung der Oberfläche eintreten.

$$\frac{k}{k_0} = \alpha\left(\frac{c}{c_0}\right)^B \qquad (20)$$

α, B – temperaturabhängige Größen, k – Oberflächenkonz., c – Konzentration im Volumen, Index 0: Bezugswerte

Die bindenden Stellen vermögen die Teilchen eine gewisse Zeit zu binden und setzen diese dann wieder frei. Zwischen Adsorption und Desorption stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein.

$$N_a = A\,c(1-\Theta) \quad N_d = B\,\Theta \qquad (21)$$

N_a, N_d – Zahl adsorbierter bzw. desorbierter Teilchen, Θ - Bedeckungsgrad

Im Gleichgewicht N_a=N_d ergibt sich für den Bedeckungsgrad Θ

$$\Theta = \frac{Ac}{Ac + B} \qquad (22).$$

Da die Molalität des Adsorbates der Beladung k der Oberfläche proportional ist (k=C Θ) ergibt sich

$$k = C\frac{Ac}{Ac + B} \qquad (23)$$

Bei weiterer Erhöhung der Konzentration c erreicht die Bedeckung ihren maximalen Wert k_{max}. Mit $c \to c_\infty$ geht $k \to k_{max} = C$

$$\frac{k}{k_{max}} = \frac{\omega c}{1 + \omega c} = \frac{c\,Ve^{-\Delta_A U/RT}}{1 + c\,Ve^{-\Delta_A U/RT}} \qquad (24)$$

c – Teilchenkonzentration im Volumen, V - Teilchenvolumen, $\Delta_A U$ – molare Adsorptionsenergie, R - Gaskonstante

Mit Hilfe dieser Beziehung kann sehr allgemein die Ladungbelegung von festen Oberflächen auch in flüssigen Medien beschrieben werden.

Die Grenzfläche fest zu flüssig

Die den Untersuchungen hier zugrundeliegenden Grenzflächen schränken sich auf das Gebiet wäßrige Elektrolytlösungen an festen Isolatoren ein. Die heute existierenden Modelle fußen oft auf theoretischen Betrachtungen, die zuerst für die am besten verstandenen, metallischen Oberflächen gemacht wurden.

Erste Überlegungen zu Ursachen des Potentialsprunges an der Oberfläche von Metallen in Lösungen ihrer Salze äußerte HELMHOLTZ. Den fest an der Metalloberfläche sitzenden Ladungen stellte er eine betragsmäßige Entsprechung solvatisierter Ionen in der unmittelbar angrenzenden Elektrolytregion gegenüber. Seine Vorstellung war die eines Kondensators mit 2 Platten (›Doppelschicht‹) in Bild 3.

$$U_0 = \frac{\sigma a}{\varepsilon \varepsilon_0} \qquad (25)$$

U_0 – Spannung, σ - Flächenladungsdichte, ϵ - Dielektrizitätszahl, ϵ_0 – Permittivität, a – Ladungsabstand

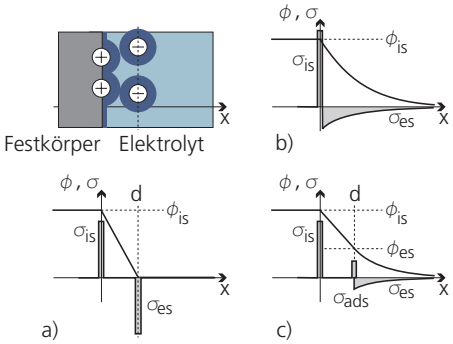


Bild 3: Die Vorstellungen zur örtlichen Gliederung, Raumladungen und Potentialen von a) HELMHOLTZ; b) GOUY und CHAPMAN und c) STERN [58]

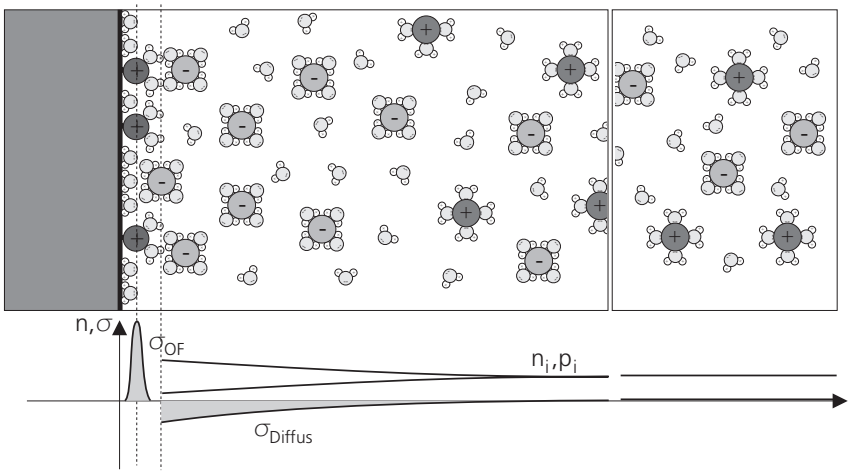


Bild 4: Gliederung der festkörpernahen Lösungsschichten. An der Festkörperoberfläche existieren Ladungen, die durch Adsorption oder Dissoziation entstehen (σ_{OF}). Das entstehende Feld greift in die Lösung und führt zu Ionenumverteilungen (diffuse Schicht σ_{Diffus}) [39]. Alle Ladungen und auch die Festkörperoberfläche sind mit Wasserdipolen hydratisiert. Im Lösungsinneren (rechter Bildteil) herrscht Gleichverteilung der beteiligten Spezies

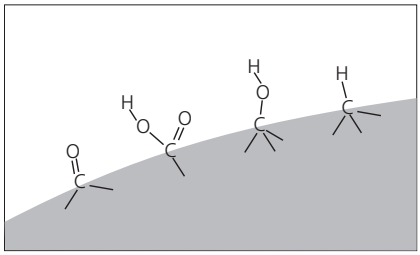


Bild 5: Oberflächengruppen auf Kohlenstoff oder von polymeren Kohlenstoffverbindungen, die je nach pH-Wert der angrenzenden Lösungen der Protolyse unterliegen oder protonisiert Oberflächenladungen darstellen.

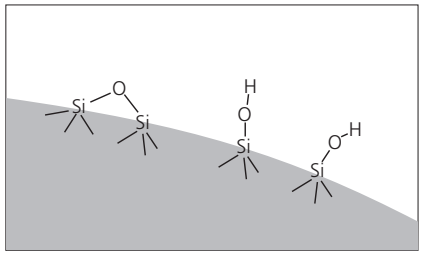


Bild 6: Oberflächengruppen von oxidischen (hier SiO_2) Festkörpern, die analog zu Bild 5 in wäßrigen Lösungen Oberflächenladungen bilden können [7].

In hinreichend verdünnten Lösungen konnte jedoch eine weit in das Elektrolytinnere reichende Überschußladung beobachtet werden, die GOUY und CHAPMAN zu ihrem Ansatz der ›diffusen Schicht‹ brachten, Bild 4. Sie betrachteten das Kräftespiel der in die Lösung greifenden elektrischen Felder, die eine Schicht nach HELMHOLTZ zu formen trachten, und der thermischen Bewegung, die auf eine Gleichverteilung zielt. Sie nutzten den Ansatz nach BOLTZMANN zur Lösung der POISSONgleichung. Wie im Bild 3 vereinbart, wird das Potential im Elektrolytinneren als Bezug und zu Null gesetzt. Die Herleitung des *Potentiales der diffusen Schicht* ist ähnlich zu [6]. Die Ladungskonzentration bei einem Potential, das von Null verschieden ist, ergibt sich zu

$$n = n_i\, e^{q\varphi/kT} \quad \text{und} \quad p = n_i\, e^{-q\varphi/kT} \tag{26}$$

n,p – Konzentration negativer bzw. positiver Ladungen, $q\varphi$ – elektrische Energie, kT – thermische Energie

Daraus folgt für die Überschußraumladung

$$\rho = e\,(n - p) \tag{27}$$

ρ – Raumladung, e – Elementarladung

Da ein ebenes Problem angesetzt wird, y- und z-Achse liegen jeweils in der Flüssigkeits/Festkörpergrenzfläche, vereinfacht sich die Poissongleichung zu

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0} = -\frac{\rho\, n_i}{\varepsilon\varepsilon_0}(e^{\varphi b} - e^{-\varphi b}) \tag{28}$$

b – Konstante: b=q/kT

Durch Integration dieser Gleichung ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der in der Ladungswolke versammelten Ladung und dem dadurch erzeugten Oberflächenpotential. Die Integration erfolgt formal auf beiden Seiten durch

$$\int_0^{\partial\varphi/\partial x} \frac{\partial\varphi}{\partial x}\, d\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\rho\, n_i}{\varepsilon\varepsilon_0}\int_0^{\varphi}(e^{\varphi b} - e^{-\varphi b})\, d\varphi \tag{29}$$

und liefert

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 = \frac{\rho\, n_i}{\varepsilon\varepsilon_0}(e^{\varphi b} + e^{-\varphi b} - 2) \tag{30}$$

Durch Umformung erhält man mit E=-dφ/dx

$$E^2 = \frac{2\rho\, n_i}{\varepsilon\varepsilon_0 b}(e^{\varphi b/2} + e^{-\varphi b/2})^2 \tag{31}$$

und durch Zusammenfassung mit $L_D = \sqrt{\varepsilon\varepsilon_0/e n_i b}$

$$E = \pm\frac{\sqrt{2}}{b\, L_D}(e^{\varphi b/2} + e^{-\varphi b/2}) \tag{32}$$

Mit der Beziehung E=-$\epsilon\sigma$ erhält man den Zusammenhang zwischen der in der diffusen Schicht versammelten Ladung und dem dadurch erzeugten Potential.

$$\sigma_{diffus} = \frac{\sqrt{2}\varepsilon\varepsilon_0}{L_d b}(e^{b\varphi_s/2} - e^{-b\varphi_s/2}) \tag{33}$$

Das ist der Ausdruck der diffusen Schicht nach GOUY und CHAPMAN. Die beiden Exponentialterme werden mitunter als hyperbolischer Sinus geschrieben.Die errechneten

Kapazitätswerte waren jedoch noch um ein Vielfaches höher als die gemessenen. Beide Modelle der Metall/Elektrolyt Grenzschicht wurden von STERN zusammengefaßt und um eine Ladungsschicht erweitert, die eine spezifische Adsorption auf der Grundlage der LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme (24) von Ionen beschreibt (*starre HELMHOLTZschicht*). Dabei wird der Energieterm um einen Faktor verändert, der die elektrische Arbeit berücksichtigt, die nötig ist, das Ion aus dem Lösungsinnere durch die diffuse Schicht hindurch zu bewegen. Die Adsorptionsisotherme nehmen dann für Kationen die Form

$$\Gamma_+ = \Gamma_{max} \frac{c_0 V_+ e^{-\varphi_+/RT}}{1 + c_0 V_+ e^{-\varphi_+/RT}} \tag{34}$$

an und für Anionen

$$\Gamma_- = \Gamma_{max} \frac{c_0 V_- e^{-\varphi_-/RT}}{1 + c_0 V_- e^{-\varphi_-/RT}} \tag{35}$$

mit $\varphi_\pm = \Delta_A U_\pm \pm F V$. Es werden damit zwei Adsorptionsgleichgewichte für positive und negative Potentiale betrachtet, da die Adsorption von Anionen und Kationen unterschiedlich ausfallen kann. Der Betrachtung von Stern, die die Adsorption von Lösungsbestandteilen an Festkörperoberflächen (ursprünglich Metalle) sieht, steht eine Betrachtungsweise gegenüber, bei der Festkörperbestandteile in Lösung gehen können.

■ Das Site-Binding-Modell

Da sich Metalloxide an ihrer Oberfläche mit chemisorbiertem Wasser bedecken können, stellen sie ein gebundenes Metallhydroxid dar. Je nach Elektronegativität des Metalles resultieren daraus saure, basische oder amphotere Eigenschaften fester Metalloxidoberflächen. Die Säure-/Basengruppen stehen mit der Wasserstoffkonzentration der Lösung im Gleichgewicht. Das hat zur Folge, daß sich eine gleichgewichtsabhängige, flächenhafte Ladung der Festkörperoberfläche einstellt. Auf Grundlage dieser Vorstellung formulierten LEVINE und YATES [18, 15] ihr sogenanntes site-binding-Modell, um die zum Beispiel bei ζ-Potentialmessung gefundenen nichtlinearen Abhängigkeiten der Potentialbildung an Siliziumdioxidoberflächen zu beschreiben. Sie nutzten Teile der STERNschen Vorstellung zur Gliederung der Elektrolytoberfläche und den Ausdruck (33) nach GOUY und CHAPMAN zur diffusen Schicht und gingen von Hydronium- und Hydroxidionen als primäre potentialbestimmende Ionen aus. Grundlegend werden die Gleichgewichte

$$\begin{aligned} AH_2^+ &\leftrightarrow AH + H^+ \\ AH &\leftrightarrow A^- + H^+ \end{aligned} \tag{36}$$

A – Metalloxidrumpf MeO-

angesetzt.

Den ebenfalls vorhandenen Einfluß des Hintergrundelektrolyten bei hohen H^+- bzw.- OH^--Konzentrationen setzen sie mit

$$\begin{aligned} AH_2^+ + Cl^- &\leftrightarrow AH_2Cl \\ A^- + Na^+ &\leftrightarrow ANa \end{aligned} \tag{37}$$

an. Eine reaktionsfähige Stelle an der oxidischen Oberfläche kann also verschiedene Zustände in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentrationen einnehmen. Die Flächendichte dieser diskreten, reaktionsfähigen Stellen N_s ist ein fundamentaler Parameter in diesem Modell. Die Ableitung des Zusammenhanges zwischen dem Oberflächenpotential und den geometrischen und chemischen Größen führt zu Gleichungen mit einem Satz von mehreren anzupassenden Parametern. Aufgrund dieser Flexibilität ist das site-binding-Modell ein sehr häufig angewendeter Ansatz zur Beschreibung von oxidischen und auch polymeren Oberflächen von ISFETs [20, 28, 46, 54].

3 Potentialmessung

Aufgrund der Tatsache, daß die lösungsseitigen Potentiale abhängig sind von Gleichgewichten und ihren Lagen, können sie in vielfältiger Weise benutzt werden, chemische Größen zu bestimmen [86, 58]. Zu ihrer Messung müssen beide Seiten, der Festkörper und die Lösung, elektrisch zugänglich sein [39, 25]. Dabei ist der lösungseitige Kontakt im Grunde ebenso ein Festkörper/Elektrolyt-Kontakt, der jedoch ionenindifferente und konzentrationsunabhängige Eigenschaften aufweisen soll. Die Betrachtung kann sich deshalb immer auf einen Übergang von einem Festkörper über die Grenzflächen in den Elektrolyten beziehen, mit der Randbedingung, daß für ein vollständiges Meßsystem immer zwei solcher Übergänge mit jeweils zugeschnittenen Eigenschaften notwendig sind.
Die Entwicklung des REFET beinhaltet eine Halbleiterstruktur, die die Wandlung der ionischen in eine elektronische Größe mittels eines Feldeffektes vornimmt, ohne daß ein direkter Übergang eines Ionen- in einen Elektronenstrom [85] (Redoxreaktion) erfolgt. Der Übergang von Halbleiter zum Elektrolyten schließt somit noch eine elektrisch isolierende Schicht ein, die mit ihrer Oberfläche zur elektrolytischen Lösung die Potentialausbildung bestimmt.

3.1 Die EIS-Struktur als Zweipol

Die Abkürzung entspringt der englischen Benennung der Teile des Schichtstapels **E**lectrolyte-**I**nsulator-**S**emiconductor. Wie in Bild 7 ersichtlich, sind in der EIS-Struktur die Raumladungen und Potentiale der inneren, chemischen Wechselwirkungen an der Isolator/Elektrolytgrenzfläche mit den äußeren Feldern und der dadurch entstehenden Ladungsschichten verknüpft. Die Impedanz des durch die Schichtungen entstehenden Zweipoles setzt sich aus den Volumeneigenschaften und der Eigenschaften ihrer jeweiligen Grenzflächen zusammen. Im Folgenden sei die Struktur vom Elektrolyten in den Halbleiter erläutert.

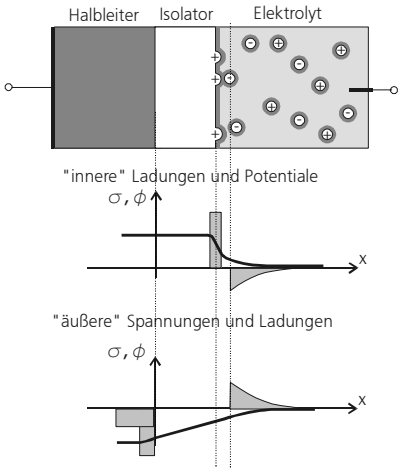


Bild 7: Schematische Darstellung der auftretenden Raumladungen und Spannungen in der EIS-Struktur, die über Feldwirkungen miteinander verknüpft sind

Die Impedanz der elektrolytischen Lösung ist vorwiegend OHMscher Natur und wird durch die Summierung der Einzelanteile der vorhandenen Ionen gebildet. Die Leitfähigkeit ergibt sich aus den in Kapitel 2 angegebenen Gleichungen. In der Nähe der Festkörperoberfläche kommt es zu Strukturänderungen infolge der in den Elektrolyten hineingreifenden elektrischen Felder und auch der Einflüsse wie in Kapitel 2 beschrieben. Abhängig vom lokalen Potential ändern sich Ionenverteilung und die dielektrische Struktur des Wassers. Dieser Bereich ist die diffuse Schicht nach GOUY und CHAPMAN [1] und ist gekennzeichnet von Ionen mit vollständig ausgebildeter Hydrathülle. Die diffuse Schicht hat einen Punkt minimalen Abstandes (äußere HELMHOLTZschicht [11]) zur Festköperoberfläche, der durch die Radien der Ionenhydrathüllen bestimmt wird. Im Fall chemischer Wechselwirkung von Ionen mit der Festkörperoberfläche verändern sich ihre Hydrathüllen und es können sich weiter innen Ladungsschichten bilden (innere HELMHOLTZschicht [39]). Der Raum zwischen den Ionenschwerpunkten ist frei von Ladungen, aber angefüllt mit Wasserdipolen, die entweder zur Solvathülle des Festkörpers, zu Solvathüllen der Ionen oder der Wassermatrix gehören. Infolge der hohen Feldstärken in diesem Bereich kann nicht mit der normalen Wasserstruktur gerechnet werden [56] und die Dielektrizitätszahl muß nach unten korrigiert werden. Zur Vereinfachung wird mit einem Wasserkontinuum gerechnet, mit gemittelten dielektrischen Eigenschaften und die Ladungsschichten werden zu homogenen Flächenladungen verschmiert [2, 4]. Die Ladungsschicht an der Festkörperoberfläche ist charakterisiert durch die Art (Mechanismus und Bindungsenergie) der dissoziierten bzw. gesättigten Oberflächengruppen [97] sowie deren Flächendichte (site-binding-model), oder durch Art und Bindungsenergie von Ionen [66], die aus dem Elektrolytvolumen an die Oberfläche gebunden werden.

Der Isolator hat im wesentlichen dielektrische Eigenschaften und kann geschichtet sein, aus SiO_2, Haftschichten und Polymerschichten (Bild 8). Bei Elektrolytkontakt kann eine Eindiffusion von Wassermolekülen oder auch Ionen [8] in den Isolator erfolgen, welche dann Quellschichten [58] und potentialgenerierende Raumladungen verursachen. Wenn die Funktionsschicht Poren hat, spielt deren Untergrund aufgrund der freiliegenden

Oberflächengruppen eine Rolle bei den entstehenden Potentialen in der EIS-Struktur [31, 35].

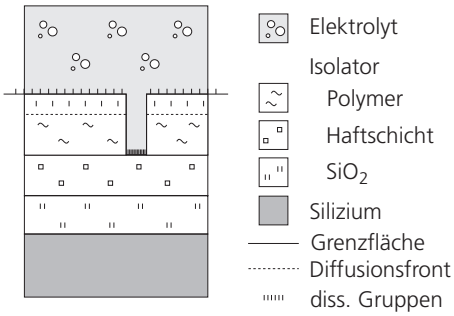


Bild 8: Aufgliederung des Isolators, der aus verschiedenen Schichten besteht und durch Eindiffusion von Elektrolytbestandteilen Veränderungen unterliegt

Beim Übergang von Isolator zu Halbleiter sammeln sich je nach Polarität des Halbleiters und des eingreifenden Feldes Majoritäts- oder Minoritätsträgerladungen, die dieses Feld kompensieren [6, 26]. Die Ausbildung dieser Raumladungen gleicht der in der diffusen Schicht [1]. Das sich anschließende Bahngebiet bis zur Rückseitenkontaktierung des Halbleiterkristalles ist wiederum ohmscher Natur und durch den Halbleiter und dessen Dotierung charakterisiert. Im folgenden seien die noch fehlenden Beziehungen angegeben, um die EIS-Struktur als Zweipol beschreiben zu können.

■ Eigenschaften des Halbleiters

□ Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit in Halbleitern wird getragen von negativen und positiven Ladungen, die durch Ionisation von Dotanten und Gitterbausteinen zur Verfügung gestellt werden. Die Leitfähigkeit κ wird beschrieben mit dem Produkt aus Anzahl der Ladungsträger n, deren Ladung und Beweglichkeit. Bei Vorhandensein von mehreren Sorten Träger summieren sich die individuellen Leitfähigkeiten zu

$$\kappa = e \sum_i n_i \, \mu_i \qquad (38)$$

Die Ladungsträger besitzen von verschiedenen Prozessen (Temperatur, Dotierung, Gitter) beeinflußte Beweglichkeiten und können empirisch mit guter Näherung nach folgendender Gleichung beschrieben werden.

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{300K}{T}\right)^{k_T} e^{-(N_D/10^{18})^{1/3}} \qquad (39)$$

Elektronen: μ_0=1500; k_T=2.42; Löcher: μ_0=450; k_T=2.20; N_D - Dotierungsniveau

Grundsätzlich können nur Elektronen einen Strombeitrag liefern, die auch eine Beweglichkeit im Kristall besitzen, d. h. wenn die energetischen Banden des aktuellen Aufenthaltes nicht vollständig besetzt sind. Bei Halbleitern, wo die Fermikante innerhalb eines unerlaubten Energiebereiches liegt, müssen Elektronen erst über diese Lücke in freie Bänder gehoben werden. Wird ein Elektron in das Leitband gehoben, hinterläßt es eine Lücke im Valenzband. Diese Lücke hat eine positive Ladung und eine in dem nunmehr nicht mehr vollständig besetzten Valenzband Beweglichkeit. Die Beweglichkeit

ist geringer als die der Elektronen im Leitband. Ein elementares Generationsereignis schafft damit stets ein Ladungsträgerpaar. Dieser angeregte Zustand hat eine gewisse Lebensdauer und endet durch Rekombination eines Elektron-Loch-Paares unter Abgabe eines Energiequantes (Phonon oder Photon). Im zeitlichen Mittel sind im intrinsischen Kristall gleich viele Elektronen und Löcher unterwegs und das Produkt beider Konzentrationen ist bei gegebener Temperatur eine Konstante.

$$n_i^2 = np = N_C N_V \, e^{-E_G/kT} \qquad (40)$$

N_C und N_V sind die Zustandsdichten in Valenz- und Leitband und sind Funktionen der Energie. An den Kanten zum verbotenen Band werden sie meist mit Parabelzweigen approximiert.

Bei Vorhandensein von Fremdatomen im Gitter ist es möglich, daß besetzte/besetzbare Zustände des Fremdatomes im Bereich des verbotenen Bandes erscheinen. Diese Zustände haben dann geringere Abstände zu den Banden des Wirtsgitters und können somit leichter ionisiert werden. Grundsätzlich werden durch diese Ionisationen ebenfalls Ladungsträgerpaare gebildet, jedoch ist einer von beiden an diesen Platz im Gitter gebunden und kann mangels Beweglichkeit nicht am Ladungstransport teilnehmen. Durch Elektronenabgabe in das Leitungsband oder Elektronenaufnahme aus dem Valenzband werden so Ladungsträgerkonzentrationen erzeugt, die im Unterschied zur intrinsischen Generation keine Gleichheit an Elektronen- und Löcherkonzentrationen beinhalten. Jedoch bewirkt der Rekombinationsmechanismus, daß $np = n_i^2$ gilt [26].

□ Oberflächenladungen

Bei Auftreten von elektrischen Feldern an der Halbleiteroberfläche kommt es zur Ausbildung von einer Raumladung in den Kristall hinein, da die verfügbaren Ladungsträgerkonzentrationen nicht hoch genug sind, das Feld wie bei Metallen innerhalb der ersten Atomlagen zu kompensieren. Der analytische Ansatz zur Bestimmung der Zusammenhänge folgt dabei einem ganz ähnlichen Weg wie zur Berechnung der diffusen Schicht im Elektrolyten. Im Unterschied dazu liefert aber die unsymmetrische Konzentration an positiven und negativen Ladungen des dotierten Halbleiters ein etwas anderes Bild [6]. Mit

$$n = n_i \, e^{e\varphi/kT} \quad \text{und} \quad p = n_i \, e^{-e\varphi/kT} \qquad (41)$$

n,p – Konzentration negativer bzw. positiver Ladungen, $e\varphi$ – elektrische Energie, kT – thermische Energie

und der Überschußraumladung

$$\rho = e\,(N_D^+ - N_A^- + p - n) \qquad (42)$$

ρ – Raumladung, e – Elementarladung, N^-_A, N^+_D - ionisierte Donatoren/Akzeptoren

gewinnt man bei analogem Vorgehen schließlich

$$E = \sqrt{2e/\varepsilon b}\,\sqrt{p\,(e^{-\varphi b} + b\varphi - 1) + n\,(e^{\varphi b} - b\varphi - 1)} \qquad (43)$$

Mit dem Satz $E = -\epsilon\sigma$ gilt wieder die Beziehung zwischen der Oberflächenraumladung im Halbleiter und dem dadurch erzeugten Potential gegenüber dem Potential im Halbleitervolumen.

$$\sigma_{HL} = \sqrt{2kT\varepsilon}\sqrt{p(e^{-\varphi b} + b\varphi - 1) + n(e^{\varphi b} - b\varphi - 1)} \qquad (44)$$

Diese oberflächennahe Raumladung kann als differentielle Kapazität ausgedrückt werden, die der CV-Messung zugänglich ist.

$$C''_D = \sqrt{\frac{e^2\varepsilon}{2kT}} \frac{p(e^{-\varphi b} - 1) - n(e^{\varphi b} - 1)}{\sqrt{p(e^{-\varphi b} + b\varphi - 1) + n(e^{\varphi b} - b\varphi - 1)}} \qquad (45)$$

Das Potential φ ist hierbei relativ zum Volumenwert des Halbleiters.

3.2 Gestaltung der Festkörperoberfläche

Zur Realisation des REFET sind zwei Ansätze bekannt, ein lösungsunabhängigen Spannungsabfall vom Halbleiterinneren in das Elektrolytinnere zu erzeugen [49]. Der Ansatz *ion unblocking surface* versucht, in einer Membran über der potentialbestimmenden Schicht ein konstante Ionenkonzentration zu erhalten. Dazu wird eine (Polymer-)membran aufgebracht, die ionenaustauschende Eigenschaften besitzt und mit den Ionen oder dazu äquivalenten Ionen gesättigt ist, auf die der REFET nicht ansprechen soll [149].

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz hat das Ziel, eine inerte Membranoberfläche zu erzeugen, die mit keiner Ionenspezies in der Lösung in Wechselwirkung tritt: *ion blocking surfaces*. Mit inerten, ionenblockierenden Membranen soll einerseits die Messung von Bezugspotentialen in *beliebigen* Lösungen und andererseits eine *hohe Lebensdauer* der chemisch nicht wechselwirkenden Oberflächen erreicht werden.

■ Stoffklassenbetrachtung zur Funktionsschicht

Das Ergebnis der Grundüberlegung zur Realisierung inerter und ionenblockierter Oberfläche ist bereits in der Aufgabenstellung zu dieser Arbeit vorweggenommen. Die prinzipielle Begründung der Auswahl unter den verschiedenen Stoffklassen bzw. Gittertypen ist nach Ansicht des Autors jedoch grundlegend und soll deshalb an dieser Stelle in etwas detailierterer Form aufgeführt werden.

Potentiale an *Metalloberflächen* sind geprägt durch den Lösungsdruck des Metalles und das dadurch entstehende Redoxpotential [11]. Die durch das Zurückbleiben der Elektronen negativ geladene Oberfläche unterstützt die Adsorption von Kationen (z. B. H^+). Hinzu kommt, daß nahezu alle Metalle und Legierungen ihre Oberfläche in wässriger Lösung durch Bildung einer Oxidhaut verändern. Die chemischen Eigenschaften im potentiometrischen, d. h. stromlosen, Betrieb ähneln dann ihren Oxiden, für die kovalente bis ionische Gitter gelten [7, 27]. Diese Oxide sind geprägt durch relativ gering elektrisch isolierenden Eigenschaften, sodaß sie bereits bei geringen Feldstärken elektrochemischen Veränderungen unterliegen. Metalloxide finden Verwendung als Funktionsschicht für pH-ISFETs und ergeben in den meisten Fällen pH-Antworten nahe der NERNSTschen Spannung.

Bei Oberflächen *kovalenter Kristalle* (z. B. Si, C) muß nach [7, 97] von der Existenz dissoziierbarer Oberflächengruppen ausgegangen werden. Diese Gruppen entstehen infolge der Relaxation (siehe auch Abschnitt 2.2) der Festkörperoberfläche durch Reaktion mit Bestandteilen der umgebenden Athmosphäre. Diese Gruppen können dann

mit ionischen Konzentrationen in der Elektrolylösung im Gleichgewicht stehen und ungewünschte Potentialänderungen bewirken.
Bei einer dritten Bindungsart, *Molekülgitter*, sind die Plätze im Netzwerk durch in sich abgeschlossene Moleküle belegt. Die chemische Stabilität des Moleküles bedingt, daß der Kristallverbund recht lose ist, entweder gebildet durch Kondensation, das heißt durch Bildung von VAN DER WAALS-Bindungen, bei niedrigen Temperaturen oder durch Brückenbindungen zwischen den Molekülen. Organische Polymere gehören in diese Klasse. Bei Fehlen bestimmter dissoziierbarer Gruppen an den Molekülen ist mit dieser Stoffklasse am ehesten eine Oberflächenbedeckung für potentiometrische Sensoren zu erwarten, deren Oberflächenpotentiale nicht von der elektrolytischen Konstitution des Lösung abhängig sind. Erschwerend kann wirken, das die relative Schwäche des intermolekularen Verbundes die Eindiffusion von Elektrolytbestandteilen ermöglicht [8], aufgrund dessen dann Diffusionspotentiale oder Reaktionen mit dem Polymeruntergrund entstehen. Die weitere Unterscheidung erfolgt in Fluor- und Kohlenwasserstoffe. Beide haben hohe chemische Stabilitäten, die durch geeignete Prozessierung (z. B. hoher Druck) noch weiter herausgearbeitet werden können (HDPE[6]). Fluorpolymere zeigen aufgrund der relativ großen Fluoratome und deren starker Elektronegativität eine noch etwas höhere Stabilität infolge Abschirmung des Kohlenstoffes gegen nukleophile Attacken, lassen aber durch die hohe Elektronegativität des Fluormantels ($|\Delta EN|=1,5$)[7] eine bevorzugte Anlagerung von Kationen erwarten [139, 44].
Hingegen haben Kohlenwasserstoffe einen leicht positiv geladenen Wasserstoffmantel ($|\Delta EN|=0,4..0,5$), der Anionen anziehen könnte. Vielleicht muß eine geeignete Polymerbedeckung ein ausgewogenes Verhältnis an Fluor- und Wasserstoffanteilen aufweisen, um eine minimale Oberflächenpolarität aufzuweisen.

3.3 Bisherige REFET-Funktionsschichten

Mehrere Vorgehensweisen zum Aufbringen von Polymeren sind möglich. Die Literatur berichtet vom Einsatz flüssiger Lösungen/Suspensionen von Teflon und Teflonderivaten in verschiedenen Verdünnungen zum Korrosionsschutz [119] und als Dielektrikum für IC-Metallisierungen. Die beschriebenen Schichtdicken sind >1µm. Für eine haftfeste Verbindung zum Untergrund ist ein Haftvermittler empfohlen [79] oder eine zugemischte haftungsvermittelnde Komponente.
Aus Trockenätzprozessen mit fluorhaltigen Ätzgasen (CH_4, CF_4, CHF_3, C_2F_6, C_4F_8 und andere) ist bekannt, daß es bei bestimmten Prozeßparametern zu Oberflächenbedeckungen kommt, die Kohlenstoff und Fluor enthalten. Eine Vielzahl an Veröffentlichungen [148, 147, 144, 141, 138, 122 - 129] hat diese Schichten als Untersuchungsgegenstand. Charakteristisch für Schichten aus der Plasmaabscheidung ist der hohe Anteil von ungesättigten Bindungen mit niedrigerer Fluorierung als der CF_2-Gruppe und ein erhöhter Anteil an Trifluoromethylgruppen $-CF_3$. Dadurch ist mit veränderten Eigenschaften solcher Schichten gegenüber den Eigenschaften von Teflon zu rechnen.

---

[6] HDPE: High Density Polyethylen
[7] EN: Elektronegativität eines Atomes

Es wurden Untersuchungen gemacht zur Sputterung von Bulkteflon als Quelle zur Schichtabscheidung. [121] berichtet über REFET-Isolatorschichten, die eine Empfindlichkeit von 10mV/pH zeigen. Dieser Weg ist interessant, wenn es gelingt, durch das Plasma große Fragmente aus dem Target zu lösen, die dann eine stöchiometrische Schicht bilden.
Für hohe Haftfestigkeiten ist eine chemische Bindung zum Untergrund nötig. Literaturstellen [110, 95, 97] bearbeiten die Haftfestigkeit auf Untergründen mit SiO_2, Si_3N_4 und Si. Die Prozessierung in Plasmen gibt eine Anzahl von Ansatzpunkten für die Einflußnahme auf die Bindung zum Untergrund und das Schichtwachstum mit der nötigen Perfektion.
Reine Kohlenwasserstoffe und Fluorkarbone sind chemisch träge. Dissozierbare Oberflächengruppen sind denkbar bei Einbau von Sauerstoff und Stickstoff (Bild 9). Je nach Gruppe kann der pK_s–Wert im gesamten möglich pH-Bereich der Lösung liegen und damit für eine erhöhte pH-Steilheit in diesem Bereich sorgen. Die Herstellungsbedingungen müssen so eingestellt werden, daß der Einbau unterdrückt wird.

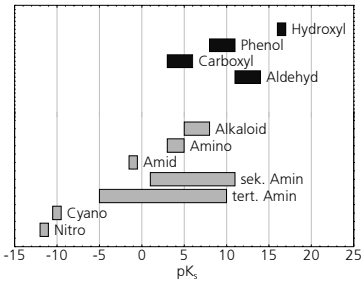


Bild 9: pK_s verschiedener Sauerstoff- (dunkel) und Stickstoffgruppen (hell) an Kohlenwasserstoffen [**97**]. Für wäßrige Lösungen ist ein pK von 0 bis 15 zugänglich

Die in Bild 9 genannten pK_s sind für Kohlenwasserstoffe angegeben. Jedoch hängt die Dissoziation stark vom ›Säurerest‹ ab, genauer von dem Maße, wie die Gruppe vorpolarisiert ist. Nach [14] können Säuren in organischen, fluorierten Säuren um ein Vielfaches stärker sein als in den analogen, mit Kohlenwasserstoffen gebildeten.
In [66, 69, 118] werden Verfahren beschrieben, die die Veresterung von SiO_2 und Al_2O_3 Oberflächen beinhalten. Dabei werden die Oberflächen mit alkoholischen Lösungen von gelösten Ketten $CF_3(CF_2)_m$-R gewaschen. Diese stabförmigen Moleküle sind in der Lage, mit dem –R (z. B. ein Silanderivat) eine kovalente Bindung mit oberflächlichen OH-Gruppen einzugehen. Es handelt sich bei diesen Reaktionen um Gleichgewichte, die es erschweren, eine vollständige Umsetzung der OH-Gruppen zu erreichen. Nach dem Site-Binding-Modell muß zur Unterdrückung der pH-Empfindlichkeit die Zahl der OH-Oberflächengruppen um mehrere Größenordnungen gesenkt werden. Während das mittelständige Ethylendimer die ansonsten starke Hydrolse des Moleküles verringert, sorgt die nach außen orientierte Trifluormethylgruppe für die Eigenschaft der Hydrophobie. Diese Verfahren sind auch mit dem Ziel REFET getestet worden [66], und es konnte ein deutliche Verringerung der pH-Steilheiten festgestellt werden. Besonders [118] zeigt deutlich die hydrophobe Eigenschaft der -CF_3 Endgruppe. Dieses Verfahren führt zu sehr dünnen Schichten. In Tabelle 1 erfolgt ohne Anspruch auf Vollständigkeit

eine Auflistung zu Schichtuntersuchungen, die mit dem Ziel der Fertigung eines REFET gemacht wurden. Weitere Verweise liefert [48].

Tabelle 1: Auswahl an Untersuchungen zu Membranen mit minimierter pH-Steilheit

Untergrund und Substanz	Ergebnisse	
Siliziumoxid und plasmapolymerisierte Schicht aus TFE[8]	20..30mV/pH	[54]
Silziumoxid, Spin-on von PVC[9] und polyHEMA, konditioniert in Salzlösungen (ion unblocking Membranen)	7..30mV/pH (pH 4..9)	[149]
Siliziumnitrid und Teflonmembran durch Sputterung	5..35mV/pH (pH 2..9)	[35]
Siliziumoxynitrid, silyliert mit $CH_3(CH_2)_{17}Si(OH)$	C_{18}: mit 36mV/pH (pH 3,3..8,1)	[70]
Luftoxid von Silizium CH_3 $(CH_2)_nSiN$, n=17/21	C_{18}: mit 15mV/pH C_{22}: mit 10mV/pH	[74]
Oxidiertes Siliziumnitrid mit Parylene Oberflächenveresterung mit Diazomethene	12mV/pH (pH 5..10) 5mVpH (pH 4..10)	[31]
Siliziumoxid und Parylene	10mV/pH (pH 4..10)	[21]

[8] TFE: TetraFluorEthylen (Monomer zur Polymerisation von Polytetrafluorethylen)
[9] PVC: PolyVinylChlorid

4 Untersuchungen zu Polymerbedeckungen

Dieser Teil der Arbeit ist mit der Herstellung und Charakterisierung der Polymerschichten befaßt, die als Funktionsschichten zur Realisierung des REFET dienen sollen. Grundvoraussetzungen für die Eignung als Gatedielektrika sind gute Haftung auf einer Vielzahl von relevanten Untergründen, Porenfreiheit und elektrolytdichte Feinstruktur sowie Herstellbarkeit dünner Schichten. Ausgehend von den Überlegungen des vorherigen Kapitels soll eine chemisch inerte, hydrophobe und durch wenige Oberflächenzustände ausgezeichnete Schicht entstehen. Als ein initiales Ziel soll Polytetrafluorethylen dienen, das bereits viele hervorragende Eigenschaften in den verfolgten Entwicklungsrichtungen hat.

4.1 Untersuchungsmethodik

■ Kontaktwinkelmessung

Der Oberflächenzustand der Schichten wird mittels des statischen Kontaktwinkels eines DI-Wassertropfens, 2µl, indiziert. Je Messung wird der Kontaktwinkel von fünf Wassertropfen vermessen, der Mittelwert und die Standardabweichung σ_{n-1} gebildet. Vor jeder Messung wurde an einem Vergleichstück aus Teflon ein Vergleichswert ermittelt. Die erhaltenen Werte streuten in einem Bereich von etwa einem Grad.

■ EDX

In der **e**nergy **d**ispersive **X**-ray spectroscopy werden beschleunigte Elektronen in ein Material geschossen und die dabei entstehenden Röntgenquanten ihrer Energie nach ausgewertet. Neben der unspezifischen Bremsstrahlung treten Quanten auf, die Elektronen emittieren, wenn sie aus relativ weit außen liegenden Atomschalen auf innen liegende, frei gewordene Plätze springen. Diese diskreten Energiewerte sind elementcharakteristisch. Da sich bei Elektronenbeschuß Polymere infolge thermischer Beanspruchung verändern, wurde bei den durchgeführten Analysen mit Beschleunigungen von 4keV gearbeitet. Mit dieser Beschleunigungsspannung sind die interessierenden Elemente (Silizium, Sauerstoff, Fluor und Kohlenstoff, jedoch kein Wasserstoff) sicher nachweisbar. Auch konnte damit die Informationstiefe auf etwa 100 bis 150 nm begrenzt werden. Die entstehenden Spektren wurden um das Bremsspektrum reduziert und die Elementlinien mit Verteilungen nach GAUSS approximiert (Bild 10). Die erhaltenen Flächen unterhalb der Kurven wurden ins

Verhältnis gesetzt. Zum Vergleich wurden kommerzielle Proben aus Teflon und PVdF-Folie herangezogen.

■ XPS

X-ray **p**hoton **s**pectroscopy nutzt die Energieinformation von Elektronen, die durch harte Röntgenquanten aus inneren Atomschalen herausgeschlagen werden. Da die einfallende Röntgenstrahlung sehr einfarbig gestaltet werden kann, erlauben Energieverschiebungen der Elektronen Rückschlüsse auf die atomare Umgebung der Ursprungsatome. Die Proben laden sich durch den Elektronenverlust auf und die Spektren müssen korrigiert werden. Die Analysentiefe beträgt etwa 10nm, da die ausgelösten Elektronen eine Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit Gitterelektronen haben und so nur einen begrenzten Weg unverändert zurücklegen können. Zur Zuordnung der aufgelösten Energielinien dienen die Spektren in [76] und Proben aus Teflon und PVdF[10]-Folie.

Tabelle 2: Strukturreferenzen zur XPS-Analyse [76]

Substanz	Polymerstruktur	Elektronenenergie
PVF[11]	$\left[-\overset{2)}{C}HF-\overset{1)}{C}H_2-\right]_n$	1) 285,7 eV 2) 288 eV
PVdF	$\left[-\overset{2)}{C}F_2-\overset{1)}{C}H_2-\right]_n$	1) 286,5 eV 2) 291 eV
PTFE	$\left[-\overset{1)}{C}F_2-\overset{1)}{C}F_2-\right]_n$	1) 292,5 eV
Viton	$\left[-\overset{2)}{C}F(\overset{5)}{C}F_3)-\overset{4)}{C}F_2-\right]_m\left[-\overset{3)}{C}F_2-\overset{1)}{C}H_2-\right]_n$	1) 286,8 eV 2) 289,9 eV 3) 291,3 eV 4) 291,8 eV 5) 294 eV
Fomblin	$\overset{5)}{C}F_3\left[(O-\overset{1)}{C}F(\overset{3)}{C}F_3)-\overset{2)}{C}F_2)_n(O-\overset{4)}{C}F_2)_m\right]O-\overset{5)}{C}F_3$	1) 291,3 eV 2) 293,2 eV 3) 293,8 eV 4) 294 eV 5) 295,3 eV

Auf Grundlage dieser Tabelle wurden die Zuordnungen in Tabelle 3 getroffen, die den Interpretationen zur Polymerstruktur zugrundeliegen.
Aufgrund der größeren Menge an Proben von denen EDX-Analysen vorliegen, ist in dieser Arbeit meist auf die daraus gewonnenen F/C-Verhältnisse Bezug genommen. Zwischen den beiden Methoden EDX und XPS gibt es eine Beziehung. Das Bild 11 gibt die Beziehung zwischen den F/C-Verhältnissen aus den EDX- und den XPS-Analysen wieder.

[10] PvDF: Polyvinylidenfluorid
[11] PVF: Polyvinylfluorid

Tabelle 3: Strukturzuordnung für Kohlenstoff

Elektronen energie, eV	Struktur
286	C-Atom in C-Netzwerk
288	C-Atom mit 1F in C-Netz-werk
290	C-Atom in CF_2-Kette mit 1F und Trifluormethylgruppe
292	perfluoriertes C-Atom in CF_2-Kette
294	C-Atom einer Trifluor-methylgruppe an CF_2-Kette
295,5	C-Atom einer end-ständigen Trifluor-methylgruppe; evtl. gekoppelt mittels –oxo-

Tabelle 4: Strukturzuordnung für Sauerstoff

Elektronen energie, eV	Struktur
531	über Doppelbindung gebundener Sauerstoff
533	Sauerstoff einer Hydroxylgruppe

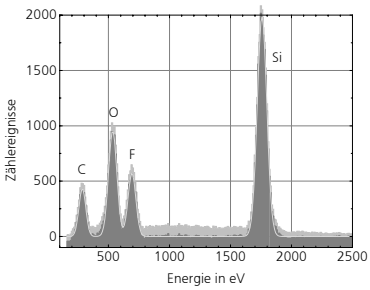


Bild 10: Beispiel eines EDX-Spektrum der CF-Schicht P2 (siehe dazu Bild 13), abgebildet werden die CF-Schicht und das darunterliegende SiO2

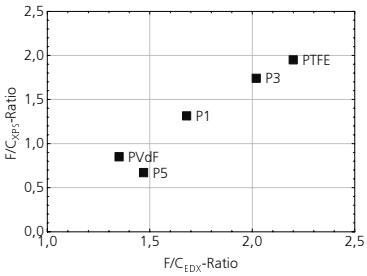


Bild 11: Korrelation der F/C-Verhältnisse aus EDX- und XPS-Analysen, die Punkte Px beziehen sich auf eigene CF-Proben (Bild 13)

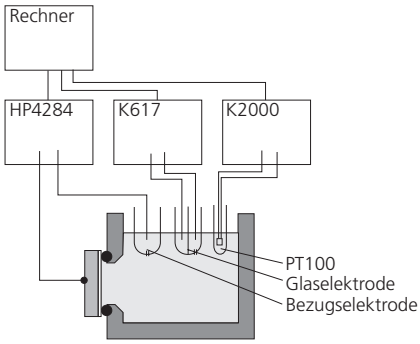


Bild 12: Skizze des aufgebauten CV-Meßplatzes. CV- und Driftmessungen wurden durch Steuerprogramme in TESTPOINT umgesetzt.

CV-Messungen in Elektrolyten

Aufgrund der einfachen Probenpräparation wurden ein Großteil der elektrischen Untersuchungen zu abgeschiedenen Polymerschichten an Elektrolyt-Polymer-Oxid-Halbleiterstrukturen (EIS-Struktur) durchgeführt. Elektrisch können diese Strukturen als spannungsabhängige Kapazitäten (CV-Messung: capacity-voltage-measurement) bewertet werden. Zur Anwendung kam eine Impedanzmeßbrücke HP4284A in einem aufgebauten Meßplatz nach Bild 12. Die prinzipielle Eignung des Verfahrens wurde anhand von Messungen mit Aluminiumdots auf Siliziumnitrid und auch mit Quecksilberperlen auf Polymeren nachgewiesen. Der Elektrolytkontakt, soweit nicht anders angegeben, wurde mit einer Mettler-Toledo 363-S7/120 realisiert. Die Apparatur war nicht thermostatiert und bewegte sich bei etwa 19..22°C. Die Temperatur wurde jedoch mitgeschrieben und bei Bedarf das Meßsignal korrigiert. Um den Anteil der Elektrolytleitfähigkeit an der EIS-Impedanz zu unterdrücken, wurde die Meßfrequenz auf 20 Hz festgelegt. Bei dieser Frequenz dominiert die Impedanz der Isolatorkapazität. Mittels des Programmes Testpoint wurden Meßabläufe und grundlegende Parameterumrechnungen zur CV-, Impedanz- und Driftmessung umgesetzt.

Bei Messungen der CV-Kurven an EIS-Strukturen erfolgt ein relativ steiler Abfall der Gesamtkapazität des Stapels, wenn der Halbleiter vom Anreicherungs- in den Verarmungsfall wechselt. Auf diesem steileren Kurvenabschnitt wurde ein Kapazitätswert nahe der Flachbandspannung der Halbleiters ausgewählt und dieser durch Variation der angelegten Spannung verfolgt.

Um die Vielfalt der Elektrolytspezies einzugrenzen, wurde nicht mit handelsüblichen Puffern gearbeitet, sondern Lösungen angesetzt, die mit KCl auf eine Leitfähigkeit von 10mS/cm und mit HCl und KOH auf einen gewünschten pH-Wert justiert wurden. Für die Aufnahme von pH-Kurven wurden dann schrittweise die Lösungen gewechselt. Dabei wurde zuerst der basische Kurvenzweig durchlaufen und anschließend der saure. Durch diese geschlossene Kurve können die pH-Kennlinie einerseits und Veränderungen der Schicht anhand der beobachteten Hysterese bestimmt werden. Je nach Untersuchungsziel wurden zwischenzeitlich auch CV-Kurven der Schichten aufgenommen. Die sich einstellenden Werte werden dann aus den Diagrammen entnommen und über den mitgeschriebenen pH-Werten aufgetragen. Aus dieser Ansicht kann dann ein mittlerer Wert der pH-Steilheit bestimmt werden.

■ Dickenmessung

Die Schichtdicken wurden mit einem Tastschnittgerät an Gräben im Polymer bestimmt, die durch Anritzen eingebracht wurden.

4.2 Schichtenherstellung

■ Allgemeine Betrachtung

Die Herstellung von Funktionsschichten wird sich generell in einen Ablauf von drei Hauptphasen gliedern. Dabei wird davon ausgegangen, das polymere Schichten in diesem Entwicklungsstadium einen elektrisch isolierenden Unterbau, vorzugsweise SiO_2, benötigen, um eine für Feldeffekttransistoren ausreichende Isolator- und Grenzflächenqualität sicherzustellen.

□ Schichtuntergrund

Für die Schichtpolymerisation aus dem Plasma müssen auf der Oberfläche des Gateoxids Bedingungen herrschen bzw. geschaffen werden, die eine hohe Dichte von Stellen zeigt, an denen die weitere Polymerisation von im Plasma vorhandenen radikalen Spezies abläuft. Bei Schichtherstellungen im spin-on müssen geeignete Haftungsbedingungen durch Vermeidung von haftungshemmenden Schichten (Wasseradsorbate) oder durch Haftvermittler geschaffen werden.
Das kann auf zwei Wegen geschehen:

- ▷ Aktivierung der Oxidoberfläche durch Plasmaanwendung
- ▷ Aufbringen von Haftvermittlerschichten

Idealerweise entsteht ein fester, auf kovalenten chemischen Bindungen beruhender Anschluß, der sich auch durch Armut an Zuständen auszeichnet.

□ Schichtaufbringung

Polymerschichten können durch Aufspinnen von flüssigen Lösungen oder Emulsionen erfolgen. Richtlinien dazu kommen vom Hersteller und müssen bei Bedarf (Schichtdicke, pin holes) angepaßt werden.
Für Herstellungsprozesse in Niederdruckplasmen sind in der Phase des Schichtwachstums Parameter wichtig, die ein kontinuierliches und lineares Wachstum der Polymerketten begünstigen. Für ein ionendichtes und chemisch inertes Polymer sind auf den vorhanden Anlagen geeignete Abscheideparameter zu finden.

□ Schichtterminierung und Nachbehandlung

Für den Kettenabschluß sind aus Gründen hoher Hydrophobie (geringe freie Oberflächenergie) Trifluormethylgruppen $-CF_3$ erwünscht. Bei Schichtabscheidungen aus einem Plasmaprozeß entstehen eine hohe Anzahl von Radikalen und ungesättigten Bindungen in den Schichten. Diese müssen nach Herstellungsende in geeigneter Weise, wenn möglich in situ, ausgeheilt werden. Im Falle von spin-on-Schichten müssen Lösungsmittelreste ausgetrieben werden.
Möglichkeiten zur Schichtnachbehandlung sind

- ▷ Tempern in inerten Gasen zur Verdichtung der Feinstruktur durch Erwärmung über die Glastemperaturen

- ▹ Plasmabehandlung in fluorierenden Plasmen (CF_4, NF_3)
- ▹ Naßchemische Behandlung in fluorierenden Lösungen

Plasmaprozesse in der Herstellung bergen die Gefahr der Schädigung des Schichtstapels durch Strahlung und elektrostatische Aufladung. Die Nachbehandlung muß so auch auf die Minderung der Zahl an Zuständen im Isolator und in der Halbleiter/Isolatorgrenzfläche zielen.

■ CF-Schichten

Auf FhG IMS Institutsanlagen konnten Schichten in zwei Maschinen erzeugt werden. Aufgrund der Komposition der Prozeßgase und tendentiell besseren Eigenschaften in Lösung der abgeschiedenen Schichten wurde sich auf einen anisotropen Plasmaätzer (ASE) der Firma STS zur Erzeugung von Grabenstrukturen in Silizium konzentriert. Zur Trockenätzung von Gräben mit hohem Aspektverhältnis wird im STS-Plasmaätzer ein zweiphasiger Prozeß angewendet. Die eine Phase bedeckt die Oberfläche mit einer CF-Schicht zur Abschirmung des Angriffes ätzender Plasmaspezies (Fluorradikale), die andere bewirkt die Ätzung von Silizium. Die Phasen werden durch veränderte Substratspannungen erzeugt, die das Verhältnis von physikalischem und chemischen Ätzangriff und damit auch der Anisotropie der Ätzung einstellen. Der Teilprozeß zur Schichtgenerierung wurde ausgenutzt. Im folgenden werden die Schichten, die diesem Prozeß entstammen, als CF-Schichten bezeichnet.

Die Standardwerte im Abscheidemodus sind eine Plasmaleistung von 800W und 34sccm C_4F_8-Flußrate. Zur Bestimmung des technologischen Fensters wurden beide Parameter variiert (Bild 13). Die Parameterpaarungen wurden mit ›P*n*‹ benannt. Zur Kombination von Eigenschaften dieser unterschiedlichen Schichten wurden Doppelschichten erzeugt, die mit ›D*n*‹ bezeichnet sind. Dabei sind die kombinierten Schichten in Bild 13 mit einer Geraden verbunden.

An allen vermerkten Punkten konnte eine Schichtabscheidung beobachtet werden. Bei Plasmaleistungen oberhalb einer Linie, die in etwa durch die Punkte P3 und P12 in Bild 13 verläuft, gerät das Plasma in eine instabile Phase und eine Abscheidung wird unsicher. Die Eigenschaften dieser Schichten variieren je nach Lage des Punktes im Feld. Für Abscheiderate und F/C-Verhältniss werden die folgenden empirischen Gleichungen angenommen und deren Koeffizienten nach χ^2 optimiert.

$$\mathrm{Rate} = c + aP - bF + (dP + eF)^2 \qquad (46)$$

P – Plasmaleistung in W, F – Gasfluß C_4F_8 in sccm, a..e-Parameter:a=0,13; b=-0,32; c=9; d=0,0077; e=0,046

$$F/C = c - \frac{1}{1+(aP-bF)^2} - d(F-e)^2 \qquad (47)$$

P – Plasmaleistung in W, F – Gasfluß C_4F_8 in sccm, a..e-Parameter:a=0,002; b=0,008; c=2,5; d=5 10^{-5}; e=-77

Die ermittelten optimalen Koeffizienten liegen den Diagrammen in Bild 14 und Bild 15 zugrunde.

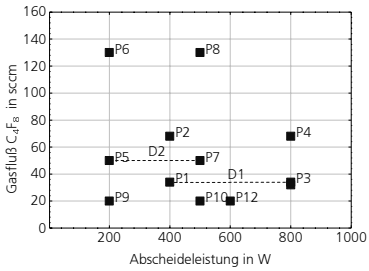


Bild 13: Parameterfeld auf dem STS Ätzer und Bezeichnung der Schichten, die mit den jeweiligen Parameterpaarungen *Pn* erzeugt wurden. *Dn* bezeichnet Doppelschichten aus den mit der Linie verbundenen, nacheinander abgeschiedenen *Pn*-Schichten

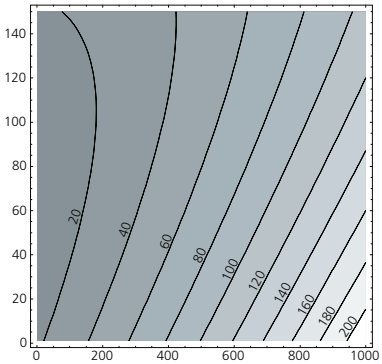


Bild 14: Kontur der Abscheideraten in nm/min in Abhängigkeit von Leistung (untere Achse) in Watt und Gasfluß (linke Achse) in sccm

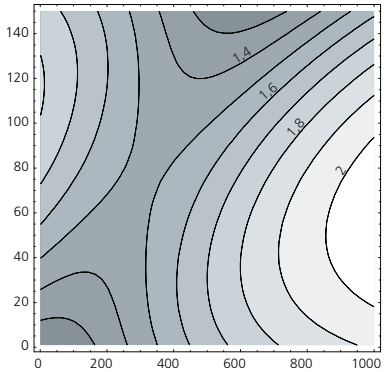


Bild 15: Kontur des F/C-Verhältnisses in Abhängigkeit von Plasmaleistung und Gasfluß (gleicher Definitionsbereich wie Bild 14)

CHF-Proben

Zu einem weiteren Vergleich der im FhG IMS hergestellten CF-Schichten wurden plasmapolymerisierte Schichten aus dem Fraunhofer IAP Teltow bezogen. Es kommt ein HF-gespeistes Plasma aus C_2F_6 und CH_4 zur Anwendung. Mit variierten Gasflüssen kann das F/C- bzw. H/C Verhältnis eingestellt werden. Die dortige Forschung zielt auf Schichten mit hoher Hydrophobie und erreicht Kontaktwinkel bis 118°. Die thermische Stabilität unter Luft ist für die fluorreichen Schichten (bis zu F/C=1.93) höher als für Schichten mit hohem Wasserstoffgehalt. Der Sauerstoffgehalt, der sowohl für thermische Instabilität der Schichten mitverantwortlich ist als auch bei der Oxidation thermisch weniger stabiler Schichten eingebaut wird, ist bei den höherfluorierten Kompositionen gering (1,25%) und bleibt während der thermischen Belastung niedrig (3%).
Die in dieser Anlage entstandenen Schichten mit reinen Kohlenwasserstoffen hingegen zeigen schon anfangs erhöhte Sauerstoffanteile und oxidieren bei 200°C unter Luft rasch weiter (40% Sauerstoffanteil der oberen Polymerschichten). [127]
Die Schichten werden im folgenden als CHF-Schichten und die Proben mit CHF*n* bezeichnet.

Teflon AF

Teflon AF ist eine Familie von Polymeren, die von *E. I. Du Pont de Nemours and Company* aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten zyklischen Ether kopolymerisiert wird (Bild 18). Dieses Derivat des Teflon hat die Eigenschaft in flourierten Lösungsmitteln (z. B. FC-75) löslich zu sein und ermöglicht so die Aufbringung im spin-on-Verfahren. Aufgrund der Seitenketten bildet Teflon AF ein amorphes Netzwerk mit hoher Transparenz. Es enthält Sauerstoffbrücken, die potentielle Angriffspunkte für Hydrolyse mit Ausbildung dissoziierbarer Gruppen bilden. Diese sind aber durch die Trifluormethylgruppe abgeschirmt. Die chemische Stabilität ist hoch, in Raumluft tritt ab etwa 360°C Dekomposition ein. Die Modifikationen 1600 und 2400 unterscheiden sich durch das Verhältnis m/n (Bild 18) und damit in ihren Glas- und Schmelztemperaturen.

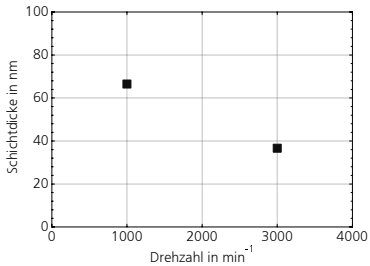


Bild 16: Schichtdicken von durch Aufspinnen erhaltenen Teflon AF Schichten (verdünnt zu 0.75% in FC155)

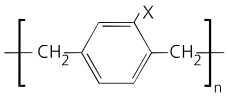


Bild 17: Struktur von Parylene, der Ligand X kann ein Wasserstoff-, Chlor- oder Fluoratom sein

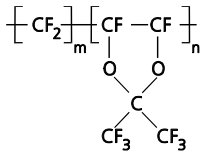


Bild 18: Strukturformel zu Teflon AF

Parylene

Zum breiteren Verständnis plasmaerzeugter Polymerschichten und strukturell besser charakterisierter Polymere wurde auch Parylene einbezogen. Dabei handelt es sich um einen zur Passivierung von Leiterplatten entwickelten Dampfphasenprozeß. Die Herstellung erfolgt im Vakuum (0,5..1 Torr) durch Verdampfen des Dimers DiparaXylylene, Aktivierung durch Pyrolyse und der Polymerisation zu einem kettenförmigen Polymer bei Niederschlag auf einem Substrat. Parylene gibt es in verschiedenen Modifikationen, die in einer Funktionalisierung des Benzolringes bestehen. Der Ligand X (siehe Bild 17) kann je nach Modifikation ein Wasserstoff-, Chlor- oder Fluoratom sein. Der Index C der untersuchten Schichten bedeutet den Ersatz eines Wasserstoff- durch ein Chloratom. An der RWTH[12] Aachen wurden Vergleichsschichten

[12] RWTH: Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

aus Parylene C bestellt und bezogen. Es wurden Schichten mit etwa 260nm mit und ohne Haftvermittler erzeugt.

Tabelle 5: Eigenschaften von verschiedenen Teflon AF- und Parylenemodifikationen

		Teflon AF		Paraylene			
		2400	1600	N	C	D	F
Schmelz-temperatur	°C	>340	>240	420	290	380	500
Glastemperatur	°C	240	160	60..70	80..100		110
Ausdehnungs-koeffizient	ppm/K	301	260	69	35		
Dielektrizi-tätszahl (60Hz/1MHz)		1,904/ 1,89	1,934/ 1,927	2,65/ 2,65	3,15/ 2,95	2,84/ 2,80	2,36/ 2,31
Durchbruch-feldstärke	kV/cm	190	210	280	225	220	210
spezifischer Widerstand	10^{16} Ωcm			14	8,8	2	5,3
Wasser-aufnahme	%			0,01	0,06	<0,1	<0,1

4.3 Eigenschaften der Schichten

In diesem Abschnitt sind diejenigen Analyseergebnisse zusammengefaßt, die an den »trockenen« Schichten außerhalb von Lösungen gewonnen wurden. Die Darstellung der Eigenschaften in Lösungen erfolgt in Abschnitt 4.4.

■ Stöchiometrische Zusammensetzung der CF Schichten

Im Prozeßfenster des STS-Ätzers wurden an den in Bild 13 vermerkten Punkten Schichten erzeugt. An allen Punkten konnten Schichtabscheidungen beobachtet werden. Oberhalb einer Plasmaleistung, die ungefähr mit der 140nm/min Abscheiderate Bild 14 markiert wird, brennt das Plasma unstabil und stellt so eine technologische Grenze für eine reproduzierbare Abscheidung dar.

Die Kontaktwinkelmessung ergab für die CF-Schichten hydrophobe Eigenschaften mit Kontaktwinkeln oberhalb 105°, wobei sich für die Mehrzahl der Schichten Winkel zwischen 110 und 117° ergaben. Die Vergleichsmessung ergab für eine bei 120°C ausgeheizte PTFE-Probe und die ebenfalls untersuchten TeflonAF Schichten Kontaktwinkel größer als 120°. Die Gegenüberstellung der Kontaktwinkel zu den in der EDX ermittelten und über die ganze Schicht gemittelten F/C_{EDX}-Verhältnissen zeigt höhere Kontaktwinkel für höherfluorierte Schichten (Bild 19), jedoch ist die Abhängigkeit flach. An Bild 20 ist sichtbar, daß an Punkten im Prozeßfenster, an denen sich hohe Abscheideraten ergeben, auch Schichten mit hohem F/C-Verhältnis entstehen.

Zur detailierteren Aussage zur Schichtzusammensetzung wurden entlang einer Linie im Parameterfeld, an der das F/C_{EDX}-Verhältniss einen starken Gang aufweist (zwischen 200

bis 800W Leistung bei 30sccm Gasfluß), die Schichten auch mit XPS analysiert. Ausgewählt wurden die Schichten P1, P3 und P5 (siehe Bild 13). Die aufgelösten C1s-Linien der Spektren wurden mit Gaußkurven approximiert (Bild 21 und Bild 22) und den Linien nach der Tabelle 3 Strukturen zugeordnet. Die molekulare Struktur der plasmapolymerisierten Proben unterscheidet sich stark von den regulären Strukturen des PTFE und PVdF, von denen Proben zum Vergleich mitanalysiert wurden und die erwartungsgemäß nur die Linien für CF_2 bei PTFE zeigen bzw. die Linien für CF_2 und CH_2 bei PVdF.

Dabei sind zwischen den Schichten starke Unterschiede in den Volumenanteilen der verschiedenen Kohlenstoffgruppen sichtbar, die monoton mit der Plasmaleistung ansteigen, die bei den jeweiligen Abscheidungen eingespeist wurde. Diese Abhängigkeit ist im Diagramm in Bild 23 dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtnamen ihrer Plasmaleistung nach geordnet sind. Der bei niedrigen Leistungen überwiegende Anteil gering fluorierten Kohlenstoffes geht mit steigenden Abscheideleistungen stark zurück. Der Anteil der regulären CF_2-Struktur scheint einem Höchstwert von etwa 30..35% Volumenanteil zuzustreben. Gleichzeitig steigt auch die Intensität der Trifluormethylgruppe, die man sich als Seiten- oder Endglied vorstellen kann. Als außenliegende Terminierung eines Kohlenstoffnetzwerkes ist diese Gruppe wünschenswert für eine hohe Hydrophobie der Schicht, als Endgruppe eines linearen Polymers würde diese Gruppe bedeuten, daß bei einem erhöhten Anteil nur relativ kurze CF_2-Ketten entstehen, die die thermische Stabilität der Schicht gegen Sublimation reduziert.

Für ein pH-unempfindliches Verhalten in Lösung ist es wichtig, protolysierbare Gruppen zu vermeiden, die besonders bei Vorhandensein von Sauerstoff in den Schichten entstehen können. Der Sauerstoffanteil fällt mit steigender Abscheideleistung ab (Bild 24). Ob es sich um das Sauerstoffatom physisorbierten Wassers handelt oder um eine Sauerstoff enthaltende Oberflächengruppe, kann aus dieser Analyse nicht zweifelsfrei ermittelt werden.

Aus Bild 23 und Bild 24 ergibt sich für den Kontaktwinkel der CF-Schichten, daß der Anteil des Sauerstoffes und/oder der Anteil der Trifluormethylgruppe abgebildet wird.

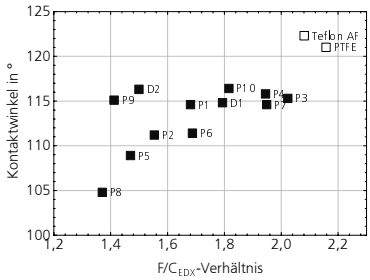


Bild 19: Korrelation zwischen dem statischen Kontaktwinkel und dem aus der EDX-Analyse gewonnenen F/C-Verhältnis

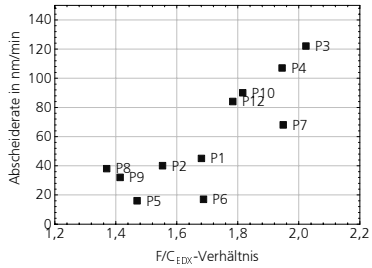


Bild 20: Hohe Abscheideraten aus dem Plasma widerspiegeln sich in höherfluorierte CF-Schichten

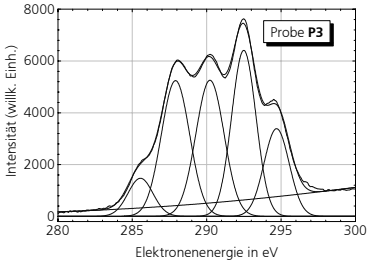


Bild 21: Die Fittung der C1s-Linien mittels Gaußkurven, exemplarisch für Schicht P3

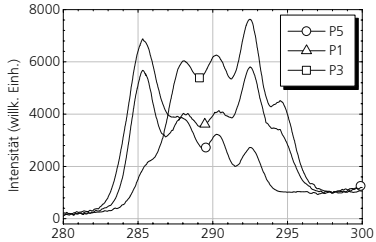


Bild 22: Die C1s-Spektren der Proben P1, P3 und P5

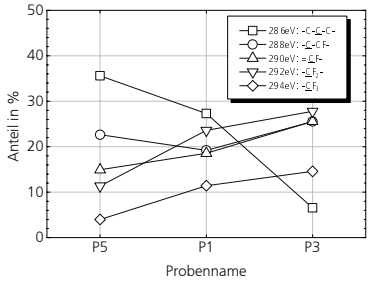


Bild 23: Volumenanteile der unterschiedlichen Kohlenstoffgruppen

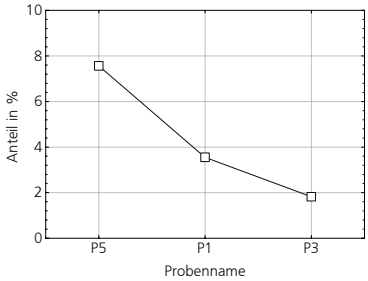


Bild 24: Der Gang des Sauerstoffanteiles im Parameterfeld

In den XPS-Übersichtsspektren die von den Proben P1, P5 und P3 gemacht wurden, finden sich Linien auch von Stickstoff, Natrium und Chlor. Die Anteile der drei Elemente liegen unter je 1/3% und damit im Bereich der Meßauflösung.

■ Thermische Stabilität in Stickstoff und Argon

Bei der Bestimmung der Schichtdicken anhand von Gräben im Polymer mit einem Tastschnittgerät zeigten sich besonders die bei niedrigen Leistungen abgeschiedenen Schichten fester. Um auch die Festigkeit der höherfluorierten Schichten zu verbessern, wurden verschiedene thermische Nachbehandlungen in Stickstoff und Argon untersucht.

□ Stickstofftemperung

Für Temperungen unter Stickstoff wurde ein Ofen BlueM mit Stickstoffspülung benutzt. Das Temperatur-Zeit-Regime folgte dem Verlauf in Bild 25. Die sechsstündige Haltezeit vor der Temperung dient der Verdrängung von Luft aus der Ofenkammer. Da sich die Schichteigenschaften ändern, indiziert der Kleinbuchstabe Tempervarianten der Schichten (Beispiel: P1c ist die Schicht P1, die bei 250°C unter Stickstoff getempert wurde)

Erwartungsgemäß verringern sich die Schichtdicken mit steigenden Temperaturen. Jedoch ist der Grad des Schwundes unterschiedlich (Bild 26). Die kohlenstoffreichen Schichten im Diagramm (P1, P5 und P8) zeigen eine höhere Schichtdickenstabilität als die Schichten, die ein hohes F/C-Verhältnis aufweisen (P3, P6 und P4).

Bei Verfolgung des Kontaktwinkels, den die Schichten nach der Temperung bilden, ergibt sich ein nahezu umgekehrtes Bild (Bild 27). Hier fallen die Kontaktwinkel der kohlenstoffreichen deutlicher (P1, P5 und P8), während der Kontaktwinkel höherfluorierter Schichten nahezu konstant ist (P3, P6 und P4).

Ziel der Temperung ist eine Verdichtung der Schicht, die die mechanische Festigkeit erhöhen soll. Neben diesem Vorgang muß aber angenommen werden, daß Schichtbestandteile sublimieren. Die Annahme der Sublimation von Schichtbestandteilen wird gestützt durch das sinkende F/C-Verhältnis (Bild 28) von Schichten (P6 und P8) und den sinkenden Kontaktwinkel zu Wasser. Bei Raumtemperaturen gasförmige CF-Verbindungen wie Tetrafluorethylen und Tetrafluormethyl als vorstellbare Crack-Produkte haben einen höheren relativen Fluorgehalt als die abgeschiedenen Schichten, so daß es zu einer Verarmung an Fluor in der Schicht kommt. Es bleiben kohlenstoffreiche Netzwerke zurück, deren F/C-Verhältnis gesunken ist und deren freie Oberflächenenergie steigt. Bei den 140°C getemperten Proben zeigt sich mitunter auch ein Ansteigen des Kontaktwinkels, das erklärbar ist mit dem Verdampfen von adsorbierten Wassermonolagen.

□ Argontemperung

Die Temperungen unter Argon erfolgten in einem Eigenbau aus Aluminium, der in einer Meßkammer von etwa 0,1l die thermische Behandlung ganzer 6"Wafer bis zu 350°C ermöglicht.

Die Kontaktwinkeländerungen bei Temperungen unter Argon verhalten sich im Grundsatz ähnlich denen der Temperungen unter Stickstoff. Die hochfluorierte Probe P3 hat einen sehr konstanten Kontaktwinkel, während die kohlenstoffreichen Schichten P2 oberhalb 200°C einen Rückgang der hydrophoben Eigenschaften durch Pyrolyse anzeigt.

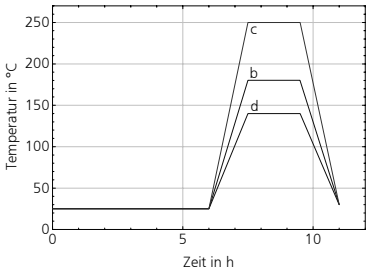


Bild 25: Zeitregime für Stickstofftemperungen

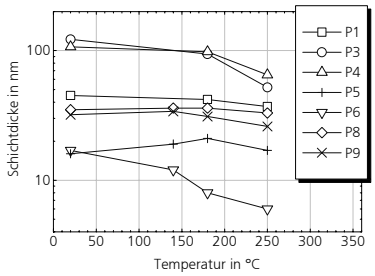


Bild 26: Entwicklung der Schichtdicken bei Stickstofftemperung

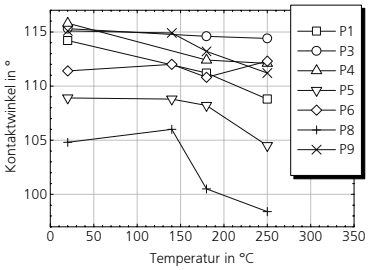


Bild 27: Kontaktwinkelentwicklung bei Stickstofftemperung

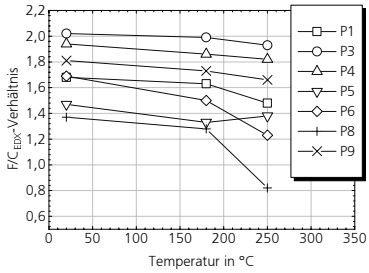


Bild 28: Veränderung des gemessenen F/C_{EDX}-Verhältnisses mit der Stickstofftemperung

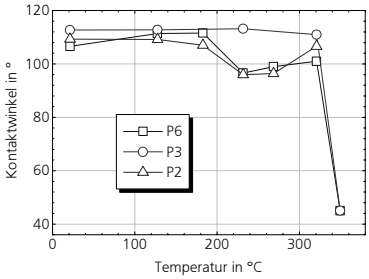


Bild 29: Kontaktwinkelentwicklung der CF-Schichten bei Argontemperung

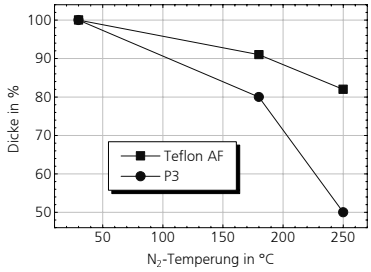


Bild 30: Vergleich des Dickenverlustes von hochfluorierter Schicht P3 und Teflon AF bei Stickstofftemperung, bei Teflon AF hervorgerufen durch Lösungsmittelaustrieb

Oberhalb 330°C zeigt sich durch den Kontaktwinkeleinbruch auf 45° ein weitgehender Verlust (Bild 29) an Schichtmaterial.
Teflon AF aus dem spin-on hat gegenüber den plasmapolymerisierten Schichten vorteilhaftere Eigenschaften bei Temperaturbehandlung. Der Verlust der Schichtdicke in Bild 30 ist im wesentlichen durch Austrieb des Lösungsmittels FC 155 begründet, da der Kontaktwinkel nach der Temperung unter 250°C/N_2 einen Anstieg von 116° auf 124° aufweist.
Aufgrund der Kleinheit der Proben an Parylene C - und CHF-Schichten konnten keine systematischen Reihen aufgenommen werden. Tempervarianten wurden hinsichtlich ihres Verhaltens in Lösung (weiter unter in dieser Arbeit) untersucht.

■ Untersuchungen zur Haftungsverbesserung

Analog den Erfahrungen zur thermischen Stabilität sind bei Voruntersuchungen auch starke Unterschiede der Haftung der Schichten festgestellt worden. Vor allem bei den hochfluorierten CF-Schichten erscheint eine geringe Haftung auf SiO_2, während kohlenstoffreiche Schichten auch auf SiO_2 gut haften. Die Bewertung der Haftung erfolgte anhand des Verhaltens bei der Schichtdickenmessung und besonders des Verhaltens in Lösung. Haftungsverbesserungen wurden mittels der Temperungen unter Stickstoff und Argon, durch Abscheidung von Doppelschichten, Anwendung von Haftschichten mit hoher Topologie und auch durch Formierung von carbidischen und fluoridischen Phasen bei Anwendung hoher Temperaturen untersucht.

□ Haftungsverbesserung durch Temperung

Generell verbesserte sich die Haftung bei Temperung der Schichten, da durch Verdichtung der Schicht ein Eindiffundieren von Wasserdampf erschwert wird. Hochfluorierte Schichten wie P3 entwickelten grundsätzlich nur nach Temperung über 140°C Standzeiten in Lösungen, die Messungen ermöglichten.

□ Haftungsverbesserung durch Doppelschichten

Da bei den kohlenstoffreichen Schichten deutlich bessere Haftung beobachtet wurde, wurden Doppelschichten untersucht. Dabei sollen die gute Haftung der kohlenstoffreichen Schichten mit den hydrophoben Eigenschaften der hochfluorierten Schichten verbunden werden. Die Doppelschichten mit der Bezeichnung ›D*x*‹ sind durch aufeinanderfolgender Abscheidung an verschiedenen Stellen im Prozeßfenster (Bild 13) gewonnen. Die Doppelschicht D1 ist die Stapelung der Schichten P5 und P7, die Doppelschicht D2 ist die Kombination aus P1 und P3.
Die Schichten zeigen eine höhere Dicke als die durch Addition der Einzelschichten erwarteten Werte. Bei der Temperung zeigt der parallele Verlauf der gemessenen Schichtdicken und die rechnerische Addition der Werte der Einzelschichten ein Funktionieren der Abscheidetechnologie (Bild 31). Die Korrelation des erreichten hohen Kontaktwinkels und die guten Werte der Haftung in Lösung weisen auf einen sinnvollen Weg zu Abscheidung von Polymeren aus der Gasphase.

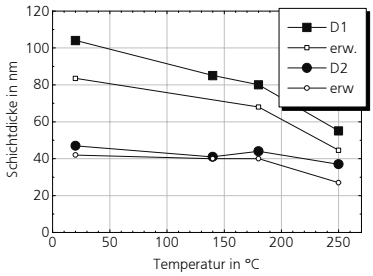


Bild 31: Zur thermischen Stabilität in Stickstoff von Doppelschichten und den aus den Einzelschichten erwarteten Werten.

□ **Rauhigkeit des Untergrundes**

Zur Haftungsverbesserung von Teflonderivaten (antihaftende Beschichtungen von Haushaltwaren) wird eine Aufrauhung des metallischen Untergründes angewendet. Ta_2O_5 –Schichten haben im kristallisierten Zustand ein Rauheit von etwa $2nm_{RMS}$. Diese Schicht dient als Haftschicht, mit denen abgeschiedenen Doppelschichten D2 Standzeiten von größer 10 Tagen in pH7 ohne Ausfall zeigten.

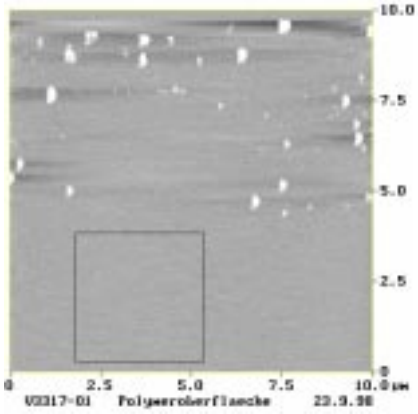


Bild 32: AFM Aufnahme einer 120nm CF-Schicht P3 auf GOX zeigt eine $Rauheit_{rms}$ von 0,5 nm, die weißen Partikel im oberen Teil entstanden währen der Messung durch Interaktion der Nadel mit der Polymeroberfläche

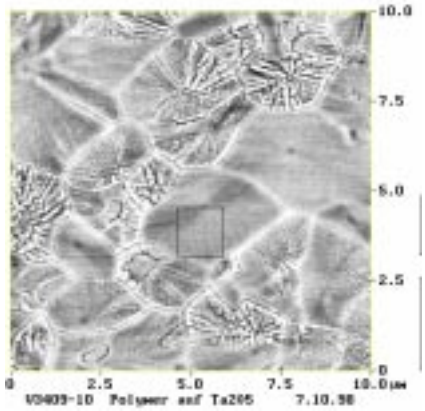


Bild 33: AFM Aufnahme einer CF-Doppelschicht D2, die auf polykristallinem Ta_2O_5 abgeschieden wurde. Die Körnerstruktur ist typisch für Ta_2O_5 und äußert sich noch auf der Polymeroberfläche mit einer $Rauheit_{rms}$ von 1,7nm

□ **Carbidisierung/Fluorierung**

Zur weiteren Haftungsverbesserung auf Ta und Ta_2O_5 wurde die Formierung einer ›carbidischen‹ Zwischenschicht angestestet. Dazu wurde eine sehr dünne, kohlenstoffreiche Schicht (P2) abgeschieden. Die Schichtstärke war aufgrund der hohen Topologie des Untergrundes (150nm Ta_2O_5) nicht im Tastschnitt meßbar. Aus dem

Vergleich mit analog beschichteten Wafern liegt sie in der Größenordnung von ein bis zwei Nanometern.
TaC bildet sich ab etwa 1000°C. Technologisch war im Versuch keine höhere Temperatur als 250°C möglich. Das genügt nicht, um die gewünschte Reaktion der abgeschiedenen CF-Schicht mit dem Ta der Unterschicht zu initiieren. Jedoch tritt die Polymerschicht mit dem Untergrund in Wechselwirkung. Es sind deutliche Unterschiede im Gang des Kontaktwinkels meßbar. Der Kontaktwinkel der Schicht auf Ta zeigt einen deutlich steileren Abfall als diejenige auf Ta_2O_5. Mögliche Erklärung ist die Formierung von TaF_5 auf Ta, welches dann aufgrung der hohen Flüchtigkeit ab 100°C rasch schwindet. Durch den höheren partiellen Verlust der Schicht an Fluor sinkt dann der Kontaktwinkel deutlicher. Für eine sichere Aussage sind höhere Temperaturen notwendig.

□ **Oberflächenaktivierung**

Eine versuchte Aktivierung (Schaffung von offenen Bindungen) einer SiO_2-Oberfläche durch in situ Überätzen im STS-Ätzer zeigte einen Kontaktwinkel von 117°, was auf den Niederschlag einer dünnen CF-Schicht mit hohem Fluoranteil hinweist. Die Aktivierung der Oberfläche in situ vor der Schichtabscheidung ist in diesem Reaktor nicht praktikabel.

Von den getesteten Verfahren zur Verbesserung der Haftung erwiesen sich die Temperungen und die Abscheidung auf polykristallinem Ta_2O_5 sowie deren Kombination als erfolgreich. In den Versuchen zur Carbidisierung und Oberflächenaktivierung konnten mit den vorhandenen technologischen Anlagen noch keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden und wurden deshalb nicht weiter verfolgt.

4.4 Verhalten in Lösung

Aus den Schichtvarianten multipliziert mit den verschiedenen Temperungen und Untergründen ergibt sich eine Vielfalt, die nicht bis in die letzte Konsequenz untersucht werden kann in verschiedensten Lösungen und im Verhalten über einen längeren Zeitraum in Lösung. Es wurde versucht, die Aussagekraft der Untersuchungen in der Breite durch Auswahl von Eckwerten sicherzustellen, im Verlaufe jedoch die Auswahl der technologischen Schichtvarianten durch Wertung einzugrenzen auf wenige, am erfolgversprechendsten Schichten, die dann in die Technologie zur Herstellung eines REFETs überführt werden können.

■ Schichtquellung

Das unterschiedliche F/C-Verhältnis der CF-Schichten äußert sich tendenziell auch in gravimetrischen Untersuchungen von Schichten, die in neutraler Lösung gelagert wurden. Der Gang des Schichtgewichtes von der trockenen Probe, über den benetzten Zustand und nachfolgender Trocknung konnte mittels Waage bestimmt werden. Die Ausgangsmasse wurde bestimmt, dann die Proben vier Tage in Lösung gelagert. Nach Entnahme und Abblasen von anhaftenden Tropfen wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Nach einer Ausheizung von 110°C und 30` erfolgte wiederum die Bestimmung der Masse der verbliebenen und trockenen Schichten. Durch den geringen Anteil der Schichten am Gesamtgewicht der Proben ergibt sich jedoch eine recht hohe Meßunsicherheit. Tendenziell erfolgt bei höherfluorierten und hydrophoben Schichten in

geringerem Maße als bei den kohlenstoffreicheren Schichten An- und Einlagerung von Wasser. Die Trocknung konnte am Kontaktwinkel verfolgt werden. Dieser erholte sich von Werten von weniger als 60° bei benetzten Proben auf jeweils die Werte der unbenetzten Proben. Nach der Trocknung ergab sich ein Gewichtsverlust gegenüber der Ursprungsschicht. Auch hier verhielten sich die unterschiedlich fluorierten Schichten verschieden: die niedrigfluorierten zeigten eine höhere Tendenz zum Materialverlust.

■ pH-Empfindlichkeit

Die Minimierung der pH-Empfindlichkeit der Funktionsschichten ist der Schwerpunkt der REFET-Entwicklung. Untersucht werden das Verhalten der einzelnen Schichtvarianten für die hergestellten CF-Schichten und deren Varianten durch Temperung in Stickstoff und Argon. Gegenübergestellt werden die Teflon AF Schichten, die im spin-on hergestellt werden sowie die hinzugezogenen CHF Proben aus dem Fraunhofer IAP in Teltow und die Parylene C Schichten von der RWTH Aachen.

Zur Anwendung kamen Lösungen, die mit KCl auf eine Leitfähigkeit von 10mS/cm eingestellt und mit KOH und HCl auf pH-Werte von pH2 bis pH12 justiert wurden. Diese Lösungen wurden verwendet, um die Anzahl der in den Lösungen vorkommenden Ionen zu begrenzen und somit leichter Aussagen machen zu können. Die Pufferkapazität der Lösungen ist gering und der aktuelle pH-Wert durch Messung mit einer pH-Glaselektrode verfolgt. Der Ablauf zur Messung folgt der Ausführung zur Methodik auf Seite 36.

Die mittleren pH-Empfindlichkeiten der CF-Schichten sind summarisch in Bild 34 aufgetragen. Die Grundtendenz liegt in einer sinkenden pH-Empfindlichkeit mit steigendem F/C-Verhältnis der untersuchten Schichten. Damit kann eine Grundüberlegung bestätigt werden, pH-stabile Potentialbildung unter den höherfluorierten CF-Schichten zu suchen. Für die hochfluorierte Schicht P3 konnte eine Restempfindlichkeit von 1,5mV/pH in einem Berich von pH3 bis pH11 festgestellt werden. Die Mehrzahl der CF-Schichten bewegt sich in einem Bereich zwischen 5 und 15mV/pH Restempfindlichkeit. Es sind Abweichungen zu beobachten, die mit Imperfektionen (Poren durch Partikel während der Abscheidung) der Schicht in Zusammenhang stehen (z. B. P10 in Bild 34). Hier und in der Haftung auf verschiedenen Untergründen zeigten sich die Doppelschichten am zuverlässigsten. Die doppelte Schichtabscheidung scheint durchgehende Poren der Einzelschichten wirksam unterbrechen zu können. Infolge der Unbeständigkeit der Schicht P3 in Lösung sind deshalb trotz etwas erhöhter pH-Restempfindlichkeiten in folgenden Untersuchungen die Doppelschichten bevorzugt worden.

Die Temperungen in Stickstoff und Argon verbessern die Schichthaftung. Bei der Verfolgung der pH-Empfindlichkeiten mit variierten Stickstofftemperungen ergeben sich differenzierten Bilder der CF-Schichten untereinander (Bild 35). In der Regel nimmt mit steigender thermischer Belastung die Empfindlichkeit auf den pH-Wert zu. Bei moderater Temperung unter 180°C kann sich auch eine leichte Verringerung der Steilheit ergeben (Der Gang von D1a (ungetempert) zu D1b (180°C) in Bild 35).

Durch Vergleich werden Unterschiede bei Temperung unter Stickstoff und unter Argon sichtbar (Bild 36). Hier führt die Temperung unter Argon zu einer pH-Empfindlichkeit, die nur etwa halb so hoch ist wie eine stickstoffgetemperte Probe. Im Gegensatz zu den geringen Unterschieden der thermischen Stabilität in Stickstoff und Argon zeigt sich ein

deutlicher Unterschied in den resultierenden pH-Antworten. Während die Temperung in Stickstoff zu einer Steilheit von etwa 22mV/pH führt, ist sie für eine unter Argon getemperte Probe etwa 13mV/pH. Dabei liegt die thermische Belastung bei der Argontemperung noch etwas höher. Obwohl Stickstoff chemisch relativ träge ist, besteht bei den angewendeten Temperaturen jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeit der chemischen Reaktion mit dem Kohlenstoff oder Fluor der CF-Schichten. Da eine Anzahl von dissozierbaren Gruppen mit Stickstoff gebildet werden können, siehe Bild 9, muß Stickstoff in der Temperung durch Argon ersetzt werden.
Aufgebrachte Teflon AF Schichten zeigen stabil pH-Steilheiten von unter 5mV/pH (Bild 37).
Die Parylene C-Proben der RWTH Aachen zeigen ein pH-Verhalten nach Bild 40. Die Steilheit der Proben liegt bei etwa 16mV/pH und erhöht sich auf nahezu NERNSTsche Steilheit nach einer Argontemperung. Die Modifikation C des Parylenes (Seite 40) erhöht zwar die Dielektrizitätszahl aber auch die pH-Empfindlichkeit. Die pH-Empfindlichkeit der C-Modifikation erreichte nicht die niedrigen Werte aus [31] von unter 10mV/pH. Die Oberfläche entwickelt bei Temperung auch unter Argon eine hohe Zahl an dissoziierbaren Gruppen [136], die für eine nahezu NERNSTsche Steilheit der Schicht nach der Temperung verantwortlich sind.
Die CHF-Proben vom FhG IAP Teltow zeigen sehr geringe pH-Steilheiten von anfangs 5mV/pH die nach 10 Tagen auf nur 1 mV/pH (pH 3..11) gesunken sind (Bild 38). Bei einer Temperung in Argon kann dieser geringe Wert sofort erzielt werden (Bild 39). Bei einer mehrwöchigen Lagerung unter Laborbedingungen ergaben sich jedoch stark veränderte pH-Kennlinien (Bild 41). Nach den Zeitkurven und der hohen Hysterese zu urteilen, findet ein Volumenprozeß im Polymer statt. Diese Veränderung konnte nicht durch eine Temperung unter Argon rückgängig gemacht werden. Auch nach Rücksprache mit dem FhG IAP Teltow konnte für dieses Verhalten keine befriedigende Erklärung gefunden werden.

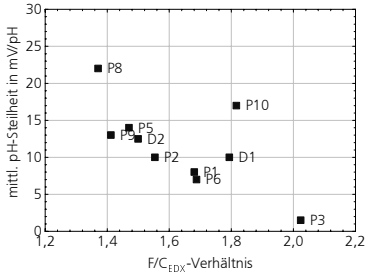


Bild 34: Korrelation zwischen den gemessenen pH-Restempfindlichkeiten und den im EDX ermittelten F/C-Verhältnissen

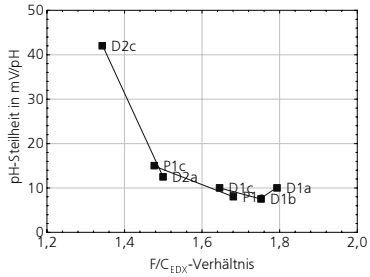


Bild 35: pH-Empfindlichkeit als Funktion des F/C-Verhältnisses und der Stickstofftemperung: a: ohne Temperung; b: 180°C Stickstofftemperung; c: 250°C Stickstofftemperung

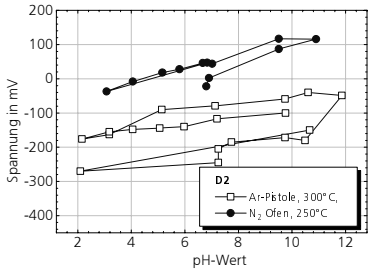


Bild 36: Vergleich der Steilheiten der Probe D2 nach Temperung unter Stickstoff bzw. Argon

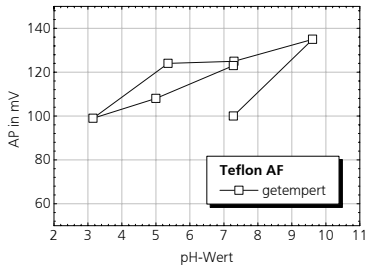


Bild 37: pH-Steilheit einer argongetemperten Teflon AF-Probe liegt bei etwa 4mV/pH

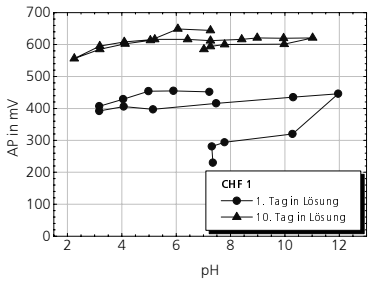


Bild 38: pH-Antwort neuer CHF Proben nach 1 und 10 Tagen in Lösung

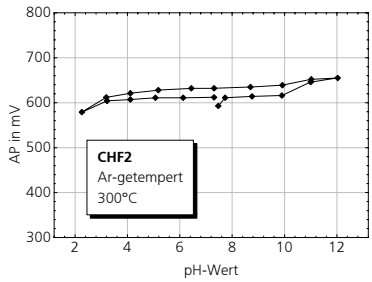


Bild 39: Für den pH-Bereich zwischen 3 und 10 bei Raumtemperatur zeigt die Ar getemperte CHF-Schicht eine Restempfindlichkeit von <2mV/pH

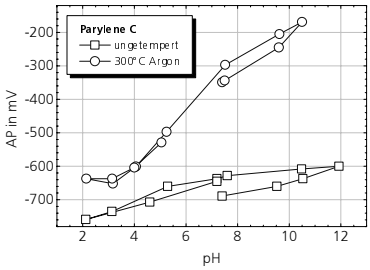


Bild 40: Verhalten von Parylene C in Lösung bei variierter Temperung ergibt 60mV/pH bzw. 35mV/pH

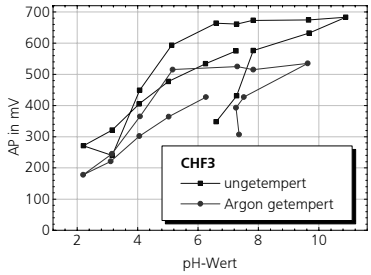
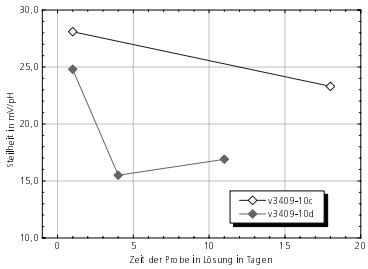


Bild 41: pH-Antwort von CHF Proben nach 4 Wochen Lagerung an Luft, mit und ohne Argontemperung

Bild 42: Die pH-Empfindlichkeiten der Proben D2c und D2d zeigen eine abnehmende pH-Empfindlichkeit mit der Verweilzeit in Lösung



■ Alkaliempfindlichkeit

Bei den Untersuchungen der Polymere zur pH-Empfindlichkeit zeigte sich eine Abhängigkeit des Arbeitspunktes von der allgemeinen Konzentration des Elektrolyten. Die Richtung der Verschiebung zeigt an, daß mit zunehmender Alkalisalzkonzentration eine Verschiebung hin zu negativeren Werten erfolgt, also gleichsam positive Ladungen kompensiert werden müssen. Die Schichten wurden dann näher auf Alkalisalzlösungen (LiCl, NaCl, KCl und CsCl) verschiedener Konzentration untersucht. Die Konzentrationen betragen 0,01, 0,1 und 0,5 Mol/l. In Bild 43 bis Bild 45 sind die Arbeitspunkte verschiedener Proben gezeigt. Die Steilheit für die einzelnen Alkalilösungen zeigt ein untereinander sehr ähnliches Verhalten bis maximal etwa 45mV/Decade.

Der Kennlinienoffset entlang der ersten Hauptgruppe H-Li-Na-K-Cs ist nicht monoton. Die Reihenfolge der Ionen untereinander ist stets gleich, auch bei sehr verschiedenen Polymerproben. Die Erklärung mit dem Ionendurchmesser oder der Hydrathüllengröße allein versagt, eventuell müssen ionenspezifische Bindungskräfte wie etwa Effekte der f-Orbitale in der Cäsiumhülle betrachtet werden. Um dieses Verhalten diskutieren zu können, wird in Kapitel 4.6 ein Modell unter Annahme einer Adsorption von Kationen hergeleitet.

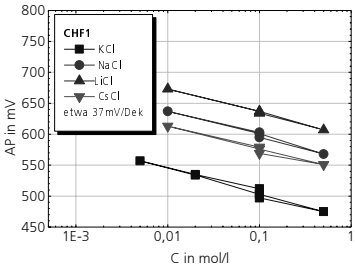


Bild 43: Arbeitspunkt der Probe CHF1 bei Variation des Salzes und dessen Konzentration

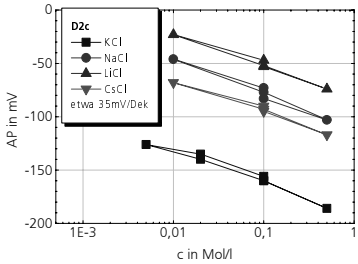


Bild 44: Arbeitspunkteinstellung der Probe D2c bei Variation des Salzes und dessen Konzentration

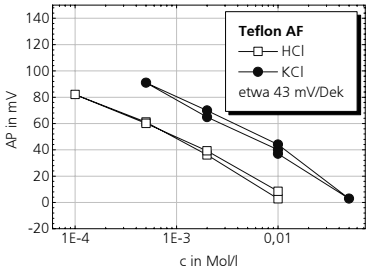


Bild 45: Vergleich der Antworten bei Kaliumchlorid und Salzsäure ohne puffernde Elektrolyten

■ Drift

Die Entwicklung des Arbeitspunktes einer CV-Probe bei Betrieb und Messung in Lösung ist eine aus vielen Einflüssen zusammengesetzte Kurve.
Zur Erläuterung sei der Meßablauf in Bild 46 betrachtet (im unteren Teil sind der pH-Wert der Meßlösung und die Temperatur mitgeschrieben). Die Einstellkurve folgt generell einem exponentiellen Verlauf. Im Bereich 65..75h und 210..220h wurde die pH-Kennlinie aufgenommen (zum Vergleich Bild 38). Besonders basische Lösungen bringen eine zum großen Teil irreversible Verschiebung des Arbeitspunktes, während saure Lösungen eher reversible Potentialveränderungen bewirken. Die Änderung der Salzlösung bei Aufnahme der Kennlinien für Alkalisalze (siehe Bild Bild 43) führt ebenfalls zu nur geringen, dauerhaften Änderungen der Polymerbeschichtung. Zur Beurteilung der Veränderungen des Schichtstapels wurden zwischenzeitlich CV-Kurven aufgenommen (in Bild 47 abgebildet).

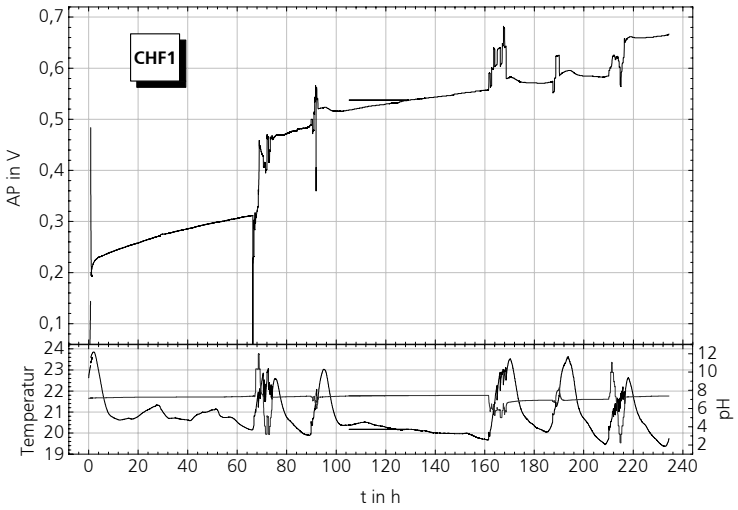


Bild 46: Vollständige Zeitkurve der Probe CHF1 mit Driftverhalten und Zusatzpotentialen (im oberen Teil) bei variierten Elektrolytlösungen als Anschaunung bei der Diskussion verschiedener Einflüsse im Text. Im unteren Diagrammteil sind die Temperatur (durchgezogene Linie mit einer 24h Periode) und der pH-Wert (graue Kurve)

Da der Arbeitspunkt $C=C_{konst}$ am Anfang der Meßreihe in der Nähe der Flachbandspannung des Halbleiters festgelegt wird, ergibt sich im Verlaufe der unterschiedlichen Messung bzw. Betrieb in Lösung eine Verschiebung des Arbeitspunktes nach positiveren Werten, da sich die Kapazität des Schichtstapels verändert. Die Art der Veränderung ist keine einfache Verschiebung der Kurve nach rechts, wie bei Veränderung nur der Oberflächenladung zu erwarten ist, sondern eine Veränderung der Kurvenform. Die Isolatorkapazität steigt im Verlaufe der Messung an, sichtbar an den Werten im Bereich der Akkumulation bei negativen Vorspannungen. Die Driften sind umso höher, je mehr sich die Kapazität in den CV-Kurven verändert. Durch eine Argontemperung kann die Schichtkapazität stabilisiert und damit eine geringere Drift erreicht werden (Bild 48). Die ungetemperte Probe erreichte nach zehn Tagen eine Drift von etwa 600µV/h, während sie für die argongetemperte Schicht nach zehn Tagen bei 350µV/h lag (Bild 46 und Bild 50). Driftkurven für getemperte CF-Doppelschichten erreichten Werte von 500µV/h und 120µV/h für 140°C bzw. 250°C stickstoffgetemperte Schichten (Bild 49). Argongetempertes TeflonAF erreichte nach zwei Tagen einen Driftwert von 60µV/h (Bild 51).

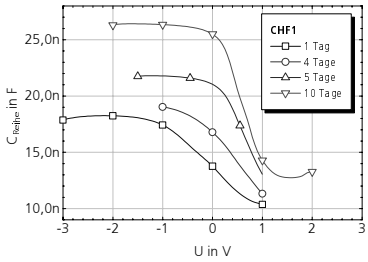


Bild 47: Veränderung der CV-Kurven infolge steigender Kapazität der Isolatorstapels ungetemperter CHF Proben bei Betrieb in Elektrolyten

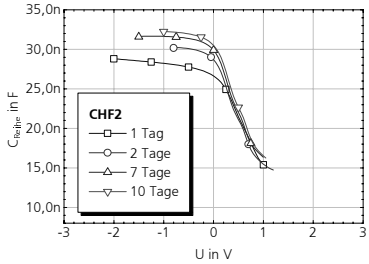


Bild 48: Stabilisierung der Polymerkapazität durch 300°C Argontemperung bei CHF Proben bei Betrieb in Lösung

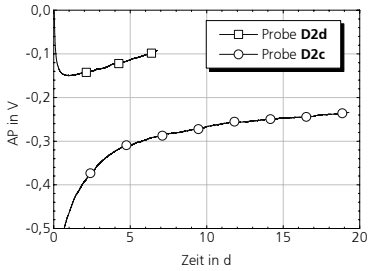


Bild 49: Driftkurven unterschiedlich getemperter Doppelschichten. Die Probe D2c erreicht nach 10 bis 12 Tage eine Driftrate von etwa 120µV/h in pH7 und Raumtemperatur

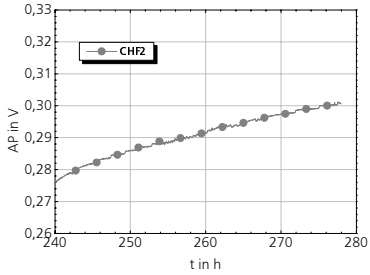


Bild 50: Die Drift der Probe CHF2 (Argon-getempert) am elften und zwölften Tag in Lösung liegt bei 0,4mV/h

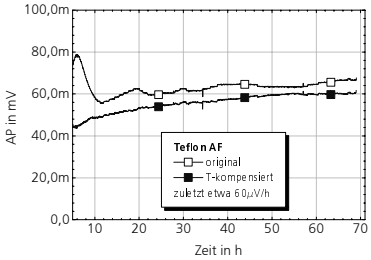


Bild 51: Driftverhalten von Teflon AF

■ Strukturänderung in Lösung

Um die Ursachen von Drift und pH-Empfindlichkeit genauer einschätzen zu können wurden Schichten P3 und P10 nach dem mehrtägigen Betrieb in Lösungen mittels XPS

analysiert. Letztere Schichtmodifikation ist noch mit unterschiedlichen Stickstofftemperungen (d: 140°C, 2h; c: 250°C, 2h) variiert. Die Spektren der Schichten P3 und P10 unterscheiden sich trotz unterschiedlicher Abscheideparameter nicht wesentlich. Beide Schichten zählen zu den höherfluorierten. Durch die oberflächennahe Analysemethode gelten die Aussagen damit auch für CF-Doppelschichten, die in ihrer oberen Schicht aus höherfluorierten Schichten bestehen.
Die Schichtkomposition ändert sich auffallend während des Betriebes in elektrolytischer Lösung. Dabei bleiben die Unterschiede der Schichten untereinander wieder gering.

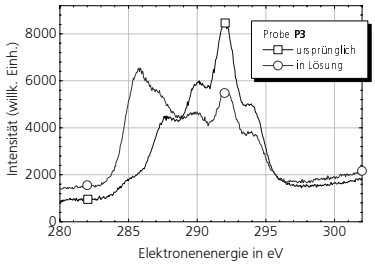


Bild 52: Vergleich der C1s-Linie der Probe P3 (ungetempert) vor und nach Immersion

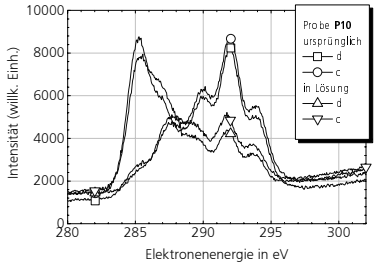


Bild 53: Vergleich der C1s-Linie der Probe P10 vor und nach Immersion, die Indizes d und c benennen die Stickstofftemperung der Schichten bei 140 bzw. 250°C, jeweils 2h

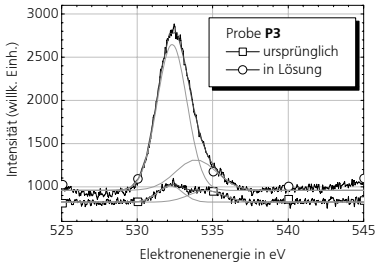


Bild 54: Die Sauerstofflinie O1s bei Probe P3 und ihre Auflösung in Unterlinien.

Da die Analysentiefe von XPS auf wenige Nanometer beschränkt ist, wird hier ein deutlich verändertes Oberflächenbild der Proben sichtbar. Die Kohlenstofflinien, die fluorierte Kohlenstoffatome anzeigen (siehe Tabelle 3) treten zurück und werden von Linien überwogen, bei denen Kohlenstoff nur an Kohlenstoff gebunden ist, oder aber mit Wasserstoff gesättigt wird. Die Sättigung mit Wasserstoff ist jedoch unwahrscheinlich, da das Prozeßplasma durch C_4F_8 gebildet wird. Hier spiegelt sich wider, daß für Schichten nach Lösungskontakt der Kontaktwinkel zu Wasser stark zurückgeht. Folgende Ursachen können angegeben werden. In die obersten Schichten

werden wahrscheinlich Wasserdipole eingebaut und es entsteht eine Quellschicht. Andererseits kann besonders im Basischen ein chemischer Einbau von Gruppen erfolgen, die Sauerstoff/Wasserstoff enthalten. Im aufgelösten XPS-Spektrum können zwei Bindungszustände für Sauerstoff ausgemacht werden. Bei den ursprünglichen Proben sind die Sauerstofflinien bei 531 und 533 eV in etwa gleich stark vertreten. Während die Linie bei 533eV nach Immersion um das drei- bis vierfache zunimmt, tritt bei der 531eV Linie eine zehnfach höher Intensität auf.
Aufgrund der Schwierigkeit, mit XPS Wasserstoff und damit auch Wasser nachzuweisen, wird dieses Ergebnis so gewertet, daß bei Immersion in die Lösung Sauerstoff bevorzugt als Carbonylgruppe eingebaut wird. Da jedoch über den Verlauf der Messung keine generelle Zunahme der pH-Steilheit erfolgt, bzw. diese sogar bei benetzten Proben zurückgehen kann, stammt der überwiegende Teil des angezeigten Sauerstoffes von eingelagerten Wassermolekeln.

Tabelle 6: Einbau von Sauerstoff in Polymerschichten und deren Zuordnung bezüglich der Kohlenstofflinie

Probe	P3a		P10d		P10c	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
O/C Verhältnis	2,4%	18,8%	3,9%	29,3%	3,3%	23,8%
davon						
Carbonylgruppe oder Wasser	1,2%	14,4%	2,4%	24,9%	1,8%	19,1%
Hydroxylgruppe	1,2%	4,4%	1,5%	4,4%	1,5%	4,7%

Die Elementanalyse ergibt einen nur geringen Einbau von Elektrolytsalzen. Die These, die Drift wird von einwandernden Ionen getragen, kann damit verneint werden. Gestützt auch auf die CV-Messungen und auf Literaturangaben zur Wasserdampfdurchlässigkeit [145] muß vielmehr angenommen werden, daß eindiffundierende Wasserdipole für eine Erhöhung der Dielektrizitätszahl und Verringerung des Kontaktwinkels verantwortlich sind.

Tabelle 7: Elementanalyse zum Einbau von Elektrolytbestandteilen

Probe	P3a		P10d		P10c	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
F/C Verhältnis	1,61	0,85	1,60	0,61	1,52	0,54
O/C Verhältnis	2,4%	18,8%	3,9%	29,3%	3,3%	23,8%
N/C Verhältnis	Spuren	5,6%	Spuren	6,6%	1,3%	6%
Na/C						2,9%
Cl/C	3‰					
Si/C	3‰	2,2%		2,9%	Spuren	7,1%
S und Ag	Spuren in allen Proben					

4.5 Diskussion der Ergebnisse

■ Zur Polymerstruktur

Die Feinstruktur der im Plasma abgeschiedenen Schichten unterscheidet sich stark von den im wäßrigen Medium großtechnisch hergestellten Molekülen wie z.B. PTFE. Die XPS-Analysen zeigen neben der CF_2-Linie in hohem Maße Linien von Kohlenstoff, der auch in seiner Umgebung kaum Fluoratome hat und Kohlenstoff, an dem nur ein Fluoratom gebunden ist. Gegenüber PTFE ebenfalls stark erhöht ist der Anteil an CF_3-Gruppen. Die Anteile der einzelnen Linien sind technologisch variierbar, jedoch in keinem Falle soweit, daß ein PTFE-ähnliches Spektrum entsteht. Aus dem Vergleich der Siede- und Schmelztemperaturen von linearen regulären perfluorierten Alkanen (Bild 55) müßten Kettenlängen größer 20 Kohlenstoffatome vorhanden sein, was aber durch die XPS-Spektren der plasmaabgeschiedenen Schichten keineswegs belegt werden kann. Die gemittelte F/C-Stöchiometrie der Schichten zeigt jedoch prozeßabhängig Werte bis nahe dem PTFE Verhältnis von zwei. Daraus läßt sich ein Modell annehmen, daß relativ ungesättigte Kohlenstoffcluster entstehen, die an der jeweiligen Außenseite von Trifluoromethylgruppen terminiert werden. Ein höheres F/C-Verhältnis der Probe widerspiegelt dann relativ kleine Cluster mit einem hohen Anteil von außenliegenden CF_3-Gruppen. Die Kondensation auf dem Substrat könnte dann durch relativ niederenergetische van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Clustern geschehen, die noch unterstützt werden durch sporadische Kohlenstoffbrücken zwischen diesen. Die hohe Transparenz der Schichten deutet auf einen nur geringen Anteil von Doppelbindungen, die die optischen Eigenschaften im sichtbaren Licht verändern würden, wie zum Beispiel im Graphit. Die außenliegenden Trifluormethylgruppen würden die stets recht hohen Kontaktwinkel zu Wasser erklären, die nur wenig mit der Gesamtstöchiometrie korrelieren. Auch ist damit das unterschiedliche Verhalten bei Temperung erklärbar. Während bei hochfluorierten Schichtkompositionen die kleineren Cluster relativ rasch sublimieren, aber auch eine stets wieder hochfluorierte Oberfläche zurücklassen, sind die kohlenstoffreichen Schichten mit ihren größeren Clustern und wohl auch deren intensiveren Vernetzung untereinander thermisch stabiler. Hier bleibt die Schichtstärke eher konstant bei Temperung, jedoch verliert die Schicht schneller die Hydrophobie, was sich in sinkenden Kontaktwinkeln bemerkbar macht. Die niedrigfluorierten Schichten erklären dann auch eine erhöhte Haftung auf dem Untergrund, da hier eher kovalente carbonische Brückenbindungen zum Beispiel zu SiO_2 Unterlagen entstehen können als bei einem dichten Mantel aus Trifluormethylgruppen, der das Kohlenstoffnetzwerk auch nach unten gegen chemische Reaktionen abzuschirmen vermag.

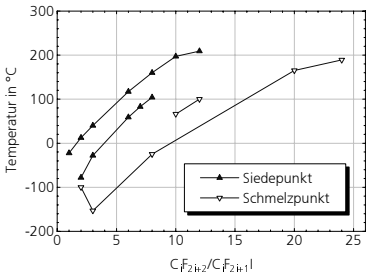


Bild 55: Schmelz- und Siedetemperaturen von perfluorierten Alkanen/-derivaten als Funktion der Kettenlänge

Es erscheint machbar, bei geeigneter Technologie und deren Beherrschung CF-Schichten herzustellen, die hohe Haftfestigkeiten, hohe Hydrophobie, geringen Anteil an Sauerstoff und eine geringe Neigung zur Oxidation sowie eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit aufweisen. Solche Schichten zeigen ein geringes Maß an dissoziierbaren Gruppen und eine stabile Potentialeinstellung an der Oberfläche sowie eine hohe Lebensdauer in wäßrigen Medien.
Gegenüber den CF-Polymeren aus der Gasphase ist beim jetzigen Stand das großtechnisch hergestellte TeflonAF von den Volumeneigenschaften her überlegen (Drift). Die besten plasmapolymerisierten Schichten mit ihrem hohen Anteil an außenliegenden Trifluormethylgruppen haben demgegenüber leichte Vorteile bei der pH-Steilheit. Die Abhängigkeiten gegenüber Alkalisalzen ist wiederum sehr ähnlich. Für die Überführung von Schichten zu Herstellung von REFETs werden die entwickelten CF-Doppelschichten und Teflon AF ausgewählt.

■ Zur Potentialbildung an polymeren Oberflächen

Bei den Untersuchungen des Verhaltens von CF-Schichten in Lösung verdichtet sich das im Folgenden gezeichnete Bild. Der anfängliche Arbeitspunkt zum Betrieb der EIS-Struktur, der in der Nähe der Flachbandspannung des eingesetzten Siliziummateriales liegt, liegt umso negativer, je höher der Fluoranteil der eingesetzten Proben ist. Es folgt eine initiale Drift in der Form eines exponentiell abklingenden Vorganges. Die Endwerte aller dieser Proben liegen dann wesentlich dichter beieinander als bei den Startwerten zu Beginn. Niedrigfluorierte Schichten zeigen hier also deutlich geringere Driften.
Bei Veränderung des pH-Wertes ins Basische hinein zeigt sich ein Aufsteilen der Kennlinie oberhalb von pH 10. Bei Interpretation nach dem Site-Binding-Modell deutet das auf dissoziierende Gruppen in diesem pH-Bereich. Jedoch zeigt die Rückfahrkurve eine deutlich Hysterese, die auf eine irreversible Veränderung der Polymeroberflächen hinweist. Bei Durchfahren des sauren Teiles ergibt sich ebenfalls eine erhöhte Steilheit, die bei schrittweiser Erhöhung des pH-Wertes jedoch mit wesentlich kleinerer Hysterese wieder zurückgeht. Im saueren Medium scheint also ebenfalls eine positive Flächenladung zu existieren, die jedoch sehr oberflächennah und reversibel ist. Diese Ergebnisse werden gewonnen mit Elektrolytlösungen, die mit KCl auf einen Leitwert von 10mS/cm eingestellt sind und mittels KOH bzw. HCl auf einen bestimmten pH-Wert gebracht werden. Bei Variation der Konzentration des Hintergrundelektrolyten KCl ergibt

sich eine starke Abhängigkeit von maximal 45 mV je Dekade Konzentrationsänderung. Diese Abhängigkeit wird in der Literatur mit dem Einfluß der Ionenstärke beschrieben. Die Richtung der Änderung der Regelspannung deutet aber konkret auf die Kompensation einer sich aufbauenden positiven Ladung an der Polymeroberfläche. Die Variation des Elektrolyten mit LiCl, NaCl, CsCl zeigt ein sehr ähnliches Verhalten dieser Salze über der Konzentration. Die Potentialänderung entlang der Konzentration ist in erster Näherung ionenunspezifisch. Jedoch zeigen die unterschiedlichen Ionen unterschiedliche Arbeitspunkte bei gleicher Konzentration. Die Lage der Arbeitspunkte ist dabei jedoch keine monotone Funktion der Lage in der ersten Hauptgruppe. Die Erklärung der Arbeitspunktlage gelingt somit nicht mit den Parametern Ionendurchmesser und Hydrathüllendurchmesser allein, sondern muß zusammen mit anderen kationenspezifischen Eigenschaften gesucht werden.
Um diese Vorstellung der relativ unspezifischen Anlagerung von Kationen an die untersuchten CF-Schichten zu überprüfen, wurden auch Messungen von unterschiedlich konzentrierten HCl-Lösungen durchgeführt und ein analoges Verhalten gefunden.
In den frühen siebziger Jahren wurde eine Modellvorstellung geschaffen, die die Potentialentstehung an SiO_2 Oberflächen beschreibt. Dieses Modell geht von einer Anzahl oberflächlicher amphoterer Gruppen aus, die mit den Lösungsionen im Gleichgewicht stehen. Dieses Site-Binding-Modell von YATES und LEVINE behandelt die Selektivität gegenüber Wasserstoffionenkonzentration und den Einfluß von Querionen (im ursprünglichen Falle Na^+ und Cl^-) bei hohen pH bzw. pOH-Werten. Dieses Modell ist bei der Beschreibung von ISFETs weit verbreitet und auch auf andere Oberflächen adaptiert worden.
Da das Modell auf der Grundannahme von dissoziierbaren Gruppen beruht, wird das Verhalten von polymeren CF-Oberflächen vom Site-Binding-Modell nicht erklärt, da von primär ungeladenen Oberflächen und eher dem Fehlen von dissoziierbaren Gruppen ausgegangen werden muß. Es wird an dieser Stelle kein Versuch unternommen, eine Anpassung zu finden. Im Folgenden soll vielmehr versucht werden, einen Ansatz zu finden, der für Kationen allgemein gilt.

4.6 Adsorptionsmodell für Kationen

Ziel ist es eine Vorstellung zu formulieren, die die bei den CV-Messungen beobachteten Empfindlichkeiten auf die pX-Werte und den Unterschied zwischen den Ionen bei jeweils gleichen Konzentrationen widerspiegelt. Die mathematischen Ausführungen können auch anhand der in Anhang M aufgeführten Mathematica-Ausdrücke nachvollzogen werden. Jene Ausdrücke liegen auch den erzeugten Diagrammen zugrunde.
Grundlegend sei von der Sternschen Vorstellung ausgegangen, daß im Elektrolyten zwei Ladungsschichten existieren. Das ist einmal eine monomolekulare Lage spezifisch adsorbierter Ionen nach der Vorstellung von LANGMUIR an der mit Wasserdipolen hydratisierten Festkörperoberfläche. Die andere ist die diffuse Schicht nach der Vorstellung von GOUY und CHAPMAN. Für die beteiligten Ionen sei vereinbart, daß die jeweiligen Hydrathüllen weitgehend intakt bleiben und sich alle Ionen bis auf diesen minimalen Abstand auf die ebenfalls mit einer von Wasserdipolen belegten Oberflächen nähern können (Bild 56). Die treibende Kraft zur Bindung von Anionen an die polymere

Oberfläche könnte durch den partiell negativ geladenen Fluormantel und damit mögliche charge-transfer-Komplexe an der Oberfläche postuliert werden.

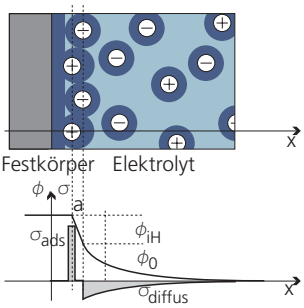


Bild 56: Zum vorgestellten Modell der Adsorption von Kationen an polymere Oberflächen

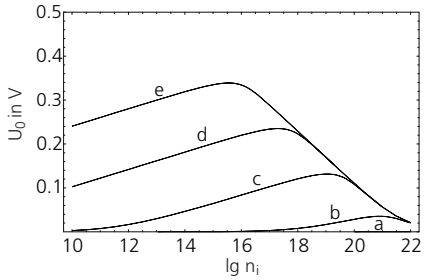


Bild 57: Oberflächenpotentiale nach Sternscher Vorstellung

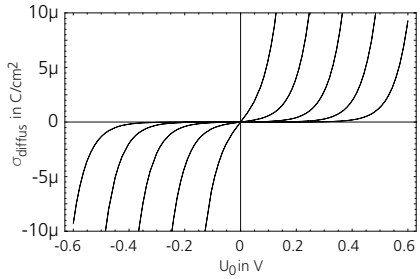


Bild 58: Ladung der diffusen Schicht bei eingeprägtem Oberflächenpotential und variierter Ionenstärke (von innen nach außen lg n_i =20..12)

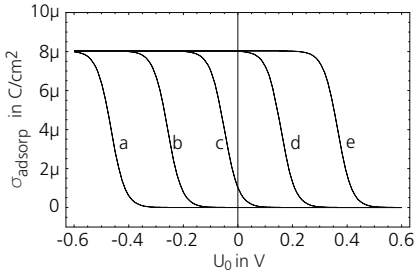


Bild 59: Die Ladung der adsorbierten Schicht bei eingeprägtem Oberflächenpotential in die Lösung und bei variierter Bindungsenergie der Ionen (von a nach e: E_b=0..-100kJ/mol)

Die Ladung der adsorbierten Ionen nach dem Ansatz von LANGMUIR wird durch Formel (48) beschrieben. Für den vorliegenden Fall hat STERN den Energieterm durch ein elektrisches Potential modifiziert, das durch das Heranführen der zu adsorbierenden Ionen aus der Lösung gegenüber ihren Gegenionen entsteht. Gleichzeitig sei von molaren auf teilchenbezogene Größen übergegangen. Eine Vereinfachung kann an dieser Stelle getroffen werden, da keine Adsorption von Anionen betrachtet werden soll und die adsorbierte Ladungsschicht eine stets positive Ladung hat.

$$\sigma_{ads} = e n_{max} \frac{v_{ion} n_{ion}}{v_{ion} n_{ion} + e^{E_b/RT} e^{FU_0/RT}} \qquad (48)$$

σ_{ads} – adsorbierte Flächenladung, n_{max} – maximale Flächenbelegung, v_{ion} – Volumen des Ions mit Hydrathülle, E_b – Bindungsenergie des Ions an die Oberfläche, n_{ion} – Teilchendichte im Volumen, U_0 – Potential gegen das Elektrolytinnere; e, R, T, F- übliche Bedeutung

Die in Kapitel II hergeleitete Form der diffusen Schicht wird noch einmal umgeschrieben und folgt

$$\sigma_{diffus} = \sqrt{\varepsilon kT2n_{ion}/100}\,(e^{FU_0/2RT} - e^{-FU_0/2RT}) \qquad (49)$$

σ_{diffus} – Flächenladung der diffusen Schicht, ϵ - Permittivität in der diffusen Schicht

Die Abhängigkeiten der aufgebauten Ladungen bei eingeprägtem Oberflächenpotential ist in Bild 58 und Bild 59 dargestellt. Beim Fehlen äußerer Felder kompensiert die diffuse Schicht die adsorbierte Schicht betragsmäßig. Durch Gleichsetzen von (48) und (49) entsteht für den Term $e^{FU_0/RT}$ eine reduzierte Gleichung vierten Grades, deren Lösung durch Kombination der Wurzeln ihrer kubischen Resolvente gelingt. Zwei der Lösungen ergeben keine reellen Werte. Durch Logarithmieren schließlich gewinnt man einen Ausdruck für das Oberflächenpotential U_0, dessen Verlauf in Bild 57 dargestellt ist. Durch die Logarithmierung entfallen noch alle Lösungen für negative Werte von $e^{FU_0/RT}$. Die Probe der gefundenen Lösungen durch Rückeinsetzen des Oberflächenpotentiales in die Verhältnisse der beiden Ladungsschichten ergibt jedoch eine Verletzung der Parität von diffuser und adsorbierter Ladung. Die Schwierigkeit liegt in dem angesetzten Term für U_0 der adsorbierten Schicht. Dieser Term soll die potentielle Energie im elektrischen Feld beschreiben, die aufgewendet werden muß, um das Teilchen aus dem Lösungsinneren an die Oberfläche heranzuführen und zu binden. Da das Potential in der diffusen Schicht über eine Wurzelabhängigkeit mit der versammelten Ladung verbunden ist, verglichen mit dem linearen Zusammenhang bei der adsorbierten Schicht, ergeben sich nur bei sehr kleinen bzw. sehr hohen elektrolytischen Konzentrationen richtige Lösungen. Insofern ist der STERNsche Ausdruck für die Modellbildung an Isolatoren nur bedingt geeignet. Eine Lösung für den geometrischen Ansatz nach STERN ist nur möglich, wenn die Potentiale von diffuser und adsorbierter Ladung getrennt werden und die chemische Interaktion der adsorbierten Schicht als unabhängig vom diffusen Potentiales betrachtet wird (Wegfall des Termes $e^{FU_0/RT}$ in (48)). Die nach diesem Vorgehen gewonnenen Verläufe für die Ladungen und Potentiale sind jedoch nur schwer mit den gemessenen CV-Kurven vereinbar.

Eine befriedigende Lösung gelingt erst, wenn angenommen wird, daß die adsorbierten Ionen infolge der chemischen Bindung mit ihrem Ladungsschwerpunkt aus der äußeren Helmholtzschicht näher zur Festkörperoberfläche hin verschoben werden. Dadurch entsteht eine Kondensatorstruktur zwischen dieser inneren und der äußeren Helmholtzschicht. Dieser geometrische Ansatz ist von Modifikationen des STERNschen Modelles und vom site-binding-model her geläufig. Das Potential der adsorbierten Ionen darf aber nicht mit dem Gesamtpotential gegenüber dem Elektrolytinneren angesetzt werden. Die entstehenden Gleichungen fünften Grades lassen sich zwar ebenfalls formal lösen, die Probe auf die dabei gebildeten Ladungen sieht aber ebenfalls die Ladungsgleichheit verletzt. Die Arbeit gegen das elektrische Feld kann also nicht bereits im Elektrolytinneren beginnen, sondern erst, wenn die Ionen von der äußeren in die innere HELMHOLTZschicht bewegt werden. Die Ionen bilden dann gegenüber der äußeren HELMHOLTZschicht ein Potential, das unabhängig vom Potential der diffusen Schicht existiert.

$$U_{iH} = \frac{\sigma_{ads}}{C''_{iH}} = \frac{e\,n_{max}}{C''_{iH}} \frac{v_{ion}n_{ion}}{v_{ion}n_{ion} + e^{E_b/RT}e^{FU_{iH}/RT}} \qquad (50)$$

U_{iH} – Spannung zwischen äußerer und innerer Helmholtzschicht, C_{iH} – dazugehörige Kapazität

Die Auflösung nach U_{iH} macht es nötig, den Exponentialterm in eine Reihe zu entwickeln, deren absolutes und lineares Glied verwendet wird. Aus der entstehenden quadratischen Gleichung wird die Lösung

$$U_{iH} = \frac{RT}{2F}\frac{v_{ion}n_{ion} - e^{E_b/RT}}{e^{E_b/RT}} + \sqrt{\left(\frac{RT}{2F}\right)^2 \frac{(v_{ion}n_{ion} - e^{E_b/RT})^2}{e^{2E_b/RT}} + \frac{e\,n_{max}v_{ion}n_{ion}}{C''_{iH}\,e^{E_b/RT}}} \quad (51)$$

gewählt, da diese sinnvolle Werte liefert. Den Ausdruck zum diffusen Potential gewinnt man jetzt durch Gleichsetzen der diffusen und adsorbierten Ladung

$$\sigma_{ads} + \sigma_{diffus} = 0 \quad (52)$$

Nach Einsetzen von (49) ergibt sich wieder eine quadratische Gleichung, deren Lösung wiederum durch Probe an den sich damit einstellenden Ladungen ausgewählt werden kann.

$$U_0 = \frac{RT}{F}\frac{f_d^2 + \sigma_{ads}^2 + \sigma_{ads}\sqrt{4f_d^2 + \sigma_{ads}^2}}{2f_d} \quad (53)$$

mit $f_d = \sqrt{\varepsilon kT2n_{ion}/100}$ und $\sigma_{ads} = C''_{iH}\,U_{iH}$.

Mit Hilfe von (51) und (53) kann die Potentialentstehung an der elektrolytberührten Polymeroberfläche bei spezifischer Adsorption von einwertigen Kationen beschrieben werden. Modellparameter sind die ionenspezifischen Werte V_{ion} und E_b sowie die unspezifischen Werte n_{max} und C_i''. Mit diesem im Resultat relativ einfachen Modell können Kurvenverläufe bequem an die Ergebnisse der CV-Messung angepaßt werden.

Da bei dieser Art der Messung die Ladungsbilanz um die in der Halbleiteroberfläche versammelten Ladungen erweitert wird, modifiziert sich (52). Bild 61 und Bild 60 zeigen Meßdaten aus der CV-Messung, die mit Graphen hinterlegt sind, die mit (51) und (53) erzeugt wurden. Die Anpassung wurde manuell durchgeführt mit den unter dem Bild angegebenen Werten.

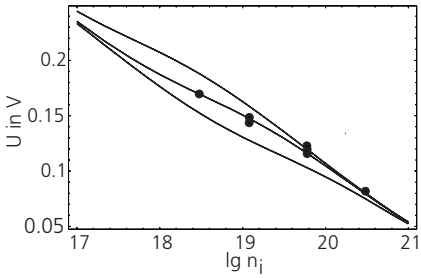


Bild 60: Anpassung des entwickelten Adsorptionsmodelles an Daten der CV-Messung mit variierter KCl-Konzentration ($C_{iH}=10^{-4}$ F/cm^2, $n_{max}=10^{15}$ 1/cm^2, E_b=-30kJ/mol (mittlere Kurve), r_{Ion}=500pm)

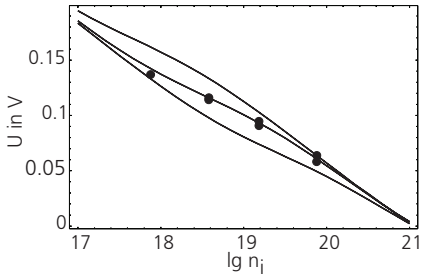


Bild 61: Anpassung des Adsorptionsmodelles an Daten der CV-Messung mit variierter HCl-Konzentration ($C_{iH}=10^{-4}$ F/cm^2, $n_{max}=10^{15}$ 1/cm^2, E_b=--35kJ/mol (mittlere Kurve), r_{Ion}=500pm)

Die Anpassung an die experimentellen Daten gelingt mit hoher Genauigkeit. Die hohen Kapazitätswerte für die adsorbierte Ladung gegenüber der diffusen Schicht sprechen für die Richtigkeit der Annahme der relativen Unversehrtheit der Hydrathüllen der Kationen auch im adsorbierten Fall. Die Energien der Bindungen liegen jedoch noch etwas oberhalb der Werte für eine physikalische Adsorption.

Die Bilder Bild 61 und Bild 60 vermitteln ein Bild an der Polymeroberfläche, das geprägt ist durch die nahezu vollständige Besetzung mit Kationen oberhalb einer Elektrolytkonzentration von 10^{20} 1/cm^3. Bei sinkender Elektrolytkonzentration desorbiert diese Ladungsschicht. Grundsätzlich wird die Potentialeinstellung jedoch vom Potential der diffusen Schicht dominiert, was sich in NERNSTschen Steilheiten bei voller Besetzung oder bei vollständigem Fehlen der adsorbierten Schicht bemerkbar macht. Nur im Bereich, wo die adsorbierte Ladungsschicht auf- oder abgebaut wird, ergeben sich Abweichungen von diesem Verhalten.

5 Messungen am REFET

Im Falle des Kontaktes der Isolatoroberfläche mit wäßrigen Lösungen stellen sich Gleichgewichte zwischen den Oberflächenladungen und den Konzentrationen im Elektrolyten ein. Da die Ladungen einer örtlichen Ordnung unterliegen, kommt es zu Potentialbildungen. Wird dieses innere Potential durch ein äußeres Feld überlagert, durch elektrische Kontaktierung der Elektrolytlösung und des Halbleiters in einer EIS-Struktur, kann in der obersten Halbleiterschicht eine Ladungsschicht entstehen, die einen Beitrag zur diffusen Schicht liefert. Ändert sich jetzt aufgrund veränderter chemischer Bedingungen im Elektrolyten das innere Potential, so spiegelt sich das letztendlich in der Halbleiterraumladung wider. Mittels eines Querstromes (Drain-Source-Strom eines Feldeffekttransistors) kann diese Raumladung präzise ausgemessen werden.
Ein gebräuchliches Verfahren zum Betrieb solcher Sensoren ist der constant charge mode. Dabei wird der FET mittels des äußeren Feldes in einen Arbeitspunkt gebracht und Strom und Spannung der Kanalzone durch Nachführen der in den Elektrolyten eingeprägten Spannung konstant gehalten. Das Maß der Nachführung ist dann ein Maß für die Potentialänderungen infolge Änderungen in der Konzentrationen der mit der Isolatoroberfläche wechselwirkenden Ionen.
Dieses Kapitel umfaßt die Überführung der Schichttechnologie in einen Ablauf zur Herstellung von REFETs auf der Grundlage der ISFET-Technologie, in deren Verlauf aufgebaute und charakterisierbare REFETs entstehen.

5.1 Die Techologie des REFET

Bei dem zugrundeliegenden Transistorelement handelt es sich um p-Kanal ISFET mit Ta_2O_5 Gateisolator, die am IMS Dresden entwickelt und hergestellt werden. Die Kanalabmessungen betragen 500µmx20µm. Das Gateoxid ist 40nm dick, worauf eine 150nm dicke Ta_2O_5 – Schicht durch Sputterung abgeschieden wird. Durch eine Temperung wird das Ta_2O_5 in einen polykristallinen Zustand überführt. Nach Vereinzelung und Aufbau in einer COB[13]-Techologie erfolgt die Verkappung mit einem Silicon Semicosil 955 von Wacker. Durch die Techologiebeherrschung werden NERNSTsche Steilheiten erzielt und Driftwerte von wenigen µV/h erreicht. Aufgrund dieser Eigenschaften des Basiselementes und der Topologie des Ta_2O_5, die sich als günstig erwiesen hat auf die Haftung der Polymerschichten, soll dieser ISFET als Meßtransducer für REFETs dienen. In den Ablauf der Herstellung sollen die erfolgversprechenden Schichten aus der Schichtentwicklung eingebettet werden.

[13] COB: Chip-On-Board

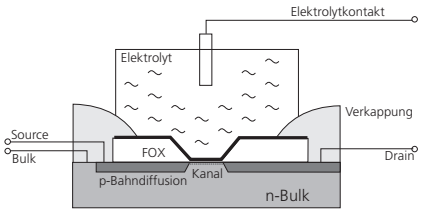


Bild 62: Schematischer Querschnitt des verwendeten p-Kanal Feldeffekttransistors in Meßlösung. Die kräftige Linie auf Feldoxid (FOX) und Gateoxid (GOX) verdeutlicht die aufgebrachten Ta_2O_5- und Polymerschichten

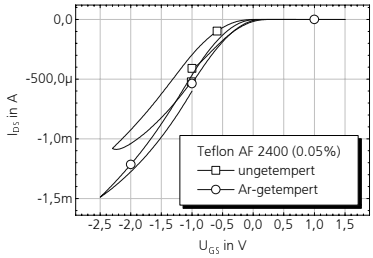


Bild 63: Eingangskennlinie mit TeflonAF 2400 bei U_{DS}=-1.2V in pH7 und 25°C mit dem Einfluß von Temperung auf Hysterese und Arbeitspunktsteilheit

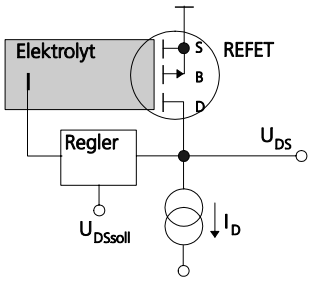


Bild 64: Meßschaltung zum Betrieb des REFET, die Funktionen sind mit Keithleygeräten K617 und SMU 236 realisiert. Der Elektrolytkontakt erfolgt durch ein Bezugssystem mit Überführung.

Die Aufbringungstechnologien der untersuchten CF-Doppelschicht D2 einerseits und der Teflon AF Modifikationen andererseits unterscheiden sich in ihrem Platz im Gesamtablauf der Transistorherstellung.

■ Schichtstrukturierung und Lithographie

In den eingangs der Arbeit benannten Entwicklungszielen der Schichttechnologie erscheint die Forderung nach einer Schichtstrukturierung als Bestandteil einer vollständigen Schichttechnologie. Lithographieschritte können die Behandlung mit Haftvermittlern für den Fotolack, Anwendung von UV-Licht, Lackentwicklung in Säuren oder Basen und unpolaren Lösungsmitteln umfassen [118]. In Anbetracht der potentiellen Veränderungen im Polymervolumen und besonders der Polymeroberfläche ist eine Strukturierung mit aufliegenden Photolackmasken oder ein lift-off Prozeß bedenklich. Die Einbettung der Schichttechnologie erfolgt daher so, daß ohne Einschränkungen für den weiteren Herstellungsverlauf und den Sensoraufbau auf eine Strukturierung verzichtet werden kann. Das geschieht, indem die Aufbringung der Schicht ganzflächig auf dem Wafer erfolgt, nachdem der Transistor mit seinen Diffusionen, Isolatorabscheidungen, Metallisierungen und Temperungen vollständig in der ISFET-Technologie hergestellt ist. Die thermischen Belastungen bei der

Polymernachbehandlung mit maximal 300°C und 1min liegen mit ihrem thermal budget weit unter der Wasserstofftemperung zur Kontaktformierung.

■ Sensoraufbau und Verkappung

Es erfolgt das Vereinzeln und Aufbau in der COB-Technologie des ISFET. Das wire bonding kann bei angepaßten Parametern des wire bonders ohne Probleme durch die ganzflächig aufliegenden Polymerschichten erreicht werden. Die Verkappung erfolgt gleich der ISFET-Technologie mit dem Silicon Semicosil 955, um für künftige Entwicklungsschritte hybride Aufbauten von ISFET/REFET-Konfigurationen zu ermöglichen. Das Silicon zeigt auch auf den hydrophoben Oberflächen der CF-Schichten eine gute Haftung und zeigte keine Leckströme entlang dieser Grenzfläche. Perspektivisch muß jedoch über einen Ersatz dieses Silicons nachgedacht werden, da die Lösungsmitteldämpfe auf den Polymerschichten abseits der Semicosilbedeckung Höfe bilden, die auf Oberflächenbelegungen und damit -veränderungen deuten.
Durch Wafersägen, Verkappung auf Platinen und Vereinzelung werden die Schichten stark durch Staub beansprucht. Trotz Reinigung im Ultraschallbad verbleiben Bedeckungen, die Einfluß auf die z. B. pH-Steilheit haben können. Das Reinigen durch Wischen muß minimiert werden, da die Schichten durch die harten Siliziumpartikel leicht Verkratzungen der Oberfläche erleiden.
Die Aufbringung von Teflon AF erfolgte auf verkappte und vereinzelte Transistoren, die mit Methanol gereinigt wurden. Dabei waren die untersuchten Modifikationen Teflon AF 1600 und Teflon AF 2400 in FC155 verdünnt. Diese Aufbringungsart ermöglicht die kostengünstige Untersuchung einer Vielzahl von Schichten auch an einzelnen Transistoren, sodaß Präparationen auf ganzen Wafern dann Versuchen mit optimalen Parametern vorbehalten bleiben können.
Nach Aufbringung wurden die TeflonAF Schichten unter Argon bei 300°C für 1min getempert. Der Einfluß der Temperung ist an der Eingangskennlinie Bild 63 sichtbar. Durch den relativ schnellen Durchlauf bei der Kennlinienmessung ergeben sich für die Ta2O5 Schichten und in größerem Maße für die Polymerschichten Hysteresen zwischen Hin- und Rücklauf. Durch die Temperung können diese Hysteresen einerseits aber auch die Transistorsteilheit im Arbeitspunkt positiv verändert werden, da durch die erhöhte Temperatur Lösungsmittelreste ausgetrieben werden und das Polymergefüge verdichtet wird.
Der Messungen wurden auf einem Driftmeßplatz mit einer Betriebsschaltung nach Bild 64 durchgeführt. Dieser Platz wurde für die Qualifizierung von ISFETs aufgebaut und ist optimiert für Driftarmut und Langzeitmessungen.

5.2 pH-Steilheit von Transistoren mit Polymerbedeckung

Die pH-Kurven wurden mit Merckpuffern aufgenommen. Bei der Messung der Schichtantwort auf pH-Änderungen ergeben sich bei prinzipieller Ähnlichkeiten Unterschiede zu den CV-Messungen an EIS-Strukturen im Detail. Während bei CV-Messungen die pH-unempfindlichen Bereiche eher im neutralen Bereich liegen, ergibt sich hier ein eher unsymmetrisches Bild, da der flache Kurvenzweig oberhalb pH7..8 liegt (Bild 67 und Bild 65). Im saueren Bereich stellen sich Steilheiten von etwa 45mV/pH ein, sowohl für die plasmabgeschiedenen Doppelschichten als auch für Teflon AF. Der

Grenzwert von etwa 45mV/pH gilt uniform für alle Schichten. Für die Teflon AF-schichten ist unerheblich, in welcher Modifikation (1600 oder 2400) und welchen Verdünnungen sie aufgebracht wurden (Bild 67 und Bild 66). Schon dünne Bedeckungen mit Teflon AF ergeben die gleichen pH-Kurven und zeigen damit eine porenarme Struktur.
Um auszuschließen, daß die Zusammensetzung der Puffer (Zitronensäure) im Sauren Ursache für die Unterschiede zu den Kurven aus der CV-Messung ist, wurde der 1:10 verdünnte pH7 Puffer mit HCl und KOH titriert. Dabei ergaben sich mit den Verläufen in Bild 68 ähnliche pH-Kurven wie mit den einzelnen pH-Puffern. Im Sinne des site-binding-Modelles deutet eine solche Kurve auf das Dissoziations-gleichgewicht einer sauren Oberflächengruppe. Bei Teflon AF ist zwar Sauerstoff im Kopolymer eingebaut, jedoch ist die Gruppe durch Trifluormethylgruppen sterisch abgeschirmt. Eine Annahme von sauren Eigenschaften erscheint somit unplausibel, zumal die plasmapolymerisierten CF-Schichten ein sehr ähnliches Verhalten zeigen, diese spezielle Gruppe des Teflon AF jedoch nicht aufweisen.
Eine mögliche Erklärung ist mit dem deutlich negativeren Arbeitspunkt begründet. Die Vorpolarisation begünstigt die Anlagerung von OH-Ionen. Dadurch kann eine monomolekulare Adsorbatschicht entstehen, die einerseits die pH-Empfindlichkeit im Basischen maskiert, da die Oberfläche bereits besetzt ist, und andererseits eine erhöhte Steilheit im Saueren begründen, da dann die adsorbierten OH-Ionen schrittweise gegen H+Ionen ausgetauscht werden können.
Im stark basischen Bereich von über pH12 ist bei plasmabgeschiedenen Doppelschichten eine irreversible Oberflächenveränderung sichtbar, die sich in einer Arbeitspunktverschiebung bei Verringerung des pH-Wertes bemerkbar macht (Bild 65). Aufgetragene Teflon AF-Schichten zeigen sich hier stabiler (Bild 68).

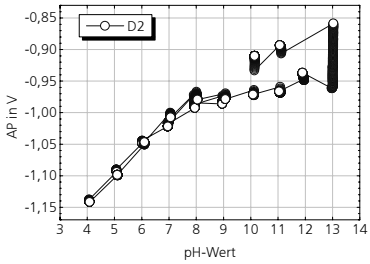


Bild 65: pH-Antwort eines REFET mit CF-Doppelschicht D2 zeigt im Basischen oberhalb pH12 eine irreversible Veränderung der Polymeroberfläche

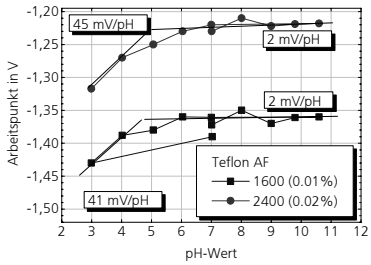


Bild 66: Vergleich des pH-Verhaltens unterschiedlicher TeflonAF-Modifikationen bei Auftrag als 0,01 bzw 0,02% verdünnter Lösungen in FC155

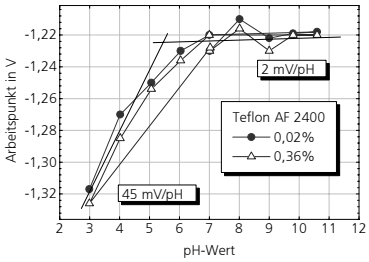


Bild 67: TeflonAF Schichten bilden auch bei starken Verdünnungen bei Aufbringen dichte Schichten, die sich nur gering von dickeren Schichten unterscheiden

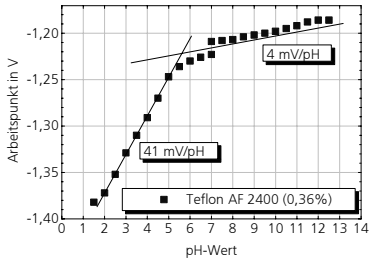


Bild 68: Die Titrierkurven mit HCl und KOH in rund pH7 Merckpuffer von Teflon AF, das als 0,36% verdünnte Lösung in FC155 aufgebracht wurde

5.3 Drift

Bei Verfolgung des Sensorsignals über einen längeren Zeitraum bei pH7 und 25°C ergeben sich Driften. Für frisch eingesetzte CF-Doppelschichtproben stellt sich nach zwei Tagen eine Restdrift von etwa 0,9 mV/h ein (Bild 69). Dieser Wert ist höher als bei den Messungen der CV-EIS-Strukturen mit 0,12mV/h, was in nicht ausgeheilten Plasmaschäden und auch in der kürzeren Meßzeit begründet liegt, da sich tendentiell die Drift nach asymptotischen Verläufen verringert.

Die TeflonAF 2400 Schichten zeigen nach Belastungen im Sauren bei pH2 und Basischen bei pH12 Driften von 130µV/h bzw. 60µV/h (Bild 70), die sich nach etwa 6 bis 7 Stunden eingestellt haben. Diese letzte Wert bestätigt die bei den CV-Driftmessungen erhaltenen Werte von 60µV/h. Durch seine reguläre Polymerstruktur zeigt TeflonAF hier ein stabileres Verhalten. Verglichen mit Driftwerten von Si_3N_4 ISFETs erreicht besonders TeflonAF vergleichbare Werte, kann jedoch noch nicht die Stabilitäten der im IMS Dresden hergestellten Ta_2O_5-Isfets von wenigen µV/h erreichen. Gerade hier liegt noch weitere Entwicklungsarbeit.

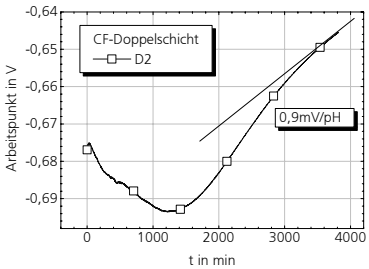


Bild 69: Drift von frisch eingesetzten REFETs mit CF-Doppelschicht D2 in pH7 und 25°C

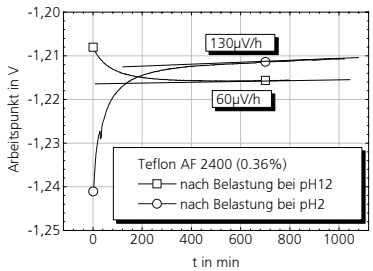


Bild 70: Erreichte Driften von REFETs mit TeflonAF 2400 nach Belastung in pH2 und pH12

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit zur Realisation eines REFETs liegt im Vermeiden der Oberflächenbeladungen, die bei ISFETs zur spezifischen Potentialbildung führen. Bei ISFETs handelt es sich um Dissoziation von Oberflächengruppen, die im Gleichgewicht mit den Ionen der Lösung stehen. Bei pH-ISFETs sind das sauerstoff- oder stickstoffbasierte Gruppen, die als Protonenakzeptoren oder –donatoren fungieren. Bei Vermeidung solcher Gruppen sollte die pH-Empfindlichkeit einer entsprechenden inerten REFET-Oberfläche zurückgehen.
Ausgehend von den theoretischen Überlegungen wurden hydrophobe Polymere als Gateisolator für die REFET-Entwicklung ausgewählt und untersucht. Insgesamt sind vier Schichtsysteme (CF-Schichten des IMS Dresden, CHF-Schichten aus dem IAP Teltow, Paryleneschichten der RWTH Aachen und Teflon AF) mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften zur Anwendung gekommen. In verschiedenen Verfahren können polymere Schichten hergestellt werden, die sich durch niedrige pH-Restempfindlichkeiten auszeichnen.
Das Schwergewicht der Entwicklung lag in den plasmapolymerisierten CF-Schichten, die in Anlagen des FhG IMS Dresden hergestellt werden können. Durch Einführung von Doppelschichten und durch Schichtnachbehandlung wurden Schichten erzielt, die auf SiO_2 und Ta_2O_5 gute Haftung und gute Haltbarkeit in Lösung aufweisen.
Parallel dazu erfolgten Untersuchungen von *TeflonAF* Schichten, die im spin-on erzeugt werden können. Bei ähnlicher pH-Restempfindlichkeit zeigten sich die letztgenannten Schichten stabiler in stark basischen Bereich oberhalb pH12 und hatten geringere Driften.
Zum Vergleich der Schichttechnologien des IMS Dresden sind plasmapolymerisierte CHF-Schichten aus dem Fraunhofer IAP in Teltow und Parylene C Schichten von der RWTH Aachen herangezogen worden. Bei den CHF-Schichten ergab sich nach anfänglich sehr guten pH-Eigenschaften eine starke Veränderung während der Lagerung. Parylene C ergibt Schichten, die sich zwar stabil in ihren Volumeneigenschaften zeigen, aber gegenüber den anderen Schichten nur mäßige pH-Empfindlichkeit haben. Durch Temperung ergab sich für Parylene C eine erhöhte pH-Restempfindlichkeit.
Die plasmapolymerisierten CF-Schichten unterscheiden sich in pH-Restempfindlichkeit, Haftung, Haltbarkeit in Lösung und ihrer Drift. Durch Abscheidung von Doppelschichten ist es gelungen, mit gutem Kompromiß hohe Haftung und niedrige pH-Restempfindlichkeit zu verbinden. Mit Argon getemperte CV-Proben mit

Doppelschichten erreichten etwa 10mV/pH, Lebensdauern von 3 Wochen in pH7 und Raumtemperatur. Dabei waren Driftraten von nur etwa 120µV/h zu beobachtet. Teflon AF Schichten zeigen aufgrund ihrer regulären Feinstruktur Driftraten von etwa 60µV/h. Beide Werte liegen damit im Bereich der Driften von Si_3N_4-Schichten, erreichen aber noch nicht die Ergebnisse der IMS Ta_2O_5-ISFETs mit wenigen µV/h[14].
Durch eine geeignete Temperung der Schichten können für die abgeschiedenen Schichten, sowohl plasmapolymerisierte als auch TeflonAF Schichten, deutlich verbesserte Haftung erreicht und die Drift durch Verdichtung der Polymergefüge minimiert werden. Der Temperung unter Argon ist gegenüber der Temperung unter Stickstoff der Vorzug zu geben, da unter Stickstoff der Einbau protolysierbarer Gruppen erfolgt, die zu erhöhten pH-Empfindlichkeiten führen.

Die Schichten mit den vorteilhaftesten Eigenschaften (TeflonAF und plasmapolymerisierte CF-Doppelschichten) sind in die Technologie zur Herstellung von REFETs auf Grundlage der ISFET-Technologie eingebettet worden. Die Verfahren wurden so angepaßt, daß REFETs aufgebaut und charakterisiert werden konnten. Die ursprünglich in den Entwicklungszielen verankerte Strukturierbarkeit der Schichten ist im jetzigen Entwicklungsstadium aufgrund der polymer- und oberflächenverändernden Prozesse im Zuge einer Lithographie nicht möglich. Durch geeignete Plazierung der Schichttechnologie im Gesamtablauf und Anpassung der Aufbautechnik kann jedoch ohne weitere Einschränkungen auf eine Strukturierung verzichtet werden.
Bei den Messungen an Transistoren mit Polymergate und den CV-Messungen ergeben sich prinzipiell ähnliche Ergebnisse. Jedoch zeigt sich, daß die Vermeidung von Oberflächengruppen allein noch nicht genügt, um ein konstantes Potential zu erreichen. Durch die negativen Spannungen über dem Gatestapel, die zur Einstellung des Arbeitspunktes des p-Kanal-Transistors dienen, ergibt sich auch die Möglichkeit der Adsorption von Anionen infolge von elektrostatischer Anziehung. Die Lösung liegt möglicherweise in einem sorgfältig angepaßten Arbeitspunkt des Transistors.
Aus der vermuteten elektrostatisch unterstützten Adsorption von Ionen ergeben sich noch Limitierungen bezüglich des Einsatzes der hergestellten REFETs im sauren Bereich. Verglichen mit Ta_2O_5-ISFETs sind weitere Anstrengungen erforderlich, durch eine weitere Verdichtung der Polymerschichten Driftverhalten und Stabilität in Lösung zu verbessern.
Die Entwicklung des REFET verläuft in Gebieten, in denen die theoretische Durchdringung nur unvollkommen ist. Neben dem ursprünglich als dominierendem potentialbildenden Vorgang bekannten Dissoziation von Oberflächengruppen wurden weitere potentialbildende Vorgänge untersucht.
In CV-Messungen an EIS-Strukturen zeigte sich eine hohe Potentialabhängigkeit von Alkalikationen der Lösung. Es konnte ein kationenunspezifisches Verhalten bei Konzentrationsänderung beobachtet werden. Dagegen gibt es einen ionenspezifischen Arbeitspunkt bei gleicher Konzentration.

---

[14] Diese Aussage gilt für diejenigen Ta_2O_5 -Schichten, die nach jetzigem Wissensstand optimal getempert wurden. Jedoch sind bei unzureichender Temperungen von Ta_2O_5-ISFETs ähnliche starke, logarithmische Driftkurven zu beobachten wie bei Si_3N_4- oder auch Polymerschichten.

Diese Beobachtungen indizieren, daß die Anwendung des site-binding-Modells mit seiner Grundannahme von dissoziierbaren Gruppen für gruppenarme Polymeroberflächen überprüft werden muß. Um die Potentialabhängigkeit von der Kationenkonzentration zu beschreiben, wird ein Modell vorgeschlagen, das von einer Adsorption von Ionen an der polymeren Oberfläche ausgeht. Der Ansatz geht dabei von den Adsorptionsisothermen nach LANGMUIR und FREUNDLICH, sowie den Vorstellungen von GOUY und CHAPMAN zur diffusen Schicht aus. Parameter für die Adsorption ist eine Bindungsenergie der Ionen an der Oberfläche. Mit Hilfe des dargestellten Ansatzes ist es möglich, erhaltene Abhängigkeiten von EIS-CV-Messungen und Messungen an REFETs qualitativ und quantitativ zu beschreiben.
Die lösungsabhängige Potentialbildung am REFET-Gate umfaßt desweiteren das Potential, das sich über der diffusen Schicht ausbildet. Die Modellrechnung zeigt, daß dieses diffuse Potential besonders bei geringen Elektrolytkonzentrationen mit einer NERNSTschen Steilheit von der Ionenstärke des Elektrolyten abhängt. Für den Betrieb eines REFET wird deshalb eine parallele Leitfähigkeitsmessung vorgeschlagen. Dieser Leitfähigkeitsmeßwert gibt jedoch nur bedingt die Ionenstärke wieder, da dieser Wert zusätzlich noch die individuellen Ionenbeweglichkeiten enthält. Zur feineren Meßwertbestimmung muß vorläufig noch in einer Elektrolytlösung ähnlicher Komposition kalibriert werden.

Insgesamt erscheint der Weg erfolgversprechend, mittels inerter Polymere als REFET-Oberflächen ein konstantes Bezugpotential zu erzielen. Jedoch müssen in weiteren Arbeiten zum REFET Anstrengungen erfolgen, um die Beobachtung von sowohl unspezifischer Anlagerung von Kationen an die partiell negativ geladenen Fluoropolymere als auch die vermutete Adsorption von Anionen infolge des Arbeitspunktes des Transistors zu mindern. Mit der geminderten selektiven Beladung der inneren Helmholtzschichten, die mit den Polymerbeschichtungen erreicht wurde, muß der Betrachtungsraum auch auf das Potential der diffusen Schicht gerichtet werden, das von der allgemeinen Ionenstärke der Lösung abhängt. Speziell der angewendete Betrieb des Transistors im constant-charge-mode bedarf der Überprüfung, da nicht mehr die Konstanz der Ladung im Transistorkanal im Vordergrund stehen kann, sondern die Konstanz der Potentiale (und damit Ladungen) in den inneren Helmholtzschichten und der diffusen Schicht.

7 Tabellen

Tabelle 8: Physikalische Konstanten [59]

Bezeichnung	Symbol	Beziehung	Wert	Einheit
Lichtgeschwindigkeit in Vakuum	c_0		299.792.458	m/s
Permeabilität von Vakuum	μ_0	$4 \pi 10^{-7}$	$12{,}566\ 370\ 614 \times 10^{-7}$	$N\ A^{-2}$
Permittivität von Vakuum	ϵ_0	$1/\mu_0 c_0^2$	$8{,}854\ 187\ 817 \times 10^{-12}$	F/m
Gravitationskonstante	G		$6{,}672\ 59(85) \times 10^{-11}$	Nm
Planckkonstante (Wirkungsquantum)	h		$6{,}626\ 075\ 5(40) \times 10^{-34}$	Js
(Drehimpulsquantum)		$h/2\pi$	$1{,}054\ 57266(33) \times 10^{-34}$	Js
Elementarladung	e	π	$1{,}602\ 177\ 33(49) \times 10^{-19}$	C
Elektronenmasse	m_e		$9{,}109\ 3897(54) \times 10^{-31}$	kg
Protonenmasse	m_p		$1{,}672\ 6231(10) \times 10^{-27}$	kg
Avogadrokonstante	N_A		$6{,}022\ 136\ 7(36) \times 10^{-23}$	1/mol
Faradaykonstante	F	$N_A\ e$	96 485,309(29)	C/mol
molare Gaskonstante	R		8,314 510 (70)	J/mol K
Boltzmannkonstante	k	R/N_A	$1{,}380\ 658\ (12) \times 10^{-23}$	J/K

Tabelle 9: Eigenschaften von Wasser unter Normaldruck (ausgenommen: Dampfdruckspalte) [59]

θ	Dichte	spez. Wärme-kap.	Dampf-druck	Visko-sität	therm. Leit-fähig-keit	Dielek-trizitäts-zahl	Ober-flächen-spannung
°C	g/cm^3	J/gK	kPa	µPa s	mW/K m	ϵ	mN/m
0	0,99984	4,2176	0,6113	1793	561,0	87,90	75,64
10	0,99970	4,1921	1,2281	1307	580,0	83,96	74,23
20	0,99821	4,1818	2,3388	1002	598,4	80,20	72,75
30	0,99565	4,1784	4,2455	797,7	615,4	76,60	71,20
40	0,99222	4,1785	7,3814	653,2	630,5	73,17	69,60
50	0,98803	4,1806	12,344	547,0	643,5	69,88	67,94
60	0,98320	4,1843	19,932	466,5	654,3	66,73	66,24
70	0,97778	4,1895	31,176	404,0	663,1	63,73	64,47
80	0,97182	4,1963	47,373	354,4	670,0	60,86	62,67
90	0,96535	4,2050	70,117	314,5	675,3	58,12	60,82
100	0,95840	4,2159	101,325	281,8	679,1	55,51	58,91

Tabelle 10: Autoprotolysewerte des Wasser [59]

θ	pK_w	K_w
0	-14,9435	$1{,}13885 \times 10^{-15}$
5	-14,7338	$1{,}84573 \times 10^{-15}$
10	-14,5346	$2{,}91991 \times 10^{-15}$
15	-14,3463	$4{,}50474 \times 10^{-15}$
20	-14,1669	$6{,}80879 \times 10^{-15}$
24	-14,0000	$9{,}99931 \times 10^{-15}$
25	-13,9965	$1{,}00802 \times 10^{-14}$
30	-13,8330	$1{,}46883 \times 10^{-14}$
35	-13,6801	$2{,}08867 \times 10^{-14}$
40	-13,5348	$2{,}91858 \times 10^{-14}$
45	-13,3960	$4{,}01764 \times 10^{-14}$
50	-13,2617	$5{,}47358 \times 10^{-14}$
55	-13,1369	$7{,}29578 \times 10^{-14}$
60	-13,0171	$9{,}61329 \times 10^{-14}$
100		

Tabelle 11: Ionenradien und Hydratationszahl [58]

Ion	Radius	Hydratations-zahl	Radius der Hydrathülle	Ionenbeweg-lichkeit (18°C)
	pm		pm	$10^{-4}cm^2/Vs$
Li^+	68	10,5	600	3,3
Ni^{2+}	78	12,7		
Mg^{2+}	78	12	800	4,6
Na^+	98	9,5	400..450	4,3
Ca^{2+}	106	12	600	
Sr^{2+}	127	11,8		
K^+	133	8	300	6,4
Ba^{2+}	143	11,7		
NH_4^+	143	6,8	250	
Cl^-	181	4		6,5
NO_3^-	275	10,2		6,2
Br^-	196	1,2		
I^-	219	1		6,6
H^+				31,5
OH^-				17,4
Ag^+				5,4
SO_4^{2-}				6,8

Tab. 12: Dipolmomente polarer Moleküle [59]

Molekül	Moment
	10^{-30} Asm
HCl	3,4
HBr	2,5
HJ	1,3
CO	0,3
H_2O	6,3
CH_3Cl	6,2
CH_3NO_2	12,7
NH_3	4,8

8 Abkürzungen

Hier erscheinen Abkürzungen, die im Text auftreten und ihre Erläuterung. Symbole, die in Formeln verwendet werden, werden bei ihrem jeweils ersten Auftreten unter der betreffenden Formel erklärt.

CF-	Polymertypus, aus Kohlenstoff und Fluor gebildet
CHF-	Polymertypus, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor gebildet
COB	chip-on-board: Technologie für die Montage von Dies direkt auf Leiterplatten
CV-	capacity-voltage: Meßmethode für spannungsabhängige Kapazitäten
EDX	Analysemethode: energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS-	electrolyte-insulator-semiconductor-Stapelstruktur: Elektrolyt-Isolator-Halbleiter-
IAP	Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung
IMS	Fraunhofer Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme
ISFET	ionensensitiver Feldeffekttransistor
pH	potentio hydrogenii: logarithmisches Maß für die Wasserstoffionenkonzentration
PTFE	Polytetrafluorethylen: kettenförmiges Fluorpolymer mit der Struktur $(-CF_2-)_n$
PvDF	Polyvinylidenfluorid: kettenförmiges CHF-Polymer mit der Struktur $(-CHF-CH_2-)_n$
PVF	Polyvinylfluorid: kettenförmiges CHF-Polymer mit der Struktur $(-CF_2-CH_2-)_n$
REFET	Referenz-Feldeffekttransistor
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
Teflon AF	Teflonmodifikation aus dem Hause Du Pont de Nemours
XPS	Analysemethode: X-ray photon spectroscopy

9 Literatur

[1] DAVID LEONARD CHAPMAN
A Contribution to the Theory of Electrocapillarity
The Philosophical Magazine; Vol. 25; 1913

[2] KARL F. HERZFELD
Über Doppelschichten und Oberflächenspannung an polarisierten Elektroden
Physikalische Zeitschrift; Bd. XXI, pp. 28..33; 1920

[3] P. DEBYE, E. HÜCKEL
Zur Theorie der Elektrolyte
Physikalische Zeitschrift; No. 9, pp. 185..206; 5; 1923

[4] OTTO STERN
Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht
Zeitschrift für Elektrochemie; Bd. 30, pp. 508-516; 1924

[5] E. WICKE, M. EIGEN, TH. ACKERMANN
Über den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wäßriger Lösung
Zeitschrift für physikalische Chemie; Bd. 1, pp. 340..364; 5/6; 1954

[6] ROBERT H. KINGSTON, SIEGFRIED F. NEUSTAEDTER
Calculation of the Space Charge, Electric Field, and Free Carrier Concentration at the Surface of a Semiconductor
Journal of Applied Physics; Vol. 26, No. 6; 6; 1955

[7] H.-P. BOEHM
Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen
Angewandte Chemie; 78. Jg, Nr. 12, pp. 617-652; 6; 1966

[8] ED. J. CRANK, G. S. PARK
Diffusion in Polymers
Academic Press, London; 1968

[9] WALTER J. HAMER, HAROLD J. DEWAYNE
Electrolytic Conductance and the Conductances of the Halogen Acid in Water
National Bureau of Standards; NSRDS-NBS 33; 5; 1970

[10] P. BERGVELD
Development of an Ions-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements
IEEE Transactions on Medical Engineering; Vol. 17; 1970

[11] R. BRDICKA
Grundlagen der physikalischen Chemie
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin; 1971

[12] KURT SCHWABE
Konzentrierte Elektrolylösungen-thermodynamische und kinetische Eigenschaften
Sitzungsberichte der sächsischen Akademie der Wissenschaften; Bd. 109, Heft 6; 1972

[13] R. D. CHAMBERS
Fluorine in Organic Chemistry
distr. by Aldrich Chemical Co.; ISBN 0-471-14330-8; 1973

[14] A. J. APPLEBY, J. O`M. BOCKRIS, R. K. SEN, B. E. CONWAY
The Quantum Mechanical Model for Electronic Charge Transfer at Interfaces
MTP International Review of Science, Butterworths University Park Press; Physical Chemistry Series One, Vol. 6 Electrochemistry; London; 1973

[15] DAVID E. YATES, SAMUEL LEVINE, THOMAS W. HEALY
Site-Binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water-Interface
Journal of the Chemical Society; 70, pp. 1807-1818; 1974

[16] B. E. CONWAY
The State of Water and Hydrated Ions at Interfaces
Advances in Colloid and Interface Science; Vol. 8; 1977

[17] DIETRICH MAIER, ANDREAS GROHMANN
Bestimmung der Ionenstärke natürlicher Wässer aus deren elektrischer Leitfähigkeit
Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung; Bd. 10; 1977

[18] THOMAS W. HEALY, LEE R. WHITE
Ionizable Surface Group Models of Aqueous Interfaces
Advances in Colloid and Interface Science; Vol. 9, pp. 303..345; 1978

[19] D. N. FURLONG, D. E. YATES, T. W. HEALY
Fundamental Properties of the Oxide/Aqueous Solution Interface
Elsevier scientific publishing company; Studies in physical and theoretical Chemistry, Vol. 11, Part B; 1978

[20] WILLIAM M. SIU, RICHARD S. C. COBBOLD,
Basic Properties of the Electrolyt-SiO_2-Si-System: Physical and Theoretical Aspects
IEEE Transactions on Electron Devices; Vol. ED-26, No. 11; 11; 1979

[21] MASAMICHI FUJIHIRA, MOTOO FUKUI, TETSUO OSA
Chemically Modified Parylene Gate Field Effect Transistors
Journal of Electroanalytical Chemistry; Vol. 106; 1980

[22] C. D. WAGNER, L. E. DAVIS, M. V. ZELLER, J. A. TAYLOR, R. H. RAYMOND, L. H. GALE
Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
Surface and Interface Analysis; Vol. 3, No. 5, pp. 211-225; 1981

[23] MICHAEL R. C. GERSTENBERGER, ALOIS HAAS
Fluorierungsmethoden in der organischen Chemie
Angewandte Chemie; 93, pp. 659-680; 1981

[24] IMANTS LAUKS
Polarizable Electrodes
Sensors and Actuators; Vol. 1, pp.261..288; 1981

[25] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH
Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie
VCH Verlagsgesellschaft; ISBN 3-527-21081-4; 1981

[26] S. M. SZE
Physics of Semiconductor Devices
John Wiley & Sons, 2. Auflage; ISBN 0-471-05661-8; 1981

[27] ARTHUR W. ADAMSON, ALICE P. GAST
Physical Chemistry of Surfaces
John Wiley & Sons, 6. Auflage; ISBN 0-471-14873-3; 1981

[28] PETER R. BARABASH, RICHARD S. C. COBBOLD
Dependence of Interface State Properties of Electrolyte-SiO_2-Si-Structures on pH
IEEE Transactions on Electron Devices; Vol. ED-29, No. 1; 1; 1982

[29] D. R. WHEELER, S. V. PEPPER
Summary Abstract: Improved Adhesion of Ni Films on X Ray Damaged Polytetrafluorethylen
Journal Vacuum Science Technology; 20(3), pp.442-443; 1982

[30] LUC BOUSSE
The Chemical Sensitivity of Electrolyte/Insulator/Silicon Structures
Dissertation; 1982

[31] H. NAKAJIMA, M. ESASHI, T. MATSUO
The Cation Concentration Response of Polymer Gate ISFET
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 129, No. 1, pp. 141-143; 1; 1982

[32] LUC BOUSSE
Single Electrode Potentials Related to Flat-band Voltage Measurements on EOS and MOS Structures
Journal of Chem. Physics; Vol. 76, No. 10, ; 5; 1982

[33] TATSUO AKIYAMA, YUSUKE UJIHIRA, YOICHI OKABE, TAKUO SUGANO, EIJI NIKI
Ion-Sensitive Field-Effect Transistors with Inorganic Gate Oxide for pH-Sensing
IEEE Transactions on Electron Devices; Vol. ED 29, No. 12; 12; 1982

[34] A. DAGHETTI, G. LODI, S. TRASATTI
Interfaciale Properties of Oxides Used as Anodes in the Electrochemical Technology
Materials chemistry and Physics; No. 8; 1983

[35] T. MATSUO , H. NAKAJIMA
Characteristics of Reference Electrodes Using a Polymer Gate ISFET
Sensors and Actuators; Vol. 5, pp. 293-305; 5; 1984

[36] LARS GULDBRAND, BO JÖRNSSON, HÅKAN WENNERSTRÖM, PER LINSE
Electrical Double Layer Forces. A Monte Carlo study
Journal of Chemical Physics; Vol. 80, No. 5, pp. 2221..2228; 5; 1984

[37] REINER STÖHR, WOLFGANG LEIMBROCK
Untersuchung chemisch sensitiver Schichten für Halbleitersensoren
Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Hochschule K.M.-Stadt; 27, 4; 1985

[38] G. S. OEHRLEIN, R. M. TROMP, J. C. TSANG, Y. H. LEE, E. J. PETRILLO
Near Surface Damage and Contamination after CF_4/H_2 Reactive Ion Etching of Si
Journal of the Electrochemical Society; Vol .132, No. 6, pp.1442-1447; 6; 1985

[39] C.H. HAMANN, W. VIELSTICH
Elektrochemie I, Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen
VCH Verlagsgesellschaft; ISBN 3-527-21100-4, 2. üb. Auflage; 1985

[40] BART VAN DER SCHOOT
Coulometric Sensors
Dissertation; Diss 86/551; 1986

[41] J. A. VOORTHUYZEN
The PressFET
Dissertation; Diss 86/1546; 1986

[42] STUART LICHT, VICTOR MARCU
A Potential- and Charge-Consistant Model for the Adsorption Dependence of the Semiconductor Flatband Potential
Journal Electroanalytical Chemistry; Vol. 210, pp. 197-204; 1986

[43] TIMOTHY B. PATRICK, KAMALESH K. JOHRI, DAVID H. WHITE, WILLIAM S. BERTRAND, RODZIAH MOKHTAR, MICHAEL R. KILBOURN, MICHAEL J. WELSH
Relacement of the Carboxylic Acid Function with Fluorine
Canadian Journal of Chemistry; Vol. 64, pp. 138-141; 1986

[44] RONALD D. MACFARLANE, CATHERINE J. MCNEAL, CHARLES R. MARTIN
Mass Spectrometric Study of Ion Adsorption on Poly(ethyleneterephtalate) and Polypropylene Surfaces
Analytical Chemistry; Vol. 58; 1986

[45] RICARDO D'AUGUSTINO, FRANCESCO CRAMAROSSA, FRANCESCA ILLUZZI
Mechanisms of Deposition and Etching of Thin Films of Plasma-Polymerized Fluorinated Monomers in Radiofrequency Discharges Fed with C_xF_y-H_z and C_xF_y-O_z Mixtures
Journal Applied Physics; Vol. 61 , No. 8, pp. 2754-2762; 4; 1987

[46] PETER R. BARABASH, RICHARD S. C. COBBOLD, WOJCIECH B. WLODARSKI
Analysis of the Threshold Voltage and its Temperature Dependence in Electrolyte-Insulator-Semiconductor Field-Effect-Transistor (EISFET`s)
Transactions on Electron Devices; Vol. ED-34, No. 6; 6; 1987

[47] TRUMAN S. LIGHT, STUART L. LICHT
Conductivity and Resistivity of Water from the Melting Point to Critical Points
Analytical Chemistry; Vol. 59; 1987

[48] E. J. R. SUDHÖLTER, P. D. VAN DER WAL, M. SKOWRONSKA-PTASINSKA, A. VAN DEN BERG, D. N. REINHOUDT
Ion-Sensing using Chemically-Modified ISFETs
Sensors and Actuators; Vol. 17, pp.189-194; 1989

[49] P. BERGVELD, A. VAN DEN BERG, P.D. VAN DER WAL, M. SKOWRONSKA-PTASINSKA, E. J. R. SUDHÖLTER, D. N. REINHOUDT
How Electrical and Chemical Requirements for REFETs May Coincide
Sensors and Actuators; Part B, Vol. 18, pp.309-327; 1989

[50] N. MAJID, S.DABRAL UND J. F. MCDONALD
The Parylene-Aluminum Multilayer Interconnection System for Wafer Scale Integration and Wafer Scale Hybrid Packaging
Journal of Electronic Materials; Vol. 18, No. 2; 1989

[51] CHIN-AN CHANG, YONG-KIL KIM, A. G. SCOTT
Adhesion Studies of Metals on Fluorcarbon Polymer Films
Journal Vacuum Science Technology; A, Vol. 8, No. 4, pp.3304-3309; 7/8; 1990

[52] A. A. LANGFORD, B. P. NELSON, M. L. FLEET, R. S. CRANDALL
Identification of Bonded Species in Hydrogenated Fluorinated Amorphous Silicon
Physical Review B; Vol. 42, No. 11, pp. 7245-7248; 10; 1990

[53] ANDREW FREEDMAN, CHARTER D. STINESPRING
Fluorination of Diamond (100) by Atomic and Molecular Beams
Applied Physics Letters; Vol. 57, No. 12, pp. 1194-1196; 9; 1990

[54] W. LEIMBROCK, U. LANDGRAF, G. KAMPFRATH
An Extended Site-Binding Model and Experimental Results of Organic Membranes for Reference ISFETs
Sensors and Actuators; Part B, Vol. 2, pp.1-6; 6; 1990

[55] RANDY, DOYLE, HAZLETT
Fractal Applications: Wettability and Contact Angle
Journal of Colloid and Interface Science; Vol. 137, No. 2, pp. 527-533; 7; 1990

[56] L. BLUM
Structure of the Electric Double Layer
Advances of Chemical Physics; Vol. 78, pp. 171-223; 1990

[57] K. MUND
Werkstoffe für implantierbare Herzschrittmacher
Dechema-Monographien; Bd. 121, VCH-Verlag; 1990

[58] HELMUTH GALSTER
pH-Messung
VCH Verlagsgesellschaft; ISBN 3-527-27836-2; 1990

[59] DAVID R. LIDE
Handbook of Chemistry and Physics
CRC Press, 71st Edition; ISBN 0-8493-0471; 1990

[60] ANAND J. BARIYA, HONGQING SHAN, CURTIS W. FRANK, SIDNEY A. SELF, JAMES P. MCVITTIE
The etching of CHF_3 Plasma Polymer in Fluorine-Containing Discharges
Journal Vacuum Science Technology; Vol. B 9(1), pp. 1-7; 1/2; 1991

[61] D. FIELD, D. F. KLEMPERER, P.W. MAY, Y. P. SONG
Ion Energy Distribution in Radio-Frequency Discharges
Journal Applied Physics; Vol. 70, No. 1, pp. 82-92; 7; 1991

[62] N. INAGAKI, S. TASAKA, K.MORI
Hydrophobic Polymer Films Plasma-Polymerized from CF_4/Hydrocarbon and Hexafluoroacetone/Hydrocarbon Mixtures
Journal of Applied Polymer Science; Vol. 43, pp. 581-588; 1991

[63] A. ERMOLIEFF, S. MARTHON, F. BERTIN, F. PIERRE, J. F. DAVIET, L. PECCOUD
X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Contamination and Cleaning of Surfaces Exposed to a Fluorocarbon Plasma
Journal Vacuum Science Technology; A, Vol. 9, No. 6, pp. 2900-2906; 11/12; 1991

[64] I. Esquivias, D. Brink, M. Dal Colle, J. Baars, M. Bruder
Properties of Anodic Fluoride Films on $Hg_{1-x}Cd_xTe$
Material Science and Engineering; Vol. B9, pp. 207-211; 1991

[65] Paul Clechet
Membranes for Chemical Sensors
Sensors ans Actuators; Part B, Vol. 4; 1991

[66] Claudine Noguera
Physics and Chemistry at Oxide Surfaces
Cambridge University Press; 1991

[67] ed. Horst Czichos
Hütte-Grundlage der Ingenieurwissenschaften
29. Auflage, Springer-Verlag; ISBN 3-540-19077; 1991

[68] N. Kordas, Y. Manoli, W. Mokwa, M. Rospert
A CMOS-Compatible Monolithic Conductivity Sensor With Integrated Elektrodes
The 7th International Conference on Solid State Sensors and Actuators; 1992

[69] Shin Arai, Kazunori Tsujimoto, Shin'ichi Tachi
Deposition in Dry Etching Gas Plasma
Japan Journal Applied Physics; Vol. 31, Part 1, No. 6B, pp. 2011-2019; 6; 1992

[70] J. J. Fombon, J. M. Chovelon, P. Chlechet, N- Jaffrezic-Renault, C. Martelet, A. Nyamsi, Y. Cros
Sensitization od Dielectric Surfaces by Chemical Grafting: Application to pH-ISFETs and REFETs
Sensors and Actuators B; Vol. 8, pp. 221-225; 1992

[71] Hsueh Yi Lu, Mark A. Petrich
NF_3 Plasma Treatment of Polymeric Dielectrics
Journal Vacuum Science Technology; A, Vol. 10, No. 3, pp. 450-454; 5/6; 1992

[72] N. Marechal, Y. Pauleau
Radio Frequency Sputtering Process of a Polytetrafluoroethylen Target and Characterization of Fluorocarbon Polymer Films
Journal Vacuum Science Technology; A, Vol. 10, No. 3, pp. 477-483; 5/6; 1992

[73] Joseph Jagur-Grodzinski
Modifikation of Polymers under Heterogeneous Conditions
Progress in Polymer Science; Vol. 17, pp. 361-415; 1992

[74] H. Perrot, N. Jaffrezic-Renault, A. Gagnaire, J. L. Duvault, G. Hollinger, N. F. De Rooij, G. Racine, S. Jeanneret, A. Maaref
Grafting of Oxidized Silicon Nitride Insulator for the Preparation of Ion-Sensitive Field Effect Transistor Monolayer Membranes
Thin Solid Films; 214, pp. 110-115; 1992

[75] Gerhard Kessling
Computer-Algebra Programme bieten Vorteile bei der Berechnung von Gleichgewichten
technical report, ; Burga-fddi-mpibpc.gwdg.de; 1992

[76] G. Beamson, D. Briggs
High Resolution XPS of Organic Polymers
John Wiley & Sons; ISBN 0-471-93592; 1992

[77] BERGMANN, SCHAEFER
Lehrbuch der Experimentalphysik, Vielteilchensysteme
Walter de Gruyter; ISBN 3 11 010978 6; 1992

[78] F. LISDAT, W.MORITZ
A Reference Element based on a Solid-State Structure
Sensors and Actuators B; Vol. 15-16, pp. 228-232; 1993

[79] KAZUFUMI OGAWA, MAMORU SOGA, YUSUKE TAKADA, ICHIRO NAKAYAMA
Development of a Transparent and Ultrahydrophobic Glass Plate
Japan Journal Applied Physics; Vol. 32, Part 2, No. 4B, pp. L614-L615; 4; 1993

[80] W. H. CHANG, I. BELLO, W. M. LAU
X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Low Energy CF^- Ion Interactions with Silicon
Journal Vacuum Science Technology; A, Vol. 11, No. 4, pp. 1221-1225; 7/8; 1993

[81] FABIENNE PONCIN-EPAILLARD, BARBARA POMEPIU, JEAN-CLAUDE BROSSE
Study of Polymer Treatment with Tetrafluoromethan Plasma: Reactivity of Fluorinated Species on Model Surfaces
Journal of Polymer Science; A, Vol. 31; 1993

[82] SEONG-KWONG-CHOI, C. W. YI, I. CHO, B. W. CHO, K. S. YUN, N. YAMAZOE
A MOSFET Type Sensor for Oxygen Sensing Using LaF_3 as a Gate Material
Sensors and Actuators; Part B, Vol. B13, No. 13-14, pp. 45-48; 1993

[83] F. DEFLORIAN, L. FEDRIZZI, P.L. BONORA
Impedance Study of the Corrosion Protection Properties of Fluoropolymer Coatings
Progress in Organic Coatings; Vol. 23, pp. 73-88; 1; 1993

[84] TIMOTHY B. PATRICK, SADEGH KHAZAELI, SOURENA NADJI, KATY HERING-SMITH, DIRK REIF
Mechanistic Studies of Fluorodecarboxylation with Xenon Difluoride
Journal of Organic Chemistry; Vol. 53, pp. 705-708; 1993

[85] S. D. COLLINS
Practical Limits for Solid-State Refence Electrodes
Sensors and Actuators; Part B, Vol. 10, pp. 169-178; 1993

[86] RICHARD P. BUCK, VASILE V. COSOFRET
Recommended Procedures for Calibration of Ion-Selective Electrodes
Pure and Applied Chemistry; Vol. 65, No. 8; 1993

[87] H.-J. FREUND, E. UMBACH
Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films
Springer Verlag; ISBN 3-540-57416; 1993

[88] H. V. HANSEN, J. G. E. GARDENIERS, J.ELDERS, H. A. C. TILMANS, M. ELWENSPOEK
Applications of fluorocarbon Polymers in Micromechanics and Micromachining
Sensors and Actuators A; 41-42, pp. 136-140; 1994

[89] J. M. CHOVELON, N- JAFFREZIC-RENAULT, Y. CROS, V. ROCHER, D. BIROT
An Oxynitride ISFET Modified for Working in Differential Mode for pH Detection
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 141, No. 2, pp. 535-539; 1994

[90] W. WIRGE, S. BAUER-GOGONEA, S.BAUER, R. GERHARD-MULTHAUPT
Plasma-Deposited Fluorocarbon Coatings For passive and active integrated Optical Devices
Nanofabrication Technologies and Device Integration; SPIE (Lindau), Vol.2213, pp. 303-310; 1994,

[91] M. K. SHI, B. LAMONTAGNE, A. SELMANI, L. MARTINU, E. SACHER, M. R. WERTHEIMER
Metalization of Teflon PFA., I. Interactions of Evaporated Cr and Al measured by X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Journal Vacuum Science Technology; A, Vol. 12, No. 1, pp. 29-34; 1/2; 1994

[92] P. J. JOHN, J. LIANG
Initial Metal Fluorid Formation at Metal/Fluorocarbon interfaces
Journal Vacuum Science Technology; Part A, Vol. 12, No. 1, pp. 199-203; 1/2; 1994

[93] D. S. KIM, Y. H. LEE
Deposition of Flourinated a.SiC:H Films at Room Temperature
Journal Electrochemical Society; Vol. 141, No. 12, pp. 3562-3571; 12; 1994

[94] GLEN D. MERFELD, MARK A. PETRICH
Plasma Fluorination of Graphite
Journal of the Vaccuum Science Technology; A, Vol. 12(2), pp. 365-368; 3; 1994

[95] A. C. CALLEGARI, H. M. CLEARFIELD, B. K. FURMAN, T. G. GRAHAM, D. NEUGROSCHL, S. PURUSHOTHAMAN
Adhesion Durability of Tantalum BPDA-PDA Polyimid Interfaces
Journal of the Vaccuum Science Technology; Vol A12(1), pp. 185-191; 1; 1994

[96] M. HISADA, S. NAKAMURA
Highly Selective Etching of a SiO_2 Film to a Metal Layer
Symposium on Plasma Processing, San Fransisco, Ca. 1994; 1994

[97] CARLOS A. LEON Y LEON, LJUBISA R. RADOVIC
Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces
Chemistry and Physics of Carbon; Vol. 24; 1994

[98] M. SLUYTERS-REHBACH
Impedances of Electrochemical Systems: Terminology, Nomenclature and Representation, Part I
Pure and Applied Chemistry; Vol. 66, No. 9; 1994

[99] KEN FUJITA, YASHUHIRO MIYAKAWA, NORIO HIRASHITA
X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies on Pyrolysis of Plasma-Polymerized Fluorocarbon Films on Si
Japan Journal Applied Physics; Vol. 34, Part 1, No. 1, pp. 304-306; 1; 1995

[100] TIM C. S. CHEN, SHARMILA M. MUKHOPADHYAY
Metalization of Electronic Polymers: A Comparative Study of Polyvinylidene Fluoride, Polytetrafluorethylen, and Polyethylen
Journal Applied Physics; Vol. 78, No. 9, pp. 5422-5426; 11; 1995

[101] KAZUHIKO ENDO, TORU TATSUMI
Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films Grown by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition for Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics
Journal Applied Physics; Vol. 78, No. 2, pp. 1370-1372; 7; 1995

[102] M. E. RYAN, J. L. C. FONSECA, S. TASKER, J. P. S. BADYAL
Plasma Polymerisation of Sputtered Poly(tetrafluoroethylen)
Journal of Physical Chemistry; Vol. 99, No. 18; 1995

[103] Z. LEO WU, G. R. GOVINDA RAJU
Electrical Conduction in Fluoropolymer Films
IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation; Vol. 2, No. 3, pp. 475-482; 6; 1995

[104] KOIJ MIYATA, KNIMASA TAKAHASHI, SHIGERU KISHIMOTO, MASARU HORI, TOSHIO GOTO
CF_x (X=1-3) Radical Measurements in ECR Etching Plasma Employing C_4F_8 Gas by Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy
Japanese Journal of Applied Physics; Vol 34, Part 2, No 4A, pp. L444-L447; 1995

[105] LEO DE MAEYER, GERHARD KESSLING
Ion-Solvation and Ion-Pair Equilibria in Electrolyte Solutions
Journal of Molekular Liquids; Vol. 67, pp. 193-210; 1995

[106] GERHARD KESSLING, LEO DE MAEYER
Precision Modelling of Conductivity Data of Monovalent Aqueous Electrolytes
Journal of the Chemical Society/Faraday Transactions; Vol. 91, pp. 303..317; 1995

[107] P. K. WU, G.-R. YANG, J. F. MCDONALD, T. M. LU
Surface Reaction and Stability of Parylene N and F Thin Films at Elevated Temperatures
Journal of Electronic Materials; Vol. 24, No. 1; 1995

[108] MIYAKAWA YASHUHIRO, MATSUI TAKAYUKI, KANAMORI JUN
Self-Aligned Contact Hole Etching Technologies Utilizing He/C_4F_8 ECR Plasma
SEMI Technology Symposium, Chibe; 1995

[109] R. HSIAO, D. MILLER
Etching of Tantalum in Fluorine-Containing High Density Plasmas
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 143, pp. 3266-3270; 10; 1996

[110] Z. M. BACCAR, N. JAFFREZIC-RENAULT, C. MARTELET, H. JAFFREZIC, G. MAREST, A. PLANTIER
Sodium Microsensors Based on ISFET/REFET Prepared through an Ion-Implantation Process Fully Compatible with a Standard Silicon Technology
Sensors and Actuators; Part B, Vol. 32, pp.101-105; 2; 1996

[111] M. J. M. VUGTS, L. J. F. HERMANS, H. C. W. BEIJERINCK
Ion-assisted Si/XeF_2 Etching: Temperature Dependence in the Range 100-1000K
Journal of the Vaccuum Society; Vol A14(5); 10; 1996

[112] KAZUHIKO ENDO, TORU TATSUMI, YOSHIHISA MATSUBARU
Effect of Bias Addition on the Gap-Filling Properties of Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films Grown by Helion Wave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

Japanese Journal of Applied Physics; Vol 35, Part 2, No 10B, pp. L1348-L1350; 1996

[113] KOIJ MIYATA, MASARU HORI, TOSHIO GOTO
Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy Measurements of CFx (X=1-3) Radical Densities in Electron Cyclotron Resonance Plasmas Employing CF_4, C_4F_8, CF_6 and CHF_3 Gases
Journal of the Vaccuum Science Technology; Vol A14(4), pp. 2343-2350; 7; 1996

[114] THOMAS KREKLER, RAINER ERBACH, FRANK KAUFFMANN, BERND HOFFMANN, WERNER MORITZ
Superposition of Sensitivities in Sensors with Hydrophobic Polymers on Field-Effect Devices
Sensors and Materials; Vol 8, No 2, pp. 99-112; 1996

[115] SATOSHI SHIBIUCHI, TOMOHIRO ONDA, NAOKI SATOH, KAORU TSUJII
Super Water Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure
Journal of Physical Chemistry; Vol. 100, pp. 19512-19517; 1996

[116] JOHN WARY, ROGER OLSON, WILLIAM BEACH
Polymer Developed to be Interlayer Dielectric
Semiconductor International; 6; 1996

[117] JACOB ISRAELACHVILI, HÅKAN WENNERSTRÖM
Role of Hydration and Water Structure in Biological and Colloidal Interactions
Nature; Vol. 379; 1996

[118] DIETRICH WIDMANN, HERMANN MADER, HANS FRIEDRICH
Technologie hochintegrierter Schaltungen
Springer Verlag; ISBN 3-540-59357 2. Auflage; 1996

[119] R. SHARANGPANI, R. SINGH
A Comparative Study of Spin-On and Chemical Vapor Deposited Teflon Amorphous Fluoropolymer Thin Films
Journal Electrochemical Society; Vol. 144, No. 8, pp. 2924-2928; 8; 1997

[120] KAORU TSUJII, TAKAMASA YAMAMOTO, TOMOHIRO ONDA, SATOSHI SHIBUICHI
Superölabstoßende Oberflächen
Angewandte Chemie; 109, Nr. 9, pp. 1042-1044; 1997

[121] H. BIEDERMANN, P. BÍLKOWÁ, J. JEZEK, P. HLÍDEK, D. SLAVÍNSKÁ
RF Magnetron Sputtering of Polymers
Journal of Non-Crystallin Solids; No. 218, pp. 44-49, ; 1997

[122] R. KACPRZYK, J. ZIAJA
Properties of Corona Charged Plasma Vapour Deposited PTFE Film
Journal of Electrostatics; 40&41, pp.319-323; 1997

[123] H. Y. KIM, H. K. YASUDA
Effect of Reactor Size on Plama Polymerization of Perfluorpropen
Journal Vacuum Science Technology; A, Vol. 15, No. 4, pp. 1837-11847; 7/8; 1997

[124] KENJI AOYAGI, ITSUO ISHIKAWA, KAZUYA NAGASEKI, YUUJI HIROSE, YUKINORI SAITO, SHINJI SUGAMATA
Characteristics of Parallel-Plate RF Discharges in CF_4 Gas and CF_4/O_2 Mixtures
Japan Journal Applied Physics; Vol. 36, No. 8, part 1, pp. 5286-5289; 8; 1997

[125] SHINYA SASAKI, ITSUO ISHIKAWA, KAZUYA NAGASEKI, YUUJI HIROSE, YUKINORI SAITO, SHINJI SUGANOMATA
Positive Ions in CF_4 RF Discharge in a Planar Diode
Japan Journal Applied Physics; Vol. 36, No. 8, part 1, pp. 5296-5299; 8; 1997

[126] KAREN BRACE, CATHERINE COMBELLAS, ERIK DUJARDIN, ANDRÉ THIÉBAULT, MICHEL DELAMAR, FRÉDÉRIC KANOUFI, MARTIN E. R. SHANAHAN
Surface Modification of Halogenated Polymers: 1. Polytetrafluoroethylene
Polymer; Vol. 38, No. 13, pp. 3295-3305; 1997

[127] J. BEHNISCH, A. HOLLÄNDER
Thermo-oxidative Degradation of Fluorohydrocarbon Plasma Polymer Layers
13th International Symposium on Plasma Chemistry; Vol 3; 8; 1997

[128] G. M. W. KRÖSEN, HO-JUN LEE, HIROSHI MORIGUCHI, HIDEKI MOTOMURA, TATSURU SHIRAFUJI, KUNIHIDE TACHIBANA
Investigations of the Surface Chemistry of Silicon Substrates Etched in a RF-Biased Inductively Coupled Fluorocarbon Plasma Using Fourier-Transform Infrared Ellipsometry
Journal of the Vaccuum Science Technology; Vol A16(1), pp. 225-232; 1; 1998

[129] W. W. STOFFELS, E. STOFFELS, K. TACHIBANA
Polymerization of Fluorocarbons in Reactive Ion Etching Plasmas
Journal of the Vaccuum Science Technology; Vol A16(1), pp. 87-95; 1; 1998

[130] PETER VAN GERWEN, WIM LAUREYN, WIM LAUREYS, GUIDO HUYBERECHTS, MAAIKE OP DE BEECK, KRIS BAERT, JAN SULS, WILLY SANSEN, P. JACOBS, LOU HERMANS, ROBERTS MERTENS
Nanoscaled Interdigitated Electrode Arrays for biochemical Sensors
Sensors and Actuators; Vol. B49, pp. 73..80; 1998

[131] K. BERNHARDT
Modifikation von Plasmapolymerisierten Tetrafluorethylen-Schcihten mit Hilfe eines Monomer-Verdampfers
Dissertation, Tu Wien; 1998

[132] MUNETO INAYOSHI, MASAFUMI ITO, MASARU HORI, TOSHIO GOTO, MINEO HIRAMATSU
Formation and Micromachining of Teflon (Fluorocarbon Polymer) Film by a Completely Dry Process using Synchrotron radiation
Journal of Vacuum Science Technology; B 17(3); 5/6; 1999

[133] ALES FIALA, MARK KIEHLBAUCH , SERGEJ MAHNOVSKI, DAVID B. GRAVES
Model of Point-of-Use Plasma Abatement of Perfluorinated Compounds with an Inductively Coupled Plasma
Journal of Applied Physics; Vol. 86, No. 1, pp. 152-161; 7; 1999

[134] ISAAC C. SANCHENZ, THOMAS M. TRUSKETT, PIETER J. IN `T VELD
Configurational Properties and Corresponding States in Simple Fluids and Water
Journal of Physical Chemistry; Part B, Vol. 103, No. 24, pp. 5106-5116; 2; 1999

[135] F. BORDI, C. CAMETTI, A. MOTTA, G. PARADOSSI
Electrical Conductivity of Dilute and Semidilute Aqueous Polyelectrolyte Solutions. A Scaling Approach
Journal of Physical Chemistry; Part B, Vol. 103, No. 24, pp. 5092-5099; 5; 1999

[136] YONG CHUN QUAN, JONGRYANG JOO, DONGGEUN JUNG
Polymer-like Organic Thin Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition Using the Para-xylene Precursor as Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics for Multilevel Metallization
Japanese Journal Applied Physics; Vol. 38, part 1, No 3a, pp. 1356..1358; 1999

[137] JOANNA SADLEJ, VICTORIA BUCH, J. K. KAZIMIRSKI, UDO BUCK
Theoretical Study of Structure and Spectra of Cage Clusters (H_2O), n=7-10
Journal of Physical Chemistry; Part A, Vol. 103, pp. 4933..4947; 1999

[138] G. CUNGE, J. P. BOOTH
CF_2 Production and Loss Mechanisms in Fluorcarbon Discharges:, Fluorine-poor Conditions and Polymerization
Journal of Applied Physics; Vol. 85, No. 8, pp.3952..3959; 4; 1999

[139] M. T. RODGERS, P. B. ARMENTROUT
Absolute Binding Energies of Sodium Ions to short Chain Alcohols, $C_nH_{2n+1}O$, n=1-4, Determined by Threshold Collision-Induced Experiments and Ab Initio Theorie
Journal of Physical Chemistrie; Part A, Vol. 103, pp. 4955..4963; 1999

[140] EIJI ITOH, MITSUMASA IWAMOTO
Interfacial Electrostatic Phenomena and Capacitance-Voltage Characteristics of Ultrathin Polyimid Langmuir-Blodgett Films
Journal of Applied Physics; Vol. 85, No. 10; 5; 1999

[141] A. VANHULSEL, E. DEKEMPENEER, J. SMEETS
Plasma Polymerization of Fluorine Alloyed Amurphous Carbon Coatings
Journal of Vacuum Science and Technology; Part A, Vol. 17, No. 4; 7/8; 1999

[142] D. M. WOLFE, B. J. HINDS, F. WANG, G. LUCOVSKY, B. L. WARD, M. XU, R. J. NEMANICH, D. M. MAHER
Thermodynamical Stability if Silicon-Oxygen-Carbon Alloy Thin Films: A Model System for chemical And Structural Relaxation at SiC-SiO_2 Interfaces
Journal of Vacuum Science and Technology; Part A, Vol. 17, No. 4; 7/8; 1999

[143] HIROFUMI SATO, FUMIO HIRATA
Ab Initio Study on Molekular and Thermodynamic Properties of Water: A Theoretical Prediction of pK_w over a Wide Range of Temperature and Density
Journal of Physical Chemistry; Part B, Vol. 103; 1999

[144] T. SCHWARZ-SELINGER, A. VON KEUDELL, W. JACOB
Plasma Chemical Vapor Deposition of Hydrocarbon films: The Influence of Hydrocarbon Source Gas on the Film Properties
Journal of Applied Physics; Vol. 86, No. 7; 10; 1999

[145] R. BUCHHOLD, NAKLADAL, G. GERLACH, M. HEROLD, G. GAUGLITZ, K. SAHRE, K-J. EICHHORN
Swelling Behavior of Thin Anisotropic Polymer Layers
Thin Solid Films; Vol. 350; 1999

[146] H. SUZUKI, H. SHIRROISHI, S. SASAKI, I. KARUBE
Development of Thin Film Liquid-Junction Ag/AgCl Reference Electrodes and Their Application to One-Chip Micro Chemical Sensors
Transducer `99; 1999

[147] WEONG-JEONG LEE, HYEON-SOO KIM, GEUN-YOUNG YEOM, JONG-TAE BAEK
Investigation of Surface Polymerization on Silicon Exposed to C_4F_8 Helicon Wave Plasmas
Thin Solid Films; Vol. 341; 1999

[148] INDRAJIT BANERJEE, MARNIE HARKER, L. WONG, P. A. COON, KAREN K. GLEASON
Characterization of Chemical Vapor Dposited Armorphous Fluorocarbons for Low Dielectric Constant Interlayer Dielectrics
Journal of the Electrochemical Society; Vol. 146, No. 6; 1999

[149] MICHAL CHUDY, WOJCIECH WRÓBLEWSKI, ZBIGNIEW BRZÓZKA
Towards REFET
Sensors and Actuators; Vol. B57; 1999

[150] HARUO YOKOMICHI, ATSUSHI MASUDA
Effect of Sputtering with Hydrogen Dilution on Fluorine Concentration of Low Hydrogen Content Fluorinated Amorphous Carbon Thin Films with Low dielectric Constant
Journal of Applied Physics; Vol. 86, No. 5; 5; 1999

Anhang M: Listing zur Herleitung des Adsorptionsmodelles

Die adsorbierte Ladungsschicht an Kationen hat nach der Langmuirschen Vorstellung die Form

```
ClearAll[σal, fa, fb, kb]
σal = Simplify[fa fb^(1/kb) / (1 + fb^(1/kb))]
```

Dabei sind die Terme fa und fb Abkürzungen für die maximale Flächenladung der adsorbierten Schicht bzw. das Produkt Produkt aus Ionenkonzentration in der Lösung und dem von einem hydratisierten Ionen eingenommenen Volumen. Der Term kb=exp(Eb/RT) beinhaltet die molare Bindungsenergie der betrachteten Ionen.
Die maximale Flächenladung der adsorbierten Schicht ergibt sich zu

```
ClearAll[fa, fb, kb, vi,
  eb, nmaxexp, niexp, k, T, R, F];
fa = elad 10^nmaxexp; fb = vi 10^niexp;
vi = 4 / 3 Pi (500 10^(-12))^3;
kb = Exp[eb / (R T)];
nmaxexp = 13;
elad = 1.602 10^(-19); k = 1.38 10^(-23);
R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
Plot[Log[10, fa], {nmaxexp, 10, 15}, Frame → True,
  FrameLabel → {"lg n_max", "lg σ_max"}];
Print["Die Ladung der adsorbierten
   Schicht über der Bindungsenergie und
   der Ionenkonzentration in der Lösung"]
Plot3D[σal, {eb, -100000, 10000},
  {niexp, 10, 22}, PlotPoints → 30];
```

Die diffuse Schicht hat die Gestalt

```
ClearAll[σd, fd, ks]
σd = -fd Simplify[√ks - 1/√ks]
```

Da die diffuse Schicht als Reaktion auf eingeprägte Oberflächenpotentiale verstanden wird, ergibt sich bei positiven Potentialen eine negative diffuse Ladung

```
ClearAll[ks, fd, niexp, k, T, R, F];
ks = e^(F us/(R T));
∈a = 50; ∈0 = 8.85 10^-12;
fd = √(2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100)
elad = 1.602 10^-19; k = 1.38 10^-23;
R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
σd
Plot3D[σd, {us, -1, 1}, {niexp, 10, 22},
  PlotPoints → 30, PlotRange → {-0.0002, 0.0002}];
```

Das innere Potential

In Abhängigkeit der Ionenkonzentration der Lösung, der Bindungsenergie an der Oberfläche wird sich ein Adsorptionsgleichgewicht einstellen. Bei Fehlen von äußeren Feldern wird sich die diffuse Schicht so einstellen, daß sie die adsorbierte dem Betrage nach ausgleicht. Im Vorzeichen wird sie entgegengestzt geladen sein. Die Summe beider Ladungen wird verschwinden.

```
ClearAll[ fa, fb, fd, kb, ks,
  vi, eb, nmaxexp, niexp, k, T, R, F];
σal
σd
g1 = σal + σd == 0
g1l = Flatten[Solve[g1, ks]];
g1ldim = Dimensions[g1l]
```

Die letzt Zeile zeigt die Lösungsvielfalt.
Die Lösung für ks muß logarithmiert werden, um das Potential über der diffusen Schicht zu bestimmen. Damit sind nur positive Lösungen für ks gültig.

```
ClearAll[fa, fb, fd, kb, vi, k0,
  eb, nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, k, T, R, F];
kb = e^(eb/(R T));
∈a = 50; ∈0 = 8.85 10^-12;
fa = elad 10^nmaxexp; fb = vi 10^niexp;
fd = Sqrt[2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100]
elad = 1.602 10^-19; k = 1.38 10^-23;
R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
For[i = 1, i ≤ (g1ldim[[1]]),
 Print["diffuses Potential bei Lösung ", i];
 Plot3D[R T / F Log[g1l[[i]][[2]]],
  {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 00000},
  PlotRange -> All, PlotPoints → 20 ] ;
 Print["adsorbierte Ladung bei Lösung ", i];
 Plot3D[σal, {niexp, 10, 22},
  {eb, -100000, 00000},
  PlotRange -> All, PlotPoints → 20 ] ;
 Print["diffuse Ladung bei Lösung ", i];
 Plot3D[-fd (Sqrt[g1l[[i]][[2]]] -
     1/Sqrt[g1l[[i]][[2]]]),
  {niexp, 10, 22},
  {eb, -100000, 00000}, PlotRange -> All,
  PlotRange -> All, PlotPoints → 20 ];
 i++]
```

Aus den Lösungen ist diejenige gewählt, bei der sich positive Potentiale über der diffusen Schicht ergeben, da sich Kationen an der Oberfläche befinden. Durch Rückeinsetzen der gefundenen Lösungen muß überprüft werden, daß sich sinnvolle Ergebnisse bei den Ladungen ergeben. Das sind einmal positive Ladungen in der adsorbierten Schicht und negative Ladungen in der diffusen Schicht und betragsmäßige Gleichheit untereinander.

```
grlist = List[];
ClearAll[fa, fb, fd, kb, vi, k0,
  eb, nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, k, T, R, F];
kb = ⅇ^(eb/(R T));
∈a = 50; ∈0 = 8.85 10^-12;
fa = elad 10^nmaxexp; fb = vi 10^niexp;
fd = Sqrt[2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100]
elad = 1.602 10^-19; k = 1.38 10^-23;
R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
For[i = 1, i ≤ 5,
 eb = -i * 20000;
 AppendTo[grlist,
  Plot[R T / F Log[g1l[[2]][[2]]],
   {niexp, 10, 22},
   PlotRange -> All, Frame → True ]];
 AppendTo[grlist, Plot[σal, {niexp, 10, 22},
   PlotRange -> All , Frame → True]];
 AppendTo[grlist, Plot[-fd (Sqrt[g1l[[2]][[2]]] -
      1/Sqrt[g1l[[2]][[2]]]),
   {niexp, 10, 22},
   PlotRange -> All, PlotRange -> All,
   Frame → True ]];
 i++]

Show[grlist[[1]], grlist[[4]],
  grlist[[7]], grlist[[10]], grlist[[13]]];
Show[grlist[[2]], grlist[[5]], grlist[[8]],
  grlist[[11]], grlist[[14]]];
Show[grlist[[3]], grlist[[6]], grlist[[9]],
  grlist[[12]], grlist[[15]]];
```

Mit äußerem Potential für CV-EIS-Struktur

Da im realen Meßvehikel der Zustand ausgelesen werden muß, ergibt sich eine dritte Ladung in der Halbleiteroberfläche, die in die Ladungsbilanz eingeht.

```
ClearAll[ fa, fb, fd, kb, ks,
  vi, eb, nmaxexp, niexp, k, T, R, F];
σal
σd
g2 = σal + σd + σm == 0
g2l = Flatten[Solve[g2, ks]];
g2ldim = Dimensions[g2l]

ClearAll[fa, fb, fd, kb, vi, k0,
  eb, nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, k, T, R, F];
kb = e^(eb/(R T));
∈a = 50; ∈0 = 8.85 10^-12;
fa = elad 10^nmaxexp; fb = vi 10^niexp;
fd = Sqrt[2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100]
elad = 1.602 10^-19; k = 1.38 10^-23;
R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
σm = -5 10^-6;
For[i = 1, i ≤ (g2ldim[[1]]),
 Print["diffuses Potential bei Lösung ", i];
 Plot3D[R T / F Log[g2l[[i]][[2]]],
  {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 00000},
  PlotRange -> All, PlotPoints → 20 ] ;
 Print["Regelspannung bei Lösung ", i];
 Plot3D[
  -0.5 - R T / F Log[g2l[[i]][[2]]],
  {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 00000},
  PlotRange -> All, PlotPoints → 20 ] ;
 Print["adsorbierte Ladung bei Lösung ", i];
 Plot3D[σal, {niexp, 10, 22},
  {eb, -100000, 00000},
  PlotRange -> All, PlotPoints → 20 ] ;
 Print["diffuse Ladung bei Lösung ", i];
 Plot3D[-fd (Sqrt[g2l[[i]][[2]]] -
     1/Sqrt[g2l[[i]][[2]]]),
  {niexp, 10, 22},
  {eb, -100000, 00000}, PlotRange -> All,
  PlotRange -> All, PlotPoints → 20 ];
 i++]
```

```
grlist = List[];
ClearAll[fa, fb, fd, kb, vi, k0,
  eb, nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, k, T, R, F];
kb = e^(eb/(R T));
∈a = 50; ∈0 = 8.85 10^-12;
fa = elad 10^nmaxexp; fb = vi 10^niexp;
fd = Sqrt[2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100]
elad = 1.602 10^-19; k = 1.38 10^-23;
R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
σm = -5 10^-6;
For[i = 1, i ≤ 5,
 eb = -i * 20000;
 AppendTo[grlist,
  Plot[R T / F Log[g2l[[2]][[2]]],
   {niexp, 10, 22},
   PlotRange -> All, Frame → True ]];
 AppendTo[grlist, Plot[σal, {niexp, 10, 22},
   PlotRange -> All , Frame → True]];
 AppendTo[grlist, Plot[-fd (Sqrt[g2l[[2]][[2]]] -
      1/Sqrt[g2l[[2]][[2]]]),
   {niexp, 10, 22},
   PlotRange -> All, PlotRange -> All,
   Frame → True ]];
 i++]

Show[grlist[[1]], grlist[[4]],
  grlist[[7]], grlist[[10]], grlist[[13]]];
Show[grlist[[2]], grlist[[5]], grlist[[8]],
  grlist[[11]], grlist[[14]]];
Show[grlist[[3]], grlist[[6]], grlist[[9]],
  grlist[[12]], grlist[[15]]];
```

Durch constant-charge-mode, bei dem die diffuse Schicht gezwungen wird, auch die Ladung im Kanal zu kompensieren, verändert sich das Bild. Die adsorbierte Ladung schaltet in einem relativ engen Bereich von etwa 3 Größenordnungen zwischen vollständig besetzt und vollständig verarmt. Außerhalb dieses Bereiches wird das Potential an der Festkörperoberfläche vollständig durch die diffuse Schicht dominiert. Und das geschieht mit einer Nernsten Steilheit. Je nach Polarität und Betrag der Kanalladung kann es nach diesem Ansatz einen Bereich geben an dem in der Regelspannung ein

Vorzeichensprung auftreten kann.

Insgesamt wird ein Bild gezeichnet, das so nicht beobachtet wurde.

Vor allem der Term, der die adsorbierte Ladung beschreibt, muß demzufolge anders angesetzt werden. Stern modifizierte in seinem Modell an metallischen Oberflächen die Langmuirsche Vorstellung dahingehend, daß er dem Term zur Bindungsenergie einen Ausdruck hinzufügt, der die elektrische Arbeit beschreibt, das Ion aus dem Lösungsinneren an die Oberfläche zu transportieren.

Adsorptionsmodell und Anpassung an exp. Daten

```
g1 = 0 == phi^2 + (R T)/F (fb - kb)/kb phi - (R T)/F (fb fa)/(kb ci)
g1l = Flatten[Solve[g1, phi]]

ClearAll[fa, fb, kb, vi, eb,
  nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, ci, k, T, R, F];
fa = elad 10^nmaxexp;
fb = vi 10^niexp;
kb = e^(eb/(R T));
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
∈a = 50;
ci = 2 10^-4;
σa = ci g1l[[2]][[2]];
k = 1.38 10^-23; R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
elad = 1.602 10^-19; ∈0 = 8.85 10^-12;
Plot3D[g1l[[2]][[2]],
 {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 0}]
Plot3D[σa, {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 0}]

ClearAll[σd, σa, ks, fd];
σd = -fd (Sqrt[ks] - 1/Sqrt[ks])
g2 = σa + σd == 0
g2l = Flatten[Solve[g2, ks]];
```

```
ClearAll[fa, fb, kb, vi, eb,
  nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, ci, k, T, R, F];
fa = elad 10^nmaxexp;
fb = vi 10^niexp;
fd = Sqrt[2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100];
kb = e^(eb/(R T));
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
∈a = 50;
ci = 10^-5;
σa = ci g1l[[2]][[2]];
k = 1.38 10^-23; R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
elad = 1.602 10^-19; ∈0 = 8.85 10^-12;
(*Plot3D[R T/F Log[g2l[[1]][[2]]],
  {niexp, 10, 22},{eb, -100000, 0}]*)
Print["Das Adsorptionspotential"]
Plot3D[g1l[[2]][[2]],
  {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 0}];
Print["Das diffuse Potential"]
Plot3D[R T / F Log[g2l[[2]][[2]]],
  {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 0}];
Plot3D[g1l[[2]][[2]] + R T / F Log[g2l[[2]][[2]]],
  {niexp, 10, 22}, {eb, -100000, 0}];


ClearAll[σd, σa, ks, fd];
σd = -fd (Sqrt[ks] - 1/Sqrt[ks])
g3 = σa + σd == σm
g3l = Flatten[Solve[g3, ks]]
```

```
ClearAll[fa, fb, kb, vi, eb,
  nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, ci, k, T, R, F];
fa = elad 10^nmaxexp;
fb = vi 10^niexp;
fd = Sqrt[2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100];
kb = e^(eb/(R T));
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
∈a = 50;
ci = 10^-4;
σm = (-10)^-6;
σa = ci g1l[[2]][[2]];
k = 1.38 10^-23; R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
elad = 1.602 10^-19; ∈0 = 8.85 10^-12;
(*Plot3D[R T/F Log[g3l[[1]][[2]]]+ g1l[[2]][[2]],
   {niexp, 17, 21},{eb, -100000, 0}];*)
Plot3D[R T / F Log[g3l[[2]][[2]]],
  {niexp, 17, 21}, {eb, -100000, 0}];
Plot3D[R T / F Log[g3l[[2]][[2]]],
  {niexp, 17, 21}, {eb, -100000, 0},
  ViewPoint -> {-0.012, -3.369, 0.312}];
```

```
grlist = List[];
ClearAll[fa, fb, kb, vi, eb,
  nmaxexp, niexp, ∈a, ∈0, ci, k, T, R, F];
fa = elad 10^nmaxexp;
fb = vi 10^niexp;
fd = Sqrt[2 ∈a ∈0 k T 10^niexp / 100];
kb = e^(eb/(R T));
vi = 4/3 π (500 10^-12)^3;
nmaxexp = 14;
∈a = 50;
ci = 2.5 10^-4;
σm = (-10)^-6;
σa = ci g1l[[2]][[2]];
k = 1.38 10^-23; R = 8.314; T = 300; F = 9.64 10^4;
elad = 1.602 10^-19; ∈0 = 8.85 10^-12;
For[i = 2, i ≤ 6,
 eb = -(i - 1) * 5000 - 30000;
 Print["Bindungsenergie ", eb];
 AppendTo[grlist,
  Plot[R T / F Log[g3l[[2]][[2]]],
   {niexp, 17, 21},
   PlotRange -> All, Frame → True]];
 AppendTo[grlist, Plot[σa, {niexp, 17, 21},
   PlotRange -> All, Frame → True]];
 AppendTo[grlist, Plot[-fd (Sqrt[g3l[[2]][[2]]] -
      1/Sqrt[g3l[[2]][[2]]]),
   {niexp, 17, 21},
   PlotRange -> All, PlotRange -> All,
   Frame → True]];
 i++]

Show[grlist[[1]], grlist[[4]],
  grlist[[7]], grlist[[10]], grlist[[13]]];
Show[grlist[[2]], grlist[[5]], grlist[[8]],
  grlist[[11]], grlist[[14]]];
Show[grlist[[3]], grlist[[6]], grlist[[9]],
  grlist[[12]], grlist[[15]]];

Plot[Log[10, 1000 10^niexp / (6.022 10^23)],
 {niexp, 10, 22}, Frame → True,
 FrameLabel → {"lg ni", "lg ci"}]
```

```
dataKCLroh = ReadList[
   "d:\Kcl.dat", Number, RecordLists → True];
dataKCl = Table[{Log[10,
     1/1000 6.022 10^23 10 dataKCLroh[[i]][[1]]],
    1/1000 dataKCLroh[[i]][[2]] + 0.078},
  {i, Length[dataKCLroh]}]
dataHCLroh = ReadList["d:\Hcl.dat",
   Number, RecordLists → True];
dataHCl = Table[{Log[10,
      1/1000 6.022 10^23 10 dataHCLroh[[i]][[1]]],

     1/1000 dataHCLroh[[i]][[2]]} + 0.105,
  {i, Length[dataHCLroh]}]

kclgr = ListPlot[dataKCl, Frame → True];
hclgr = ListPlot[dataHCl, Frame → True];


Show[hclgr, grlist[[7]],
 grlist[[10]], grlist[[13]]]
```

Die hier entstandenen Diagramme sind in Kapitel 4.6 abgebildet.