Entwicklung eines hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems für den Einsatz als Biosensor in wässrigen Medien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Pierre Gembaczka, M. Sc.
aus
Gelsenkirchen

Gutachter: Prof. Dr. Holger Vogt
Gutachter: Prof. Dr. Michael Kraft
Gutachter: Prof. Dr. Hoc Khiem Trieu
Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2015

Inhaltsverzeichnis

I Abkürzungsverzeichnis IX
II Abbildungsverzeichnis XI
1 Einleitung 1
1.1 Zusammenfassung 1
1.2 Wissenschaftliche Errungenschaften 5
2 Sensoren basierend auf Hydrogelen in Kombination mit Drucksensoren 7
2.1 Vergleich der piezoresistiven und kapazitiven Druckmessung 8
2.1.1 Piezoresistive Druckmessung 8
2.1.2 Kapazitive Druckmessung 9
2.1.3 Vergleich der Messprinzipien 10
2.1.4 Zusammenfassung: Vergleich piezoresistiver Drucksensor und kapazitiver Drucksensor 11
2.2 Stand der Technik - Sensoren basierend auf Hydrogelen in Kombination mit Drucksensoren 11
2.2.1 Hydrogelsensoren mit piezoresistiven Drucksensoren 11
2.2.2 Hydrogelsensoren mit kapazitiven Drucksensoren 17
2.2.3 Zusammenfassung: Stand der Technik - Sensoren basierend auf Hydrogelen in Kombination mit Drucksensoren 21
3 Konzept, Entwurf und Testplanung für die Entwicklung des Biosensors 23
3.1 Konzept des Biosensors und Bestandteile 23
3.1.1 Das genutzte Hydrogel und das Stützgitter 24
3.1.2 Die genutzten ASICs 24
3.1.3 Die Messkette 25
3.2 Entwurf des hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems für den Einsatz als Biosensor 25
3.2.1 Entwurf der Aufbau- und Verbindungstechnik des Drucksensorsystems 31
3.2.2 Das medienstabile Sensormodul für die Druckmessung 33
3.2.3 Entwurf des Biosensors als Anwendungsbeispiel 35
3.3 Testplanung 37
3.3.1 Voruntersuchung der Einzelkomponenten 37
3.3.2 Messungen mit den Sensormodulen 39
3.4 Entwurf eines multifunktionalen Gehäuses und der Messplätze 40
4 Grundlagen für die Entwicklung einer neuartigen Verkapselungstechnologie für implantierbare MEMS-Drucksensoren 43

4.1 Stand der Technik: Verkapselung von implantierbaren und medienstabilen Drucksensoren 43
4.2 Grundlagen der genutzten ASICs 49
4.2.1 Kapazitiver Drucksensor 51
4.2.2 Signal-Post-Prozessor 56
4.2.3 Energieverbrauch der ASICs und Abtastfrequenz 57
4.3 Auswahl der genutzten Materialien und Verfahren 57
4.3.1 Anforderungen des kapazitiven Drucksensors an eine Aufbau- und Verbindungstechnik und Passivierung 58
4.3.2 Anforderungen des Signal-Post-Prozessors an eine Aufbau- und Verbindungstechnik und Passivierung 59
4.3.3 Auswahl der Passivierungsmethode 59
4.3.4 Anforderungen an die ALD-Passivierungsschicht und Auswahl der Materialien 61
4.3.5 Anforderungen der ALD-Passivierungsschicht an eine Aufbau- und Verbindungstechnik 64
4.3.6 Materialanforderungen bedingt durch die hauseigene ALD-Anlage 65
4.3.7 Anforderung und Auswahl der Kontaktierungstechnik 65
4.3.8 Anforderung und Auswahl des Chipträgermaterials 67
4.3.9 Auswahl des Chipklebers und des Vergussmaterials 70
4.3.10 Auswahl des Leiterbahn- und Oberflächenmaterials des Chipträgers 72
4.3.11 Auswahl des Durchführungsmaterials 72
4.3.12 Auswahl des Gehäusematerials 73
4.4 Grundlagen zu Polyimiden und Polyimid-Epoxy-Compositen 74
4.4.1 Grundlagen zu Polyimiden und deren Einsatzgebiete 74
4.4.2 Verarbeitung und Aushärtung von Polyimiden 78
4.4.3 Klebefähigkeit von Polyimiden 79
4.4.4 Polyimid-Epoxy-Composites 79
4.4.5 Polyimid-Epoxy-Composite als Chipkleber 80
4.4.6 Polyimid-Epoxy-Composite als Bonddraht-Verguss 80
4.4.7 Beschichtung und Modifizierung von Polyimid-Oberflächen 81
4.5 Grundlagen zu der hermetisch dichten ALD-Passivierung 81
4.5.1 Der ALD-Prozess 82
4.5.2 Aluminiumoxid 84
4.5.3 Tantalpentoxid 86
4.5.4 ALD-Beschichtung von Polyimid 87
4.5.5 MLD 87

4.6 Grundlagen der beschleunigten Alterung 89
4.6.1 Zusammenfassung: Grundlagen der beschleunigten Alterung 92
4.7 Fazit: Grundlagen für die Entwicklung einer neuartigen Verkapselungstechnologie für implantierbare MEMS-Drucksensoren 92
5 Fertigungsplanung und Fertigungsprozesse zur Entwicklung des medienstabilen Drucksensorsystems 93
5.1 Entwicklung und Fertigung der Chipträger 93
5.1.1 Chipträger-Varianten 94
5.1.2 Fertigung der Chipträger 96
5.1.3 Zusammenfassung: Entwicklung und Fertigung der Chipträger 97
5.2 Entwicklung des Chipkleber-Prozesses 97
5.2.1 Voruntersuchungen auf Glasträgern 97
5.2.2 Der Chipklebeprozess 102
5.2.3 Schertests 103
5.2.4 Zusammenfassung: Entwicklung des Chipkleber-Prozesses 104
5.3 Entwicklung des Bonddraht- und Oberflächenvergusses 105
5.3.1 Erste Versuche des Bonddrahtvergusses 105
5.3.2 Unterschiedliche Varianten des ASIC Vergusses und Prozessoptimierung 106
5.3.3 Der Vergussprozess der ASICs 108
5.3.4 Zusammenfassung: Entwicklung des Bonddraht- und Oberflächenvergusses 112
5.4 Entwicklung der Durchführung 112
5.4.1 Konzept der Durchführung und Umsetzung 112
5.4.2 Fazit der Durchführung Variante 1 115
5.4.3 Fazit der Durchführung Variante 2 116
5.4.4 Auswahl der genutzten Variante 117
5.4.5 Verklebung mit Silikon für Passivierungstests 117
5.4.6 Zusammenfassung: Entwicklung der Durchführung 118
5.5 Vorbereitung der Sensormodule für die ALD-Passivierung 118
5.5.1 Reinigung der Sensormodule 119
5.5.2 Maskierung der Sensormodule und Montageblock 119
5.5.3 Temperung der Sensormodule 120
5.5.4 Zusammenfassung: Vorbereitung der Sensormodule für die ALD-Passivierung 120
5.6 Prozessparameter für die ALD-Passivierung 120
5.7 Adapterplatine und SMD-Kondensatoren 121
5.8 Das Gehäuse für das Sensormodul 122

5.8.1 Zusammenfassung: Das Gehäuse für das Sensormodul 125
5.9 Fazit: Fertigungsprozesse und Aufbauten zur Entwicklung des Sensormoduls 126
6 Defektuntersuchung der ALD-Passivierungsschichten 127
6.1 Konzept für die Testaufbauten 127
6.2 Herstellung der Proben 129
6.3 Optische Untersuchung am REM 130
6.4 Amperometrische Defektuntersuchung 131
6.4.1 Messsystem und Ablauf der Messung 131
6.4.2 Messergebnisse bei steigender Spannung 131
6.4.3 Optische Untersuchung der Proben nach der amperometrischen Messung 135
6.5 Fazit: Defektuntersuchung der ALD-Passivierungsschichten 136
7 Messtechnische und optische Untersuchung der passivierten Sensormodule 137
7.1 Der Messplatz zur Charakterisierung der Sensormodule 137
7.2 Kalibration der Sensormodule 138
7.2.1 Ablauf der Kalibration 138
7.2.2 Kalibrationsergebnisse in Salzlösung (0.9 % NaCl) 140
7.2.3 Kalibrationsergebnisse im Vergleich zu Aufbauten mit klassischen Materialien wie Silikon oder Epoxid an Luft 144
7.3 Temperaturhysterese-Messungen 147
7.3.1 Ablauf der Temperaturhysterese-Messung 147
7.3.2 Ergebnisse der Temperaturhysterese-Messung in Salzlösung (0.9 % NaCl) 148
7.3.3 Ergebnisse im Vergleich zu Aufbauten mit klassischen Materialien wie Silikon oder Epoxid an Luft 151
7.4 Dynamikmessung 153
7.5 Untersuchung der Sensormodule im REM 154
7.5.1 Untersuchung von Aufbauten vor der Optimierung des Vergussprozesses 154
7.5.2 Untersuchung von Aufbauten nach der Optimierung des Vergussprozesses.... 156
7.5.3 Zusammenfassung: Untersuchung der Sensormodule im REM 158
7.6 Fazit: Messtechnische und optische Untersuchung der passivierten Sensormodule 158
8 Beschleunigte Alterung der Sensormodule 161
8.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Berechnung des Beschleunigungsfaktors 161
8.2 Beschleunigte Alterung bei 60 °C in Salzlösung und im Dauerbetrieb 164
8.3 Beschleunigte Alterung bei 120 °C in Salzlösung 167

8.4 Fazit: Beschleunigte Alterung der Sensormodule 168
9 Optimierung der Sensormodule durch breitere Chipträger 171
9.1 Optische Untersuchung der breiteren Aufbauten im REM 172
9.2 Haftungsprobleme des Polyimid-Epoxy-Composites auf Si_3N_4 174
9.3 Lösungsansatz zur Verbesserung der Haftung 175
9.4 Fazit: Optimierung der Sensormodule durch breitere Chipträger 177
10 Abschirmung gegen parasitäre Kapazitäten und Licht 179
11 Grundlagen zu Hydrogelen 181
11.1 Stimuli-responsive polymerbasierende Hydrogele 182
11.1.1 Mathematische Betrachtung und Simulation von Hydrogelen 184
11.1.2 Querempfindlichkeit des Hydrogels bei der Messung der Inonenkonzentration 185
11.1.3 Quelldruck von Hydrogelen 185
11.2 Fazit: Grundlagen zu Hydrogelen 186
12 Verarbeitung des Hydrogels und Messungen mit einem kommerziellen Drucksensor 187
12.1 Verarbeitung des Hydrogels zu einem Granulat 187
12.1.1 Herstellung des Hydrogelgranulates 188
12.1.2 Zusammenfassung: Verarbeitung des Hydrogels zu einem Granulat 190
12.2 Hydrogelmessungen mit einem kommerziellen Drucksensor 191
12.2.1 Temperatur- und ionenabhängige Quelldruckmessung 192
12.2.2 Zusammenfassung: Hydrogelmessungen mit einem kommerziellen Drucksensor 194
13 Anwendung des hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems für den Einsatz als Biosensor 195
13.1 Aufbau der passivierten Sensormodule zu dem finalen Biosensor 195
13.1.1 Bilder von dem Zusammenbau 196
13.2 Messplatz für den Biosensor 197
13.3 Ionen- und temperaturabhängige Quelldruckmessungen 198
13.3.1 Approximation des Quelldruckes in hPa 202
13.4 Fazit: Anwendung des hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems für den Einsatz als Biosensor 206
14 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick 209
14.1 Zusammenfassung der Ergebnisse 209
14.1.1 Entwicklungsstand des hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems 209
14.1.2 Entwicklungsstand des Biosensors 210

14.2 Ausblick 211
14.2.1 Verbesserung der Verkapselungstechnik für MEMS-Sensoren 211
14.2.2 Verbesserung des Biosensors 212
15 Danksagung 215
16 Literaturverzeichnis 217
17 Eigene Veröffentlichungen 233

I Abkürzungsverzeichnis

ALD	Atomic Layer Deposition
ASIC	Application-specific integrated circuit
AVT	Aufbau- und Verbindungstechnik
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
DIL	Dual in-line Package
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
DS	Drucksensor
ED	(„Electrodeposited“) elektrolytisches abgeschiedenes Kupfer
FDA	U.S. Food and Drug Administration
FEM	Finite-Elemente-Methode
FET	Feldeffekttransistor
GPC	Growth per Cycle
HAST	Highly accelerated stress test
IC	Integrated circuit
IEC	Interface und Energie Controller
IMS	Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme
ISE	Ionenselektive Elektrode
ISFET	Ionenselektiver Feldeffekttransistor
JEDEC	Solid State Technology Association
KCL	Kaliumchlorid
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramics
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems
MeOH	Methanol
MLD	Molecular Layer Deposition
MOSFET	Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor
MTTF	Mean Time To Failure
NMP	N-Methylpyrrolidon
PAA	Poly(amid-säure)
PBS	Phosphatgepufferte Salzlösung
PCB	Printed Circuit Board
PDMS	Poly-dimethylsiloxane
POC	Point of Care

RA	(„Rolled annealed“) Walzkupfer
REM	Rasterelektronenmikroskop
SMD	Surface Mounted Device
SPP	Signal Post Prozessor
THF	Tetrahydrofuran
TMA	Trimethylaluminium

II Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines piezoresistiven Drucksensors im Querschnitt (a) und in der Aufsicht (b) (angelehnt an [6]) 8
Abb. 2.2: Schematische Darstellung des kapazitiven Messprinzips 9
Abb. 2.3: Querschnitt eines monolithisch integrierten kapazitiven Drucksensors auf CMOS-Basis [11] 10
Abb. 2.4: “Hyper-IMS” (Intravascular *Monitoring System for Hypertension Patients*) Drucksensor-ASIC auf einer Fingerspitze [13] 11
Abb. 2.5: Funktionsweise (a) und Querschnitt (b) eines hydrogelbasierenden chemischen Sensors: 1 Messlösung; 2 Hydrogel; 3 Si-Biegeplatte; 4 Piezoresistor [1] 12
Abb. 2.6: Die Kalibrationskurven $w=f(p)$, $w=f(U_{out})$ und $p=f(U_{out})$ des Sensors [1] 12
Abb. 2.7: Hydrogelsensor mit Membran (a) / Hydrogelsensor mit Ein- und Auslass (b) (nach [17]) 13
Abb. 2.8: CAD Modell der unterschiedlichen hydrogelbasierten Drucksensor-Designs mit Diffusionskanälen für die Analyten in der Bodenplatte (a) und in der Membran (b) [20] 14
Abb. 2.9: Aufnahme des Sensors mit einer zusätzlichen Vergrößerung des 1 mm × 1 mm Sensors (a). REM-Aufnahme der Poren (d= 40 µm), welche in die Membran geätzt wurden (b) 14
Abb. 2.10: Kontaktierter Sensor mit delaminierter Parylene-C-Passivierung [20] 15
Abb. 2.11: Schnittbild eines hydrogelbasierenden CO_2-Sensors [24] 15
Abb. 2.12: Schematische Ansicht eines hydrogelbasierenden CO_2 Sensors [23] 16
Abb. 2.13: Schematische Darstellung des veränderten Aufbaus [24] 17
Abb. 2.14: Foto des hydrogelbasierten Sensors [24] 17
Abb. 2.15: Schnittbild durch den kapazitiven Drucksensor [26] 17
Abb. 2.16: Schnittbild durch den verkapselten Hydrogelsensor; Membranverbiegung durch die Hydrogelschwellung [26] 18
Abb. 2.17: Schnittbild der einzelnen Komponenten des Sensors (a). Zusammengebauter Sensor mit Hydrogel und einem leitenden Polymer zur Kontaktierung der NiTi-Schicht (b) [27] 19
Abb. 2.18: Schematische Darstellung des chemischen Sensors im Querschnitt (a) und die einfache Struktur mit geometrischen Angaben (b) [28] 20
Abb. 2.19: Anodisches Bonden des Glaswafers mit dem offenen Luftkanal (a) und der Aufbau nach dem Ätzen der Kavität und dem Verschließen des Kanals mit einem Silikonkleber (*DAP®: Dow Corning Corp., Midland*) (b) [28] 20
Abb. 2.20: Foto des chemischen Sensors der Purdue University [28] 21
Abb. 3.1: Vereinfachtes Funktionsprinzip des Biosensors 23

Abb. 3.2: Fotos der genutzten ASICs. Der kapazitive Drucksensor (DS) (a) und der Signal-Post-Prozessor (SPP) (b) [9] 24
Abb. 3.3: Messkette des Biosensors 25
Abb. 3.4: Piezoresistiver Drucksensor mit Membran [31] 26
Abb. 3.5: Der genutzte kapazitive Drucksensor ASIC auf einer 1 Cent Münze 27
Abb. 3.6 : Kapazitiver Drucksensor [32] 28
Abb. 3.7: Korrosion an Bonddrähten und Bondpads des Drucksensor Chips nach einer Stunde in PBS bei 150 °C [32] 29
Abb. 3.8: Schematische Schnittbild Darstellung eines aufgeklebten und mit Bonddrähten kontaktierten ASICs ohne Verguss auf einem Chipträger (a). Darstellung von Defektstellen bei einer direkten Passivierung (b). Defektstellen bei einem Verguss mit einem anderen Material nach der Passivierung (c). Der genutzte Entwurf mit einem Verguss vor der Passivierung, wobei das gleiche Material auch als Kleber genutzt wird (d) 30
Abb. 3.9: Schematische Darstellung des bestückten Chipträgers ohne (a) und mit Durchführung (b) 33
Abb. 3.10 : Schematischer Querschnitt der Sensorspitze vor der ALD-Passivierung (a) und nach der ALD-Passivierung (b) 34
Abb. 3.11 : Schematischer Querschnitt des vollständig aufgebauten und verkapselten Sensormoduls 35
Abb. 3.12: Schematische Darstellung einer zylinderförmigen Hydrogelquellkammer ohne (a) und mit Sensormodul (b) 36
Abb. 3.13: Schematische Darstellung der Hydrogelquellkammer mit Sensormodul und Aufsatz für die Testflüssigkeit 37
Abb. 3.14: Schematische und vereinfachte Darstellung des Universalgehäuses mit den verschiedenen Aufsätzen: Hydrogelmessung (a), Druckmessung (b) und beschleunigte Alterung (c) 41
Abb. 4.1: Medtronic Chronicle [51] 45
Abb. 4.2: Das vollständige *HeartPOD*® System (a) und die Sensorspitze im Detail (b) [54] 45
Abb. 4.3: CardioMEMS Champion® HF Monitoring System [57] 46
Abb. 4.4: Schematischer Aufbau des CardioMEMS Champion® HF [57] 46
Abb. 4.5: Foto eines Drucksensors von Integrated Sensing Systems, Inc. (ISSYS) [58] 47
Abb. 4.6: Remon Medical Technologies, Ltd Drucksensor [61] 47
Abb. 4.7: Schematischer Aufbau des gesamten Sensors mit PCB und Bauteilen (a) und ein Foto des Chips mit Epoxidverguss (b) [62] 48
Abb. 4.8: REM Aufnahme der Chip / Epoxid Grenzfläche. (a) Vor dem Eintauchen in das Wasser haftet das Epoxid auf der Oberfläche. (b) Nach dem Eintauchen in die Flüssigkeit ist das Epoxid delaminiert [62] 49

Abb. 4.9: Schematischer Aufbau des Druckmesssystems 50
Abb. 4.10: Drucksensor und Signal-Post-Prozessor auf einer 1 Cent Münze 50
Abb. 4.11 Kapazitiver Drucksensor [9] 51
Abb. 4.12: Querschnitt eines kapazitiven Drucksensors [9] 52
Abb. 4.13: Optischer Vergleich der sensitiven Druckelementen und der Referenzelemente 52
Abb. 4.14: Druckabhängigkeit der Sensor- und Referenzkapazität (N_D = 25, r_a= 53 µm) [7] . 54
Abb. 4.15: Grundsätzliche Prozessschritte zur Herstellung eines Absolutdruck Sensorelementes [63] 55
Abb. 4.16: Aufnahme des Signal-Post-Prozessors [9] 56
Abb. 4.17: REM Aufnahme eines Details des ASICs mit ALD-Passivierung auf der Oberfläche 59
Abb. 4.18: Übersicht der unterschiedlichen Dünnschichttechniken [65] 60
Abb. 4.19: Schematische Darstellung der Konformität verschiedener Abscheidemethoden [65] 60
Abb. 4.20 : Schematische Darstellung des kapazitiven Drucksensors mit einem Metall als Shielding 63
Abb. 4.21: Optische Eigenschaften dünner Silberfilme für die Wellenlängen von 266 nm, 355 nm und 532 nm [79] 64
Abb. 4.22: Schaubild der temperaturbedingten Rissbildung an den Grenzflächen im Schnittbild 65
Abb. 4.23: Pads zur Flip-Chip Kontaktierung am kapazitiven Drucksensor (nach [32]) 67
Abb. 4.24: REM Aufnahmen von gebrannten LTCC Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen [85] 68
Abb. 4.25: 2-seitiges Polyimid-Flexmaterial mit und ohne Kleber (nach [87]) 69
Abb. 4.26: Technische Zeichnung der genutzten Al_2O_3-Keramikscheibe nach [102] 73
Abb. 4.27: Allgemeine Strukturformel eines Polyimids [110] 75
Abb. 4.28: Schematischer Aufbau einer DMS-Messstelle [116] 76
Abb. 4.29: Polyimid Folien-DMS [117] 77
Abb. 4.30: EPI-RET Flexibles Polyimid Substrat (*Pyralin PI 2611, HD Microsystems*) mit einer Dicke von 15 µm und eingebetteten Platinelektroden [121] 77
Abb. 4.31: Schematische Darstellung des ALD-Prozesses [149] 83
Abb. 4.32: ALD-Fenster (nach [150]) 84
Abb. 4.33: Prozesschritte zur ALD-Abscheidung von Al_2O_3 mit Trimethylaluminium C_3H_9Al (TMA) und Wasser (H_2O). TMA gelangt in die Prozesskammer (a). Anlagerung von TMA an der Waferoberfläche (b). Einlass von Wasserdampf in die Prozesskammer (c). Abgesättigte Oberfläche vor dem nächsten Zyklus (d). [152] 85

Abb. 4.34: Schema einer sequentiellen Oberflächenreaktion für die Abscheidung eines hybriden organischen- anorganischen MLD Films durch Einsatz eines Metall Precursors und eines organischen Precursors [165] 88
Abb. 4.35: Schematische Darstellung des Nanolaminates [167] 88
Abb. 4.36: Beschleunigungsfaktor nach Arrhenius für verschiedene Aktivierungsenergien in 91
Abb. 5.1: Skizze des Chipträgers mit Chips, Bondpads, Pads für die SMD-Kondensatoren und Pads für die Zweidrahtleitung 94
Abb. 5.2: Schematische Dastellung der Chipträger Varianten 95
Abb. 5.3: Ein prozessierter und gesägter Chipträger-Wafer auf Spannfolie 96
Abb. 5.4: Nahaufnahme des gesägten Chipträger-Wafers (a) und vereinzelte Chipträger der Variante V1 (b) 97
Abb. 5.5: Schematischer Aufbau der Chipkleber-Voruntersuchung mit Glasträgern 99
Abb. 5.6: Foto der Klebefläche des Polytec TC P-490 (a) und des Polytec EP P-690 (b) durch den Glasträger aufgenommen 100
Abb. 5.7: Foto der Klebefläche des Polytec EP P-690 durch den Glasträger aufgenommen, nach der Nutzung einer Hotplate und einem weiteren Temperaturschritt bei 195 °C 101
Abb. 5.8: Foto der Klebefläche des Polytec EP P-690 durch den Glasträger aufgenommen, nach der Nutzung einer Hotplate bei 120 °C 102
Abb. 5.9: Aufgeklebter Drucksensor und Signal-Post-Prozessor auf Chipträger mit Bonddrähten 103
Abb. 5.10: Diagramm der minimalen Scherkraft abhänging von der Chipfläche nach MIL-STD-883G [173] 104
Abb. 5.11: Foto von einem Schertest an einem aufgeklebten Signal-Post-Prozessor 104
Abb. 5.12: Deformierter Bonddraht zwischen Drucksensor und Signal-Post-Prozessor nach der Aushärtung des Polyimid-Epoxy-Composites 105
Abb. 5.13: Faltenbildung des Polyimid-Epoxy-Composites bei zu hohen Temperaturen der Hotplate 106
Abb. 5.14: Ein bestückter Chipträgers auf einer 1 Cent Münze 106
Abb. 5.15: Vergleich der unterschiedlichen Polyimid-Epoxy-Composite Verguss-Varianten 107
Abb. 5.16: Aufnahme der vergossenen Basis der Chip-to-Chip Bonddrähte direkt nach dem Auftragen vom Drucksensor zum SPP (a) und der Bonddrähte vom SPP zum Chipträger (b). Nach einer Minute bei 100 °C auf der Hotplate verdampfte der erste Lösemittelanteil am Drucksensor (c) und am SPP (d) 109
Abb. 5.17: Aufnahme von dem ersten vollständigen Verguss der Bonddrähte nach dem Ausheizen auf der Hotplate 109

Abb. 5.18: Vollständiger Verguss der Chip-to-Chip Bonddrähte zwischen Drucksensor und SPP (a) und der Bonddrähte von SPP zum Chipträger (b) 110
Abb. 5.19: Vollständig vergossener SPP 110
Abb. 5.20: Foto von Chipträgern auf der Hotplate, fixiert mit *Kapton*® Band 110
Abb. 5.21: Detailaufnahme des vergossenen Drucksensors 111
Abb. 5.22: Schematische Darstellung des Konzeptes für die Durchführung 113
Abb. 5.23: Bilder von der Silikonform für die Durchführung mit einem hineingedrückten Chipträger (a) und (b). Silikonformen mit Chipträgern und Keramikscheibe (c) 114
Abb. 5.24: Darstellung der beiden Durchführungsvarianten zur Reduzierung des zu füllenden Volumens. Variante 1 nutzt Dummy-Chips in Kombination mit Keramikperlen und Variante 2 nutzt eine reine Füllung mit Keramikperlen 115
Abb. 5.25: Aufnahme der Durchführung Variante 1 115
Abb. 5.26: Haftungsprobleme des Polyimid-Epoxy-Composites an der Chipträgerunterseite der Durchführung Variante 1 116
Abb. 5.27: Durchführung Variante 2 116
Abb. 5.28: Detailaufnahme der Durchführung Variante 2 mit einer markierten Undichtigkeit an der Oberfläche 117
Abb. 5.29: Schematische Darstellung des Sensormoduls vor der Passivierung (a). Das Sensormodul nach der Passivierung und mit Kaptonband geschützten Padstrukturen (b). 119
Abb. 5.30: Sensormodule auf einem Aluminiumblock, befestigt mit *Kapton*® Band vor dem ALD-Prozess 120
Abb. 5.31: Schematischer Aufbau des Chipträgers mit verklebter und kontaktierter Adapterplatine im Querschnitt 121
Abb. 5.32: Abbildung der FR-Platine im Original und nach der Modifikation (a) und die modifizierte Adapterplatine mit angelöteten Drähten im Detail (b) 122
Abb. 5.33: Vollständig aufgebautes und bestücktes Sensormodul (a). Das Sensormodul neben einer 1 Euro Münze (b) 122
Abb. 5.34: Schematische Darstellung des Universalgehäuses für das Sensormodul mit Plexiglasaufsatz (a) und mit aufgeschraubtem Deckel (b) 124
Abb. 5.35: Abbildung des Gehäusekörpers vor (a) und nach (b) dem Einsetzen des Sensormoduls. Das Sensormodul wird mit einem Deckel fixiert und an den Dichtungsring gepresst (c) 125
Abb. 5.36: Abbildung des Gehäuses mit aufgeschraubtem Plexiglasaufsatz (a) und mit aufgeschraubtem Deckel (b) 125
Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Defektuntersuchung 127

Abb. 6.2: Schematische Darstellung des Aufbaus für die amperometrische Defektuntersuchung 128
Abb. 6.3: Aufnahme einer gesägten Probe mit Polyimid-Epoxy-Composite auf der Oberfläche 129
Abb. 6.4: Aufnahme der vollständig aufgebauten Probe für die amperometrische Defektuntersuchung in der Aufsicht 130
Abb. 6.5: Aufnahme einer Probe mit Polyimid-Epoxy-Composite (a) und eine Markierung des vergrößerten Bereichs, welcher die mit der ALD-Passivierung versehene Oberfläche in einem Betrachtungswinkel von 45° im REM zeigt (b). Unter der ALD-Schicht ist das AlSi bzw. das Polyimid-Epoxy-Composite 130
Abb. 6.6: REM-Aufnahme der mit ALD-passivierten Grenzfläche zwischen Polyimid-Epoxy-Composite und der AlSi Schicht (a). REM-Aufnahme der Bruchkante mit Schichtdickenmessung (b). 131
Abb. 6.7: Stromanstieg einer Probe mit defekter ALD-Passivierung bei 3 V 132
Abb. 6.8: Stromanstieg einer Probe mit defekter ALD-Passivierung bei 4 V 132
Abb. 6.9: Spannungen von 1 V bis 5 V bei einer intakten Probe während der amperometrischen Defektuntersuchung 133
Abb. 6.10: Amperometrische Dauermessung 1 einer Probe über 25 Stunden in PBS bei 5 V 134
Abb. 6.11: Amperometrische Dauermessung 2 einer Probe über 25 Stunden in PBS bei 5 V 135
Abb. 6.12: Aufsicht einer Probe ohne Defekte nach der amperometrischen Messung (a) und einer Probe mit Defekten, bei der sich die AlSi Schicht bereits nahezu vollständig aufgelöst hat (b) 136
Abb. 7.1: Schematischer Aufbau des gesamten Messsystems zur Charakterisierung des Sensormoduls 138
Abb. 7.2: Beispiel einer Druckkurve eines Sensormoduls bei einer definierten Temperatur 139
Abb. 7.3: Druckzählwerte eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung bei verschiedenen Temperaturen in Salzlösung (0,9 % NaCl) für die Kalibration 141
Abb. 7.4: Temperaturzählwerte eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung bei verschiedenen Temperaturen und Drücken in Salzlösung (0,9 % NaCl) für die Kalibration 142
Abb. 7.5: Druck – Kalibrationsfehler eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung inklusive eines 1 Sigma Rauschens in Salzlösung (0,9 % NaCl) 143
Abb. 7.6: Temperatur – Kalibrationsfehler eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung inklusive eines 1 Sigma Rauschens in Salzlösung (0,9 % NaCl) 143

Abb. 7.7: Druckzählwerte eines mit Silikon aufgebauten Sensormoduls an Luft für die Kalibration (a) und der Druck-Kalibrationsfehler inklusive eines 1 Sigma Rauschens (b)...145
Abb. 7.8: Druckzählwerte eines mit Silikon aufgebauten und mit Epoxid vergossenen Sensormoduls an Luft für die Kalibration (a) und der Druck – Kalibrationsfehler inklusive eines 1 Sigma Rauschens (b).....146
Abb. 7.9: Übersicht des Ablaufes der Temperaturhysterese-Messung mit Markierungen, welche Datensätze miteinander verglichen werden 148
Abb. 7.10: Vergleich der Druckkurven bei der 24 °C Messung eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung in Salzlösung (0,9 %) 149
Abb. 7.11: Vergleich der Druckkurven bei der 28 °C (a), 32 °C (b) und 36 °C (c) Temperaturhysterese-Messung eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung in Salzlösung (0,9 %).....150
Abb. 7.12: Vergleich der Druckkurven bei der 24 °C Temperaturhysterese-Messung eines Sensormoduls mit einem Aufbau aus Silikon.....151
Abb. 7.13: Vergleich der Druckkurven bei der 24 °C (a), 28 °C (b), 32 °C (c) und 36 °C (d) Temperaturhysterese-Messung eines Sensormoduls mit einem Aufbau aus Silikon und Epoxidverguss.....153
Abb. 7.14: Ergebnis eines Drucksprungs von 800 hPa auf 1400 hPa und wieder zurück auf 800 hPa mit einem Sensormodul in Salzlösung (0,9 % NaCl).....154
Abb. 7.15: REM-Aufnahme im Bereich des Übergangs zwischen Chipoberfläche und Polyimid-Epoxy-Composite im Bereich einer Beschriftung (a) und in einem Leiterbahnbereich (b) nach der ALD-Passivierung 155
Abb. 7.16: REM-Aufnahme der Drucksensoroberfläche nach der ALD-Passivierung mit einseitigem Polyimid-Epoxy-Composite Veguss (a) und Rissbildung im Polyimid-Epoxy-Composite (b).....155
Abb. 7.17: REM-Aufnahme eines Risses im Polyimid-Epoxy-Composite (a) und die Sägekante des Drucksensor ASICs nach der ALD-Passivierung (b) 156
Abb. 7.18: REM-Aufnahme des vergossenen Drucksensor-ASICs.....156
Abb. 7.19: REM Aufnahme der ALD-passivierten Oberfläche des Drucksensors im Querschnitt.....157
Abb. 7.20: REM Aufnahme der Ta_2O_5 Schichtdickenmessung 157
Abb. 7.21: REM Aufnahme des Drucksensors-ASICs mit leichter Faltenbildung im Polyimid-Epoxy-Composite (a) und eine Detailaufnahme der Falten (b) 158
Abb. 8.1: Drucksensor (a) und der SPP (b) nach 48 Stunden in 0,9 %iger Salzlösung bei 60 °C. Die Pads und der umliegende Bereich beginnen zu korrodieren. 162

Abb. 8.2: Drucksensor (a) und der SPP (b) nach 168 Stunden in 0,9 %iger Salzlösung bei 60 °C. Die Pads haben sich vollständig aufgelöst. Bei dem SPP ist der Bereich um die Pads stark korrodiert. 162
Abb. 8.3: Aufnahme eines Sensormoduls in einem mit Salzlösung (0,9 % NaCl) gefüllten Gehäuse (a). Der verschlossene Drucksensor ist mit einem Kabel kontaktiert und mit einem PT-100 zur Temperaturmessung im Ofen platziert (b) 165
Abb. 8.4: Vergleich der Druckkurven bei 36 °C, welche bei den Kontrollkalibrationen während der beschleunigten Alterung bei 60 °C Salzlösung (0,9 % NaCl) aufgenommen wurden 166
Abb. 8.5: Abweichung des Drucks nach Rückrechnung nach Alterung in 60 °C Salzlösung (0,9 % NaCl) 167
Abb. 8.6: Ablösungen des Polyimid-Epoxy-Composites auf der Sägekante des Chipträgers nach einer Alterung bei 120 °C in Salzlösung (0,9 % NaCl) 168
Abb. 9.1: Aufnahme eines Sensormoduls mit einem breiteren Chipträger ohne Keramikdurchführung und sichtbaren Übergang der ALD-Passivierung (a). Detailaufnahme des vergossenen Drucksensors mit Polyimid-Epoxy-Composite auf der Chipträgeroberfläche (b) 171
Abb. 9.2: REM-Aufnahme des breiteren Chipträgers auf Höhe des Drucksensors mit Polyimid-Epoxy-Composite Verguss (a). REM-Aufnahme des Bonddrahtvergusses im hinteren Bereich des SPPs und Übergang zum Chipträger (b) 172
Abb. 9.3: REM-Aufnahme der ALD-Passivierung im Übergangsbereich von der Chipträgeroberfläche zum Polyimid-Epoxy-Composite Verguss. 172
Abb. 9.4: REM-Aufnahme der Bruchkante zur Schichtdickenanalyse der ALD-Passivierung 173
Abb. 9.5: Sensormodul mit abgelösten SPP nach Alterung bei 90°C 174
Abb. 9.6: Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites vom Chipträger im Bereich des SPPs (a). Der SPP ließ sich mit Polyimid-Epoxy-Composite ohne mechnischen Aufwand rückstandslos abhebeln (b). Sicht auf den SPP von unten. Durch die Delaminierung wurden alle Bonddrähte am SPP abgerissen (c). 175
Abb. 9.7: Schematischer Prozessablauf zur Fertigung eines Sensormoduls mit einer Al_2O_3 Haftschicht 176
Abb. 10.1: Mikroskopaufnahme eines Drucksensor-ASICs mit dem Al_2O_3 / Ru / Al_2O_3 / Ta_2O_5 ALD-Schichtstapel 179
Abb. 10.2: REM Aufnahme des Querschnitts einer Probe mit dem Al_2O_3 / Ru / Al_2O_3 / Ta_2O_5 ALD-Schichtstapel an der Oberfläche (a) und der Schichtstapel im Detail (b) 179
Abb. 10.3: Lichteinfluss auf den Drucksensor-ASIC mit und ohne Beschichtung 180
Abb. 11.1: Chemische (a) und physikalische Netzwerkstruktur (b) eines Gels 181

Abb. 11.2: Gequollenes (a) und kollabiertes Hydrogel (b) 182
Abb. 11.3: Phasenübergangsverlauf eines stimuli-responsiven Hydrogels [4] 183
Abb. 12.1: Schematische Darstellung der Hydrogelgranulatbefüllung 187
Abb. 12.2: Unterschied zwischen gefrier- (a) und ofengetrocknetem (b) Hydrogel 188
Abb. 12.3: Schematische Darstellung der Hydrogelgranulatherstellung 189
Abb. 12.4: Mikroskopaufnahme von gefriergetrocknetem (a) und ofengetrocknetem (b) Hydrogelgranulat 189
Abb. 12.5: Mikroskopaufnahmen des Hydrogelgranulat-Quellvorganges. Trocken (a), nach zwei Tropfen DI-Wasser (b) und nach vier Tropfen DI-Wasser (c). Gesamtdauer ca. 10 Minuten. 190
Abb. 12.6 Schematische Darstellung des ersten Hydrogel Messaufbaus 191
Abb. 12.7: Temperaturabhängigkeit des Hydrogels 192
Abb. 12.8: Temperatur- und ionenabhängige Hydrogelmessung 193
Abb. 13.1: Schematischer Aufbau des entwickelten Biosensors mit Hydrogel 196
Abb. 13.2: Aufnahmen von dem Biosensor-Aufbau. Das eingefüllte Hydrogelgranulat (a), das aufgelegte Stützgitter (b) und der fertige Biosensor mit aufgeschraubtem Aufsatz (c) 197
Abb. 13.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus für den Hydrogelbasierten Biosensor 198
Abb. 13.4: Hysteresemessung des Biosensors bei einer Kaliumkonzentration von 10mM bei Temperaturänderung 200
Abb. 13.5: Druckzählwerte bei unterschiedlichen Kaliumkonzentrationen über alle Messungen bei steigender Temperatur (zweite Rampe) 201
Abb. 13.6: Druckzählwerte bei unterschiedlichen Kaliumkonzentrationen über alle Messungen bei fallender Temperatur 2 202
Abb. 13.7: Die Druckkurve eines baugleichen Sensormoduls mit den gleichen Einstellungen für Offset und Verstärkung wie das Sensormodul des Biosensors zur Abschätzung des Hydrogel-Quelldruckes 204
Abb. 13.8: Die Druckkurve eines baugleichen Sensormoduls mit den gleichen Einstellungen für Offset und Verstärkung wie das Sensormodul des Biosensors mit polynomischer Trendlinie 205
Abb. 13.9: Genäherte Druckwerte bei unterschiedlichen Kaliumkonzentrationen über alle Messungen bei steigender Temperatur 2 206
Abb. 14.1: Aufnahme eines mit Polyimid-Epoxy-Composite aufgeklebten Signal-Post-Prozessor-ASICs auf einem flexiblen Polyimid PCB 211
Abb. 14.2: REM Aufnahmen eines Wafers, welcher mit dem DRIE Verfahren vereinzelt wurde [192] 212

1 Einleitung

1.1 Zusammenfassung

Die Entwicklung immer kleinerer MEMS-Sensoren (Micro-Electro-Mechanical-Systems) mit funktionellen Oberflächen bietet die Möglichkeit, diagnostische und therapeutische Aufgaben im menschlichen Körper in Form von Implantaten zu übernehmen. Hierbei sind unterschiedlichste Anwendungsgebiete möglich, welche von der kontinuierlichen Drucküberwachung wichtiger physiologischer Parameter, über Nerven- und Muskel-stimulation, bis hin zur Medikamentendosierung oder pH-Wert Messung reichen.

Um die elektronischen Bauteile eines Implantates vor Feuchtigkeit und das umgebende biologische Gewebe vor schädlichen Einflüssen der Elektronik zu schützen, werden medizinisch zugelassene mikroelektronische Implantate wie Hirnstimulatoren oder Cochlea Implantate in der Regel mit einer Verkapselung aus dickwandigen Materialschichten wie Titan oder Keramik versehen.

Diese dickwandigen Verkapselungen limitieren jedoch die Miniaturisierung des Sensor-implantats und verhindern, dass sensitive Bereiche der Chipoberfläche für die Messgröße frei zugänglich sind. Die direkte Interaktion einer sensitiven Komponente mit der zu erfassenden Umgebung ist somit nicht möglich, obwohl gerade diese Eigenschaft für viele Sensoren bzw. Biosensoren eine Funktionsvoraussetzung ist.

Mikrosystemtechnische Drucksensor-ASICs (Application-Specific Integrated Circuits) nutzen in der Regel unabhängig vom Messprinzip eine verformbare Membran, um den vorliegenden Druck zu detektieren. Bei einer dickwandigen Einhausung zum Aufbau eines medienstabilen Drucksensors muss somit gewährleistet werden, dass eine Druckänderung außerhalb des Gehäuses an den Sensor-ASIC im Inneren weitergegeben wird.

In vielen industriellen Anwendungen wird hierfür beispielsweise eine dünne metallische Membran als Medientrennung und eine Ölfüllung des Gehäuses zur Druckübertragung genutzt. Um den thermischen Einfluss des Druckübertragungsmediums zu verringern, werden bei diesen Standarddrucksensoren kleine Volumina für das Übertragungsmedium und eine im Vergleich relativ große Metallmembran verbaut. Speziell die Realisierung einer hinreichend großen Druckübertragungsmembran ist für medizinische Implantate aufgrund der starken Miniaturisierung ggf. nicht für alle Anwendungen zu realisieren.

Ideal wäre ein Drucksensorsystem, welches durch eine sehr dünne Passivierungsschicht direkt auf dem Drucksensor verkapselt ist. Es könnte somit direkt in einer korrosiven Umgebung, wie z.B. im menschlichen Körper, arbeiten ohne dabei Schaden zu nehmen oder messtechnisch beeinflusst zu werden. Somit wäre kein Druckübertragungsmedium nötig, da die Drucksensormembran des ASICs durch die dünne Passivierungsschicht einen

direkten Kontakt zur Umgebung erlaubt. Damit ein Betrieb als Implantat gewährleistet werden kann, muss zusätzlich auch die Kontaktierung des ASICs geschützt werden. Die Passivierung muss somit nicht auf Einzel-Chip-, sondern auf Systemebene stattfinden, um eine wirklich hermetisch dichte Verkapselung zu erhalten.

Diese Passivierungsschicht muss dünn genug sein, damit die ursprünglichen Membraneigenschaften des ASICs möglichst nicht verändert werden und trotzdem einen dauerhaften Schutz bieten. Bei der Auswahl eines geeigneten Verfahrens um diese Schichten aufzubringen ist die Möglichkeit ein dreidimensionales Objekt zu passivieren elementar, da die gesamte Oberfläche des Sensorsystems geschützt werden muss.

Als ein geeignetes Verfahren zur Passivierung von komplexen Topografien und Geometrien wurde die Atomic Layer Deposition (ALD) identifiziert, da diese Methode eine hohe Konformität bietet. Eine geeignete Materialkombination für eine Passivierungsschicht, ist ein Stapel aus z.B. 50 nm Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 50 nm Tantalpentoxid (Ta_2O_5). Diese Materialkombination wurde in einer vorhergehenden Dissertation von Wolfgang Betz bereits erfolgreich auf Chipebene getestet. Als ein besonders kritischer Bereich wurde hierbei die Kontaktierung durch Bonddrähte lokalisiert, da am Übergangsbereich zwischen Pad und Bonddraht Defekte in der Passivierung auftraten. Außerdem waren die Sägekanten der ASICs eine potentielle Quelle für eine fehlerhafte Passivierung.

In der hier vorliegenden Dissertation wurde auf Basis dieser Ergebnisse eine neue Verkapselungstechnik entwickelt, welche die kritischen Bereiche der ASICs und der Kontaktierung vor der Passivierung eliminiert. Darüber hinaus wurde ein vollständiges Sensorsystem passiviert.

Das für diese Arbeit genutzte kapazitive Drucksensorsystem bestand aus zwei ASICs, welche für den Betrieb elektrisch miteinander verbunden sein mussten. Ein ASIC war der Drucksensor, der zweite ASIC diente grundsätzlich zur Kommunikation und als Speicher für Kalibrationsdaten. Darüber hinaus verfügte er über einen Temperatursensor. Da das Drucksensorsystem kabelgebunden war, wurde außerdem eine Durchführung hergestellt, um den hermetischen Sensoraufbau und die Leitungsverbindung zu trennen. Dieser Gesamtaufbau, einschließlich der Durchführung, wurde mit Hilfe der ALD-Technologie verkapselt, um eine durchgehende Passivierungsschicht auf der Oberfläche zu erhalten.

Um die kritischen Bereiche, wie Chipkanten bzw. Bonddrähte, für die Passivierung vorzubereiten, wurden diese vor der Passivierung mit einem Polyimid-Epoxy-Composite behandelt. Für das aus zwei ASICs bestehende Sensorsystem, wurde zudem eine Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) aus mehreren Einzelkomponenten benötigt.

Da die Prozesstemperatur zur Abscheidung der gewünschten Passivierungsschicht bei ca. 275 °C lag und über mehrere Stunden gehalten werden musste, war die Anforderung an alle Materialien besonders hoch. Die thermische Ausdehnung der genutzten Materialien musste

aufeinander abgestimmt sein, um Risse in der Passivierung während des Abkühlprozesses zu verhindern.

Für den Verguss und für die Montage der ASICs bzw. der Durchführung wurde ein Polyimid-Epoxy-Composite genutzt, welches die Prozesstemperaturen ohne Degradation übersteht. Es musste im Rahmen der Dissertation ein aufwändiger Verarbeitungsprozess entwickelt werden, um das Material für diesen Einsatz nutzen zu können. Besonders der Verguss von Bonddrähten stellte eine große Herausforderung dar, da sich diese durch die große Volumenreduktion des Polyimid-Epoxy-Composite verformen können. Die Verformung kann so stark sein, dass Kurzschlüsse entstehen. Es wurde eine schonende Verarbeitungstechnik entwickelt, welche die Verformung reduzierte.

Das medienstabile Drucksensorsystem wurde im Rahmen dieser Dissertation messtechnisch vollständig charakterisiert. Die Messungen wurden in physiologischer Kochsalzlösung (0,9% NaCl) durchgeführt. Der genutzte Drucksensor-ASIC war für Drücke bis maximal 1,6 bar ausgelegt. Die Kalibration in physiologischer Kochsalzlösung ergab einen maximalen Fehler von 2 hPa inklusive eines 1 Sigma Rauschens, was für den Messbereich von 800 hPa bis 1400 hPa einer Messunsicherheit von 0,34 % entspricht. Der Kalibrationsfehler für die Temperatur wurde ebenfalls bestimmt und lag bei maximal 0,2 K. Bei dieser Berechnung wurde ebenfalls ein Rauschen von 1 Sigma berücksichtigt.

Neben den Druckmessungen wurden auch Alterungstests in einer feuchten Umgebung durchgeführt, welche die Haltbarkeit der Passivierung zeigen sollten. Bei Alterungstests in physiologischer Kochsalzlösung bei 60°C konnte eine Lebensdauer von 1482 Stunden erreicht werden. Das passivierte Drucksensorsystem war bei diesen Versuchen permanent in Betrieb. Zur Berechnung der Lebensdauer bei 37 °C wurde ein Arrhenius-Modell mit einer angenommenen Aktivierungsenergie von 0,7 eV genutzt, wobei eine Lebensdauer von ca. einem Jahr berechnet werden konnte.

Der zweite Ansatz für die beschleunigte Alterung fand bei einer höheren Temperatur von 120 °C statt. Bei diesen Versuchen war das Drucksensorsystem nicht im Dauerbetrieb. Es wurde eine Betriebsdauer von 116 Stunden erreicht, was bei einer Aktivierungsenergie von 0,7 eV einer berechneten Lebensdauer von ca. 3,3 Jahren bei 37 °C entsprechen würde. Die Wahl der Aktivierungsenergie basiert auf Literaturwerten und entspricht der thermischen Alterung von CMOS-Schaltungen ohne den Einfluss von Feuchtigkeit. Durch die unterschiedlichen Materialien des Drucksensorsystems ist die eigentliche Aktivierungsenergie nur experimentell mit einer größeren Stückzahl sicher zu bestimmen. Dies bedeutet, dass bei der Berechnung der Lebensdauer in dieser Dissertation nur die thermische Alterung der ASICs und nicht die Korrosion durch die Salzlösung berücksichtigt wurde.

Um zu ermitteln ob die Verkapselung oder Aufbautechnik Einflüsse auf die Messunsicherheit des Drucksensors hatten, wurden die Aufbauten mit Drucksensoren verglichen, welche die gleichen ASICs benutzen, jedoch mit in der Industrie etablierten Materialien, wie Epoxid oder Silikon, aufgebaut wurden. Es konnte gezeigt werden, dass keine messbare Verschlechterung durch die AVT und die Passivierungsschicht erzeugt wurde.

Als eine erste Anwendung wurde der medienstabile Drucksensor genutzt, um den Quelldruck eines Hydrogels zu messen. Durch diese Kombination entstand abhängig vom verwendeten Hydrogel ein Bio- bzw. Chemosensor.

Hydrogele sind dreidimensionale Polymernetzwerke, welche unter Volumenzunahme beträchtliche Mengen Wasser speichern können. Sie sind bereits in Alltagsprodukten mit unterschiedlichsten Anwendungsbereichen, wie z.B. als sogenannte Superabsorber in Babywindeln, als Material für weiche Kontaktlinsen, oder als moderne Wundauflage vertreten. Durch eine geeignete Synthese ist es aber auch möglich, ein „intelligentes“ Hydrogel zu erzeugen, welches auf einen äußeren Stimulus, wie z.B. Temperatur, pH-Wert, Ionen- oder Stoffkonzentrationen, mit einer Volumenänderung reagiert.

Das Hydrogel diente bei dem Aufbau eines Biosensors als Messumformer (Transducer), welcher den äußeren Stimulus in einen Quelldruck umwandelt. Diese Quelldruckänderung wurde durch den medienstabilen Drucksensor detektiert. Damit das Hydrogel einen Quelldruck erzeugen konnte, wurde es in einem festen Volumen eingebracht. Das Hydrogel füllte das Volumen vollständig aus. Der Kontakt zu dem flüssigen Medium wurde über ein feines Gitter ermöglicht. Das Gitter verhinderte das Herausquellen des Hydrogels. Der medienstabile Drucksensor wurde direkt in dem Hydrogel positioniert, um den Quelldruck des Hydrogels zu messen.

Zum Test des Mess- und Aufbauprinzips wurde ein Hydrogel von einem Forschungspartner bereitgestellt, welches sensitiv auf Temperatur- und Ionenkonzentrationsänderungen reagiert. Diese Stimuli konnten getrennt voneinander beobachtet werden, wenn jeweils ein Parameter bei den Messungen konstant gehalten wurde. Im Rahmen der Dissertation wurden erfolgreich erste Messungen des medienstabilen Drucksensors im Hydrogel durchgeführt und es konnten Quelldruckänderungen bei beiden Stimuli erfasst werden.

Als potentieller Biosensor stand die Messung einer Ionenkonzentration im Fokus einer Machbarkeitsstudie, welche ebenfalls reproduzierbar durchgeführt werden konnte.

1.2 Wissenschaftliche Errungenschaften

Dieses Kapitel soll die wissenschaftlichen Errungenschaften, welche im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind, in einer kurzen Zusammenfassung darstellen.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte eine neuartige Verkapselungstechnologie für MEMS-Drucksensoren entwickelt werden.

Es wurden Prozesse entwickelt, um ein hochtemperaturstabiles Polyimid-Epoxy-Composite als Chipkleber und als Bonddrahtverguss bzw. Teilverguss für Mikrochips oder MEMS zu nutzen. Außerdem wurde ein Prozess entwickelt, um einen Silizium Chipträger und einen Ring aus Aluminiumoxid mit dem Polyimid-Epoxy-Composite zu verkleben, damit eine Durchführung entsteht.

Diese Aufbau- und Verbindungstechnik wurde genutzt, um ein Drucksensorsystem herzustellen, welches für mehrere Stunden Temperaturen bis zu 275°C standhält. In dem hier vorliegenden Fall war diese hohe Temperaturresistenz nötig, um eine ALD-Passivierungsschicht aus einem 50 nm Al_2O_3 und 50 nm Ta_2O_5 Schichtstapel auf der Oberfläche abzuscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Passivierungsstapel ohne Rissbildung abgeschieden werden konnte und somit eine medienresistente Barriere entstand. Um den Einfluss der Aufbau- und Verbindungstechnik und der Passivierung messtechnisch zu untersuchen, wurden Vergleichsaufbauten hergestellt. Diese Vergleichsaufbauten wurden mit konventionellen Materialien wie Silikon oder Epoxid aufgebaut und besaßen keine zusätzliche Passivierung. Da die Vergleichsaufbauten über keinen Schutz vor Feuchtigkeit verfügten, konnten diese nur in Luft vermessen werden, wogegen das hier vorgestellte Druckmesssystem in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) getestet wurde.

Speziell für die Entwicklung des Biosensors wurde ein Verarbeitungsprozess für die Herstellung von Hydrogelgranulat evaluiert. Das Hydrogelgranulat konnte somit einfach in eine ausreichend große Kavität gefüllt werden.

Durch die Kombination mit einem Hydrogel als Messumformer konnte erfolgreich ein Bio- bzw. Chemosensor entwickelt werden, welcher die Messung der Ionenkonzentration ermöglicht. Da das entwickelte Aufbaukonzept die Nutzung von verschiedenen Hydrogelen ermöglicht, sind auch unterschiedliche Messgrößen detektierbar.

Im Rahmen dieser Dissertation konnten erfolgreich reproduzierbare ionenabhängige Hydrogel-Quelldruckmessungen durchgeführt werden.

2 Sensoren basierend auf Hydrogelen in Kombination mit Drucksensoren

Der schnell wachsende Bereich der Online-Prozessüberwachung und der Online-Kontrolle erfordert z.B. in der Medizin, Biotechnologie, Lebensmittelindustrie, Pharmaindustrie, Prozesschemie, Umweltmesstechnik, Wasseraufbereitung und Abwasserverarbeitung, die Entwicklung neuer zuverlässiger Sensoren, welche auf chemische und biologische Einflüsse reagieren können [1]. Der Einsatz von Hydrogelen als Messumformer in Verbindung mit einem Drucksensor ist eine Möglichkeit, chemische oder biologische Messgrößen zu detektieren. Die verschiedenen Synthese- und Hydrogelarten ermöglichen hierbei unterschiedliche Einsatzgebiete. Hydrogele können abhängig von der Art bzw. Synthese auf unterschiedliche physikalische oder chemische Einflüsse mit einer Volumenänderung reagieren, wie z.B. Temperatur, elektrische Spannung, pH-Wert, organische Verbindungen, Ionenkonzentation oder Glucose [1][2][3][4][5].

Ein Hydrogel kann als Sensor- [4][5] oder als Aktor-Komponente [1] eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschränkt sich die detaillierte Betrachtung auf die Kombination eines Drucksensors mit einem Hydrogel als Transducer. Der durch die Volumenänderung entstandene Quelldruck des Hydrogels wurde hierbei durch einen Drucksensor gemessen.

Dieses Kapitel soll anhand von Beispielen unterschiedliche Aufbaukonzepte für die Kombination von einem Hydrogel mit einem Drucksensor zeigen. Da es unterschiedliche Prinzipen für die Druckmessung gibt, werden zu Beginn zwei gängige Methoden vorgestellt. Das Kapitel 2.1 gibt einen kurzen Einblick in die piezoresistive- und die kapazitive Druckmessung, um die grundsätzlichen Unterschiede dieser beiden Prinzipien darzustellen. Die kapazitive Druckmesstechnik wird im späteren Verlauf (vgl. Kapitel 4.2) anhand der genutzten ASICs detailliert beschrieben.

In Kapitel 2.2 werden die Hydrogel-Sensorkonzepte nach der Drucksensorvariante getrennt untersucht. Die unterschiedlichen Sensorkonzepte basieren in der Regel auf piezoresistiven bzw. kapazitiven Drucksensoren, welche Kapitel 2.1 vorgestellt wurden [4]. Mikromechanische Biegebalken-Konstruktionen oder ähnliches werden an dieser Stelle nicht näher betrachtet.

2.1 Vergleich der piezoresistiven und kapazitiven Druckmessung

2.1.1 Piezoresistive Druckmessung

Piezoresistive Sensoren nutzen für die Messung des Drucks den piezoresistiven Effekt, welcher darauf beruht, dass sich der elektrische Widerstand eines Materials unter mechanischer Belastung ändert [6]. Dieser Effekt wird durch die geometrische Verformung des Materials hervorgerufen.

Der piezoelektrische Effekt tritt bei vielen Materialien auf, aber nur bei einigen Halbleitern (Si, Ge) ist er für den Einsatz als Sensor stark genug ausgeprägt. Im Vergleich zu Metallen übertrifft z.B. Silizium den Effekt der Längen- und Querschnittsänderung um einen Faktor zwischen 10 und 100 [8]. Daher bestehen piezoresistive Drucksensoren in der Regel aus Silizium.

Die Widerstände werden hierbei in eine verformbare Membran als Mikrostrukturen integriert. Die Integration der Widerstände erfolgt meist durch Ionenimplantation, wobei typischerweise vier Widerstände in eine Membran aus Silizium integriert und zu einer Wheatstone'schen Messbrücke verschaltet werden [7][8]. Die Widerstände werden hierbei, wie Abb. 2.1 zeigt, so angeordnet, dass sich zwei Widerstandswerte bei einer Druckbeaufschlagung vergrößern und die anderen beiden verkleinern. Gemessen werden Spannungsänderungen, hervorgerufen durch longitudinale und transversale mechanische Belastungen. Dies ist möglich, da Silizium richtungsabhängig auf Belastung reagiert.

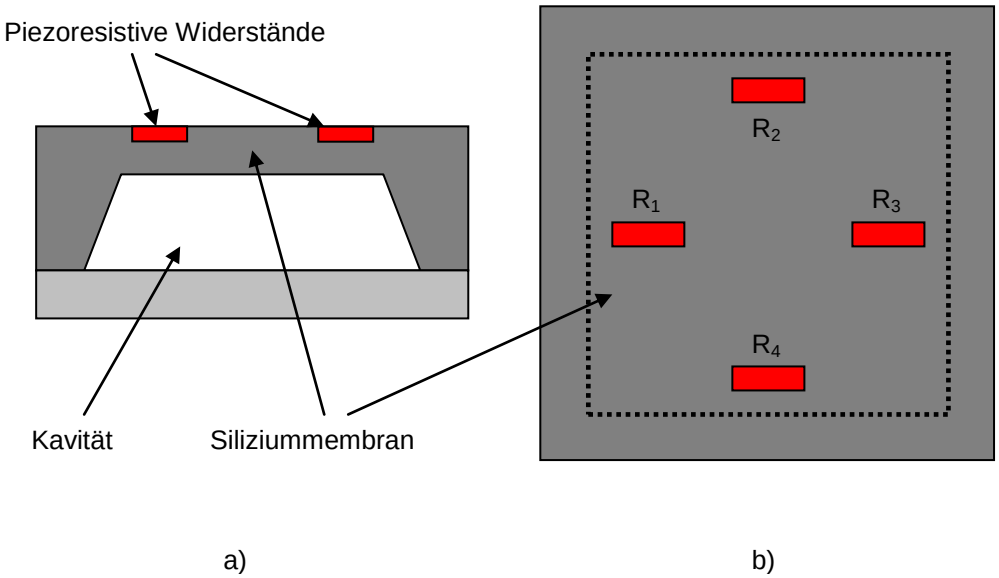


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines piezoresistiven Drucksensors im Querschnitt (a) und in der Aufsicht (b) (angelehnt an [6])

Da die Materialien temperaturabhängig sind, werden die Widerstände in der Regel zu einer Wheatstone'schen Vollbrücke verschaltet, damit die Temperatureinflüsse kompensiert werden können.

2.1.2 Kapazitive Druckmessung

Ein kapazitiver Drucksensor basiert auf einem Plattenkondensator, welcher schematisch in Abb. 2.2 gezeigt wird. Unter Vernachlässigung von Randeffekten leitet sich die Kapazität C aus der relativen Permittivität des Dielektrikums ε_r, der elektrischen Feldkonstanten ε_0, der Fläche A des Kondensators und dem Abstand der Platten d ab wie Formel (2.1) zeigt.

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \tag{2.1}$$

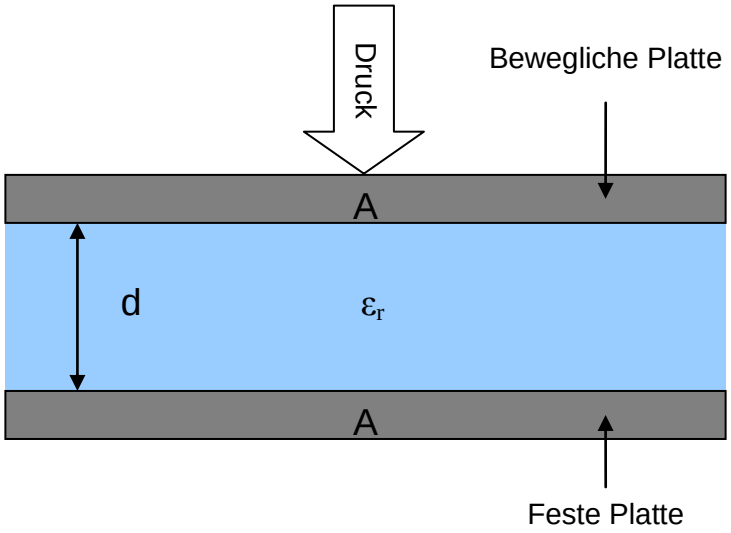


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des kapazitiven Messprinzips

Wird nun ein Druck auf die bewegliche Platte appliziert, verändert sich der Abstand d der Platten und die Kapazität verändert sich. Das Auslesen der Kapazität kann über unterschiedliche Messverfahren erfolgen, z.B. durch Umwandlung in eine Spannung oder in eine Frequenz. Dies ist sehr allgemein betrachtet und berücksichtigt Einflüsse wie Membranverformungen oder sonstiges nicht und dient an dieser Stelle nur zum Einstieg in die kapazitive Druckmesstechnik. Eine detaillierte Beschreibung eines kapazitiven Drucksensors erfolgt in Kapitel 4.2.1 anhand des in dieser Arbeit genutzten Drucksensor-ASICs.

2.1.3 Vergleich der Messprinzipien

Werden im Vorfeld die beiden Drucksensorvarianten bezüglich des Einsatzes als Biosensor bzw. als potentielles Implantat betrachtet, so stehen Anforderungen wie geringer Energieverbrauch, geringe Baugröße oder langzeitstabile Messwerte im Vordergrund [10].
Werden diese Anforderungen berücksichtigt, so ist das kapazitive Druckmessverfahren vorteilhaft. Neben der geringeren Leistungsaufnahme ist das kapazitive Messprinzip nicht so temperaturempfindlich wie das piezoresistive Prinzip [6][12]. Außerdem kann die Temperatur-empfindlichkeit eines kapazitiven Drucksensors durch die Einrichtung von Referenz-Sensorelementen minimiert werden [6]. Diese Referenzelemente besitzen die gleiche Kapazität wie die Messkapazität, jedoch ist diese Kapazität nicht druckabhängig.
In der CMOS-Technologie ist es möglich, kapazitive Drucksensoren in Oberflächen-mikromechanik in den ASIC zu integrieren. Hierdurch ist eine hohe Integrationsdichte erreichbar und der ASIC kann besonders klein dimensioniert werden. Abb. 2.3 zeigt den Querschnitt eines integrierten kapazitiven Drucksensors.

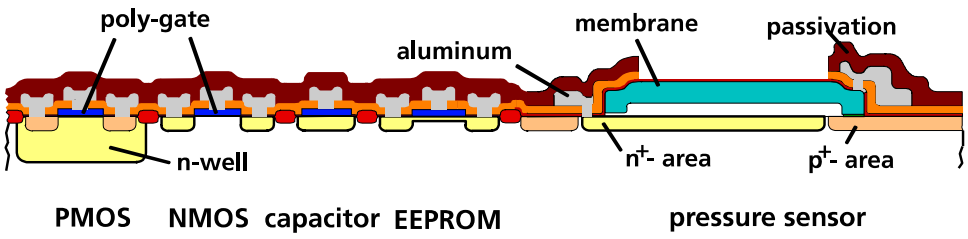


Abb. 2.3: Querschnitt eines monolithisch integrierten kapazitiven Drucksensors auf CMOS-Basis [11]

Abb. 2.4 zeigt einen kapazitiven Drucksensor auf einer Fingerspitze und verdeutlicht, welche Miniaturisierung durch die hohe Integrationsdichte erreicht werden kann.

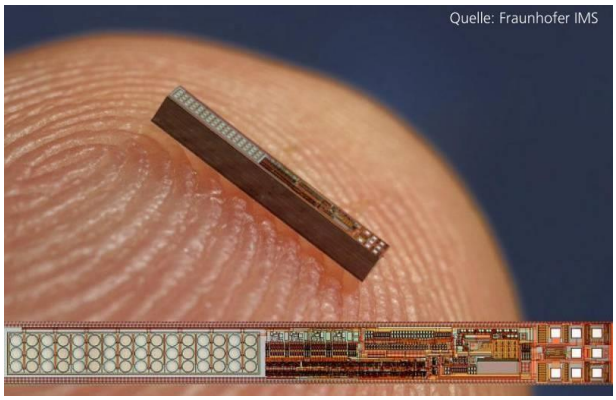


Abb. 2.4: "Hyper-IMS" (Intravascular *Monitoring System for Hypertension Patients*) Drucksensor-ASIC auf einer Fingerspitze [13]

2.1.4 Zusammenfassung: Vergleich piezoresistiver Drucksensor und kapazitiver Drucksensor

Beide Drucksensorvarianten zeigen die prinzipbedingten Vor- und Nachteile. Es muss hierbei je nach Anwendung entschieden werden, welches Messprinzip geeignet ist. Der in dieser Arbeit angestrebte Sensor sollte als Grundlage für ein Implantat einsetzbar sein, somit liegen die gewünschten Eigenschaften anders als bei industriellen Anforderungen. Durch die kleine Bauform und den geringen Leistungsverbrauch bieten kapazitive Drucksensoren eine hervorragende Grundlage.

2.2 Stand der Technik - Sensoren basierend auf Hydrogelen in Kombination mit Drucksensoren

2.2.1 Hydrogelsensoren mit piezoresistiven Drucksensoren

In diesem Kapitel wird die Kombination eines Hydrogels mit einem piezoresistiven Drucksensor an verschieden Beispielen gezeigt. Die unterschiedlichen Ansätze und Varianten zeigen, wie ein Hydrogel mit dem Drucksensor kombinierbar ist. Das Institut für Festkörperelektronik an der *TU Dresden* hat einige Publikationen zu dieser Thematik, mit verschiedenen Varianten eines Aufbaus, veröffentlicht [1][14][15][16][17][18][19]. Hierbei wurden pH-sensitive Sensoren [1][14][15][16], glukose-sensitive Sensoren [17][18] und Feuchtigkeitssensoren [19] hergestellt. Die gewünschte Sensitivität wird über das jeweilige Hydrogel erreicht. Abb. 2.5 zeigt das Grundprinzip des Sensoraufbaus.

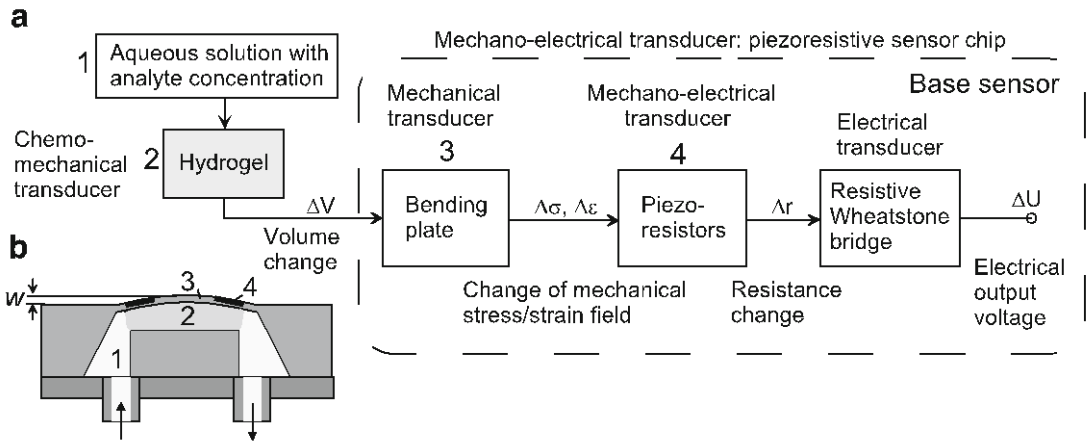


Abb. 2.5: Funktionsweise (a) und Querschnitt (b) eines hydrogelbasierenden chemischen Sensors: 1 Messlösung; 2 Hydrogel; 3 Si-Biegeplatte; 4 Piezoresistor [1]

Für den Aufbau wird ein kommerziell erhältlicher piezoresistiver Drucksensor (*AktivSensor GmbH, Stahnsdorf, Germany*) genutzt. Das Hydrogel ist hierbei als Block zwischen einer Grundplatte und einer biegsamen Membran eingebracht. Die Volumenänderung des Hydrogels bewirkt die Auslenkung einer dünnen Silizium-Biegeplatte. Die Messwert-bestimmung erfolgte über eine integrierte Wheatstonesche Messbrücke. Die Messlösung gelangt über den Einlasskanal zu dem Hydrogel und induziert ein Schrumpfen bzw. Quellen des Hydrogels. Durch den mechanisch-elektrischen Transducer wird die Verformung w der Biegeplatte zu einer Ausgangsspannung U_{out} umgewandelt [1] [14][15].

Für die Kalibration wird das System mit einem definierten Druck p beaufschlagt, um die 20 µm dicke Membran auszulenken. Dabei werden drei Funktionen $w=f(p)$, $w=f(U_{out})$ und $p=f(U_{out})$ aufgenommen. Die Auslenkung w wird hierbei mit einem Laserinterferometer gemessen.

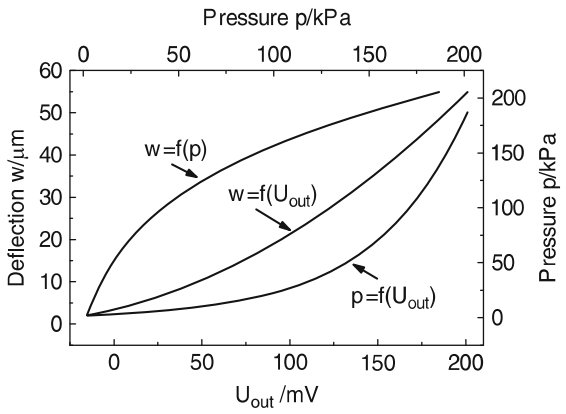


Abb. 2.6: Die Kalibrationskurven $w=f(p)$, $w=f(U_{out})$ und $p=f(U_{out})$ des Sensors [1]

Anhand dieser drei Kalibrationskurven kann eine Kalibrationsgleichung aufgestellt werden. Von dem in Abb. 2.5 gezeigten Aufbau gibt es verschiedene Designvarianten, welche sich vorwiegend in der Positionierung des Hydrogels unterscheiden [1][14][16][17].

Eine Abwandlung dieses Systems verfügt anstatt über einen Ein- und Auslass über eine Membran, welche für den Kontakt zur Testflüssigkeit sorgt [17][18]. Dieser Aufbau wurde in Zusammenarbeit mit der *Universität von Utah* entwickelt. Als Membranmaterial wird eine poröse, biokompatible und hydrophile *Anopore*^{TM} Al_2O_3 Membran (Dicke von 60 µm und einer Porengröße von 200 nm) genutzt [17][18]. Abb. 2.7 zeigt die Aufbauten im direkten Vergleich, wobei der Aufbau in Abb. 2.7.a die Membran und der Aufbau in Abb. 2.7.b einen Ein- und Auslass nutzt.

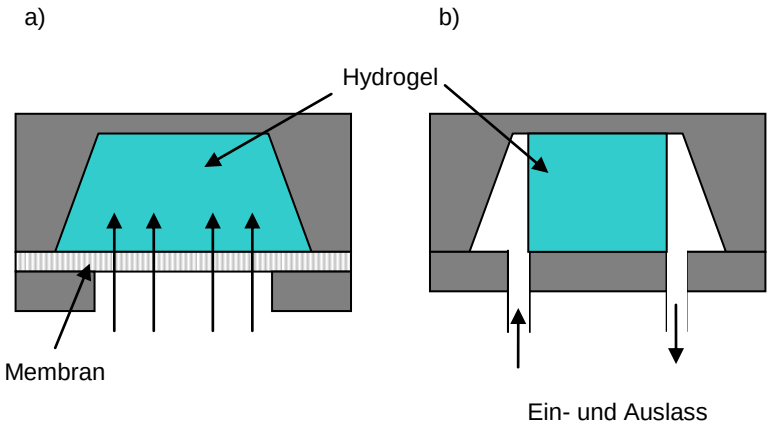


Abb. 2.7: Hydrogelsensor mit Membran (a) / Hydrogelsensor mit Ein- und Auslass (b) (nach [17])

Als Erweiterung dieses Aufbaus wurde ein Mehrkammersystem entwickelt, mit dem es möglich ist, die Messgrößen Glukose, pH und Kohlendioxid zu ermitteln [18].

Zusammen mit der *Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig* entwickelte die *Universität Utah* ebenfalls ein Hydrogelsensor Konzept für unterschiedliche Hydrogele [20][21][22]. Abb. 2.8 zeigt die beiden Aufbauvarianten, welche sich durch die Anordnung der Membran unterscheiden. Die Abdeckung der Kavität besteht aus Silizium und wird mit Silikon (*NuSil MED-4211*) aufgeklebt.

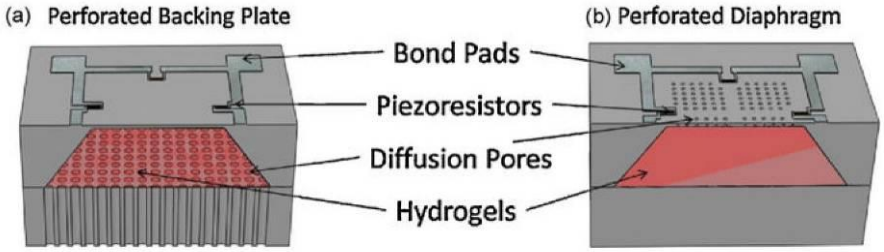


Abb. 2.8: CAD Modell der unterschiedlichen hydrogelbasierten Drucksensor-Designs mit Diffusionskanälen für die Analyten in der Bodenplatte (a) und in der Membran (b) [20]

Auch bei diesem Aufbau wird ein ähnliches Prinzip angewendet, welches für die Nutzung eines Hydrogels optimiert ist. Abb. 2.9 zeigt den vollständigen Sensor.

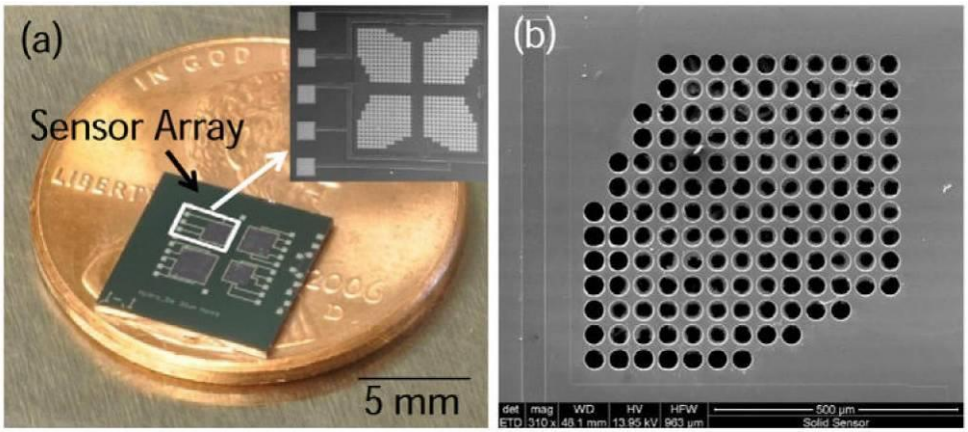


Abb. 2.9: Aufnahme des Sensors mit einer zusätzlichen Vergrößerung des 1 mm × 1 mm Sensors (a). REM-Aufnahme der Poren (d= 40 µm), welche in die Membran geätzt wurden (b) [20]

Als Passivierung für den fertigen Sensor wird Parylene-C verwendet. Der Sensor arbeitete 400 Stunden in PBS (phosphatgepufferte Salzlösung) bei 23 °C. Es wurde jedoch bereits eine Drift der Messwerte nach 50 Stunden ermittelt, welche sich vermutlich auf eine undichte Verkapselung zurückführen lässt. Untersuchungen an dem am längsten arbeitenden Sensor zeigten, dass nach 200 Stunden Betrieb der Sensor Output von 30 mV auf >50 mV anstieg und sich stabilisierte [20].

Der kontaktierte Gesamtaufbau ist in Abb. 2.10 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bereits Bereiche der Parylene-C-Passivierung bei einem Haftungstest delaminiert sind. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt, somit wurde keine beschleunigte Alterung durchgeführt.

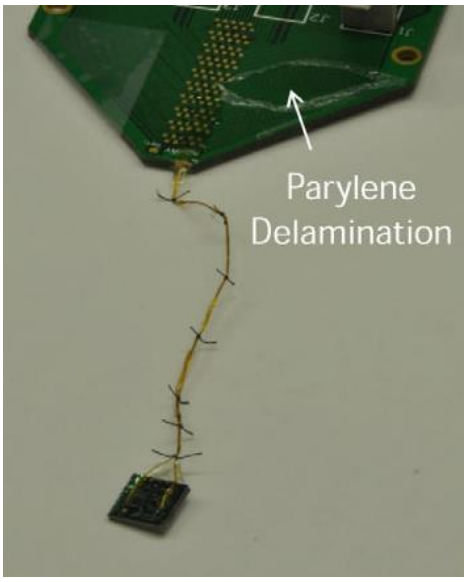


Abb. 2.10: Kontaktierter Sensor mit delaminierter Parylene-C-Passivierung [20]

Ein weiteres Beispiel für einen Hydrogelsensor ist ein CO_2-Sensor der *University of Twente* , welcher in Abb. 2.11 gezeigt ist [23][24][25].

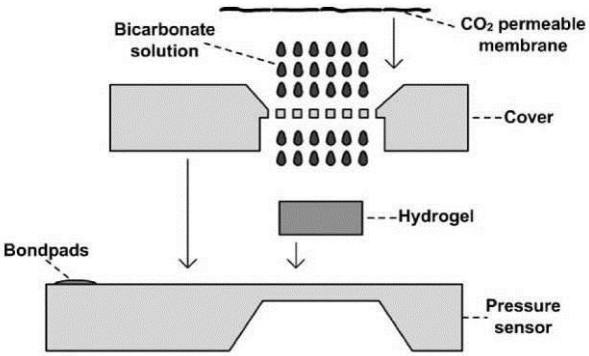


Abb. 2.11: Schnittbild eines hydrogelbasierenden CO_2-Sensors [24]

Bei diesem Aufbau wird ein Hydrogel auf einer Drucksensormembran positioniert. Um das Volumen für das Hydrogel zu erzeugen, wurde ein Deckel mit einer Kavität hergestellt. Für die CO_2-Sensitivität wird ein pH-sensitives Hydrogel genutzt, welches sich in einer Bicarbonat-Lösung befindet. Das Reservoir für die Bicarbonat-Lösung ist in dem porösen Deckel integriert. Finalisiert wird der Aufbau mit einer CO_2-permeablen Membran, welche die Diffusion von CO_2 ermöglicht. Bei diesem Aufbau wird die Reaktion zwischen Wasser und CO_2 genutzt, wodurch Protonen entstehen, die den pH-Wert senken. Der Zusammenhang wird in Formel (2.2) dargestellt.

$$CO_2 + H_2O \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{2.2}$$

Wird dem Wasser zusätzlich Bicarbonat hinzugefügt, so verdoppelt sich die pH-Wert-Änderung in Verbindung mit CO_2 [24]. Den Aufbau des Sensors verdeutlicht Abb. 2.12. Auf dem eigentlichen Drucksensor wird zunächst das Gehäuse mit der Hydrogelkammer und dem Reservoir für den Elektrolyten aufgeklebt. Danach wird das Prehydrogel unter Vakuum eingebracht und unter UV-Licht polymerisiert. Im nächsten Schritt wird die gaspermeable Membran aufgeklebt. Abschließend wird der Elektrolyt über einen speziellen Füllkanal eingebracht [23].

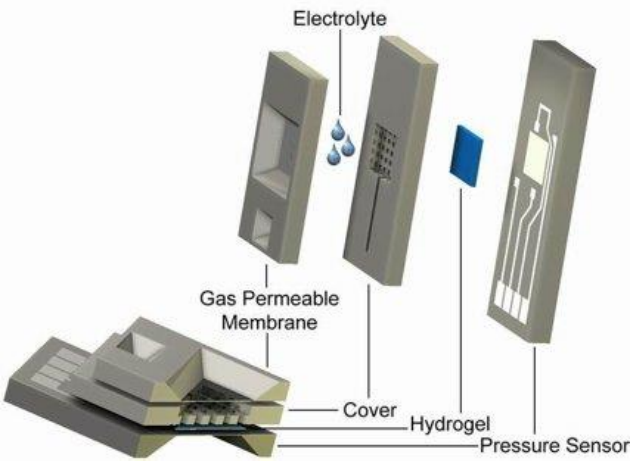


Abb. 2.12: Schematische Ansicht eines hydrogelbasierenden CO_2 Sensors [23]

Angaben zu einer vollständigen Verkapselung oder zu Alterungstests werden an dieser Stelle nicht übermittelt. In Abb. 2.12 ist nicht dargestellt, wie die abschließende Kontaktierung geschützt wird, somit wäre dieser Aufbau in der dargestellten Variante nicht vollständig implantierbar.

Der Aufbau wurde nochmals vollständig überarbeitet und modifiziert, wie Abb. 2.13 zeigt [24]. Es sollte möglich sein, eine sehr dünne Hydrogelscheibe einzusetzen. Bei diesem Aufbau wird ein kommerzieller *Honeywell 26PC* Drucksensor genutzt. Zunächst wird das Kunststoffgehäuse des Drucksensors entfernt und der Sensor auf einen PCB Stab geklebt, in welchen vorher ein Loch gebohrt wurde. Die Kavität des Drucksensors wird mit Silikon aufgefüllt. Nach dem Aushärten des Silikons wird eine Teflonschicht aufgebracht, auf der danach eine Hydrogelscheibe positioniert wird. Um den nötigen Quelldruck zu erhalten, wird abschließend eine poröse Metallfolie aufgelegt, welche mit einem dickwandigen Schrumpfschlauch angepresst und in Position gehalten wird.

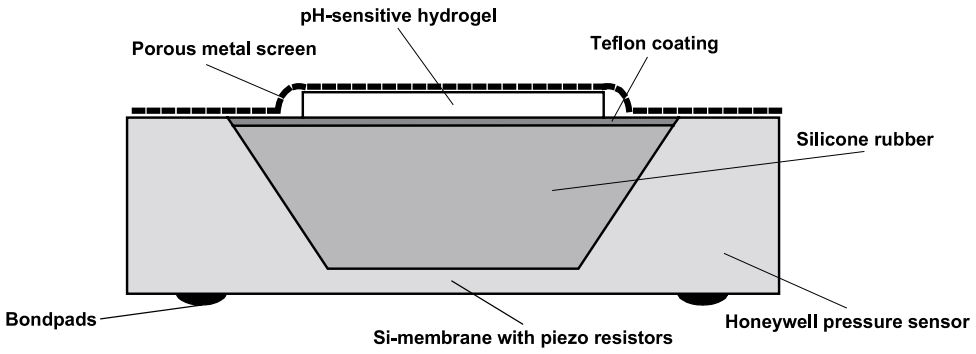


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des veränderten Aufbaus [24]

Der aufgebaute Sensor ist in Abb. 2.14 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass kein hermetisch dichter Aufbau vorliegt.

Abb. 2.14: Foto des hydrogelbasierten Sensors [24]

2.2.2 Hydrogelsensoren mit kapazitiven Drucksensoren

Ein Beispiel für ein Hydrogelsensor – Konzept mit einem kapazitiven Drucksensor wurde von der *Technischen Universität Hamburg-Harburg* präsentiert [26]. Der kapazitive Drucksensor besteht hierbei aus zwei Elektroden, wie Abb. 2.15 zeigt. Eine Titan/Gold (Ti/Au) – Elektrode befindet sich auf einem Glassubstrat und wird mit einer Siliziumdioxid (SiO_2)-Schicht geschützt. Die zweite Elektrode besteht aus Titan und bildet eine flexible Membran, welche mit einer Isolationsschicht vor parasitären Kapazitäten geschützt ist. Eine Kavität aus dem Dicklack *SU8* für das Hydrogel wird ebenfalls hergestellt.

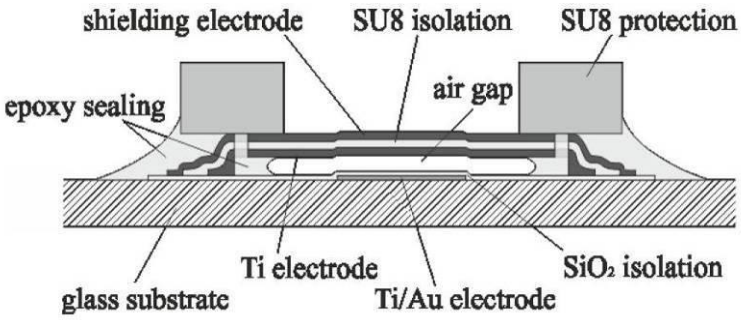


Abb. 2.15: Schnittbild durch den kapazitiven Drucksensor [26]

Nach dem Einbringen des Hydrogels wird eine semipermeable Membran aufgebracht und mit einer Kappe aus *SU8* fixiert (Abb. 2.16). Die Kappe besitzt bienenwabenförmige Öffnungen, um das Eindringen der Messlösung zu ermöglichen. Zum Fixieren der *SU8* Kappe wird ein Epoxid verwendet.

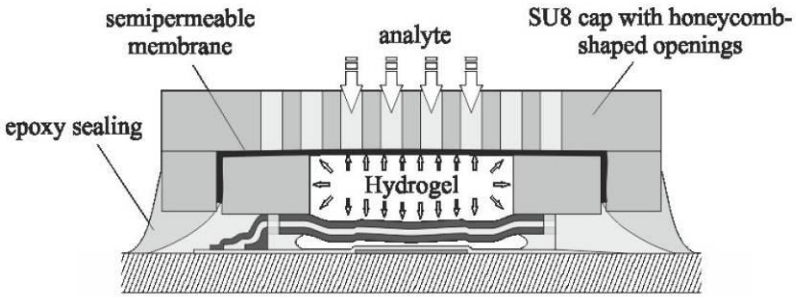


Abb. 2.16: Schnittbild durch den verkapselten Hydrogelsensor; Membranverbiegung durch die Hydrogelschwellung [26]

Dieser Sensoraufbau wurde laut Publikation ohne Hydrogel getestet, somit sind an dieser Stelle keine Aussagen über die Reproduzierbarkeit oder Dauerstabilität möglich. Ein Epoxid-Verguss ist jedoch für den Einsatz als potentielles Implantat ungeeignet.

Das folgende Beispiel wurde am *Microtechnology Center – Lawrence Livermore National Laboratory* entwickelt und entspricht einem kapazitiven Drucksensor, welcher mit einer LC-Schwingkreis-Schaltung ausgelesen wird [27]. Das Ausgabesignal ist somit eine Frequenz. Mit diesem Sensor soll die Calciumnitrat-Konzentration in einer Lösung messbar sein. Abb. 2.17.a zeigt die einzelnen Komponenten des Aufbaus. Die Einzelkomponenten sind ein Gitter aus Silizium, eine Hydrogelkavität, ebenfalls aus Silizium und mit einer Nickel Titan (NiTi)-Elektrode als erste Elektrode, und abschließend ein strukturierter Glaswafer, welcher die zweite Elektrode und das Kontaktierungspad für die erste Elektrode beinhaltet. Zusammengeklebt werdden die Komponenten mit *Permabond 910*, wie Abb. 2.17.b gezeigt. Die Kontaktierung der ersten Elektrode auf dem Siliziumsubstrat mit dem Bondpad auf dem Glaswafer erfolgt mit einem Leitkleber. Wenn das Hydrogel das Volumen ändert, wird die Membran ausgelenkt und der Abstand zwischen den Elektroden verändert sich. Somit wird eine messbare Kapazitätsänderung erzielt.

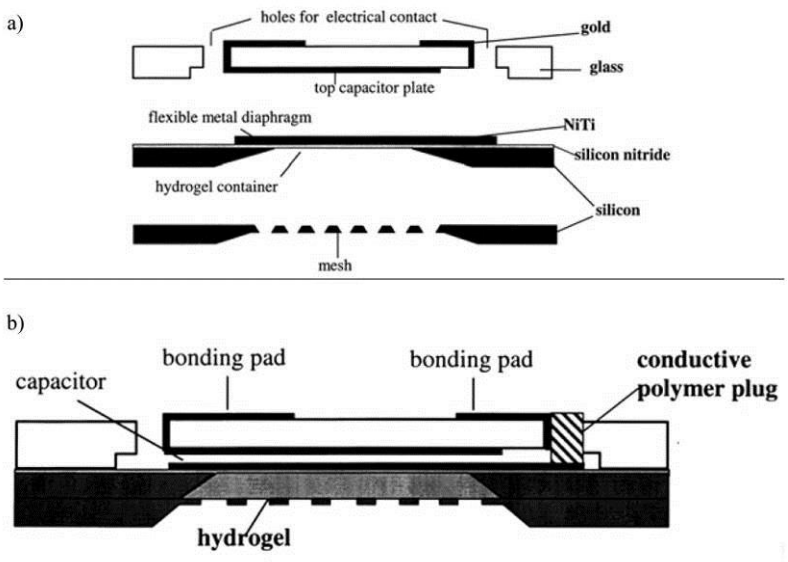


Abb. 2.17: Schnittbild der einzelnen Komponenten des Sensors (a). Zusammengebauter Sensor mit Hydrogel und einem leitenden Polymer zur Kontaktierung der NiTi-Schicht (b) [27]

Für die Anwendung im Körper ist der Aufbau in dieser Form nicht geeignet. Die variable Kapazität liegt zum einen frei und Flüssigkeit könnte eindringen. Dies würde das Dielektrikum zwischen den Elektroden, die den Kondensator bilden, verändern bzw. zu einem Kurzschluss führen. Zum anderen ist die Wahl der Verklebung für einen dauerhaften Einsatz im Körper ungeeignet.

Eine weitere Aufbauvariante eines kapazitiven Hydrogelsensors stammt von der *Purdue University* [28]. Hierbei wird ebenfalls eine LC-Schwingkreis-Schaltung zur Ermittlung der Kapazitätsänderung genutzt. Hierbei wird die Frequenzänderung gemessen. Das genutzte Hydrogel ist pH-sensitiv und der Sensor selbst verfügt über eine Sensitivität von 1,16 MHz/pH in einem Bereich von 3,0 - 6,5 pH mit einer Reaktionszeit von 45 min. Der Aufbau, welcher in Abb. 2.18.a dargestellt ist, besteht aus einem Silizumsubstrat, einem Glassubstrat und einer Membran. Das Siliziumsubstrat beinhaltet die Spule und die erste Elektrode des Kondensators. Das Glassubstrat, welches durch anodisches Bonden mit dem Silizumsubstrat verbunden wird, beinhaltet die zweite Elektrode des Kondensators und die Kavität für das Hydrogel. Nachdem das Hydrogel eingefüllt wurde, wird eine Al_2O_3 *Anopore*® (*Whatman Inc., New Jersey*) Membran mit einem Silikon aufgeklebt. Die Membran besitzt einen Porendurchmesser von 200 nm und weist eine Dicke von 60 µm auf. Abb. 2.18.b zeigt eine vereinfachte Darstellung zur besseren Erläuterung der Funktionsweise. Wenn das Hydrogel an Volumen zunimmt, ändert sich der Abstand $\boldsymbol{h}$ und somit auch der Abstand $\boldsymbol{g}$ der Kondensator-Elektroden. Diese Abstandsänderung der Kondensatorplatten führt zu einer messbaren Kapazitätsänderung.

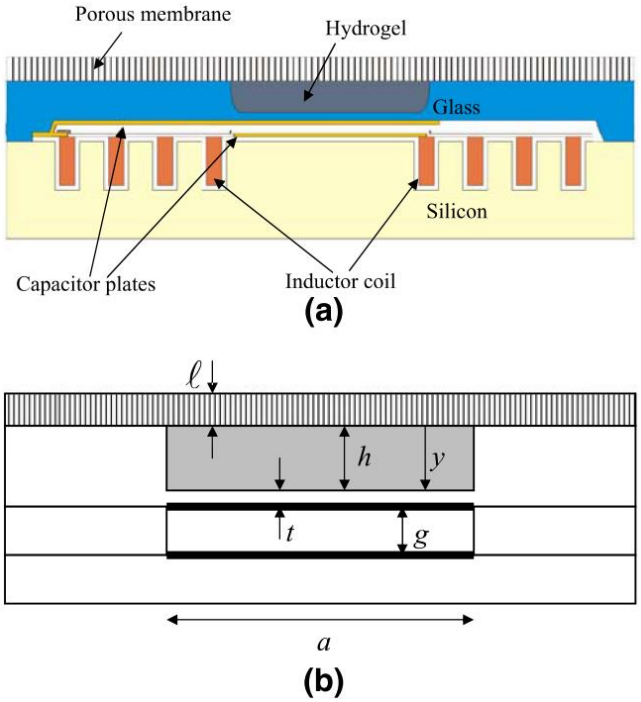


Abb. 2.18: Schematische Darstellung des chemischen Sensors im Querschnitt (a) und die einfache Struktur mit geometrischen Angaben (b) [28]

Das anodische Bonden des Glassubstrates erfordert einen Luftkanal, welcher nach dem Bondprozess mit einem Silikonkleber (*DAP®: Dow Corning Corp., Midland*) verschlossen wird. Abb. 2.19.a zeigt den Prozessschritt des anodischen Bondens mit geöffnetem Luftkanal und Abb. 2.19.b zeigt das Ätzen der Hydrogel-Kavität und das Verschließen des Luftkanals mit dem Silikonkleber. Auch bei diesen Aufbauten werden Silikon- oder Epoxidkleber eingesetzt.

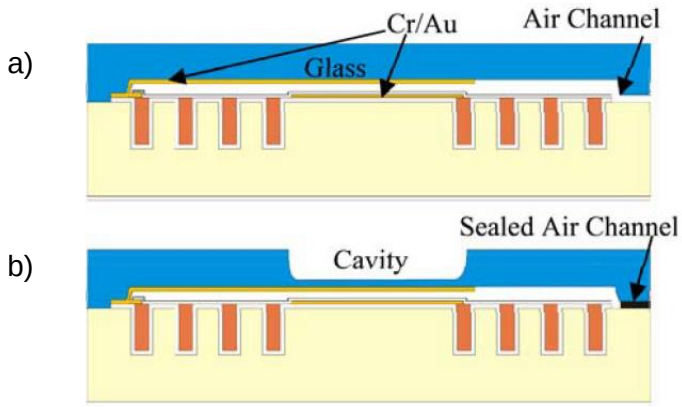


Abb. 2.19: Anodisches Bonden des Glaswafers mit dem offenen Luftkanal (a) und der Aufbau nach dem Ätzen der Kavität und dem Verschließen des Kanals mit einem Silikonkleber (*DAP®: Dow Corning Corp., Midland*) (b) [28]

Abb. 2.20 zeigt ein Foto des Hydrogel-Sensors, nachdem er vollständig aufgebaut wurde. Das Bild zeigt auch den Luftkanal, welcher für das anodische Bonden benötigt wird.

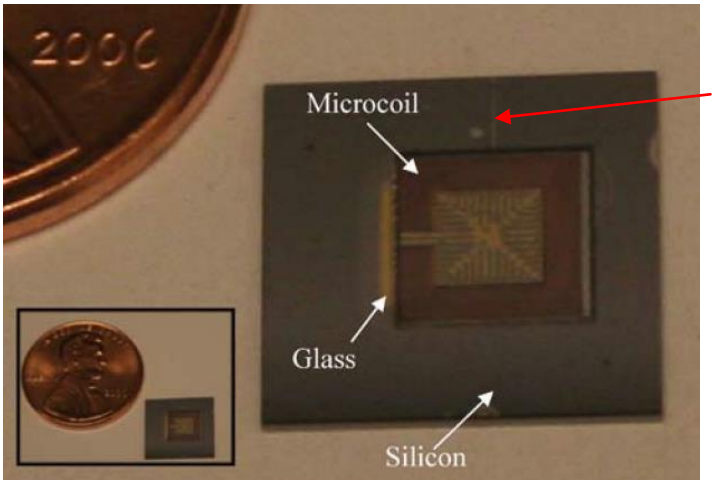


Abb. 2.20: Foto des chemischen Sensors der Purdue University [28]

Neben dem unpassivierten Silizium ist der Luftkanal eine potentielle Defektstelle für den dauerhaften Einsatz in feuchten Medien. Die Membran wird ebenfalls aufgeklebt, was langfristig betrachtet problematisch ist, wenn der Aufbau dauerhaft einem feuchten Medium ausgesetzt ist.

2.2.3 Zusammenfassung: Stand der Technik - Sensoren basierend auf Hydrogelen in Kombination mit Drucksensoren

Ein Vergleich der Aufbauten mit piezoresistiven Drucksensoren zeigt, dass es Ähnlichkeiten in den Aufbaukonzepten gibt. Das Hydrogel wird bei diesen Aufbaukonzepten auf oder unter der Membran des Drucksensors positioniert. Entweder wird der freigeätzte Bereich, welcher bei der Membranherstellung entsteht, als Volumen für das Hydrogel genutzt und mit einem Gitter verschlossen, oder es wird eine Kavität mit einem Aufsatz auf der Oberseite der Membran erzeugt und ebenfalls mit einem Gitter bzw. Membran verschlossen. Das Zusammenfügen der einzelnen Bestandteile erfolgt in den meisten Fällen mit einem Silikon oder einem silikonbasierten Kleber. Da Silikone Feuchtigkeit aufnehmen und sich in feuchten Medien verändern, kann dies zu einer Drift des Sensors führen.

Die Aufbauten mit kapazitiven Drucksensoren unterscheiden sich in ihrem Aufbau deutlicher voneinander. Hier werden auch unterschiedliche Materialien wie z.B. *SU8* oder Glas-substrate eingesetzt, um die Stabilität zu erhöhen. Aber auch bei diesen Aufbauten werden Materialien wie Silikon oder Epoxid genutzt, um den Aufbau zu verkapseln oder zusammenzusetzen. Der Aufbau der *Purdue University* [28], mit dem anodisch gebondeten

Glassubstrat, zeigt einen durchdachten Aufbau für eine langzeitstabile Messung. Problematisch ist hierbei aber das Siliziumsubstrat, welches ungeschützt dem Gewebe ausgesetzt wäre. Außerdem besitzt der Aufbau keinen Temperatursensor, was besonders bei temperaturabhängigen Hydrogelen zwingend erforderlich ist. Darüber hinaus ist es ein rein passives System.

Alle vorgestellten Aufbauten haben die Funktion eines Hydrogelsensors erfüllt und bestätigen, dass dieses Sensorkonzept mit verschiedenen Aufbauvarianten erfolgreich ist. Für den dauerhaften Einsatz im menschlichen Körper müssen die eingesetzten Materialien bzw. der Aufbau jedoch optimiert werden. Gerade die elektrische Kontaktierung der Sensoren ist bei den gezeigten Aufbauten ein kritischer Aspekt.

3 Konzept, Entwurf und Testplanung für die Entwicklung des Biosensors

3.1 Konzept des Biosensors und Bestandteile

Zunächst wurde ein Konzept aufgestellt, wie der grundsätzliche Aufbau und die Funktion des Biosensors aussehen sollten. Abb. 3.1 zeigt die vereinfachte Darstellung des Biosensors. Der Drucksensor war hierbei mittig in einer Kavität untergebracht. Über eine Durchführung sollte die elektrische Kontaktierung und Verbindung nach außen ermöglicht werden. Die Kavität sollte vollständig und ohne Lufteinschlüsse mit einem Hydrogel gefüllt werden, wobei sich der Drucksensor direkt im Hydrogel befand. Die Maschenweite des Stützgitters musste so gewählt werden, dass ein Kontakt zwischen Hydrogel und der Flüssigkeit entstand, ohne das sich das Hydrogel durch das Gitter drücken konnte. Das Stützgitter verschloss die Kavität und ermöglicht den Aufbau eines Quelldrucks durch das Hydrogel.

Das Hydrogel sollte auf einen Stimulus, wie z.B. die Ionenkonzentration einer Flüssigkeit, durch eine Volumenänderung reagieren können. Das Stützgitter musste hierfür eine ausreichende Stabilität aufweisen.

Bei diesem Konzept musste berücksichtigt werden, dass sämtliche Komponenten einer dauerhaften Lagerung in feuchten und salzhaltigen Medien ausgesetzt waren. Sämtliche Materialien mussten für diesen Einsatz geeignet sein.

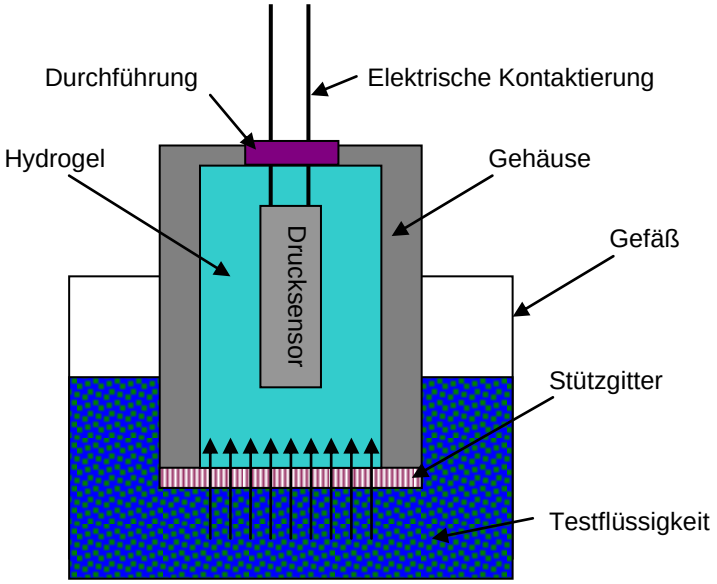


Abb. 3.1: Vereinfachtes Funktionsprinzip des Biosensors

3.1.1 Das genutzte Hydrogel und das Stützgitter

Für die Entwicklung des Biosensors wurde von externen Forschungspartnern das Hydrogel und das Stützgitter zur Verfügung gestellt. Das genutzte Hydrogel reagierte hierbei sensitiv auf Temperatur- und Ionenkonzentrationsänderungen. Für die Messung der Ionenkonzentration musste die Temperatur bei einer Messung konstant gehalten werden. Das Drucksensorsystem musste somit neben dem Druck auch die Temperatur messen können, damit Rückschlüsse auf die Ionenkonzentration möglich waren.
Das Stützgitter bestand aus einer dünnen, runden Scheibe, welche in der Mitte feine Löcher besaß. Als Material wurde Titan (Ti) gewählt, da es stabil gegenüber Salzlösungen ist.

3.1.2 Die genutzten ASICs

Das für diese Arbeit genutzte Drucksensorsystem bestand aus zwei integrierten Schaltungen (ICs), dem Drucksensor (DS) und einem Signal-Post-Prozessor (SPP). Beide ASICs sind in Abb. 3.2 dargestellt. Der kapazitive Drucksensor kann für unterschiedliche Druckbereiche hergestellt werden. Der genutzte Drucksensor konnte Drücke bis maximal 1,6 bar messen. Der SPP digitalisierte die analogen Drucksensorwerte des Drucksensors und maß darüber hinaus die Temperatur. Die beiden ASICs mussten elektrisch miteinander verbunden sein und sollten sich im Medium bzw. Hydrogel befinden. Nur so konnte eine exakte Temperaturmessung im Medium erfolgen. Für den Betrieb benötigten die beiden ASICs externe SMD (Surface-Mounted-Device)-Kondensatoren. In Kapitel 4.2 werden beide ASICs detailliert beschrieben.

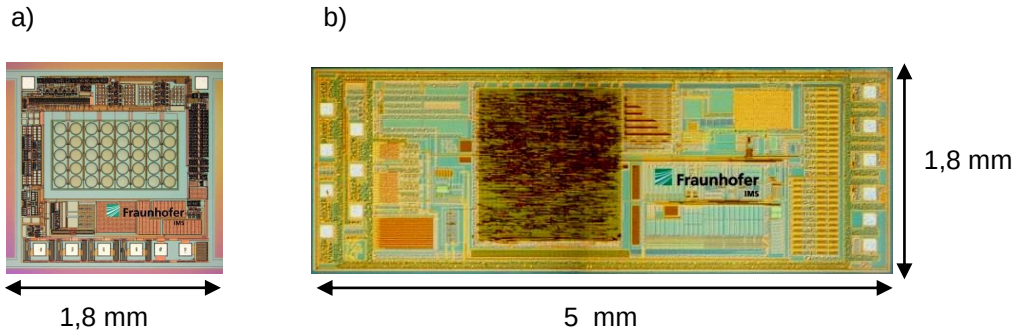


Abb. 3.2: Fotos der genutzten ASICs. Der kapazitive Drucksensor (DS) (a) und der Signal-Post-Prozessor (SPP) (b) [9]

3.1.3 Die Messkette

Abb. 3.3 zeigt die Messkette des Biosensors. Das Hydrogel diente bei diesem Aufbau als Messumformer (Transducer), indem es bei einer Änderung der Messgröße mit einer Quelldruckänderung reagierte. In dem konkreten Beispiel war die Ionenkonzentration die zu erfassende Messgröße. Das Drucksensorsystem maß den durch das Hydrogel erzeugten Quelldruck und erzeugte eine druckabhängige analoge Spannung, welche durch den SPP in einen Digitalwert umgewandelt wurde. Die Temperatur wurde ebenfalls als Digitalwert ausgegeben. Als Ergebnis der Messkette lagen somit der Druck und die Temperatur als Digitalwerte vor.

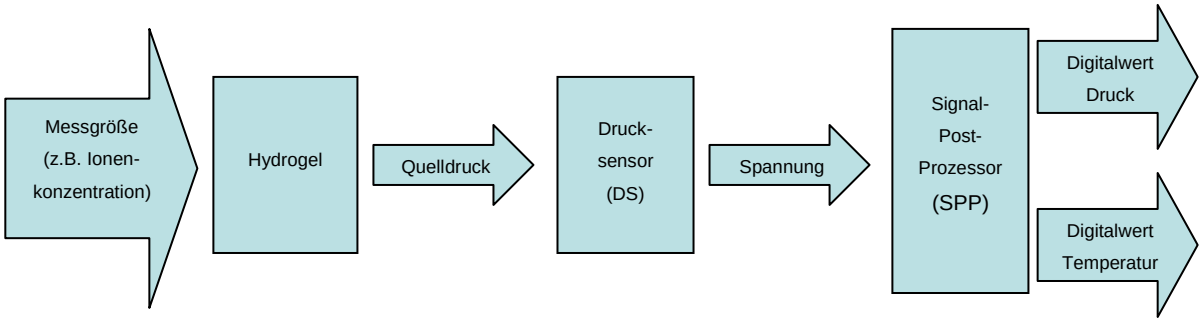


Abb. 3.3: Messkette des Biosensors

3.2 Entwurf des hermetisch verkapselten mikrosystem-technischen Drucksensorsystems für den Einsatz als Biosensor

An die Verkapselung wurden einige Anforderungen gestellt, welche bei dem Entwurf berücksichtigt werden mussten. So sollte die Verkapselung ohne irgendeine Art von Druckübertragungsmedium die Druckmessung ermöglichen, damit eine maximale Drucksensitivität erreicht werden konnte. Dies bedeutet, dass die Membranen des Drucksensors direkt in dem zu messenden Medium positioniert werden musste. Außerdem sollte die Verkapselung so dünn wie möglich sein, damit das Volumen des Drucksensorsystems nicht durch die Verkapselung vergrößert wurde. Dies ist bei einer potentiellen Anwendung als Implantat ein wichtiger Faktor. Außerdem sollte das gesamte Sensorsystem mit beiden ASICs verkapselt werden. Das Passivierungsmaterial musste eine langzeitstabile Druck- und Temperaturmessung in feuchten und salzhaltigen Medien ermöglichen.

Bei der Verkapselung von industriellen Drucksensoren wird der Drucksensor in der Regel in einem Volumen positioniert, welches mit einem elektrisch nichtleitenden Druckübertragungsmedium gefüllt ist [29][30][31]. Der hermetisch dichte Verschluss wird in der Regel mit einer verschweißten Metallmembran erreicht, welche den äußeren Druck an das innere Füllmedium weitergibt und somit auch an den Drucksensor. Abb. 3.4 zeigt das Schnittbild eines piezoresistiven Drucksensors mit einer Metallmembran und einer Ölfüllung als Druckübertragungsmedium [31]. Erkennbar ist, dass der eigentliche Chip weitaus kleiner ist als das Sensorgehäuse. Das spannungsfreie Verschweißen der sehr dünnen Membran mit dem Gehäuse ist bei starker Miniaturisierung eine technische Herausforderung. Des Weiteren ist die Flexibilität der Membran ein wichtiger Punkt für die Temperaturkompensation des Systems. Grund hierfür ist das Druckübertragungsmedium, welches sich bei Temperaturerhöhung ausdehnt. In vielen Fällen wird hierfür ein Öl verwendet [29][30]. Eine Strukturierung der Membran linearisiert außerdem das Membran-Auslenkungsverhalten. Bei hohen Drücken reduziert sie den Überdruck im Inneren des Gehäuses, welcher durch das Ausdehnen des Silikonöls bei Temperaturerhöhung entstehen würde. Je kleiner der Aufbau werden soll, umso höher ist der technische Aufwand eine solche Verkapselung zu realisieren.

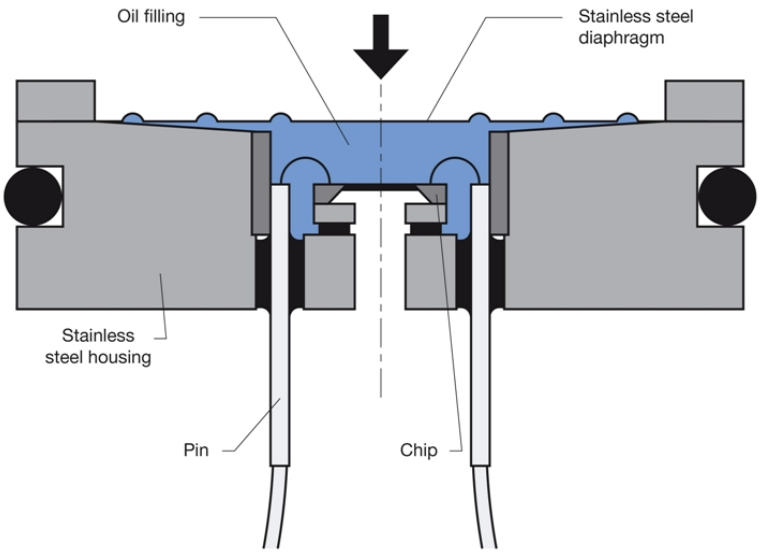


Abb. 3.4: Piezoresistiver Drucksensor mit Membran [31]

Diese Form der Verkapselung würde es nicht ermöglichen, dass die ASIC-Oberfläche freiliegt, was eine Anforderung an die gewünschte Verkapselung ist. Außerdem wäre eine solche Verkapselung nur mit einem Druckübertragungsmedium möglich, welches ebenfalls nicht genutzt werden sollte.

Abb. 3.5 zeigt den in dieser Arbeit genutzten kapazitiven Drucksensor-ASIC auf einer 1 Cent Münze, welcher im Fraunhofer-Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme (Fraunhofer IMS) hergestellt wurde. Mit einer Größe von 1,8 mm x 1,8 mm bietet der Drucksensor-ASIC eine gute Grundlage für ein Implantat, jedoch ist das hermetische Verkapseln mit z.B. einem Metallgehäuse bei diesen Dimensionen eine besondere Herausforderung.

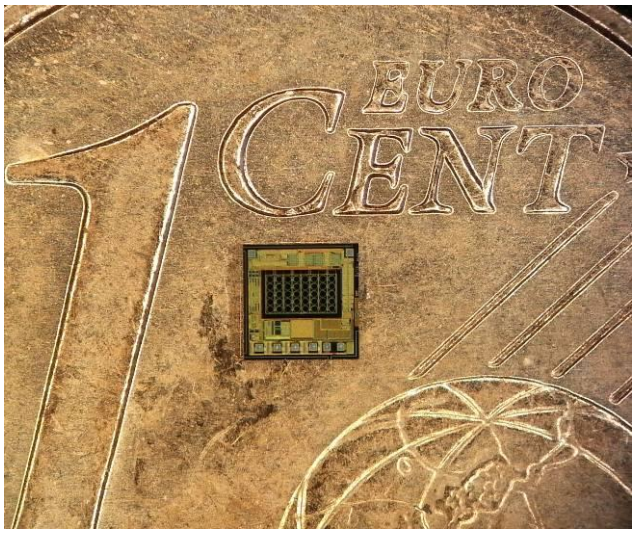


Abb. 3.5: Der genutzte kapazitive Drucksensor ASIC auf einer 1 Cent Münze

Aus diesem Grund sollte der Drucksensor-ASIC mit einer sehr dünnen, hermetisch dichten, elektrisch isolierenden und medienresistenten Passivierungsschicht verkapselt werden. Hierbei musste berücksichtig werden, dass die reine Passivierung der ASIC-Oberfläche nicht ausreichend war, da er für den Betrieb auch kontaktiert werden musste. Für eine hermetisch dichte Verkapselung musste der gesamte Sensoraufbau inklusive der Kontaktierung geschützt werden.

Die Oberflächentopografie des Drucksensor-ASICs und die filigranen Drucksensor-membranen mit einem Durchmesser von ca. 96 µm bei dem gewählten Druckbereich beschränkten ebenfalls die Art der Passivierung. Abb. 3.6 zeigt den kapazitiven Drucksensor-ASIC, mit den für die Passivierung wichtigen Bereichen. Die Drucksensor-membranen sind in rot und die Bondpads für die elektrische Kontaktierung des ASICs in blau markiert.

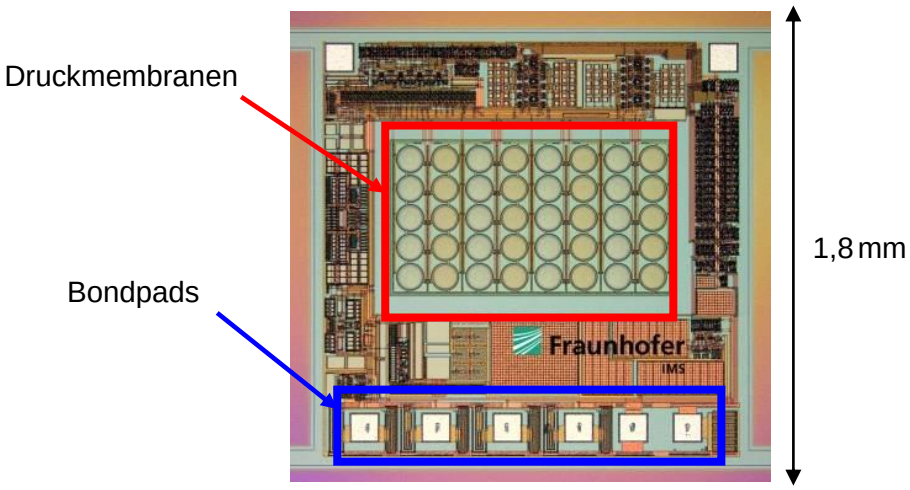


Abb. 3.6 : Kapazitiver Drucksensor [32]

Als ein geeignetes Verfahren zur Passivierung der Topografie der ASIC-Oberfläche wurde die Atomic Layer Deposition (ALD) identifiziert, da diese Methode eine hohe Konformität bietet. Eine geeignete Materialkombination für die Passivierung des ASICs war eine Passivierungsschicht aus 50 nm Aluminiumoxid (Al_2O_3) und 50 nm Tantalpentoxid (Ta_2O_5) (vgl. Kapitel 4.3.4).

Diese Materialkombination wurde in einer vorhergehenden Dissertation von Wolfgang Betz [32] bereits auf Chipebene getestet. In dieser Arbeit wurde der gleiche Drucksensor-ASIC verwendet, welcher bei diesem Aufbau mit einem Glaslot in einem Keramik DIL-(Dual in-line)-Gehäuse eingeklebt und mit Golddrahtbonds kontaktiert wurde. Dieser Aufbau wurde mit dem Passivierungsstapel beschichtet. Der SPP war bei diesem Aufbau außerhalb positioniert und somit nicht geschützt. Eine Lagerung des Aufbaus bei 150 °C in PBS zeigte bereits nach einer Stunde die kritischen Elemente dieser Aufbauvariante. Wie Abb. 3.7 zeigt, wurde im Bereich der Aluminium-Bondpads eine erste Korrosion beobachtet und auch die Sägekanten des Chips waren von der Korrosion betroffen [32].

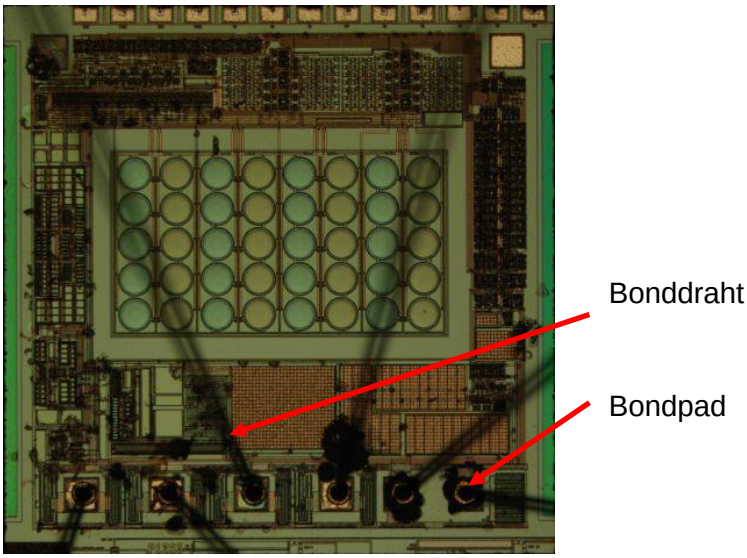


Abb. 3.7: Korrosion an Bonddrähten und Bondpads des Drucksensor Chips nach einer Stunde in PBS bei 150 °C [32]

Um diese Schwachstellen zu eliminieren, wäre ein Verguss dieser Bereiche eine Lösungsmöglichkeit. Jedoch kann es hierbei zu einer Delaminierung durch Flüssigkeitsaufnahme kommen, wie ein weiteres Beispiel zeigt, welches in Kapitel 4.1 näher vorgestellt wird. Hierbei wurde nur die Oberfläche eines ASICs mit einer Passivierungschicht versehen. Die elektrische Kontaktierung der ASICs und die Schaltung wurden zum Schutz mit einem Epoxid vergossen. Bereits nach 12 h Lagerung in einer 3,5 %igen Kaliumchlorid- Lösung bei 50 °C konnte eine erste Delaminierung festgestellt werden [62]. Der Verguss musste somit vor der ALD-Passivierung stattfinden, um eine Delaminierung zu verhindern.

Bei der Wahl der Materialien musste jedoch berücksichtigt werden, dass der gewünschte ALD-Stapel bei einer maximalen Temperatur von 275 °C für mehrere Stunden abgeschieden wurde. Diese Temperatur schränkte die möglichen Materialien für den Verguss stark ein.

Abb. 3.8 zeigt eine Übersicht der möglichen Verkapselungstechniken anhand eines einfachen Aufbaus im Schnittbild. Hierbei ist schematisch in Abb. 3.8.a ein ASIC dargestellt, welcher mit Bonddrähten kontaktiert, auf einen Chipträger geklebt wurde.

In Abb. 3.8.b ist der Aufbau direkt mit einer Passivierungsschicht versehen, was bedeutet, dass nur der Chipkleber die hohen Temperaturen von 275 °C überstehen müsste. Dieses Prinzip entspricht prinzipiell dem Aufbau aus der Dissertation von Wolfgang Betz. Es traten jedoch, wie bereits beschrieben, Defekte an der Kontaktierung, den Sägekanten des ASICs und Ablösungen des als Chipkleber genutzten Glaslotes auf.

Eine weitere Möglichkeit ist in Abb. 3.8.c dargestellt, welche den Verguss der kritischen Bereiche nach der Passivierung vorsieht. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass der Bereich der Druckmembranen nicht vergossen wird. Das Vergussmaterial musste in diesem Fall nicht unbedingt für hohe Temperaturen geeignet sein, da der Verguss nach der

Passivierung stattfand. Diese Art des Aufbaus entspricht dem bereits oben beschriebenen Beispiel, bei dem ein Epoxid zum Verguss verwendet wurde. Bei diesem kam es zu Delaminierungen durch Feuchtigkeit [62]. Auch Wolfgang Betz nutzte einen Silikonverguss als zusätzliche Passivierung. Beide Varianten waren jedoch nicht hermetisch dicht.

Ideal wäre ein Verguss vor der Passivierung, wie in Abb. 3.8.d dargestellt. Es wäre somit die gesamte Oberfläche mit der Passivierung geschützt und hermetisch dicht. Hierbei sollten der Chipkleber und die Vergussmasse aus dem gleichen Material bestehen, um unterschiedliche thermische Ausdehnungen zu verhindern, welche zu Rissen führen könnten. Das Material musste aber auch auf die Temperaturausdehnung des ASICs abgestimmt sein, da es sonst ebenfalls zu einer Rissbildung kommen könnte. Außerdem musste das Material temperaturbeständig sein, um den ALD-Prozess zu überstehen.

Ein weiterer Punkt, der berücksichtigt werden musste war, dass nicht nur ein ASIC, sondern ein ganzes Sensorsystem passiviert werden musste.

Da der Verguss vor der ALD-Passivierung die Möglichkeit bot, ein vollständig hermetisch dichtes Drucksensorsystem zu erhalten, wurde im Rahmen der Dissertation dieser Entwurf verfolgt. Es musste ein neuartiges Aufbau- und Verbindungssystem entwickelt werden, welches diese Form der Verkapselung ermöglichte.

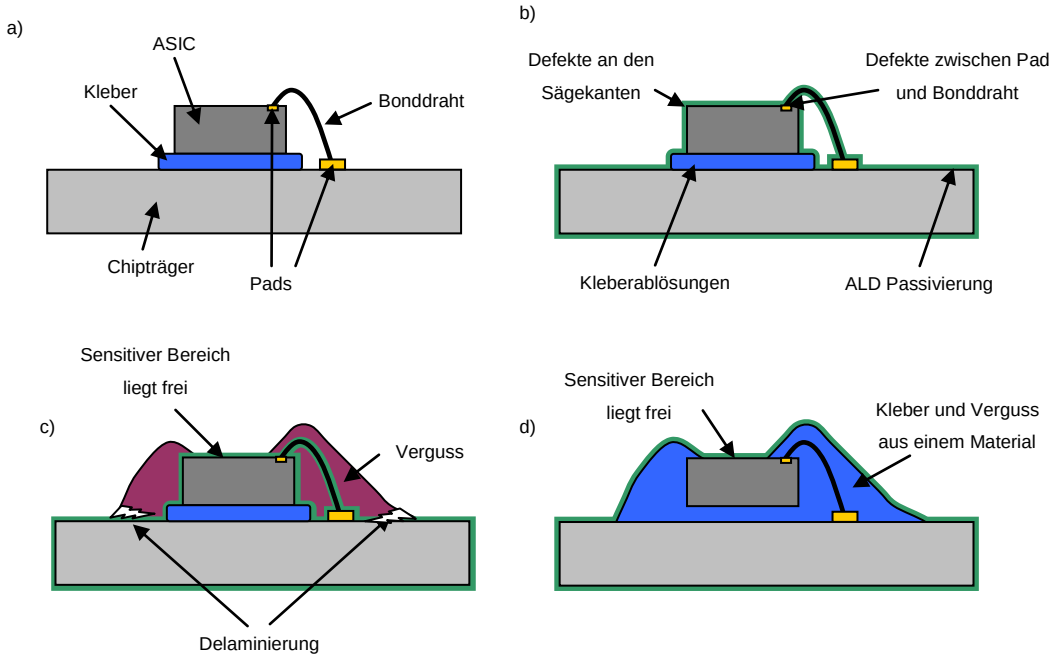


Abb. 3.8: Schematische Schnittbild Darstellung eines aufgeklebten und mit Bonddrähten kontaktierten ASICs ohne Verguss auf einem Chipträger (a). Darstellung von Defektstellen bei einer direkten Passivierung (b). Defektstellen bei einem Verguss mit einem anderen Material nach der Passivierung (c). Der genutzte Entwurf mit einem Verguss vor der Passivierung, wobei das gleiche Material auch als Kleber genutzt wird (d)

3.2.1 Entwurf der Aufbau- und Verbindungstechnik des Drucksensorsystems

Die Aufbau- und Verbindungstechnik war bei der hier vorgestellten Verkapselungstechnik eine besondere Herausforderung, da sie zum einen hohen thermischen Belastungen während des ALD-Prozesses standhalten musste und darüber hinaus musste sie es ermöglichen, dass die ASICs, abgesehen von dem Sensorbereich, vollständig vergossen werden konnten. Da der Drucksensor-ASIC empfindlich gegenüber mechanischem Stress war (vgl. Kapitel 4.2.1), musste dies ebenfalls bei der Aufbau- und Verbindungstechnik berücksichtigt werden.

Für diese hohen Anforderungen musste im Rahmen der Dissertation zunächst ein Material ausgewählt werden, welches diesen Anforderungen gerecht wurde. Für die Verwendung als Kleber oder Vergussmasse werden häufig Kunststoffe wie z.B. Epoxide oder aber auch Silikone verwendet. Sie lassen sich gut verarbeiten und haben sich in der Industrie bewährt. Diese Materialien sind jedoch bei Temperaturen von bis zu 275 °C, wie sie bei der gewünschten ALD-Passivierung vorliegen, ungeeignet (vgl. Kapitel 4.3.9).

Ein Polymer, welches für hohe Temperaturen häufig eingesetzt wird, ist Polyimid, da es durch seine Struktur besonders widerstandsfähig ist. Polyimide werden in verschiedenen technischen Bereichen (Elektronikindustrie, Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrt oder Medizintechnik) eingesetzt. Ein weiterer Vorteil dieses Materials ist, dass es beschichtet werden kann, um die Eigenschaften weiter zu verbessern (vgl. Kapitel 4.4.7). Die Verarbeitung von Polyimid ist jedoch nicht trivial, da es während der Aushärtung zu einer starken Volumenreduktion kommt. Aus diesem Grund werden Polyimide in der Regel als Folien oder als Beschichtung eingesetzt. (vgl. Kapitel 4.4.1 und 4.4.2). Außerdem ist die Verwendung von reinen Polyimiden als Kleber ebenfalls ungeeignet, da das Verkleben zweier Flächen durch das Verdampfen von Lösungsmitteln aus dem Polyimid erschwert wird (vgl. Kapitel 4.4.3).

Um die Klebeigenschaften von Polyimiden zu verbessern, wurden Epoxidanteile beigefügt. Diese modifizierten Polyimide werden Polyimid-Epoxy-Composite genannt (vgl. Kapitel 4.4.4).

Ein solches Polyimid-Epoxy-Composite wurde in dieser Dissertation als Chipkleber und Vergussmaterial genutzt. Es musste ein vollständiger Verarbeitungsprozess für dieses Material evaluiert werden, da besonders die weiterhin vorhandene Schrumpfung problematisch war. Bei dem Verguss von Bonddrähten können Kurzschlüsse entstehen (vgl. Kapitel 5.3.1). Es musste eine schrumpfarme Verarbeitungstechnik für den Verguss von Bonddrähten entwickelt werden.

Damit der Verguss mit dem stark schrumpfenden Polyimid-Epoxy-Composite überhaupt umsetzbar war, musste der gesamte Aufbau, also die Anordnung der ASICs bzw. die

Kontaktierungstechnik angepasst werden. Da das Polyimid-Epoxy-Composite nur dünn aufgetragen werden konnte, mussten beispielsweise große zu füllende Volumina vermieden werden. Außerdem mussten sämtliche Materialien aufeinander abgestimmt sein, um eine Rissbildung durch verschieden Ausdehnungskoeffizienten zu vermeiden. In Kapitel 4.3 werden sämtliche Bestandteile des Aufbaus einzeln betrachtet und es wird begründet, warum die genutzten Materialien bzw. Techniken genutzt wurden.

Für den Aufbau des Drucksensorsystems wurden die ASICs auf einen Träger geklebt. Dieser Träger sollte somit zum einen über eine Fläche zum Aufbringen der ASICs verfügen, zum anderen sollte er auch Leiterbahnen und Pads zum Kontaktieren aufweisen. Da für den Betrieb des Drucksensorsystems auch SMD-Kondensatoren benötigt wurden, sollte dieser Träger auch die Pads für diese bereitstellen. Dieser Träger wird im weiteren Verlauf als Chipträger bezeichnet und ist in Abb. 3.9.a schematisch und bereits bestückt dargestellt. Der DS und der SPP wurden hierbei nach dem Aufkleben mit Chip-to-Chip Bonddrähten elektrisch kontaktiert. Für die elektrische Verbindung zum Chipträger wurden Bonddrähte vom SPP zum Chipträger aufgebracht. Die SMD-Kondensatoren wurden mit einem Leitkleber auf dafür vorgesehene Pads geklebt.

Damit der Aufbau dem eigentlichen Konzept entsprach, musste noch eine Durchführung vorgesehen werden. Die Durchführung wurde mit einem Ring bzw. einer Scheibe aus Keramik realisiert, welche zwischen den ASICs und der Schaltung positioniert wurde, wie Abb. 3.9.b zeigt.

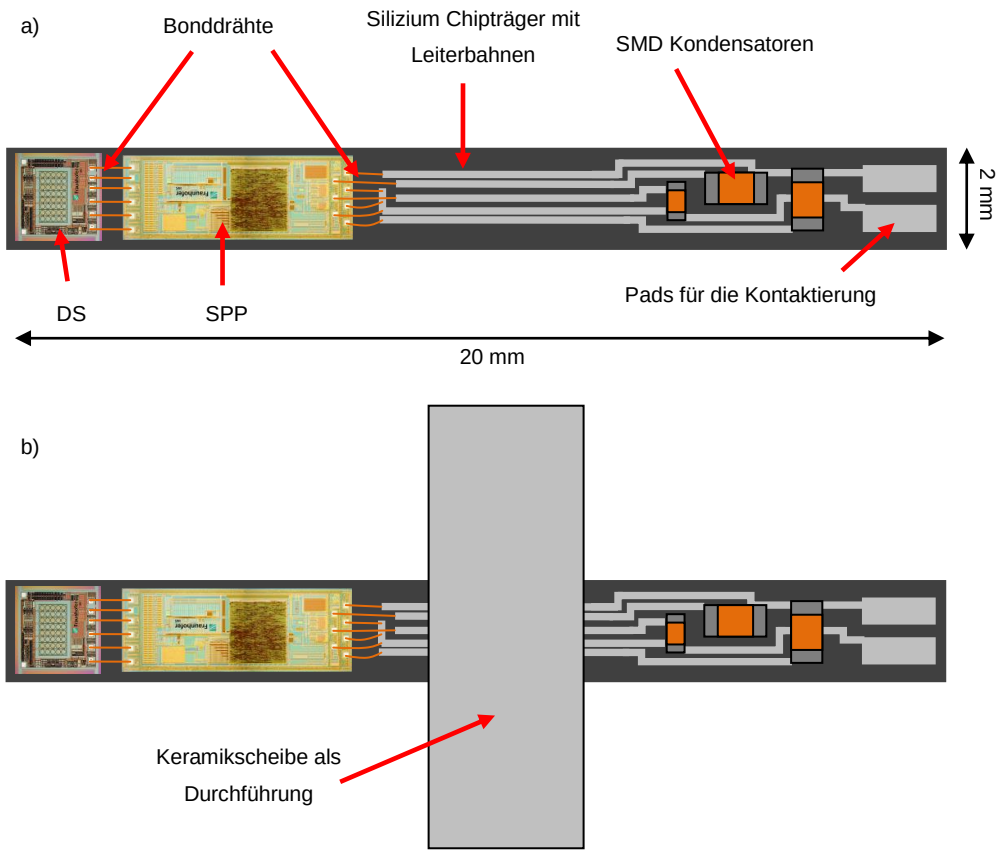


Abb. 3.9: Schematische Darstellung des bestückten Chipträgers ohne (a) und mit Durchführung (b)

3.2.2 Das medienstabile Sensormodul für die Druckmessung

Um die Verkapselungsstrategie anhand des Chipträgers zu verdeutlichten, wird zunächst nur der Bereich der ASICs betrachtet. Hierbei wurden die Chips zunächst mit dem Polyimid-Epoxy-Composite auf einen Chipträger geklebt, danach drahtgebondet und abschließend wurden die Bonddrähte und die Chipoberfläche mit dem gleichen Material vergossen. Der Membranbereich blieb jedoch frei, damit sich die Membranen weiterhin frei bewegen konnten. Dieser Aufbau wurde abschließend mit der ALD-Passivierungsschicht aus Al_2O_3 und Ta_2O_5 versehen, um ein hermetisch dichtes System zu erhalten, wie in Abb. 3.10.b dargestellt ist. Da Al_2O_3 eine gute Haftung auf Polyimid aufweist, bietet dieses Material eine gute Grundlage für die Passivierung (vgl. Kapitel 4.5.4) und die abschließende Ta_2O_5 Schicht sorgte für eine hervorragende Medienresistenz (vgl. Kapitel 4.5.3).

Der Übergang von der Chipoberfläche zum Verguss birgt bei Temperaturbelastung die Gefahr von Rissen in der ALD-Passivierung. Bei Materialien mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten führt eine hohe Temperaturbelastung zu starken Spannungen

und ggf. zu Ablösungen. Aus diesem Grund wurde nur ein Material für den Verguss genutzt, welches einen geringen Ausdehnungskoeffizienten besitzt.

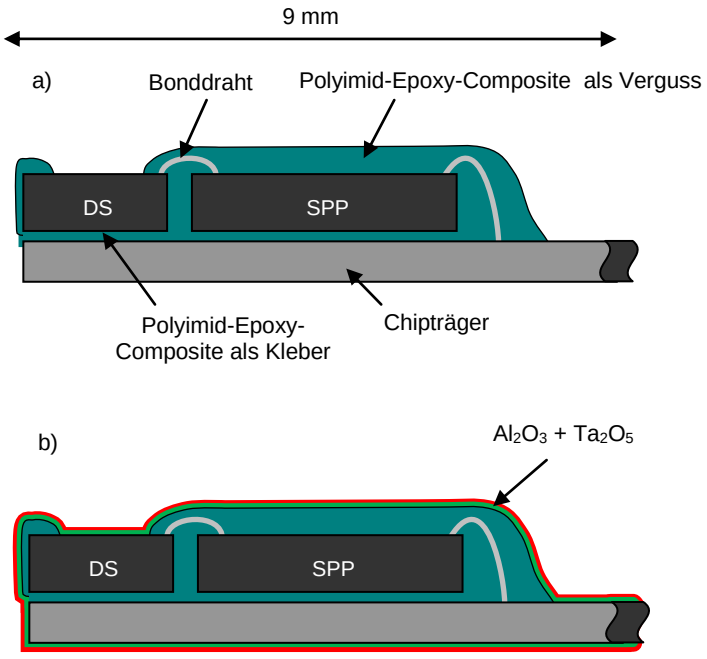


Abb. 3.10 : Schematischer Querschnitt der Sensorspitze vor der ALD-Passivierung (a) und nach der ALD-Passivierung (b)

Abb. 3.11 zeigt den schematischen Querschnitt des vollständig aufgebauten und verkapselten Drucksensorsystems, welches im weiteren Verlauf als Sensormodul bezeichnet wird. Da das Sensormodul kabelgebunden betrieben wurde, musste die Kontaktierung und die externen SMD-Kondensatoren vor dem flüssigen Medium geschützt werden. Aus diesem Grund wurde nach dem Aufbringen und Vergießen der ASICs eine Keramikscheibe, welche als Durchführung fungierte, mit dem Chipträger verbunden. Für die Verbindung wurde ebenfalls das Polyimid-Epoxy-Composite verwendet. Dieser Aufbau mit aufgebrachten ASICs und Durchführung wurde mit der ALD-Passivierung beschichtet, um einen hermetisch dichten Aufbau zu erhalten. Die Durchführung trennt nun das Sensormodul in zwei Bereiche, den Sensorbereich, welcher Kontakt mit den wässrigen Medien hat und den Elektronikbereich, welcher die Kontaktierung bzw. SMD-Kondensatoren beinhaltet. Dieser Bereich des Chipträgers wurde vor der ALD-Passivierung geschützt, damit die Pads des Chipträgers kontaktiert werden konnten. Der Elektronikbereich müsste mit einer klassischen Verkapselungstechnik aus dickwandigem Material geschützt werden. Die Kontaktierung wurde über ein flexibles Kabel mit Steckkontakten realisiert, damit keine mechanischen Spannungen auf den Chipträger übertragen wurden. Das Sensormodul sollte

nur an der Durchführung mit einem Gehäuse starr verbunden werden, damit ebenfalls kein mechanischer Stress induziert wird.

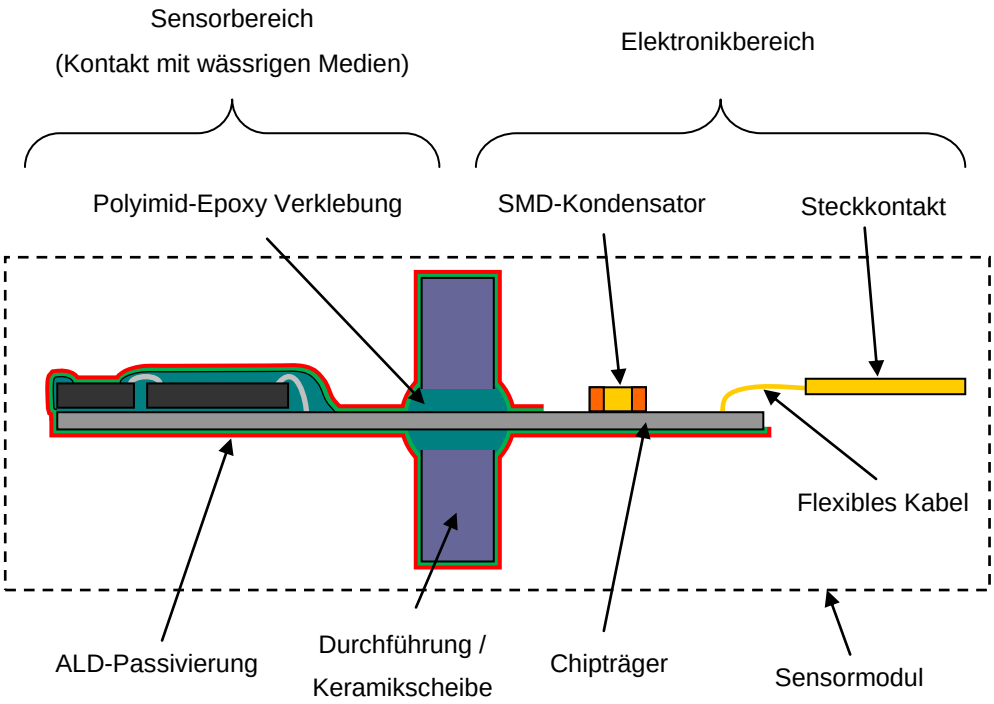


Abb. 3.11 : Schematischer Querschnitt des vollständig aufgebauten und verkapselten Sensormoduls

3.2.3 Entwurf des Biosensors als Anwendungsbeispiel

Für den Entwurf des Biosensors musste zunächst das Hydrogel mit dem Drucksensor gekoppelt werden. Abb. 3.12.a zeigt schematisch, wie das Hydrogel in dem Volumen eingebracht werden konnte und trotzdem in Kontakt mit der Flüssigkeit stand. Wie bereits erläutert, verhinderte das Stützgitter das Herausquellen des Hydrogels und sorgte für den Austausch der Testflüssigkeit. Um eine einfache Herstellbarkeit zu gewährleisten, wurde als Geometrie eine zylindrische Form gewählt, welche auch die Implantierbarkeit vereinfachen würde. Die Größe des Volumens und somit auch das Volumen des Hydrogels, spielt ebenso wie die Fläche des Stützgitters, bei der Dauer der Ionendiffusion eine Rolle. Bei einem großen Volumen dauert es länger, bis die Ionen in das gesamte Hydrogel eingedrungen sind. Ebenso ist bei einer geringen Stützigitterfläche nur eine kleine Hydrogelfläche in Kontakt mit der Flüssigkeit und somit können die Ionen nur in einem kleinen Bereich in das Hydrogel eindringen. Die Porengröße des Stützgitters sollte so gewählt werden, dass kein

Hydrogel durch die Poren entweichen kann. Die Porengröße sollte jedoch so groß wie möglich gewählt werden, damit das Eindringen der Flüssigkeit erleichtert wird.
Untersuchungen und Optimierungen bezüglich der Porengröße wurden von Forschungspartnern durchgeführt. Das Hydrogel musste das Volumen vollständig und ohne Lufteinschlüsse ausfüllen, damit ein Quelldruck aufgebaut werden konnte. Abb. 3.12.b zeigt schematisch das in dem Hydrogel positionierte passivierte Sensormodul.

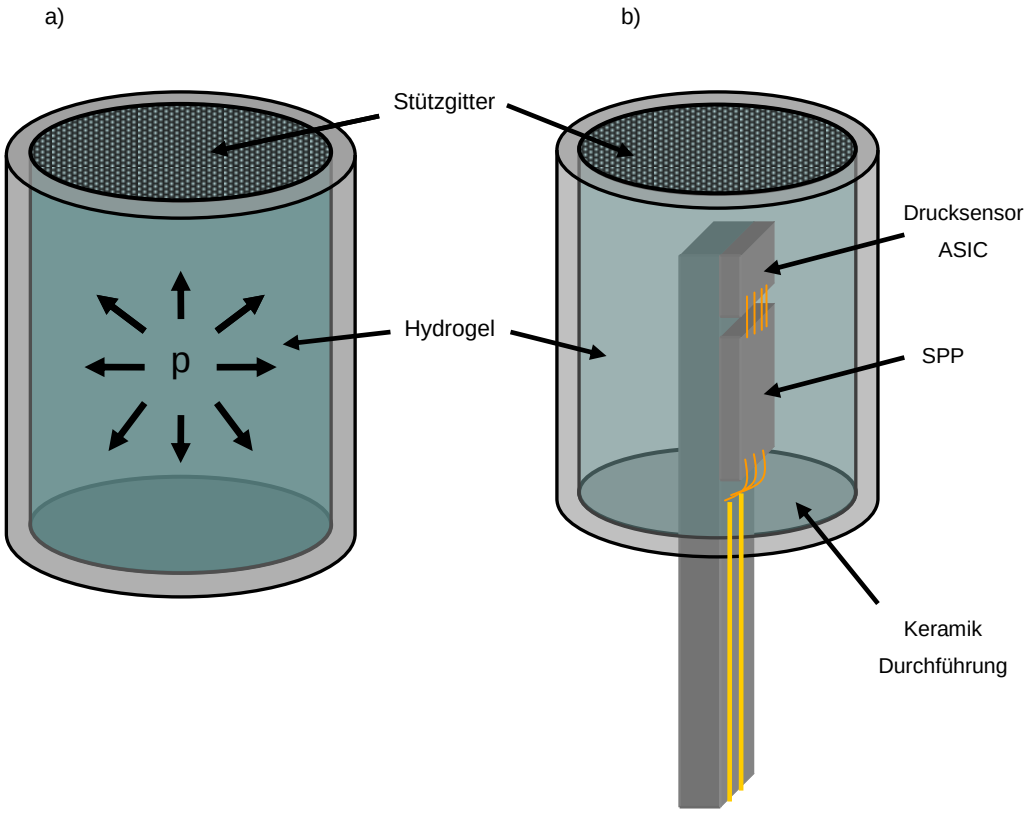


Abb. 3.12: Schematische Darstellung einer zylinderförmigen Hydrogelquellkammer ohne (a) und mit Sensormodul (b)

Damit die Flüssigkeit in das Hydrogel eindringen konnte und damit ein ausreichendes Reservoir entstand, sollte auf der Hydrogelkavität ein rohrähnlicher Aufsatz positionierbar sein, in welchem die Testflüssigkeit eingefüllt werden konnte. Abb. 3.13 zeigt, wie ein solcher Aufsatz aussehen könnte.

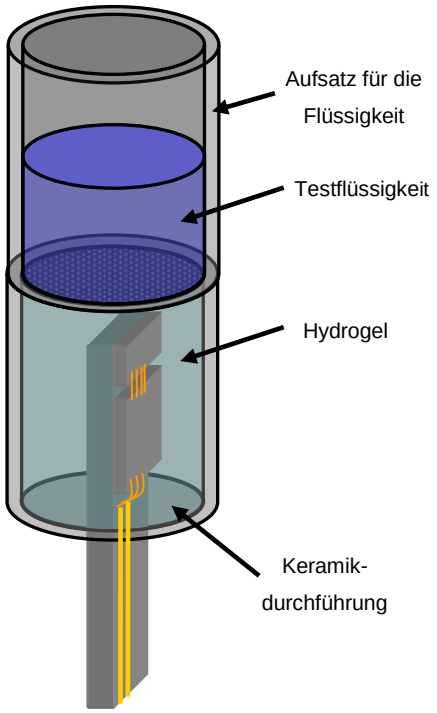


Abb. 3.13: Schematische Darstellung der Hydrogelquellkammer mit Sensormodul und Aufsatz für die Testflüssigkeit

3.3 Testplanung

Nachdem das Konzept und die ersten Entwürfe für den Aufbau des medienstabilen Drucksensorsystems und des Biosensors festgelegt waren, wurde eine Testplanung aufgestellt. Diese Testplanung sollte Voruntersuchungen der einzelnen Komponenten, aber auch die Untersuchung des Sensormoduls bzw. des Biosensors, berücksichtigen.

3.3.1 Voruntersuchung der Einzelkomponenten

Untersuchung der Klebe- und Vergusseigenschaften der Polyimid-Epoxy-Composite

Für die Aufbau und Verbindungstechnik wurden zwei Polyimid-Epoxy-Composite der Firma Polytec-PT ausgewählt, welche auf ihre Klebeeigenschaften untersucht werden sollten (vgl. Kapitel 5.2). Es sollte zunächst die Verarbeitbarkeit und danach die Haftung mit standardisierten Schertests untersucht werden. Hierdurch sollte getestet werden, welche Scherkraft aufgebracht werden muss, um die Verklebung zu zerstören. Außerdem war die optische Untersuchung der Verklebung auf Lufteinschlüsse nötig, da sich diese bei hohen Temperaturen ausdehnen würden. Dies könnte zu mechanischen Spannungen führen, auf welche der Drucksensor-ASIC empfindlich reagiert. Außerdem können Spannungen zu Rissen in der späteren ALD-Passivierungsschicht führen.

Eine weitere zu testende Eigenschaft war der Bonddrahtverguss (vgl. Kapitel 5.3). Es sollte zunächst die Machbarkeit getestet werden und bei Erfolg sollte ein Fertigungsprozess erarbeitet werden.

Untersuchung der Durchführung auf Dichtheit

Zunächst musste ein Verarbeitungsprozess für die Herstellung der Durchführung ausgearbeitet werden (vgl. Kapitel 5.4). Damit aus dieser Durchführung nach der ALD-Passivierung eine hermetisch dichte Durchführung werden konnte, musste zunächst getestet werden, ob die Durchführung luftundurchlässig war. Dies sollte mit einem Adapter für einen Druckluftschlauch und einem Wasserbehälter mit dem Bubbletest untersucht werden. Bei Undichtigkeiten wurde die Durchführung optisch untersucht, um Fehlerquellen oder eventuelle Haftungsprobleme festzustellen.

Untersuchung der ALD-Passivierungsschicht in Kombination mit dem Polyimid-Epoxy-Composite

Mit einem vereinfachten zweidimensionalen Aufbau sollte getestet werden, ob ein Waferteilstück mit Polyimid-Epoxy-Composite an der Oberfläche ohne Risse an der Grenzfläche mit einer ALD-Passivierung versehen werden konnte (vgl. Kapitel 6.4). Die Passivierungsschicht wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) optisch und darüber hinaus auch amperometrisch auf Defekte untersucht. Diese Untersuchungen sollten zeigen ob es möglich ist, einen Aufbau aus Silizium mit einem Polyimid-Epoxy-Composite Teilverguss vollständig und ohne Defekte mit einer ALD-Passivierung zu beschichten. Für diese Versuche musste ein Testaufbau entwickelt werden, welcher in Kapitel 6 vorgestellt wird.

Messungen zur Charakterisierung des Hydrogels mit einem kommerziellen Drucksensor

Das Quellverhalten des Hydrogels sollte zunächst mit einem kommerziellen, für Implantate ungeeigneten, medienstabilen Drucksensor untersucht werden, da die Verkapselungstechnik parallel entwickelt wurde (vgl. Kapitel 12.2). Hierbei wurde der temperatur- und der ionenabhängige Quelldruck getrennt voneinander untersucht, um die Entwicklung des Biosensors zu optimieren.

3.3.2 Messungen mit den Sensormodulen

Druckmesstechnische Untersuchung der Sensormodule

Die passivierten Sensormodule sollten druckmesstechnisch und optisch vollständig untersucht werden (vgl. Kapitel 7). Dies bedeutete, dass eine Kalibration durchgeführt wurde, welche Aufschlüsse über die Messunsicherheit bezüglich der Druck- und Temperaturmessung gab. Außerdem wurden Temperaturhysterese-Messungen durchgeführt, welche zeigen sollten, ob die Sensormodule eine temperaturbedingte Veränderung erfahren. Alle Messungen sollten in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) stattfinden, um den Einfluss eines flüssigen Mediums zu berücksichtigen. Die Ergebnisse sollten mit Aufbauten verglichen werden, welche die gleichen ASICs nutzen, allerdings mit klassischen Materialien wie Silikon oder Epoxid aufgebaut wurden. Die Vergleichsmessungen konnten jedoch nur in Luft durchgeführt werden, da diese Referenzaufbauten keinen ausreichenden Schutz der Kontaktierung gegen Feuchtigkeit besaßen. Dies sollte die möglichen Einflüsse der Aufbau- und Verbindungstechnik, bzw. der ALD-Passivierung aufzeigen.
Für die Durchführung der geplanten Versuche wurde ein Messplatz benötigt, welcher automatisiert die gewünschten Messungen durchführen kann.

Beschleunigte Alterung der Sensormodule

Damit die gesamte Verkapselungstechnik auf Haltbarkeit getestet werden konnte, und um eine Prognose für die Lebensdauer aufstellen zu können, sollten Alterungstests durchgeführt werden (vgl. Kapitel 8). Der sensitive Bereich des Sensormoduls wurde hierfür in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) bei erhöhter Temperatur und Druck gelagert, um eine beschleunigte Alterung zu erzeugen. Es wurden zwei verschiedene Alterungstests durchgeführt. Bei der ersten Prüfvariante wurden die Sensormodule bei einer Temperatur von 60 °C im Dauerbetrieb bis zur Zerstörung gealtert. Bei der zweiten Prüfvariante wurde eine Temperatur von 120 °C gewählt, wobei die Sensormodule nicht in Betrieb waren. Für diese Tests musste das Sensormodul in einem Druckbehälter platziert werden, welcher für diese Anwendung entwickelt wurde.

Messungen mit dem Biosensor

Bei dem vollständig aufgebauten Biosensor sollte ebenfalls die temperatur- und ionenabhängige Quelldruckänderung erfasst werden (vgl. Kapitel 13.3). Für diese Messungen wurde ein Gehäuse für das Sensormodul benötigt, welches dem Konzept entspricht. Wie bereits bei der druckmesstechnischen Untersuchung der Sensormodule, wurde für diese Messungen ein Messplatz benötigt.

3.4 Entwurf eines multifunktionalen Gehäuses und der Messplätze

Für die Entwicklung des Biosensors und für die geplanten Messungen wurde ein Gehäuse für die Sensormodule benötigt. Es sollte ein Universalgehäuse hergestellt werden, welches durch verschiedene Aufsätze an die jeweilige Anforderung angepasst werden konnte, ohne dass das Sensormodul entnommen werden musste. Dies bot den Vorteil, dass keine mechanische Spannungen bei dem Ein- bzw. Ausbau des Sensormoduls auftreten konnten, welche zu einer Veränderung der Messwerte führen könnten. Da das Gehäuse für die Anwendung als Biosensor bzw. für alle messtechnischen Untersuchungen dauerhaft einer Salzlösungen ausgesetzt war und darüber hinaus bei den Alterungstests über einen längeren Zeitraum Temperaturen von bis zu 120 °C bei hohen Drücken standhalten musste, war die Anforderung an das Material besonders hoch. Um allen Anforderungen gerecht zu werden, wurde für die Fertigung des Universalgehäuses der Hochleistungskunststoff Polyetheretherketon (PEEK) genutzt, welcher noch zusätzlich für eine höhere Stabilität glasfaserverstärkt war.

Abb. 3.14 zeigt schematisch das Konzept des Universalgehäuses mit den unterschiedlichen Aufsätzen im Schnittbild.

In Abb. 3.14.a ist der Aufsatz für die Hydrogelmessung dargestellt. In die Kavität des Universalgehäuses wurde das Hydrogel eingefüllt, das Stützgitter aufgelegt und mit einem Aufsatz fixiert, welcher gleichzeitig über ein Reservoir für die Testflüssigkeit verfügte. Die Testflüssigkeit gelangte durch das Stützgitter in das Hydrogel.

Abb. 3.14.b zeigt den Aufsatz für die Druckmessungen. Ähnlich wie bei dem Aufbau für die Hydrogelmessungen war ein Aufsatz mit Reservoir vorgesehen, aber an diesen musste es möglich sein, einen Druckluftschlauch anzuschließen.

Für die Alterungstests war lediglich ein Deckel zum Verschließen des Gehäuses nötig, wie in Abb. 3.14.c gezeigt. Die Salzlösung befand sich hierbei im Universalgehäuse.

Mit diesem Konzept war es möglich, mit einem Gehäuse alle gewünschten Messungen durchzuführen. In Kapitel 5.8 wird der Aufbau des Gehäuses detailliert beschrieben.

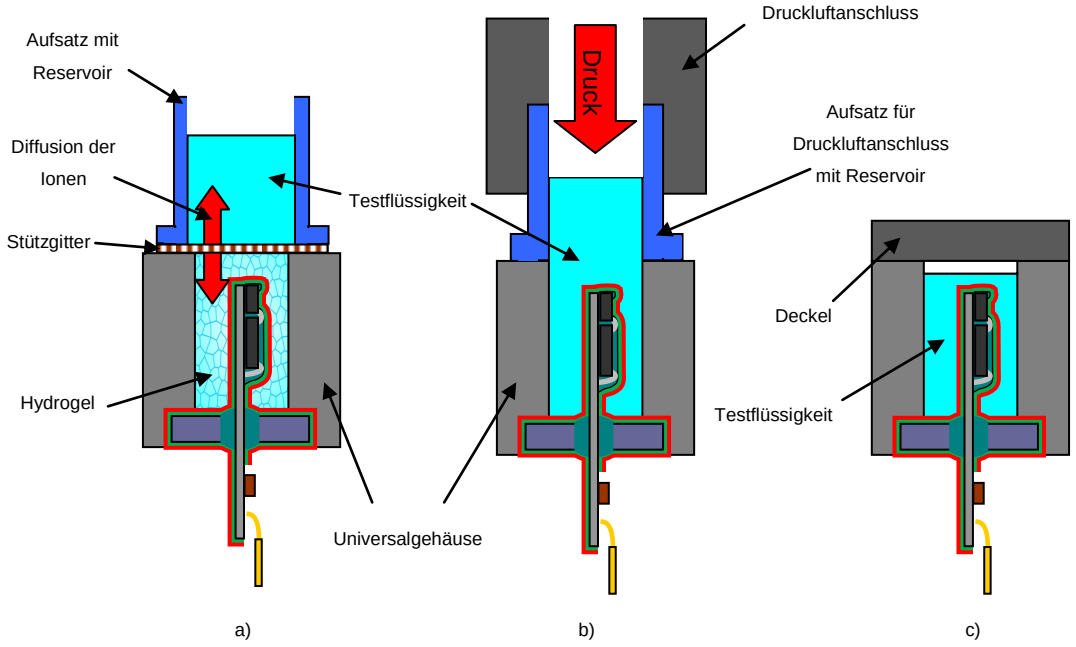


Abb. 3.14: Schematische und vereinfachte Darstellung des Universalgehäuses mit den verschiedenen Aufsätzen: Hydrogelmessung (a), Druckmessung (b) und beschleunigte Alterung (c)

Für die Druck- bzw. Hydrogelmessungen wurde jeweils ein Messplatz benötigt. Die gemeinsame Anforderung der Messungen war es, die Temperatur des Aufbaus regeln zu können. Bei der Druckmessung war dies nötig, um das Sensormodul zu kalibrieren bzw. um Temperaturhysteresemessungen durchzuführen. Die Hydrogelmessungen mussten ebenfalls bei einer definierten Temperatur stattfinden, da das Hydrogel temperatursensitiv ist. Hierfür sollte ein Temperaturschrank genutzt werden, in welchem das Sensormodul mit Gehäuse positioniert werden konnte. Um die Temperatur in der direkten Nähe des Aufbaus zu ermitteln, wurde ein Referenztemperatursensor (PT-100) genutzt. Die Messwerte des Sensormoduls mussten mit Hilfe eines Lesegerätes ermittelt werden. Der Messplatz sollte eine vollautomatisierte Messung ermöglichen. Dies bedeutet, dass die gewünschte Temperatur automatisch angefahren und für eine definierte Zeit gehalten werden sollte. Eine Haltezeit gewährleistete hierbei, dass alle Komponenten die gewünschte Temperatur angenommen hatten. Danach sollte die Temperatur des Referenztemperatusensors und die Messwerte des Sensormoduls ausgelesen und gespeichert werden.

Für die Druckmessungen musste es noch zusätzlich möglich sein, einen definierten Druck auf das Sensormodul aufzubringen. Hierfür wurde ein Druckkalibrator verwendet, welcher über einen Schlauch mit dem Gehäuse verbunden wurde.

Sämtliche Geräte wurden über eine LabVIEW® Software gesteuert. Abschließend wurden alle Messwerte in einer Messdatei abgespeichert.

Bei der Hydrogelmessung sollte die Testflüssigkeit manuell in den Aufbau eingefüllt werden. Die detaillierte Beschreibung des Druckmessplatzes ist in Kapitel 7.1 bzw. des Hydrogelmessplatzes in Kapitel 13.2 dargestellt.

4 Grundlagen für die Entwicklung einer neuartigen Verkapselungstechnologie für implantierbare MEMS-Drucksensoren

In diesem Kapitel wird die Entwicklung der neuartigen Verkapselungstechnologie für ein potentiell implantierbares MEMS-Drucksensorsystem beschrieben.

Zunächst wird in Kapitel 4.1 der Stand der Technik bei Verkapselungen von implantierbaren Drucksensoren gezeigt. Anhand einiger Beispiele wird die Erarbeitung des eigenen Konzeptes vorgestellt.

Kapitel 4.2 erläutert die Grundlagen zu den verwendeten ASICs und zeigt den Herstellungsprozess des kapazitiven Drucksensors.

In Kapitel 4.3 wird die gesamte Entwicklung des medienresistenten Drucksensors beschrieben und die Auswahl sämtlicher Komponenten begründet. Hierbei werden die unterschiedlichen Anforderungen der einzelnen Komponenten bezogen auf den Gesamtaufbau berücksichtigt. Die Prozesstemperatur während der ALD-Passivierung ist beispielsweise ein wichtiger und auch limitierender Parameter, welcher die Materialauswahl einschränkt. Es wurde bereits in der Designphase versucht, mögliche Fehlerquellen im Vorfeld zu erkennen und zu umgehen.

Kapitel 4.4 liefert die Grundlagen zu Polyimiden und deren Einsatzbereiche. Außerdem wird dieses Material bezüglich des hier benötigten Einsatzzweckes als Chipkleber bzw. Bonddrahtverguss betrachtet.

Die Grundlagen zu der hermetisch dichten ALD-Passivierung wird in Kapitel 4.5 dargestellt. Hierbei wird der Prozessablauf am Beispiel der Al_2O_3-Abscheidung erläutert. Darüber hinaus wird das Material Ta_2O_5 vorgestellt und es werden Beispiele für eine erfolgreiche ALD-Beschichtung von Polyimidfolien gezeigt. Als Ausblick wird auch das Molecular Layer Deposition (MLD) Verfahren vorgestellt, welches es ermöglicht, organische Materialien abzuscheiden.

Abschließend wird in Kapitel 4.6 die beschleunigte Alterung beschrieben. Es werden standardisierte Verfahren und das in dieser Arbeit verwendete Verfahren vorgestellt.

4.1 Stand der Technik: Verkapselung von implantierbaren und medienstabilen Drucksensoren

Die Entwicklung immer kleinerer MEMS-Sensoren mit funktionellen Oberflächen bietet die Möglichkeit, diagnostische und therapeutische Aufgaben im menschlichen Körper in Form eines Implantates zu übernehmen. Sensoren für biologische Anwendungsgebiete [33] reichen von der kontinuierlichen Drucküberwachung [34][7], Nerven- und Muskelstimulation

[35], Medikamentendosierung bzw. -abgabe [36], bis hin zur pH-Wert Messung [37]. Üblicherweise besitzen medizinisch zugelassene mikroelektronische Implantate wie Herzschrittmacher [38], Cochlea Implantate [39] oder Hirnstimulatoren [40] eine dickwandige Verkapselung aus Materialien, wie Titan oder Keramik. Diese Art der hermetisch dichten Verkapselung ermöglicht jedoch nicht, dass einzelne Bereiche des Chips Kontakt zum Gewebe oder Körperflüssigkeiten haben, um interagieren zu können. Des Weiteren sind bei dickwandigen Verkapselungen schnell Grenzen bei der Miniaturisierung erreicht. Dies bedeutet, dass eine Verkapselung aus dünnen Schichten für MEMS-Sensoren entwickelt werden muss, die nicht nur die MEMS-Oberfläche, sondern den gesamten Sensoraufbau inklusive der Kontaktierung schützt. Die Verkapselung einer beweglichen MEMS-Oberfläche mit dünnen Schichten steht mit verschiedenen Techniken und Materialien im Fokus der Forschung [41][42][43][44]. Bei diesen Aufbauten ist jedoch die Verkapselung der Kontaktierungspads nicht berücksichtigt.

Gerade bei MEMS-Drucksensoren wurde viel Entwicklungsarbeit geleistet, denn die Messung von Temperatur und Druck in verschiedenen Bereichen des Körpers, wie z.B. Blutdruck, Augeninnendruck oder Hirndruck, sind ein wichtiger Bestandteil in der diagnostischen Medizin bzw. Therapie. Hierbei wäre die engmaschige Überwachung des entsprechenden Druckes mit Hilfe eines Implantates vorteilhaft für die Therapie eines Patienten. Aber gerade im Bereich der Drucksensorik ist die weitere Miniaturisierung der Gehäuse schwierig, da die Druckänderung außerhalb des Gehäuses an den Chip im Inneren übertragen werden muss (vgl. Kapitel 3). Es gibt bereits verschiedene Ansätze für die Verkapselung und den Aufbau von implantierbaren Drucksensoren [34]. Häufig wird für die Verkapselung von implantierbaren Drucksensoren Silikon verwendet, da es weich ist und somit gut den Druck übertragen kann [13][45][46]. Da Silikone aber Wasser aufnehmen, verändert sich das Material in feuchter Umgebung und die Sensormesswerte beginnen sich zu verändern. Zwar können aufwendige Vorkonditionierungen des Materials und eine Offsetkompensation einen langzeitstabilen Sensor ermöglichen [47], dennoch bleibt die Wasseraufnahme weiterhin problematisch, gerade bei elektrischen Komponenten. Um die Wasseraufnahme weiter zu verringern, wird zum Beispiel *Parylene-C* als zusätzliche Passivierung verwendet [48], oder die Drucksensormembran wird direkt aus *Parylene* hergestellt [49][50]. Eine hermetisch dichte Verkapselung ist jedoch mit einem reinen Polymer nicht erreichbar.

Bekannte Projekte im Bereich der implantierbaren Druckmesssysteme nutzen weiterhin klassische dickwandige Verkapselungen aus Materialien wie z.B. Titan oder Glas.

Bei den metallverkapselten Druckmesssystemen ist das *Chronicle* System von *Medtronic* bekannt [51]. Dieses System wurde 2007 bereits in einer Studie getestet, erhielt aber nicht die Freigabe der *U.S. Food and Drug Administration* (FDA) [52]. Abb. 4.1 zeigt das

Chronicle System mit dem verkapselten Drucksensor. Details der Verkapselung werden an dieser Stelle nicht weiter vertieft, sind aber in der Literatur zu finden [53].

Abb. 4.1: Medtronic Chronicle [51]

Ein weiteres System ist das *HeartPOD®* von *St Jude Medical*, welches in Abb. 4.2.a gezeigt wird [54][55]. Der Sensor verfügt über eine stirnseitige Titanmembran mit einem Durchmesser von 3 mm zur Druckübertragung, welche in Abb. 4.2.b zu erkennen ist [54][55].

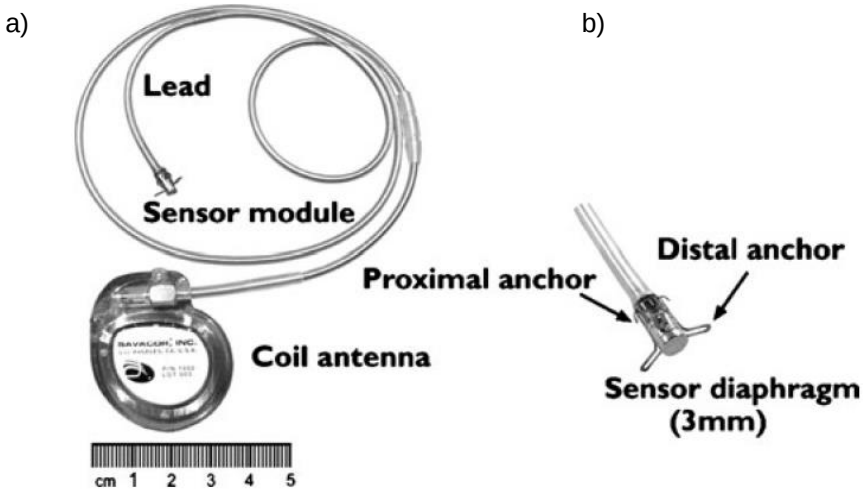


Abb. 4.2: Das vollständige *HeartPOD®* System (a) und die Sensorspitze im Detail (b) [54]

Ein weiterer Ansatz für ein Sensorimplantat wurde vom BMBF im Bereich „Intelligente Implantate“ gefördert. Das Konsortium, an dem auch das Fraunhofer IMS beteiligt war, verfolgte den Ansatz, den metallverkapselten Drucksensor in der Lungenarterie zu etablieren [56].

Eine hermetisch dichte Verkapselung aus Glas kann am Beispiel des *CardioMEMS Champion*® HF Monitoring Systems gezeigt werden, welches in Abb. 4.3 dargestellt ist [57].

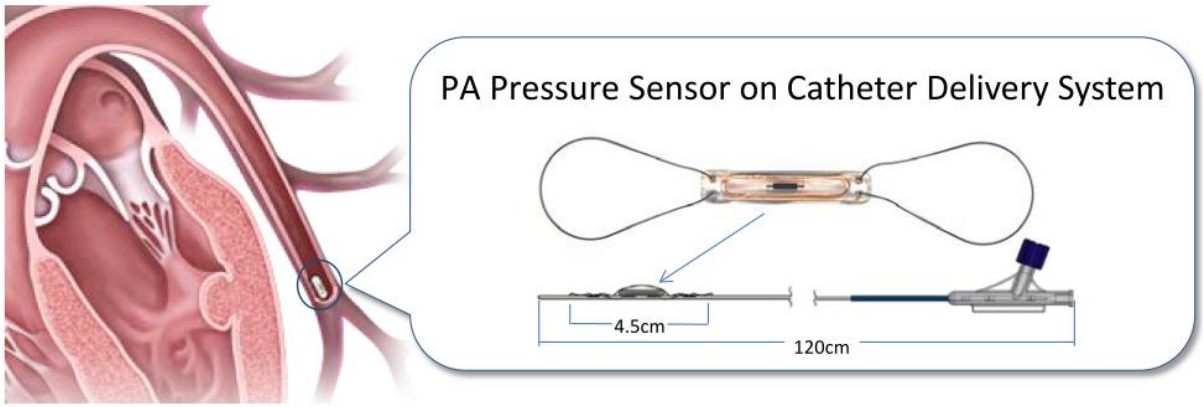


Abb. 4.3: CardioMEMS Champion® HF Monitoring System [57]

Es handelt sich hierbei um ein kapazitives Druckmesssystem, bei dem die Resonanzfrequenz eines LC-Schwingkreises ausgelesen wird [57]. Abb. 4.4 zeigt den schematischen Aufbau des Implantats. Im Glasgehäuse befinden sich eine Spule mit der Induktivität L und die Elektroden des druckabhängigen Kondensators mit der Kapazität $C_{(P)}$.

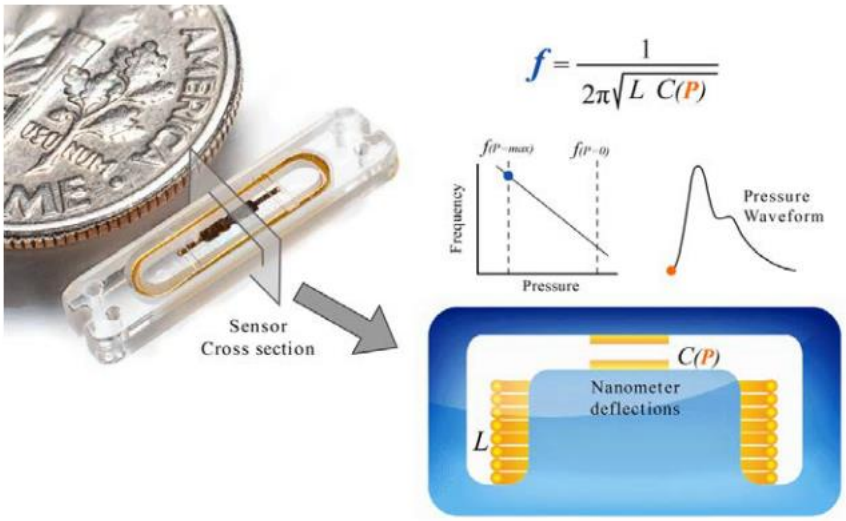


Abb. 4.4: Schematischer Aufbau des CardioMEMS Champion® HF [57]

Ein weiteres Beispiel für eine Glasverkapselung ist *ISSYS,* welches in Abb. 4.5 dargestellt ist. Die Firma *Integrated Sensing Systems* beschäftigt sich mit Glasverkapselungen in verschiedenen Ausführungen [59][60].

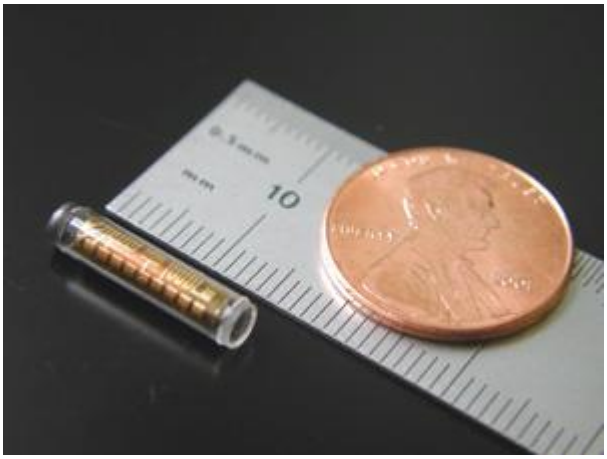


Abb. 4.5: Foto eines Drucksensors von Integrated Sensing Systems, Inc. (ISSYS) [58]

Remon Medical Technologies, Ltd zeigte ein Drucksensorimplantat in Form eines Stents mit einem piezoelektrischen Drucksensorelement, welches nur dynamische Drücke messen kann [61]. Abb. 4.6 zeigt das Implantat im Detail und im Körper.

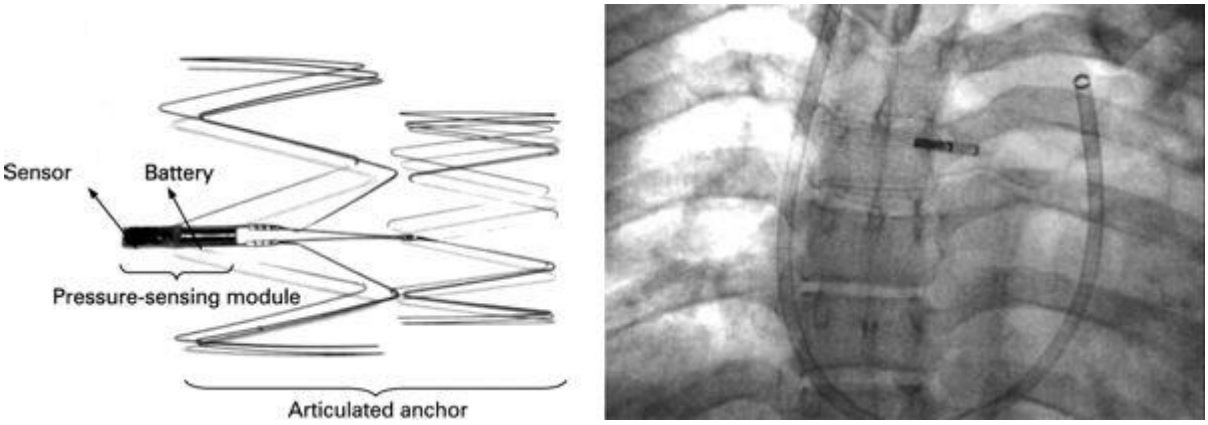


Abb. 4.6: Remon Medical Technologies, Ltd Drucksensor [61]

Wie aus den Beispielen ersichtlich, ist keines der Systeme vergleichbar mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Konzept (vgl. Kapitel 3). Die gezeigten Aufbauten besitzen alle eine dickwandige Verkapselung. Die ASICs haben keinen direkten Kontakt zum Medium. Ein Aufbau, wie er in dieser Arbeit vorgestellt wird, kann eine weitaus höhere Empfindlichkeit erzielen, da kein Druckübertragungsmedium oder zusätzliche Membran nötig ist. Durch das nicht benötigte Druckübertragungsmedium ist die Temperaturabhängigkeit deutlich geringer.
Unter Berücksichtigung der Verkapselungsmethoden für MEMS-Sensoren ist aber nicht nur allein die Medizintechnik zu betrachten. In der Fischereiforschung wird beispielsweise eine Passivierung gegen Salzwasser benötigt. Somit ist ein solcher Sensor ebenfalls einem feuchten und aggressiven Medium ausgesetzt [62]. Abb. 4.7.a zeigt einen solchen Sensor. Hierbei werden zwei separate Chips verwendet, ein Drucksensor und ein Lichtsensor. Die

Chipoberfläche selbst wird mit Hilfe der *low pressure chemical vapor deposition* (LPCVD) mit Siliziumnitrid (Si_3N_4) und Siliziumoxid (SiO_2) passiviert, um die Chipoberfläche vor Salzwasser zu schützen. Die Chips werden durch anodisches Bonden auf einen Pyrex Glasträger fixiert. Dieser Aufbau wird danach in Flip-Chip-Technik auf ein PCB geklebt und mit Bonddrähten kontaktiert. Die Bonddrähte werden mit einem Epoxid vergossen und abschließend wird der gesamte Aufbau in einer Form positioniert und ebenfalls mit einem Epoxid vergossen. Abb. 4.7.b zeigt eine Aufnahme der vergossenen Chips.

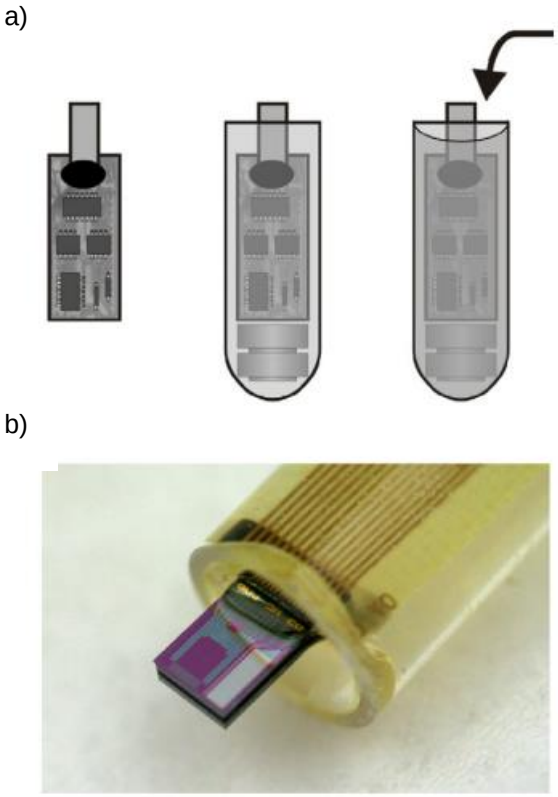


Abb. 4.7: Schematischer Aufbau des gesamten Sensors mit PCB und Bauteilen (a) und ein Foto des Chips mit Epoxidverguss (b) [62]

Für den Verguss wurden drei verschiedene Epoxide untersucht. Der Übergang zwischen Chipoberfläche und Epoxid wurde hierbei auf Delaminierung durch Feuchtigkeitseinfluss untersucht. Der Sensor wurde in einer 3,5 %igen Kaliumchlorid-Lösung bei 50 °C gelagert. Abb. 4.8 zeigt Rasterelektronenmikroskop (REM) Aufnahmen, welche die Delaminierung des Epoxids von der Chipoberfläche verdeutlichen.

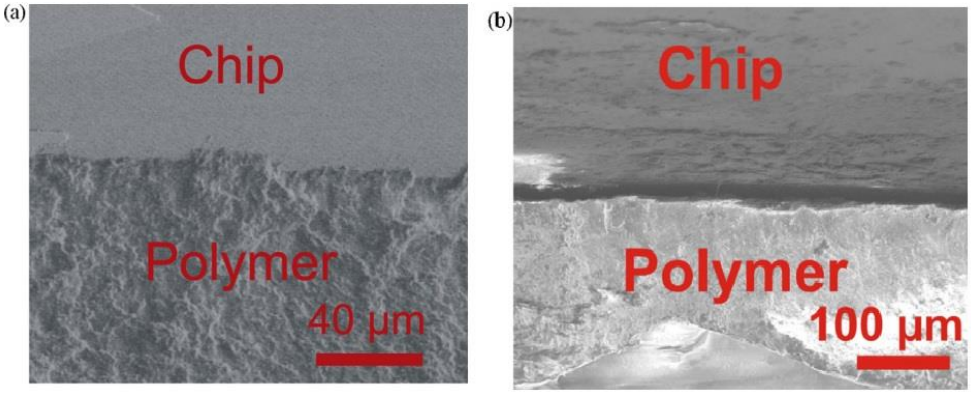


Abb. 4.8: REM Aufnahme der Chip / Epoxid Grenzfläche. (a) Vor dem Eintauchen in das Wasser haftet das Epoxid auf der Oberfläche. (b) Nach dem Eintauchen in die Flüssigkeit ist das Epoxid delaminiert [62]

Eine genaue Untersuchung der Grenzfläche ergab bereits nach 12 Stunden Lagerung eine Delaminierungslänge von 875 µm und nach 573 Stunden eine Delaminierungslänge von 2175 µm [62]. Eine dauerhafte Passivierung konnte somit nicht erreicht werden.
Der Sensor für die Fischereiforschung verdeutlicht das Hauptproblem einer Passivierung mit dünnen Schichten. Die ASIC-Oberfläche selbst ist durch eine dünne Passivierungsschicht geschützt, jedoch nicht der Gesamtaufbau bzw. die elektrische Kontaktierung. Ein Verguss, wie in Abb. 4.7 gezeigt, hat den Nachteil, dass die Feuchtigkeit zwischen Chipoberfläche und dem Verguss eindringen kann. Dies führt zu einer steigenden Delaminierung der Vergussmasse auf der Chipoberfläche. Spätestens wenn die Delaminierung die elektrische Kontaktierung des ASICs erreicht, erfolgt ein Kurzschluss in feuchten Medien. Um eine Delaminierung zu verhindern, muss eine weitere Passivierungsschicht über dem Gesamtaufbau aufgebracht werden. Dies war der Grundgedanke für die in dieser Arbeit vorgestellte Passivierungsmethode.

4.2 Grundlagen der genutzten ASICs

Für den in dieser Arbeit vorgestellten Biosensor wurden zwei verschiedene ASICs genutzt, welche im Fraunhofer IMS entwickelt wurden. Es handelt sich hierbei um einen kapazitiven Drucksensor (DS) und einen Signal-Post-Prozessor (SPP). Diese beiden ASICs bilden zusammen mit der in dieser Arbeit entwickelten Aufbau- und Verbindungstechnik und mit einer abschließenden Schaltung aus SMD-Kondensatoren das eigentliche Sensormodul, welches den Druck und die Temperatur messen kann (vgl. Kapitel 3). Das Sensormodul überträgt die Messwerte über eine Zwei-Draht-Leitung an ein Lesegerät. Das Lesegerät enthält den Interface und Energie Controller (IEC), welcher das Bindeglied zwischen Sensormodul und einem Mikrocontroller darstellt und die Kommunikation, sowie die

Energieversorgung steuert. Das Lesegerät überträgt die Messdaten via USB an einen PC, welcher mit einer eigens dafür programmierten *LabVIEW* Software ausgestattet ist. Die Software visualisiert und speichert die Daten. Der schematische Aufbau des Druckmesssystems ist in Abb. 4.9 dargestellt. Das Lesegerät und die Messsoftware wurden für diese Arbeit zur Verfügung gestellt und konnten für die Messung der entwickelten Sensormodule genutzt werden.

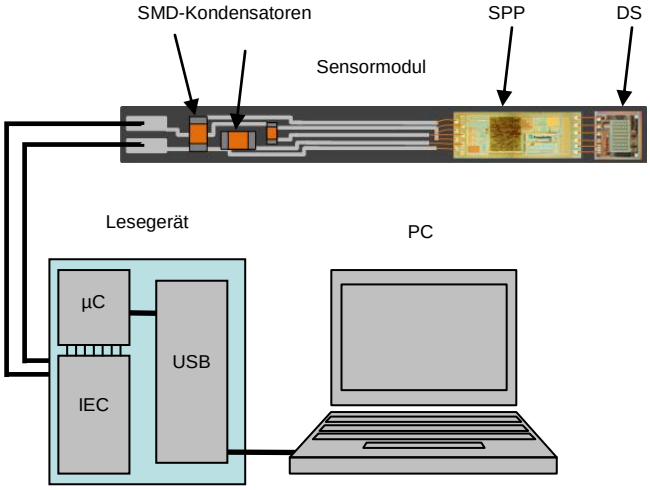


Abb. 4.9: Schematischer Aufbau des Druckmesssystems

Der Drucksensor und der Signal-Post-Prozessor sind in Abb. 4.10 auf einer 1 Cent Münze dargestellt.

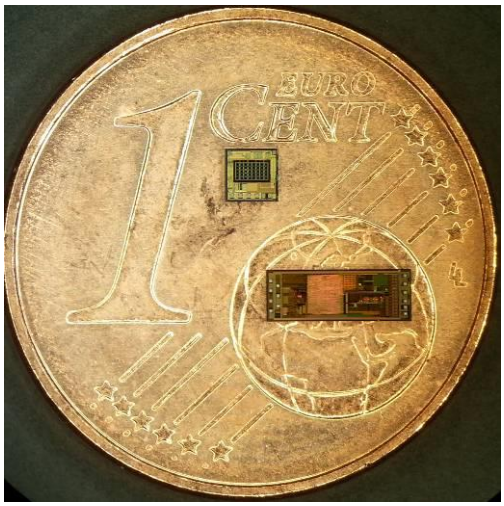


Abb. 4.10: Drucksensor und Signal-Post-Prozessor auf einer 1 Cent Münze

Die verwendeten ASICs sind für den Betrieb in nicht leitenden und nicht korrosiven Medien wie Luft oder Öl ausgelegt. Außerdem müssen die ASICs abgedunkelt betrieben werden, um die lichtempfindlichen CMOS-Schaltungen zu schützen.

4.2.1 Kapazitiver Drucksensor

Abb. 4.11 zeigt den für diese Arbeit genutzten Drucksensor ASIC, welcher in einer 1,2 µm CMOS-Technologie gefertigt wurde und eine Integration von kapazitiven Drucksensoren in Oberflächenmikromechanik erlaubt [7][9][56][63][64]. Gerade für Anwendungen in der Medizintechnik bzw. Implantattechnik spielen zwei Faktoren eine wichtige Rolle, die Größe des Systems und ein geringer Energieverbrauch [63]. Der Drucksensor misst 1,8 mm x 1,8 mm und ist somit klein genug, um ihn für ein mögliches Implantat zu nutzen. Die Höhe des Drucksensors kann durch einen im Fraunhofer IMS evaluierten Dünnprozess auf Waferebene angepasst werden. Es konnte bereits eine minimale Dicke von 250 µm erfolgreich getestet werden.

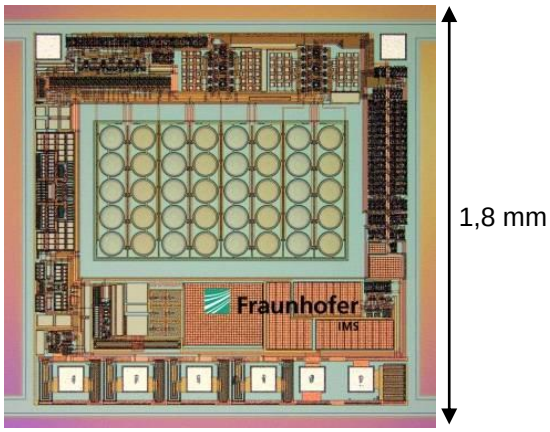


Abb. 4.11 Kapazitiver Drucksensor [9]

Die eigentliche Druckmessung wird durch mikromechanische Membranen, welche mit Hilfe der Opferschichttechnik auf der Oberfläche hergestellt wurden, realisiert [7][9][63]. Abb. 4.12 zeigt den Querschnitt eines Drucksensorelementes. Für die Druckmessung bildet der n^+ dotierte Bereich die erste Elektrode und die flexible Polysilizium-Membran die zweite Elektrode eines Plattenkondensators. Bei der Herstellung der Membran herrscht ein Unterdruck, sodass im Hohlraum ebenfalls ein Vakuum herrscht und somit das Dielektrikum des Plattenkondensators bildet. Es handelt sich somit um einen Absolutdrucksensor, da der Nullpunkt des Absolutdrucks stets das Vakuum ist. Wird nun die flexible Membran mit einem Druck beaufschlagt, reduziert sich der Abstand zwischen den Elektroden und die Kapazität wird größer.

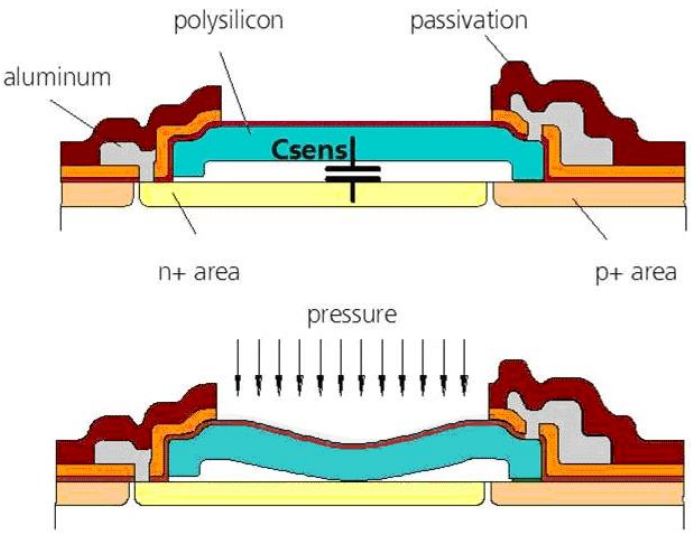


Abb. 4.12: Querschnitt eines kapazitiven Drucksensors (nach [9])

Neben den sensitiven Druckelementen besitzt der Drucksensor auch Referenzelemente, welche keine flexiblen Membranen aufweisen. Bei diesen Elementen wird das Schutzoxid über der Membran nicht entfernt und somit bleibt die Kapazität druckunabhängig und dient als Referenz. Durch eine Differenzmessung zwischen den Sensor- und den Referenzelementen lassen sich fertigungsbedingte Toleranzen der Kapazitäten kompensieren und Nichtlinearitäten erheblich reduzieren. Außerdem befinden sich auf einem Drucksensorchip mehrere Sensor- und Referenzelemente, um eine ausreichend hohe Kapazität zu erhalten. Abb. 4.13 zeigt eine Mikroskopaufnahme der Druck- bzw. Referenzelemente. Durch die unterschiedlichen Membranoberflächen werden diese durch unterschiedliche Farben sichtbar. Die 20 Sensor- und 20 Referenzelemente, welche jeweils zu einem Array angeordnet sind, können gut visualisiert werden.

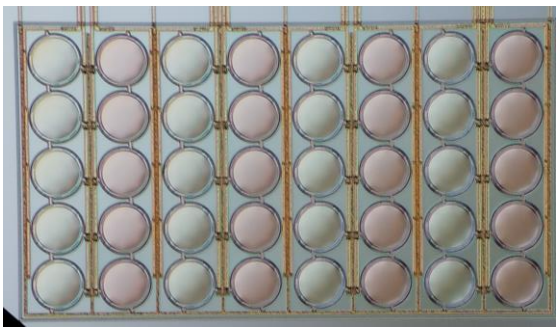


Abb. 4.13: Optischer Vergleich der sensitiven Druckelementen und der Referenzelemente

Der Druckbereich des Sensors ist bei konstanter Membrandicke abhängig von dem Membrandurchmesser. Eine Verringerung des Durchmessers erhöht die Steifigkeit der Membran und somit auch den Druckbereich. Die Variation des Durchmessers ermöglicht die

Herstellung von Drucksensoren mit einem kleinen (1000 hPa max.) bis zu einem hohen (35000 kPa max.) Druckbereich [63]. Für atmosphärische Drücke beträgt der Membrandurchmesser ca. 100 µm [63].

Im Gegensatz zu z.B. piezoresistiven Drucksensoren besitzen kapazitive Drucksensoren eine sehr starke Nichtlinearität. Dies lässt sich dadurch begründen, dass sich die Kapazität mit abnehmendem Elektrodenabstand umgekehrt proportional vergrößert. Außerdem kann sich der Abstand zwischen den Elektroden nur bei geringen Durchbiegungen proportional zum Druck verhalten. Es muss also ein kleines Verhältnis zwischen Membrandicke und Membranauslenkung vorliegen. Durch große Durchbiegungen entsteht eine zunehmende Versteifung der Membran, was zu weiteren Nichtlinearitäten führt. [7]

Die Empfindlichkeit $\boldsymbol{S}$ des Drucksensors kann hierbei über die Durchbiegung einer kreisrunden und am Rand fest eingespannten Membran berechnet werden, wie Formel (4.1) zeigt. Sie eignet sich für die Abschätzung der Empfindlichkeit $\boldsymbol{S}$ des Drucksensors bei kleinen Drücken [7]. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich der Abstand zwischen der Polysilizium-Membran und der n^+ -Gegenelektrode nicht über dem Radius $\boldsymbol{r}$ konstant verhält [7].

$$S = N_{\mathrm{D}} \cdot \frac{C_0 \cdot \left(1 - \nu^2\right)}{16 \cdot E} \cdot \frac{r_{\mathrm{a}}^4}{h^3 \cdot d_0} \tag{4.1}$$

mit:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot \pi \cdot r_{\mathrm{a}}^2}{d_0} \tag{4.2}$$

S	=	Empfindlichkeit des Drucksensors
N_{D}	=	Anzahl der parallel geschalteten Sensorelemente
ν	=	Querkontraktionszahl
E	=	Elastizitätsmodul
r_{a}	=	Radius der Membran
h	=	Dicke der Membran
d_0	=	Abstand der Elektroden im Vakuum
ε_0	=	Elektrische Feldkonstante

Der gezeigte Zusammenhang gilt nur unter der Vorraussetzung, dass die Durchbiegung der Membran viel kleiner ist als die Membrandicke [7].

Abb. 4.14 zeigt die Druckabhängigkeit der Referenz- und Sensorkapazität, welche über eine dynamische DGL (nichtlinearen Ansatz) numerisch berechnet wurde [7]. Bei zunehmender Druckbeaufschlagung verkleinert sich der Abstand zwischen Membran und Gegenelektrode

und die Sensorkapazität C_S steigt bis zu einem sog. Auflagedruck bei $p=p_A$ an. Oberhalb des Auflagedrucks p_A nimmt die Kapazität annähernd linear zu, da die Auflagefläche der Membran ebenfalls linear zunimmt [7]. Außerdem ist zu erkennen, dass die Referenzkapazität C_R im Gegensatz zur Sensorkapazität C_S nahezu keine druckabhängige Kapazitätsänderung zeigt, da sie durch das Schutzoxid deutlich steifer ist.

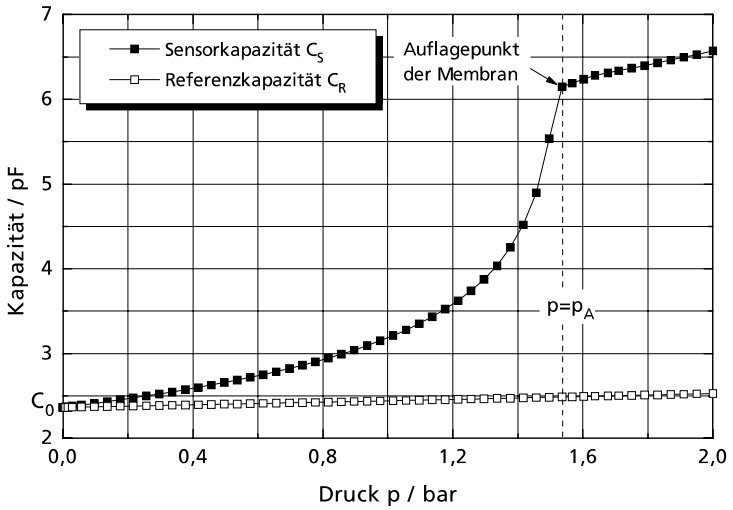


Abb. 4.14: Druckabhängigkeit der Sensor- und Referenzkapazität (N_D = 25, r_a= 53 µm) [7]

Abb. 4.15 zeigt die grundsätzlichen Prozessschritte zur Herstellung eines druckabhängigen Sensorelementes in Opferschichttechnik [63]. Die untere Elektrode wird mittels einer n^+-Ionenimplantation in einem p-Typ Siliziumwafer hergestellt. Mit einer p^+-Implantation an den Rändern der unteren Elektrode wird ein pn-Übergang geformt, sodass die n^+-Elektrode gegenüber dem Substrat isoliert ist. Um die Elektrode nach oben hin elektrisch zu isolieren, wird eine dielektrische Schicht abgeschieden. Die Form des Abstandshalter- und des Kanaloxides definieren die spätere Kavität zwischen den Elektroden. Danach wird die druckempfindliche Polysilizium-Membran abgeschieden und ein Ätzkanal geformt. Die Kavität entsteht durch das Ätzen des Abstandshalteroxids mittels Flusssäure über den Ätzkanal. Die Ätze entfernt hierbei selektiv das Oxid und der Ätzkanal wird nach dem Ätzvorgang unter Vakuum verschlossen. Nach der Metallisierung und Passivierung wird die Passivierung lokal über dem Polysilizium entfernt, um eine flexible Membran zu erhalten [63][64].

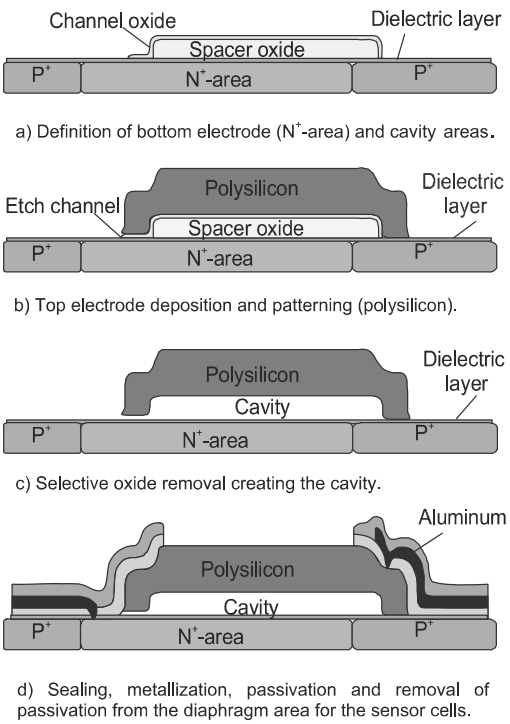


Abb. 4.15: Grundsätzliche Prozessschritte zur Herstellung eines Absolutdruck Sensorelementes [63]

Durch den Fertigungsprozess und durch das Messprinzip bedingt, besitzt der Drucksensor Querempfindlichkeiten, welche durch die Aufbau- und Verbindungstechnik und die Passivierung minimiert werden müssen. Der Drucksensor-ASIC ist empfindlich gegenüber mechanischem und thermischem Stress, Licht und elektrischen Feldern.

Mechanischer Stress kann z.B. durch thermische Ausdehnung oder Spannungen des Chip-Klebers ausgelöst werden. Diese Empfindlichkeit muss bei der Auswahl der Materialien für die Aufbau- und Verbindungstechnik berücksichtigt werden. Außerdem würde auch eine Verkapselung des Drucksensors zu einer Veränderung des Druckmesssystems führen, welche im Vorfeld nicht zu bestimmen ist. Dies wurde bei dem Design des Drucksensors berücksichtigt. Aus diesem Grund ist es möglich, über Einheitskapazitäten die Verstärkung und den Offset der Messwerte in einem begrenzten Fenster einzustellen, um dem Einfluss einer Aufbau- und Verbindungstechnik bzw. Verkapselung gegensteuern zu können.

Mit Hilfe eines CU-Konverters in Switched-Capacitor-Technik werden die druckabhängigen Kapazitätsänderungen in Spannungsänderungen umgewandelt. In dieser Drucksensor-Variante wird der Interfacechip benötigt, um die analogen Spannungsänderungen in digitale Druckzählwerte umzuwandeln.

Um eine Zusammenarbeit der Chips zu gewährleisten, muss die Ausgangsspannung des Drucksensors an die Eingangsspannung des Analog-Digital-Wandlers des Interfacechips

angepasst werden. Die Ausgangspannung des Drucksensors lässt sich anhand folgender Übertragungsfunktion (4.3) bestimmen [7]:

$$U_{(P)} = U_{\mathrm{Ref}} \frac{C_{\mathrm{sens\,(P)}} - C_{\mathrm{ref}} - C_{\mathrm{off}}}{C_{\mathrm{gain}}} \tag{4.3}$$

$U_{(P)}$	=	Druckabhängige Ausgangsspannung
U_{Ref}	=	Referenzspannung
$C_{\mathrm{sens\,(P)}}$	=	Kapazität der druckabhängigen-Sensoren
C_{ref}	=	Kapazität der Referenz-Sensoren
C_{off}	=	Summe der Offset-Einheitskapazitäten
C_{gain}	=	Summe der Verstärkungs-Einheitskapazitäten

4.2.2 Signal-Post-Prozessor

Abb. 4.16 zeigt den in einer 0,35 µm CMOS-Technologie gefertigten Signal-Post-Prozessor, welcher elektrisch mit dem Drucksensor verbunden wird.

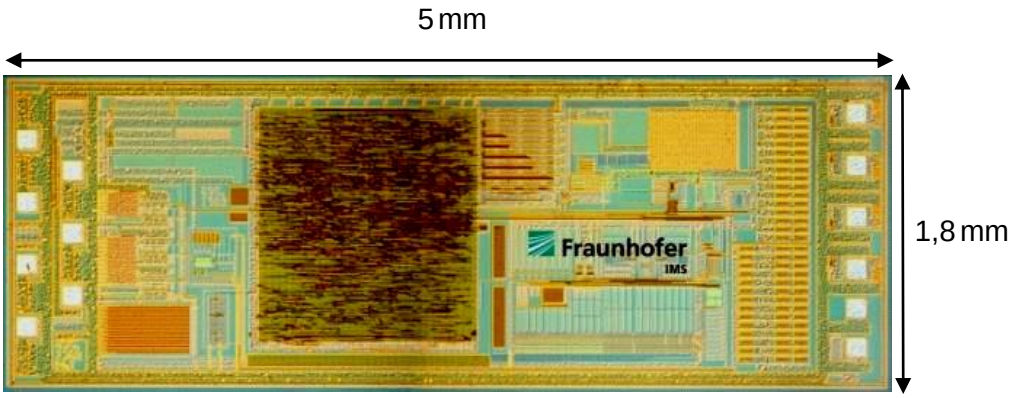


Abb. 4.16: Aufnahme des Signal-Post-Prozessors [9]

Der SPP ist mit einer Größe von ca. 1,8 mm x 5 mm an den Drucksensor angepasst und hat folgende Aufgaben:

- Die Analog / Digital-Wandlung der Drucksensorsignale
- Die Temperaturmessung
- Einen Speicherbereich für eine feste Identifikationsnummer bereitstellen
- Einen Speicherbereich für Offset und Gain Einstellungen des Drucksensors bereitstellen
- Die Kommunikation mit dem Interface und Energie Controller (IEC)

Die Wandlung der analogen Drucksensorsignale und die Signale des integrierten Temperatursensors, erfolgt im zeitlichen Multiplexbetrieb mit Hilfe eines 13 Bit zyklischen Analog / Digital-Wandlers. Darüber hinaus enthält der ASIC eine Spannungsregelung, einen lokalen Oszillator und ein EEPROM zur permanenten Speicherung von Kalibrier- und Identifikationsdaten. Die bereits digitalisierten Druck- und Temperaturwerte werden über eine Zwei-Draht-Leitung an das Lesegerät weitergegeben [7].
Der im SPP integrierte Temperatursensor ist nötig, um die bereits in Kapitel 4.2.1 beschriebene Querempfindlichkeit des Drucksensors kompensieren zu können. Für den Betrieb und die Kommunikation mit dem IEC wird eine kleine Schaltung mit drei Kondensatoren benötigt, welche auf dem Chipträger untergebracht wird.

4.2.3 Energieverbrauch der ASICs und Abtastfrequenz

Um die Grundlage für ein medizinisches Implantat zu schaffen ist es nötig, dass der Energieverbrauch möglichst gering ist. Bei einer geringen Betriebsspannung von 2,5 V liegt die Gesamtstromaufnahme bei 260 µA (IEC) + 450 µA (SPP/DS). Die Abtastrate des Systems liegt bei 256 Hz [9].

4.3 Auswahl der genutzten Materialien und Verfahren

Für die in dieser Arbeit entwickelte Verkapselungstechnik mussten zunächst die Materialien und auch die Abscheidungs- bzw. Herstellungsverfahren ausgewählt werden. In diesem Kapitel werden für alle Bestandteile die Auswahlkriterien untersucht und die abschließende Auswahl begründet. Bei der Auswahl bzw. Herstellung müssen unterschiedlichste Anforderungen berücksichtigt werden. Unter Berücksichtigung der Anforderungen und den dazugehörigen Fehlerquellen kann folgende Übersicht erstellt werden:

<u>Anforderungen an die Aufbau- und Verbindungstechnik und daraus entstehende Fehler bei Nichteinhaltung:</u>

- Minimierung von mechanischem Stress auf den Drucksensor → verfälschte Messwerte
- Verguss der gesägten Chipkanten → Defekte in der Passivierung
- Mechanischer Schutz und Verguss der elektrischen Kontaktierung → Defekte bzw. Risse in der Passivierung durch thermische Ausdehnung
- Schutz der Leiterbahnen und der elektrischen Kontaktierung→ Kurzschluss / Korrosion
- Dauerhaft temperaturstabil bis 275 °C → Verformung / Defekte in der Passivierung

- CMOS-Prozess-tauglich → Materialien wie z.B. Gold sind in einer CMOS-Linie nicht zugelassen

Anforderungen an eine hermetisch dichte Verkapselung und daraus entstehende Fehler bei Nichteinhaltung:

- Schutz vor Feuchtigkeit → Korrosion
- Schutz vor Licht → verfälschte Messwerte (Sensormodul ohne Gehäuse)
- Schutz vor elektrischen Feldern bzw. kapazitiven Einflüssen → verfälschte Messwerte (Messung in DI-Wasser und danach in ionenhaltiger Flüssigkeit)
- Keine Veränderung der Membraneigenschaften durch die Passivierungsschicht → Veränderung der Sensoreigenschaften
- Hermetischer Schutz der elektrischen Kontaktierung → Kurzschluss / Korrosion

Gesamtanforderung:

- Medienstabilität des gesamten Sensors

4.3.1 Anforderungen des kapazitiven Drucksensors an eine Aufbau- und Verbindungstechnik und Passivierung

Der Drucksensor-ASIC ist besonders empfindlich gegenüber mechanischem Stress, Licht, elektrischen Feldern und Temperaturänderungen. Außerdem dürfen die mechanischen Eigenschaften der Drucksensormembranen nicht verändert werden. Es sollte z.B. für das Aufkleben der ASICs ein Material gewählt werden, welches entweder weich ist und mechanisch entkoppelnd wirkt, wie z.B. ein Silikon, oder ein hartes Material welches einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten wie Silizium aufweist, um Spannungen bei Temperatureinflüssen zu vermeiden. Bei einem nicht mechanisch entkoppelnden Aufbau ist natürlich das Material, auf das der Chip geklebt wird, ebenfalls zu berücksichtigen.

Neben dem Material für die Aufbau- und Verbindungstechnik stellt der Chip selbst auch große Anforderungen an die Passivierungstechnik. Wie bereits im Kapitel 4.2.1 beschrieben, besitzt der Drucksensor eine schwierige Topografie. Die Oberfläche besitzt sogar überlappende Bereiche, welche eine konforme Abscheidung mit einem gerichteten Verfahren erschweren. Abb. 4.17 verdeutlicht die Problematik und zeigt darüber hinaus, dass auch eine dicke oder zu harte Passivierungsschicht die mechanischen Eigenschaften der Membran verändern könnte. Für die Passivierung der Drucksensoroberfläche wurde bereits ein geeignetes Verfahren evaluiert [32]. Eine Passivierung mit Hilfe der Atomlagenabscheidung ermöglicht eine dünne, hermetisch dichte Schicht aus biokompatiblen und chemisch beständigen Materialien bei Temperaturen von unter 300 °C.

In Abb. 4.17 ist die ALD-Schicht auf der Oberfläche gut zu erkennen. Details zu der Passivierung sind in Kapitel 4.5 dargestellt.

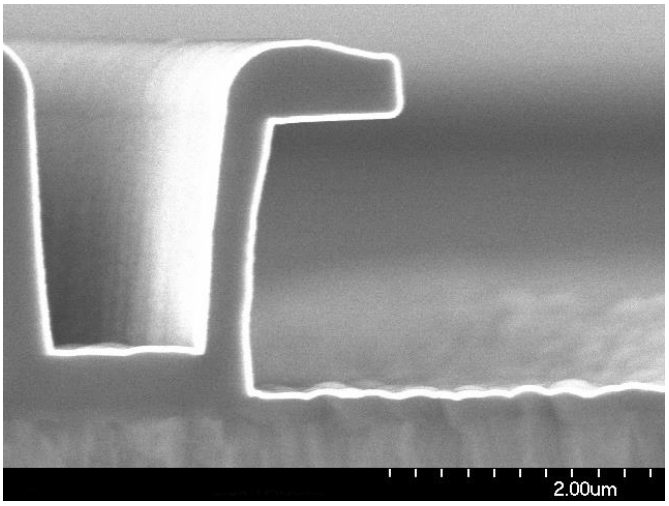


Abb. 4.17: REM Aufnahme eines Details des ASICs mit ALD-Passivierung auf der Oberfläche

4.3.2 Anforderungen des Signal-Post-Prozessors an eine Aufbau- und Verbindungstechnik und Passivierung

Der Signal-Post-Prozessor ist nicht empfindlich gegenüber mechanischen Einflüssen oder der Temperatur, aber die CMOS-Schaltung ist empfindlich gegenüber Licht. Der Signal-Post-Prozessor kann vollständig vergossen werden, da er über keine mikromechanischen bzw. beweglichen Teile verfügt.

4.3.3 Auswahl der Passivierungsmethode

Für die entwickelte Verkapselungstechnologie musste eine dünne, hermetisch dichte Schicht aus einem medienstabilen Material hergestellt werden, welche eine dauerhafte Barriere für Feuchtigkeit darstellt. Zur Herstellung von dünnen Schichten gibt es in der Halbleiterindustrie unterschiedliche Abscheidemethoden. Grundsätzlich können die Dünnschichttechniken in chemische und physikalische Abscheidemethoden aufgeteilt werden [65]. Abb. 4.18 zeigt die Übersicht der verschiedenen Abscheidemethoden, wobei das ALD-Verfahren hervorgehoben ist.

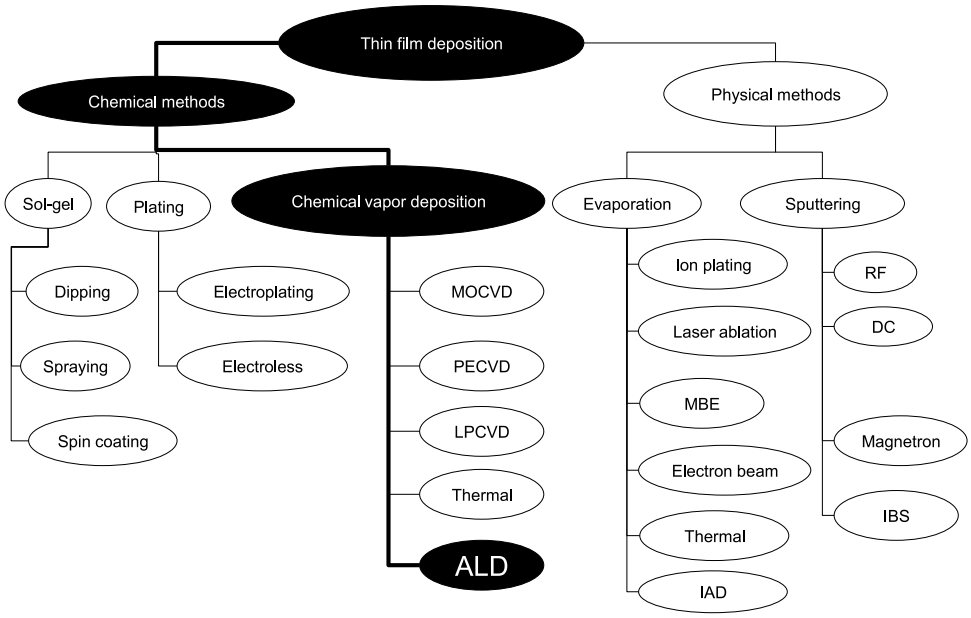


Abb. 4.18: Übersicht der unterschiedlichen Dünnschichttechniken [65]

Für die Passivierungsschicht ist ein Verfahren notwendig, welches eine sehr hohe Konformität und gleichmäßige Schichtdicke aufweist, damit das Sensormodul von allen Seiten beschichtet werden kann. Abb. 4.19 zeigt schematisch die Konformität verschiedener Abscheidemethoden abhängig von der Geometrie. Der Solgelprozess, bei dem es sich um ein nasschemisches Abscheideverfahren handelt, zeigt, dass sich bei Kavitäten die Schichtdicke erhöht [66]. Die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) ist ein zu gerichtetes Verfahren, welches nur die Oberfläche eines Objektes beschichten würde. Bei den meisten chemischen Gasphasenabscheidungen (CVD) würden abgeschattete Bereiche nur unzureichend beschichtet werden. Die Atomlagenabscheidung (ALD), welche auch zu den CVD-Verfahren gehört, bietet jedoch eine konforme Abscheidung auf einem dreidimensionalen Objekt. Somit ist dieses Verfahren optimal für die Oberfläche des Drucksensors und ermöglicht die Beschichtung des gesamten Aufbaus.

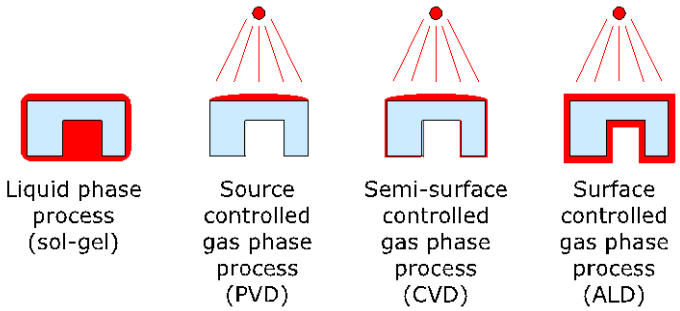


Abb. 4.19: Schematische Darstellung der Konformität verschiedener Abscheidemethoden [65]

Neben der Konformität spielte auch die Abscheidetemperatur eine Rolle, da das Sensormodul inklusive Verguss beschichtet werden sollte. Bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen ist mit dem Low Pressure CVD-Verfahren (LPCVD) eine konforme Abscheidung bei 900 °C möglich [32]. Diese Temperatur ist jedoch für die CMOS-Bauteile zu hoch (max. 400 °C) [32]. Geringere Abscheidetemperaturen können zu einer unzureichenden Konformität führen [32].
Mittels ALD lassen sich die meisten Materialien unter 300 °C abscheiden [67]. Mit der ALD wurde Al_2O_3 sogar schon bei 33 °C abgeschieden [68] oder TiO_2 bei maximal 120 °C [69]. Außerdem ist die Abscheidung von vielen Dielektrika möglich [67]. Durch den Tausch der Precursor sind Schichtsysteme aus verschiedenen Materialien möglich [70]. Nachteilig ist hingegen die geringe, prozessbedingte Abscheiderate von ca. 100 nm/h [70]. Bezogen auf die oben beschriebenen Anforderungen ist die ALD die geeignetste Passivierungsmethode.

4.3.4 Anforderungen an die ALD-Passivierungsschicht und Auswahl der Materialien

Die optimale Passivierungsschicht für die zu lösende Aufgabe sollte folgende Anforderungen erfüllen:

- medienstabil
- hermetisch dicht
- eine dauerhafte Feuchtigkeitsbarriere
- elektrisch isolierend
- Schutz gegen parasitäre Kapazitäten
- Schutz gegen Licht
- dünne Schichten, um die mechanischen Eigenschaften der Membranen nicht zu beeinflussen

Für die Erzeugung einer hermetisch dichten Schicht mit hoher Konformität wurde als Material Al_2O_3 gewählt. Al_2O_3 ist eine exzellente Feuchtigkeitsbarriere mit einem Wasserdampfdurchgang (engl. Water vapor transmission rate) von 10^{-6} [g/m^2 x 24 h]. Außerdem ist die Schicht hoch konform und frei von Defekten [71]. Al_2O_3 wird auch zur Passivierung für MEMS-Anwendungen genutzt [72], da es bereits bei moderaten Temperaturen abgeschieden werden kann [73]. Eine Passivierungsschicht nur aus Al_2O_3 dem Körpermilieu auszusetzen ist jedoch nicht vorteilhaft, da Al_2O_3 nicht dauerhaft stabil ist [71][74].
Das ALD-Verfahren ermöglicht jedoch mehrlagige Schichten aus verschiedenen Materialien. Somit wurde die hohe Konformität des Al_2O_3 genutzt, um eine hermetisch dichte Schicht zu

erzeugen, welche mit einer chemisch inerten Schicht kombiniert wurde [32][75][76][77]. Hier eignen sich Materialien wie z.B. TiO_2, HfO_2, ZrO_2 oder Ta_2O_5 [32][75][76][77]. Bei einem Alterungstest in PBS an reinen Schichten aus Al_2O_3, HfO_2 und ZrO_2 bzw. Schichtstapeln aus Al_2O_3 + HfO_2 oder Al_2O_3 + ZrO_2 zeigte der Schichtstapel Al_2O_3 + HfO_2 das beste Ergebnis [76]. HfO_2 wäre somit ein gutes Passivierungsmaterial, aber aufgrund der Erfahrungen am IMS und der ebenfalls sehr guten chemischen Eigenschaften, fiel die Wahl auf einen Schichtstapel aus Al_2O_3 und Ta_2O_5 [32]. Ein weiterer Punkt, der für Ta_2O_5 spricht, ist die Biokompatibilität, welche bereits in *in vitro* Studien belegt wurde [78]. Als Schichtdicken wurden 50 nm Al_2O_3 und 50 nm Ta_2O_5 ausgewählt, da bei diesen Dicken ein gutes Messverhalten des Drucksensors nachgewiesen werden konnte [32]. Außerdem ist augenblicklich in der hauseigenen ALD-Anlage kein HfO_2 Prozess vogesehen.

<u>Erweiterte Passivierung des Drucksensors:</u>

Für den erweiterten Schutz gegen parasitäre Kapazitäten und Licht wurde in optionalen Tests eine zusätzliche Abschirmung aus einer dünnen Al_2O_3-Isolationsschicht und einer leitenden Metallschicht getestet. Diese Abschirmung befand sich unter dem eigentlichen Passivierungsstapel aus Al_2O_3 und Ta_2O_5. Diese Schichten wurden auf Waferebene bei der Produktion der Drucksensoren abgeschieden und waren somit als Modifikation des Drucksensors selbst zu betrachten. Diese zusätzlichen Schichten wurden nur anhand von vereinzelten Aufbauten untersucht.

Abb. 4.20 zeigt schematisch die Anordnung der Metallschicht, welche auf das Ground Potential des kapazitiven Drucksensors gelegt werden musste. Somit war es möglich, die kapazitiven Druckdosen vor äußeren parasitären Kapazitäten zu schützen. Dies ist besonders bei dem Einsatz des Drucksensors in Flüssigkeiten vorteilhaft. Würde beispielsweise der Drucksensor-ASIC zunächst in DI-Wasser betrieben werden und danach in einer ionenhaltigen Flüssigkeit, wäre eine Änderung der Messwerte zu erwarten. Da die Passivierung der Membran nur sehr dünn ist, kann das elektrische Feld der Druckelemente durch eine Veränderung der Umgebungsbedingungen messbar beeinflusst werden. Die unteren Pads mussten, um Kurzschlüsse zu verhindern, wieder freigelegt werden.

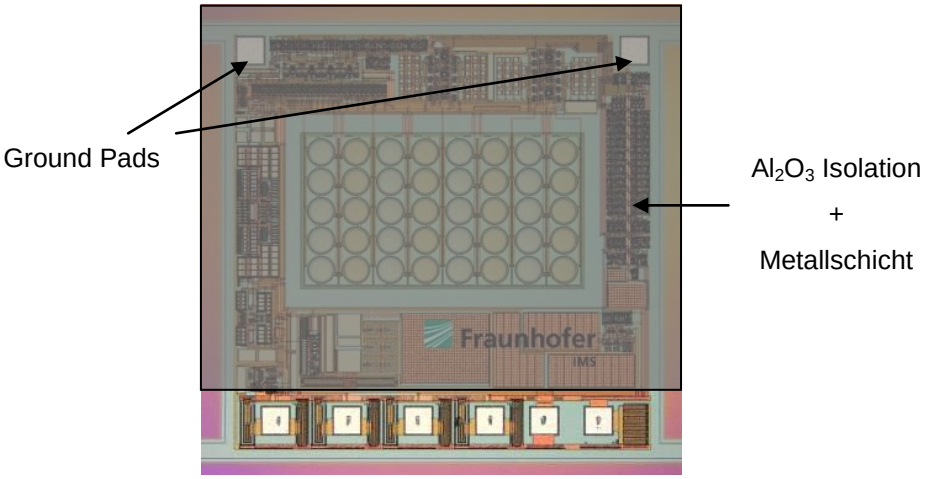


Abb. 4.20 : Schematische Darstellung des kapazitiven Drucksensors mit einem Metall als Shielding

Ein weiterer positiver Effekt dieser Abschirmung ist die Lichtundurchlässigkeit von Metallen ab einer ausreichenden Schichtdicke [79]. Der Schutz vor Licht in dem hier vorgestellten Konzept war zwar nicht zwingend erforderlich, da sich das Sensormodul in einem Gehäuse befindet, aber für einen anderen Einsatzbereich, in dem kein Gehäuse vorgesehen wäre, ist diese Eigenschaft durchaus wichtig. Für erste Versuche wurde als Material Ruthenium ausgewählt, da ein Precursor und ein Rezept für die hauseigene ALD-Anlage vorhanden waren. Da die optischen Eigenschaften von Ruthenium noch nicht ausgiebig untersucht wurden, war die Wahl der Schichtdicke problematisch. Abb. 4.21 zeigt beispielsweise die optischen Eigenschaften einer Silberschicht bei den Wellenlängen von 266 nm, 355 nm und 532 nm [79]. Bei einer Schichtdicke von ca. 50 nm ist bei den getesteten Wellenlängen nur noch eine sehr geringe Transmission erkennbar. Diese Schichtdicke wurde für die Abscheidung des Rutheniums gewählt, damit die mechanischen Eigenschaften der Membranen nicht zu stark verändert werden und trotzdem ein ausreichender Schutz vor Licht gewährleistet ist.

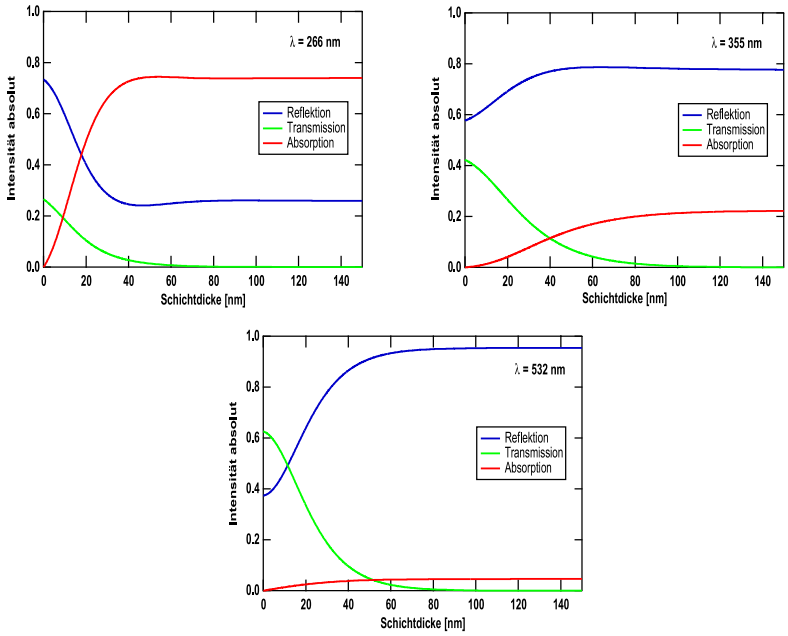


Abb. 4.21: Optische Eigenschaften dünner Silberfilme für die Wellenlängen von 266 nm, 355 nm und 532 nm [79]

4.3.5 Anforderungen der ALD-Passivierungsschicht an eine Aufbau- und Verbindungstechnik

Wie bereits in Kapitel 4.3.4 erläutert, wurde für die Passivierungsschicht ein Schichtstapel aus Al_2O_3 und Ta_2O_5 ausgewählt. Dieser Schichtstapel zeigte eine hervorragende Resistenz gegen salzhaltige Flüssigkeiten, bei einer hervorragenden Konformität. Weitere Details zu den gewählten Materialien und Schichtdicken erfolgt in Kapitel 4.5. Eine gleichmäßige Abscheidung von Ta_2O_5 konnte in der hauseigenen ALD-Anlage bei einer minimalen Temperatur von 275 °C durchgeführt werden und benötigte, abhängig von der gewünschten Schichtdicke, mehrere Stunden. Das bedeutet, dass alle Materialien, welche eine Passivierung erhalten sollten, dieser Temperatur standhalten mussten, ohne zu degradieren oder sich zu verändern. Das Material musste aber nicht nur den Temperaturen standhalten, es durfte zudem zu keiner Delaminierung beim Aufheiz- oder Abkühlprozess kommen.

Einen weiteren kritischen Punkt stellte die Grenzfläche zwischen Chipoberfläche und Vergussmaterial dar, wie in Abb. 4.22 dargestellt. Weil die ALD-Passivierung bei erwärmtem Material stattfindet und danach die Materialien abkühlen, konnten unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten zu einer Rissbildung führen.

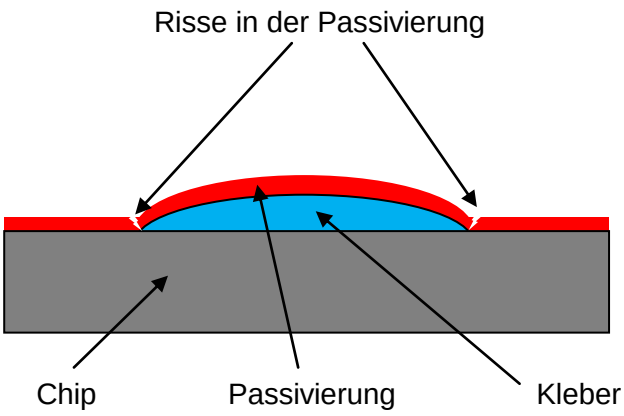


Abb. 4.22: Schaubild der temperaturbedingten Rissbildung an den Grenzflächen im Schnittbild

Des Weiteren durfte das Material bei hoher Temperatur nicht ausgasen, sonst wäre es zu einer Blasenbildung unter der Passivierung gekommen. Außerdem durfte das Vergussmaterial nicht porös sein oder Lufteinschlüsse aufzeigen, da die Abscheidung in einem Vakuum von ca. 4 hPa stattfand. Eine poröse Oberfläche würde außerdem eine konforme Abscheidung erschweren.
Alle weiteren Details und Grundlagen zu dem ALD-Prinzip und den Passivierungsmaterialien selbst werden in Kapitel 4.5 erläutert.

4.3.6 Materialanforderungen bedingt durch die hauseigene ALD-Anlage

Um einen Beschichtungsprozess zu entwickeln, sollte die Abscheidung der Passivierung in der hauseigenen ALD-Anlage durchgeführt werden. Hierbei musste bei der Materialwahl berücksichtigt werden, dass Materialien wie Gold oder auch diverse andere Edelmetalle in einer CMOS-Linie nicht zugelassen sind. Somit entfällt z.B. Gold als klassisches Leiterbahnmaterial, welches zum Beispiel für Keramiksubstrate oder flexible Platinen eingesetzt wird. Die Wahl der Materialien wurde somit weiter eingeschränkt.

4.3.7 Anforderung und Auswahl der Kontaktierungstechnik

Neben dem Verguss- bzw. Klebematerial war auch eine hohe Anforderung an die Kontaktierungstechnik gegeben. Die hohe Temperaturbelastung und die Empfindlichkeit des Drucksensors gegenüber mechanischem Stress schränkte die Wahl der Kontaktierungstechnik zusätzlich ein. Aufgrund der hohen Temperatur von 275 °C während der Abscheidung wurden zwei Kontaktierungsmöglichkeiten ausgewählt, welche für diese Temperatur geeignet sind [80].

- Flip-Chip:
  Bei diesem Kontaktierungsverfahren werden die Pads des Chips mit höckerförmigen Kontakten, sogenannten Bumps, versehen. Danach wird der Chip auf dem Kopf mit den Pads des Substrates verbunden. Die Kontaktierung der Pads findet bei allen Kontakten gleichzeitig statt. Unterteilt wird hierbei die Flip-Chip Technologie nach den Füge-Verfahren: Thermokompressionsbonden, Thermosonicbonden, Löten und Kleben.

- Drahtbonden:
  Bei diesem Verfahren wird ein dünner Draht für die Kontaktierung verwendet, welcher mit einem Kaltpress-Prozess mit den Kontaktierungspads verschweißt wird.

Das Flip-Chip Verfahren hat sich für den Einsatz bei hohen Temperaturen noch nicht durchgesetzt [80]. Die Literatur über Flip-Chip-Packages für Umgebungstemperaturen über 150 °C ist relativ überschaubar und auch die Materialien für den Underfill haben in der Regel eine maximale Glasübergangstemperatur von 160 °C und sind somit ungeeignet, da sie sich durch den Temperatureinfluss verändern. Neben den klassischen Underfill-Materialien gibt es auch die Möglichkeit, eine leitende Verbindung mit einem anisotropen Leitkleber herzustellen [81]. Hierbei sind in den Kleber leitende Partikel eingebracht. Bei dem Aushärtevorgang wird durch Druck der Chip auf das Substrat gepresst und die feinen Partikel sorgen für einen leitenden Kontakt zwischen den Pads des Chips und den Pads des Substrates. Aber auch bei diesen Materialien liegt die Glasübergangstemperatur bei ca. 135 °C [81].
Neben dem Materialproblem bietet der Drucksensor-Chip selbst eine Hürde. Wie in Abb. 4.23 gezeigt, verfügt der Drucksensor-ASIC über Pads für eine mögliche Flip-Chip Kontaktierung, jedoch befinden sich die empfindlichen Druckmembranen im Zentrum des ASICs. Das Substrat müsste somit, wenn ein Underfill benutzt werden sollte, einen Ausschnitt aufweisen, damit die Druckmembranen freiliegen.

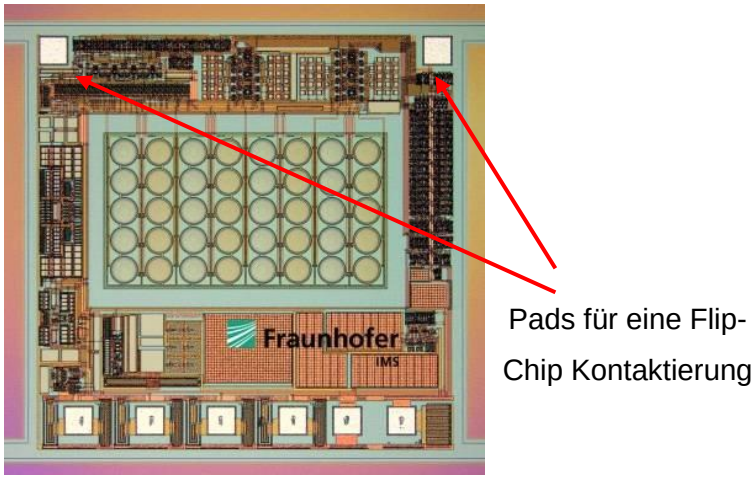


Abb. 4.23: Pads zur Flip-Chip Kontaktierung am kapazitiven Drucksensor (nach [32])

Außerdem würde der Drucksensor empfindlich auf die thermomechanischen Spannungen der Flip-Chip-Technik reagieren [80].

Für den Einsatz bei hohen Temperaturen werden häufig Bonddraht Verbindungen zur elektrischen Kontaktierung genutzt [80]. Hierbei spielt die Materialkombination zwischen Pad- und Drahtmaterial hinsichtlich der Haltbarkeit der Verbindung eine große Rolle. Der Drucksensor und der Signal-Post-Prozessor verfügen über Aluminium Pads zur Kontaktierung. Da, wie bereits in Kapitel 4.3.6 beschrieben, in der hauseigenen ALD-Anlage Gold zu den nicht vorgesehenen Materialien zählt, wurde basierend auf den in der Literatur zu findenden Angaben Aluminium als Bonddrahtmaterial gewählt [80]. Ein kritischer Punkt wäre der Anstieg des elektrischen Widerstandes bei Erhöhung der Temperatur, jedoch konnte ein solcher Anstieg auch nach einer dauerhaften Lagerung bei 300 °C nicht beobachtet werden.

Unter Berücksichtigung der Anforderungen, wurde die Bonddraht Kontaktierung für den erstrebten Aufbau ausgewählt. Diese Auswahl beeinflusste das Design des Chipträgers.

4.3.8 Anforderung und Auswahl des Chipträgermaterials

Da das Druckmesssystem über zwei Chips verfügte, welche elektrisch miteinander verbunden werden mussten und zusätzlich noch externe SMD-Kondensatoren für den Betrieb benötigten, war ein Träger für alle Komponenten nötig. Der Träger sollte Leiterbahnen und Pads für die Kontaktierung, sowie Fläche für das Aufkleben der Chips bereitstellen. Das Material des Trägers selbst und der Leiterbahnen hat hierbei (vgl. Kapitel 4.3.1) einen wichtigen Einfluss auf die Performance des Sensormoduls.

Die hohen Prozesstemperaturen schränkten auch hierbei die Auswahl des Trägermaterials stark ein. Übliche Leiterplatten aus Epoxy-Materialien waren aus diesem Grund für die gewünschte Anwendung ungeeignet.

Als geeignetes Trägermaterial wurden drei Materialien näher betrachtet:

- Keramik-Leiterplatten / Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC)
- Polyimid-Leiterplatten
- Siliziumsubstrate / Glassubstrate

Keramik-Leiterplatten aus Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC), bestehen aus gesinterten Keramiken. Hierbei wird Aluminiumoxidpulver und Glaspulver, sowie eine kleine Menge von Binder und Lösungsmittel zu einer Masse verarbeitet und auf einer Folie in dünnen Schichten getrocknet [82]. Diese sogenannten Grünfolien werden für die Produktion einer Platine genutzt. Leiterbahnen entstehen hierbei durch Siebdruck von hochtemperaturfesten Metallpasten [82][83]. Durchkontaktierungen für mehrlagige Platinen entstehen durch gestanzte Löcher in der Grünfolie, welche mit einer Metallpaste gefüllt werden, um eine leitende Verbindung zu einer zweiten Grünfolie herzustellen. Als leitende Partikel für Metallpasten dienen hierbei Metalle wie z.B. Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Aluminium oder Palladium [84]. Mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. 3 ppm/K [83] liegt die Keramik sehr nah bei dem Ausdehnungskoeffizienten von Silizium (ca. 2,6 ppm/K). Da Keramikplatinen für hohe Einsatztemperaturen ausgelegt sind und auch das Material der Metallpasten vielfältig ist, wäre es ein sehr gutes Trägermaterial. Die Oberfläche ist aber im Vergleich zu einem Silizium-/Glaswafer uneben und kann zu einer erschwerten ALD-Passivierung führen. Abb. 4.24 zeigt LTCC Oberflächen nach verschiedenen Brenntemperaturen.

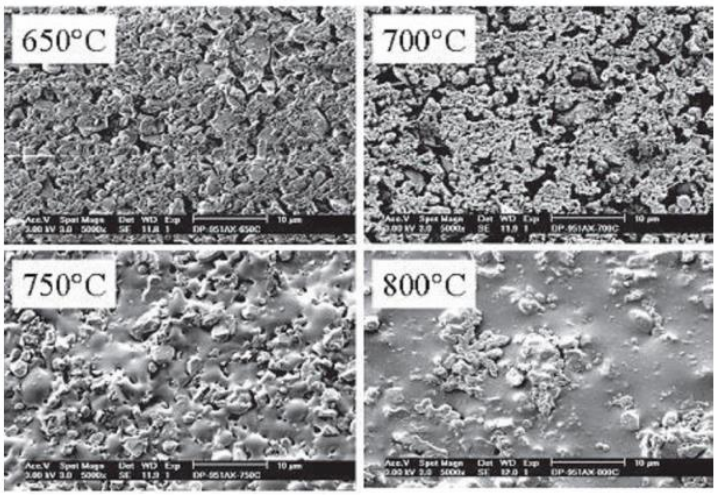


Abb. 4.24: REM Aufnahmen von gebrannten LTCC Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen [85]

Außerdem kann die Auswirkung des Binders auf die ALD-Passivierung nicht bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Produktion einer Kleinserie hohe Kosten verursachen würde.

Polyimid-Leiterplatten haben den großen Vorteil, dass sie neben einer guten Temperaturbeständigkeit auch flexibel sind [86]. Abb. 4.25 zeigt eine zweiseitige Polyimid-Flexplatine im Querschnitt [87]. Abb. 4.25.a besteht aus einer Polyimid-Folie, auf welcher eine Kupferfolie mit einem Kleber aufgebracht wurde. Das Kupfer kann hierbei entweder als Walzkupfer (RA – „Rolled annealed“) oder als elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer (ED - „Electrodeposited“) aufgebracht worden sein. Abb. 4.25.b zeigt ein kleberloses Laminat, welches sich durch eine höhere Stabilität auszeichnet.

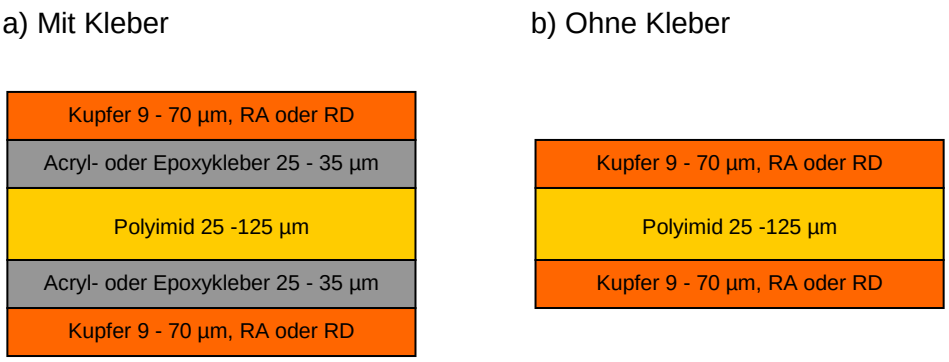


Abb. 4.25: 2-seitiges Polyimid-Flexmaterial mit und ohne Kleber (nach [87])

Als flexibler Schutz wird in der Regel auf dem freiliegenden Kupfer eine Polyimidfolie als Coverlayer aufgepresst. Die maximale Betriebstemperatur einer Polyimid-Leiterplatte liegt bei ca. 220 °C, was zu niedrig für die Abscheidung der ALD-Passivierung ist. Die maximale Betriebstemperatur von reinen Polyimiden ohne Kupferbeschichtung ist deutlich höher und liegt bei bis zu 400 °C. Auch die Wasseraufnahme ist mit <1 % sehr gering [87]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt bei Polyimiden bei ca. 20 ppm/°C [88].

Ein Silizumsubstrat für die Produktion der Chipträger zu nutzen würde den Vorteil bieten, dass es aus dem gleichen Material wie der Drucksensor-ASIC besteht und somit kein zusätzlicher mechanischer Stress induziert würde. Aber auch ein Glassubstrat (SiO_2) besitzt einen nahezu identischen Ausdehnungskoeffizienten [89]. Einen weiteren Vorteil würde die schnelle und vergleichsweise kostengünstige Produktion der Träger bieten, da die Produktion im eigenen Hause durchgeführt werden könnte. Auch in der Design- und Materialauswahl der Leiterbahnen und Isolationsschicht würde diese Variante die größtmöglichste Flexibilität bieten. Bei Implantatversuchen zeigte sich aber, dass Si und SiO_2 nicht langzeitstabil gegenüber Körperflüssigkeiten sind [32].

Für diese Arbeit wurde dennoch Silizium als Trägermaterial gewählt. Die hohe Flexibilität bei der Materialauswahl, sowie die Möglichkeit es im eigenen Hause zu fertigen, waren ausschlaggebend. Da das Trägermaterial ebenfalls passiviert wurde, bedeutete die Instabilität gegenüber Körperflüssigkeiten keinen Nachteil. Generell wären Glaswafer aber eine gute Alternative. Polyimid-Leiterplatten würden in der Basisvariante mit Kupferleiterbahnen nicht die ausreichende Temperaturstabilität bieten. Keramik-Leiterplatten wären eine gute Wahl bezüglich der Haltbarkeit und Temperaturstabilität, aber die Kosten für eine Kleinserie wären vergeichsweise hoch.
In Kapitel 14.2.1 werden Saphir-Wafer als weiteres Chipträgermaterial vorgestellt, welche eine sehr gute Alternative bilden würden.

4.3.9 Auswahl des Chipklebers und des Vergussmaterials

An den Chipkleber bzw. das Vergussmaterial wurden die größten Anforderungen gestellt. Es musste die Anforderungen des Drucksensors bezüglich des mechanischen Stresses erfüllen und gleichzeitig den hohen Temperaturen der ALD-Passivierung standhalten. Um mechanischen Stress durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten so gering wie möglich zu halten, sollten der Chipkleber und das Vergussmaterial aus dem gleichen Material bestehen. Je weniger unterschiedliche Materialien eingesetzt werden, umso geringer sind die Spannungen bei thermischer Belastung.

Das Material musste folgende Eigenschaften erfüllen:

- dauertemperaturstabil bis mindestens 275 °C
- hohe Glasübergangstemperatur
- geringe Wärmeausdehnung
- thermisch leitend
- elektrisch isolierend
- gute Haftungseigenschaften
- glatte Oberfläche ohne Porositäten
- dispensierbar
- thixotrop
- CMOS-Prozess kompatibel

Die geforderten Eigenschaften, insbesondere die hohe Dauertemperaturstabilität, reduzieren die Liste von möglichen Materialien drastisch. Bezüglich der Verarbeitbarkeit und Haftung wäre ein Epoxid eine gute Wahl für den Verguss. Epoxide werden durch verschiedene Additive für spezielle Anforderungen optimiert, so werden beispielsweise Gummi-Additive

beigefügt, um das Material flexibler zu machen [90]. Es gibt bereits einige elektrisch isolierende Hochtemperaturepoxide, welche hohe Einsatztemperaturen ermöglichen. Bei diesen Materialien tritt aber häufig eine Verformung oder auch eine erste Degradation bereits bei niedrigeren Temperaturen auf [91][92]. Ein Beispiel für ein Hochtemperatur Epoxid ist das *Duralco 4461*. Dieses Epoxid besitzt zwar eine Einsatztemperatur von bis zu 260 °C, die Verformungstemperatur liegt jedoch bei ca. 210 °C [93]. Für einen normalen Verguss ist dies unbedenklich, jedoch ist dieses Material für die hier vorgesehene Anwendung ungeeignet, da es zu Defekten in der Passivierung führen könnte. Um eine homogene und vor allem defektfreie Passivierung zu erhalten, darf das Material während der Aufheiz- bzw. Abkühlphase des Beschichtungsprozesses keine starke Verformung erfahren.

Eine weitere Möglichkeit wäre ein Glaslot, um einen hochtemperaturstabilen Aufbau zu realisieren. Der Einsatz eines Glaslotes als Kleber für den Drucksensor in einem Keramikgehäuse mit einer abschließenden ALD-Passivierung wurde bereits getestet. Die Versuche ergaben, dass Temperatur oder Feuchtigkeit zu einer Veränderung des Glaslots führten und somit Stress induzierten, welcher sich negativ auf den Drucksensor auswirkte [32]. Der Einsatz eines Glaslotes wurde somit nicht weiter verfolgt.

Keramik-Kleber wie z.B. die Produkte der Firma *AREMCO,* würden ebenfalls in Frage kommen. Bei diesem System werden Partikel aus z.B. Aluminiumoxid oder Zirkon-oxid mit einem Binder zu einem hochtemperaturresistenten, festen Material. Nach der Aushärtung sind Temperaturen weit über 1500 °C möglich, wobei die Aushärtung selbst bei weitaus geringeren Temperaturen stattfindet [94]. Problematisch ist jedoch, dass eine poröse Schicht entsteht, welche entweder durch einen Verdünner oder durch eine zusätzliche Beschichtung kompensiert werden müsste [95]. Dies würde jedoch zu einem weiteren unerwünschten Materialmix führen. Außerdem haben die unterschiedlichen Komponenten und der Binder selbst auch keine Freigabe für die hauseigene ALD-Anlage. Somit wurden diese Materialien nicht weiter getestet.

Ein Material, welches nahezu allen Anforderungen gerecht wurde, ist Polyimid. Polyimide sind in der Mikrosytemtechnik weit verbreitet und erfüllen alle Reinraumbedingungen [96]. Der größte Nachteil ist jedoch das starke Schrumpfen während des Aushärtens, was zu einer Deformation der Bonddrähte führen kann (vgl. Kapitel 5.3.1). Zudem sind die Klebeeigenschaften relativ schlecht [97]. Die Firma *Polytec-PT* bietet jedoch ein Polyimid-Epoxy-Composite an, welches bessere Haftungseigenschaften und eine leicht geringere Volumenreduktion aufweist. Dieses Material ist für die Anwendung als Vergussmaterial für Bonddrähte und als Chipkleber nicht optimiert. Um dieses Material für die gewünschte Anwendung zu nutzen, musste ein Verarbeitungsprozess entwickelt werden. Das Kapitel 4.4

beschäftigt sich detailliert mit Polyimiden im Allgemeinen und mit Polyimid-Epoxy-Compositen im Speziellen.

4.3.10 Auswahl des Leiterbahn- und Oberflächenmaterials des Chipträgers

Da Silizium als Trägermaterial gewählt wurde, war die Auswahlmöglichkeit des Leiterbahn- und des Isolationsmaterials prinzipiell sehr groß. Die Einschränkungen der hauseigenen ALD-Anlage (vgl. Kapitel 4.3.6) reduzierte die Materialwahl jedoch. Da als Bonddraht-material Aluminium gewählt wurde (vgl. Kapitel 4.3.7), fiel auch hier die Wahl des Leiterbahnmaterials auf Aluminium.
Als Oberflächenmaterial bzw. Oberflächenpassivierung wurde Siliziumnitrid (Si_3N_4) ausgewählt. Ein Grund hierfür war, dass bereits Haftungsversuche auf Polyimid erfolgreich durchgeführt wurden [98]. Da das Polyimid-Epoxy-Composite auf dem Oberflächenmaterial des Chipträgers haften musste, war dies ein wichtiger Punkt bei der Auswahl. Untersuchungen an UV-härtenden Polyimiden zeigten zwar, dass die Haftung auf z.B. SiO_2 besser wäre [99], aber da die Oberfläche der ASICs ebenfalls aus Si_3N_4 bestand, fiel die Wahl auf Si_3N_4, um den Materialmix so gering wie möglich zu halten.

4.3.11 Auswahl des Durchführungsmaterials

Die Durchführung sollte die Form einer Scheibe aufweisen, mit einer Öffnung für den Siliziumchipträger in der Mitte. Ideal wäre eine Scheibe mit einem passenden Schlitz in der Mitte als Durchführung für den Chipträger. So müsste nur wenig Kleber genutzt werden um das Volumen zu füllen. Das Material sollte einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten wie Silizium aufweisen und CMOS-kompatibel sein.
Eine technische Keramik aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) bietet den Vorteil, dass sie durch einen Sinterprozess in jede gewünschte Form gebracht werden kann [100][101]. Zudem besitzt Al_2O_3 einen geringen linearen Ausdehnungskoeffizienten von ca. $8x10^{-6}$ 1/K [102][103]. Problematisch ist hierbei, dass der Preis des Formenbaus für eine individuelle technische Keramik bei einer geringen Prototypenmenge sehr hoch ist. Die Firma *Bürklin* bietet in ihrem Sortiment eine Auswahl an Al_2O_3 - Keramikscheiben mit unterschiedlichen Geometrien an. Abb. 4.26 zeigt die technische Zeichnung der ausgewählten Keramikscheibe [102]. Die runde mittige Öffnung ist zwar für das Einkleben des Chipträgers eher ungeeignet, da ein größeres Volumen mit Vergussmaterial gefüllt werden muss, aber die Keramikscheiben sind kommerziell erhältlich und eine aufwändige bzw. teure Einzelanfertigung entfällt somit.

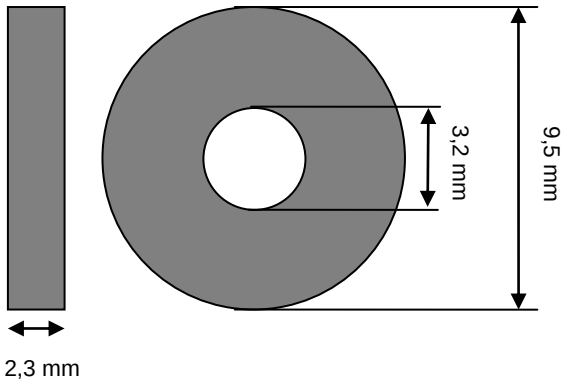


Abb. 4.26: Technische Zeichnung der genutzten Al_2O_3-Keramikscheibe nach [102]

Für ein späteres Implantat wäre Titan mit einem vergleichbaren Ausdehnungskoeffizienten von ca. $8{,}6 \times 10^{-6}$ 1/K ein geeignetes Material für die Durchführung. Die Fertigung wäre jedoch im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Keramikscheiben deutlich aufwändiger gewesen, somit wurde für die Prototypen die Keramikscheibe gewählt.

4.3.12 Auswahl des Gehäusematerials

Als Gehäusematerial wurde Polyetheretherketon mit 30 % Glasfaser (*PEEK GF30*) ausgewählt. Ein Grund hierfür war die sehr gute chemische Beständigkeit [103], welche z.B. nicht bei allen Edelstahllegierungen gegeben ist [104]. Darüber hinaus ist PEEK biokompatibel und als Implantatmaterial geeignet [105][106]. Zudem ist PEEK bis zu 250 °C thermisch beständig, leicht, nicht elektrisch leitend und gut mechanisch verarbeitbar [107][108].

Das Gehäusematerial musste thermisch stabil sein, weil in diesem Gehäuse auch eine beschleunigte Alterung des Sensormoduls in Kochsalzlösung durchgeführt werden sollte. Da bei der beschleunigten Alterung das Gehäuse wie ein Drucktopf genutzt wurde, musste das Material mechanisch sehr stabil sein. Durch die Glasfaserverstärkung wird es mechanisch belastbarer als reines PEEK. Der thermische Längenausdehnungskoeffizient ist mit ca. 30×10^{-6} 1/K größer als z.B. der von Titan mit ca. $8{,}6 \times 10^{-6}$ 1/K, aber da das Sensormodul nur über die Keramikscheibe fixiert wurde, war die Ausdehnung des Gehäuses nicht so kritisch, bezogen auf die mechanische Stressempfindlichkeit des Drucksensors [107][108]. Bei dem Einsatz als Drucktopf für den Alterungstest war eine größere Ausdehnung sogar von Vorteil, da das Volumen im Inneren bei Erwärmung größer wird als ein vergleichbares Volumen aus z.B. Titan. Somit war die Belastung durch den entstehenden Überdruck, welcher im Inneren durch die verdampfende Flüssigkeit herrscht, geringer.

Die thermische Längenänderung Δl eines Festkörpers lässt sich nach Formel (4.4) berechnen:

$$\Delta l = \alpha\, l_0 \Delta T \tag{4.4}$$

l_0 = Ursprüngliche Länge

ΔT = Temperaturänderung

α = Längenausdehnungskoeffizient

Die temperaturbedingte Volumenänderung ΔV lässt sich nach Formel (4.5) berechnen:

$$\Delta V = \gamma V_0 \Delta T \quad \text{mit} \quad \gamma = 3\alpha \tag{4.5}$$

V_0 = Ursprüngliches Volumen

ΔT = Temperaturänderung

α = Volumenausdehnungskoeffizient

4.4 Grundlagen zu Polyimiden und Polyimid-Epoxy-Compositen

4.4.1 Grundlagen zu Polyimiden und deren Einsatzgebiete

Polyimide zählen zu den Hochleistungskunststoffen und sind bereits in verschiedenen technischen Bereichen (Elektronikindustrie, Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrt oder Medizintechnik) ein wichtiges Material für die Beschichtung und Isolation bei besonders schwierigen Umweltbedingungen, da sie nicht schmelzbar und auch chemisch sehr beständig sind. Als wichtigstes Strukturmerkmal von Polyimid ist die Imidgruppe zu nennen, welche auch für die Namensgebung verantwortlich ist. Die Imidgruppe besteht aus einer aromatischen Monomereinheit, Stickstoff und zwei Carbonyl-Gruppen. Alle Polyimide weisen in ihrer Molekularstruktur diese Bestandteile auf.

Erstmals wurde über Polyimid im Jahr 1908 berichtet [109]. Bei Versuchen mit 4-Aminophthalsäureanhydrid bemerkten *Bogert* und *Renshaw* beim starken Erhitzen die Bildung eines „polymolecularen Imides“ unter der Abspaltung von Wasser [109][110][111][112]. Abb. 4.27 zeigt die Strukturformel von Polyimid, wobei X die verbrückende funktionelle Gruppe in Diaminen bildet [109][110].

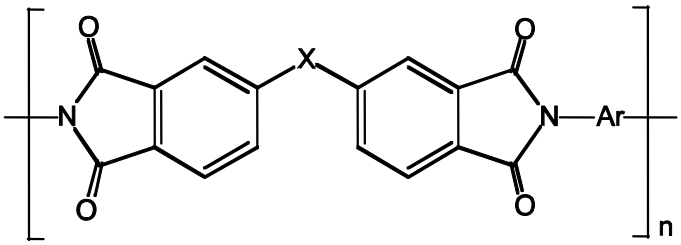


Abb. 4.27: Allgemeine Strukturformel eines Polyimids [110]

Gerade durch den Wettlauf in der Weltraumforschung in den sechziger Jahren wurde das Interesse an hitzebeständigen und haltbaren Kunststoffen geweckt und stellte Polyimide schnell in den Fokus. Seit dem wurden Polyimide stetig weiterentwickelt und optimiert.

Folgende Eigenschaften sind charakteristisch für Polyimide:

- hohe Temperaturstabilität
- geringer Wärmeausdehnungskoeffizient
- keine messbaren Phasenübergänge bei Temperaturerhöhung
- Glasübergangstemperatur bei über 250 °C
- chemische Beständigkeit
- unlöslich in gängigen Lösemitteln
- hohe mechanische Stabilität
- elektrisch isolierend
- die Oberfläche lässt sich beschichten

Durch diese besonderen Eigenschaften, wird Polyimid bereits in vielen Produkten kommerziell genutzt. Es wird als Folien, Fasern, Formkörper (Dichtungen oder Schläuche) im Maschinenbau, als Material für Implantate, als flexible Leiterplatten oder als Isolierungen in der Elektrotechnik in Form von Klebefolien oder Lacken eingesetzt [113]. Der wohl bekannteste Vertreter im Bereich der Polyimide ist das von *DuPont* produzierte *Kapton*®, welches in vielen Bereichen der Industrie Verwendung findet. Durch den großen Temperaturbereich (-260 °C bis +400 °C) und die hohe Flexibilität der Folie ist sie vielseitig einsetzbar. Die Firma *DuPont* bietet *Kapton*® bereits mit verschiedenen Beschichtungen an, um das Produkt für diverse Anforderungen zu optimieren. So bietet z.B. das *Kapton*® *FN* eine ein- oder beidseitige *Teflon*® Beschichtung, um eine Feuchtigkeitsbarriere zu erzielen.
Auch in alltäglichen Elektronikprodukten, wie z.B. Festplatten [114][115], wird Polyimid als flexibles Leiterbahnmaterial eingesetzt. Gerade bei Festplatten ist die mechanische Dauerbelastung extrem hoch, da bei jedem Schreib- bzw. Lesevorgang der Schreibkopf bewegt werden muss. In der Messtechnik wird Polyimid als Substratmaterial für

Dehnungsmessstreifen (DMS) genutzt um die Verformung von Materialien zu ermitteln, da es selbst nur eine geringe thermische Verformung erfährt [116][117]. Abb. 4.28 zeigt einen Foliendehnungsmessstreifen bestehend aus einem metallischen Widerstandsdraht, dem sogenannten Messgitter, welches mäanderförmig auf einem Träger aufgebracht ist. Der Foliendehnungsmessstreifen wird abschließend mit einem geeigneten Kleber auf das zu vermessende Bauteil geklebt.

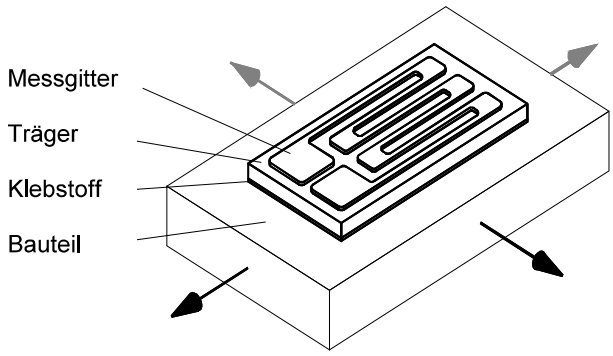


Abb. 4.28: Schematischer Aufbau einer DMS-Messstelle [116]

Bei einer Verformung des Bauteils erfährt der Widerstandsdraht ebenfalls eine Längen- bzw. Querschnittsänderung, was zu einer Änderung des elektrischen Widerstandes führt und somit eine messbare Größe liefert.

Der Aufbau in Abb. 4.28 verdeutlicht, wie wichtig die Wahl des Träger- und Klebermaterials ist. Polyimid wird in der DMS-Technik als Trägermaterial genutzt, weil es über einen sehr breiten Temperaturbereich keine messbaren Phasenübergänge besitzt [116]. Das bedeutet, dass mechanische Größen wie die Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul nahezu linear mit der Temperatur abnehmen [116]. Diese Eigenschaft ist für die hier vorgestellte Aufbautechnik zwingend erforderlich. Eine Oberflächenbeschichtung bei einer hohen Abscheidetemperatur erfordert ein Material mit geringer thermischer Ausdehnung, um Risse beim Abkühlen zu verhindern. Bei Polyimiden ist auch die sogenannte Glasübergangstemperatur, bei der sich mechanische Eigenschaften des Materials verändern, erst bei über 250 °C zu erkennen. Das Trägermaterial darf sich natürlich auch nicht langfristig durch z.B. Alterung mechanisch verändern, da sonst die Messergebnisse verfälscht würden. Die Herstellung von Foliendehnungsmessstreifen mit einem Polyimidträger, wie in Abb. 4.29 gezeigt, gehören zum festen Bestandteil der Messtechnik.

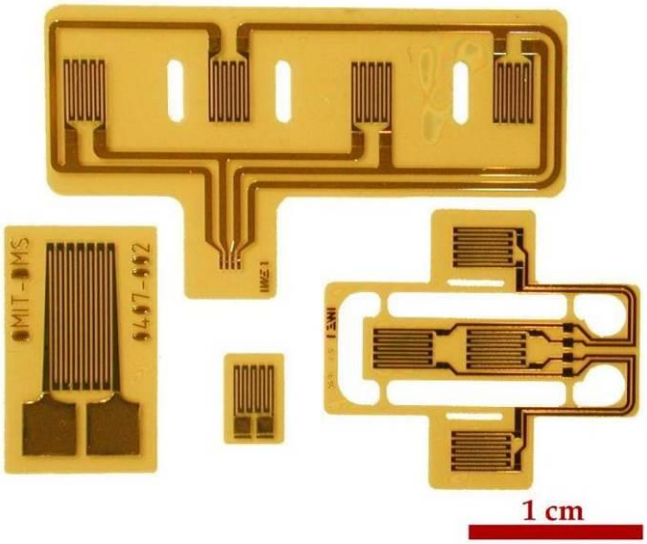


Abb. 4.29: Polyimid Folien-DMS [117]

Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet für Polyimide ist die Medizintechnik. Gerade bei Neuralimplantaten ist ein dünnes und flexibles Material nötig, welches zum einen als Substrat für die Elektroden fungiert und zum anderen Schutz vor der Körperflüssigkeit bieten soll [118][119][120]. Ein konkretes Beispiel für den Einsatz von Polyimid als Elektroden Substratmaterial ist das in Abb. 4.30 gezeigte Retina-Implantat (*EPI-RET*) [121].

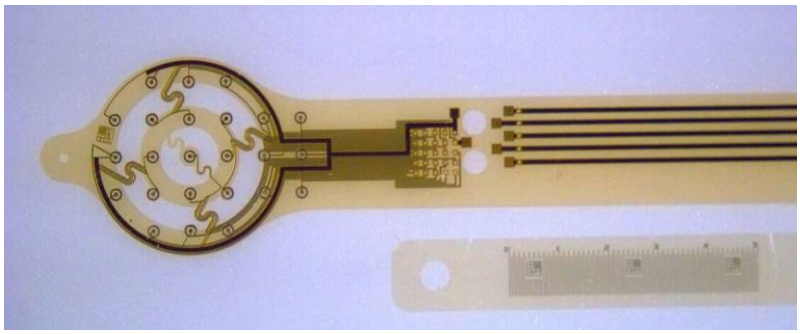


Abb. 4.30: EPI-RET Flexibles Polyimid Substrat (*Pyralin PI 2611, HD Microsystems*) mit einer Dicke von 15 µm und eingebetteten Platinelektroden [121]

Die Prothese stimuliert die Ganglienzellen der Netzhaut im Auge und soll Patienten mit einer Netzhautdegeneration (Retinitis pigmentosa) helfen.

Wie das Beispiel zeigt, wurde auf dem Gebiet der implantierbaren Elektroden einige Forschungsarbeit geleistet. Die Polyimid Elektroden wurden sowohl *in vitro* [119][122] als auch *in vivo* [123][124][125][126] erprobt und zeigten sehr gute Ergebnisse. Durch die erhöhte Nachfrage und die speziellen Anwendungsbereiche gibt es bereits unterschiedlichste Polyimidsynthesen, um verschiedene Eigenschaften zu optimieren. So werden

z.B. bereits Polyimide entwickelt, welche eine besonders geringe Wasseraufnahme aufzeigen [119][127][128] [129][130].

Für die Herstellung von Elektroden in der Medizintechnik werden laut Literatur häufig zwei Polyimidvarianten verwendet, das *U-Varnish-S* (UBE) oder das *PI2611* (HD-MicroSystems), welche sich durch eine geringe Wasseraufnahme auszeichnen [119]. Trotz vieler unterschiedlicher Versuchsreihen und positiver Ergebnisse wurde Polyimid noch nicht von der *United States Food and Drug Administration* (FDA) als Material für Neuralimplantate genehmigt [119].

Anhand der Beispiele aus verschiedenen Bereichen der Technik ist ersichtlich, dass Polyimide eine besondere Rolle in der Gruppe der Polymere einnehmen und besonders für den Einsatz unter schwierigen Bedingungen geeignet sind.

4.4.2 Verarbeitung und Aushärtung von Polyimiden

Die Verarbeitung von Polyimiden ist eine besondere Herausforderung, da das Material durch das Verdampfen von vorhandenem Lösemittel (z.B. N,N'-Dimethylformamid (DMF), N,N-Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methylpyrrolidon (NMP)) und Wasser während des Aushärtens stark schrumpft [111]. Beispielsweise ist das Füllen einer einfachen Gießform somit nicht möglich, da das Material stark an Volumen verliert. Die imide Struktur ermöglicht auch keine plastische Verformung, um das Material in die gewünschte Form zu bringen. Aus diesem Grund werden vorwiegend Folien oder Beschichtungen erzeugt. In der Mikrosystemtechnik wird z.B. das noch flüssige Polyimid auf einen Wafer mit einem Spin-coater in einem Rotationsbeschichtungsverfahren aufgeschleudert, um eine definierte Schichtdicke zu erzeugen.

Die Aushärtung von Polyimid besteht aus zwei Stufen. In der ersten wird die Poly(amid-säure) (PAA) bis zu einer Temperatur von ca. 100 °C aufgeheizt, um das Lösemittel und erste Wasseranteile zu verdampfen. Diese Temperatur wird ca. eine Stunde gehalten. Danach erfolgt das langsame Aufheizen bis zu einer Temperatur von ca. 200 °C, bei der erneut eine Haltezeit von einer Stunde eingehalten wird. Abschließend wird die Temperatur weiter auf 300 °C erhöht und erneut für eine Stunde gehalten. Das Ausheizen bei 200 °C bzw. 300 °C entspricht hierbei der zweiten Phase, der sogenannten Imidisierungsreaktion. Dabei wird das restliches Lösemittel, sowie Reaktionswasser zum Verdampfen gebracht. Der maximale Imidisierungsgrad wird durch das kurzzeitige Überschreiten der Glas-übergangstemperatur T_g des Polyimids erreicht [111]. Die hohen Aushärtetemperaturen von ca. 300 - 350 °C führen jedoch zu Einschränkungen in der Anwendung von Polyimid.

4.4.3 Klebefähigkeit von Polyimiden

Durch das Verdampfen des Lösemittels während des Aushärtens ist das Verkleben zweier Flächen schwierig. Außerdem ist die Haftung von reinem Polyimid eher gering [97]. In der Mikrosystemtechnik wird aber bereits ein System angewandt, um zwei Wafer mit einem Polyimid temporär oder dauerhaft miteinander zu verkleben (Wafer-Bonding) [132][133][134][135]. Für das Wafer Bonding wird häufig das Polyimid *HD-3007* von *Hitachi Chemical DuPont MicroSystems* (HDMS) genutzt [132][133][134]. Das Polyimid wird hierfür mit einem Spin-coater auf einem Wafer aufgeschleudert, um eine gleichmäßige Schicht zu erzeugen. Um das Lösemittel und das Wasser zu entfernen, wird das Polyimid auf dem Wafer vollständig imidisiert. Das eigentliche Wafer Bonding wird mit einem Thermokompressionsschweißverfahren durchgeführt. Hierfür wird der zweite Wafer bei einer Temperatur von 350 °C mit einem Druck von ca. 700 hPa auf den mit Polyimid beschichteten ersten Wafer gepresst.

Mit dem *HD-3007* ist auch ein *Die to Wafer Bonding* möglich, also das Aufkleben eines einzelnen Chips auf einen Wafer. Hierfür wird das Polyimid aufgebracht und der Chip mit einem Druck von 14 kg/cm^2 und einer Temperatur ≥ 275 °C für 3 Sekunden aufgeklebt. Für die empfindlichen Drucksensormembranen kann die mechanische Belastung durch den Bondprozess kritisch sein.

4.4.4 Polyimid-Epoxy-Composites

Um die Eigenschaften von Polyimiden zu verändern, werden in verschiedenen Ansätzen Epoxyanteile beigemischt [97][136][137]. Dieser neue Materialverbund soll sich positiv auf die Verarbeitbarkeit und Klebekraft des Materials auswirken. Es wird jedoch weiterhin ein Lösemittel wie N,N-Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methylpyrrolidon (NMP) benötigt, um die Poly(amidsäure) (PAA) herzustellen. Somit sind weiterhin Temperaturen von 166 °C (DMAc) bzw. 202 °C (NMP) nötig, um das Lösemittel zu verdampfen [97]. Es wurde aber bereits PAA mit Tetrahydrofuran (THF) und Methanol (MeOH) als Lösemitteln hergestellt, die über einen weitaus geringeren Siedepunkt von 65,74 °C (THF/MeOH – Verhältnis: 80/20) verfügen [97].

Das Polyimid beeinflusst die Aushärtung des Epoxids nicht signifikant [97]. Während der Imidisierung der PAA wird das Polyimid in dem dreidimensionalen Epoxy-Netzwerk gefangen und verbindet sich abschließend mit dem Epoxy-Netzwerk zu einem Gesamtnetzwerk [97]. Durch dieses neue Netzwerk verbessern sich die Standfestigkeit und Haftungseigenschaften des Polyimids, wodurch es auch als Kleber für die Mikroelektronik genutzt werden könnte [97].

In dieser Arbeit wurde ein Polyimid-Epoxy-Composite von der Firma *Polytec PT GmbH* genutzt, welches ursprünglich für die Oberflächen-Halbleiterpassivierung entwickelt worden ist. *Polytec PT GmbH* bietet verschiedene Polyimid-Epoxy-Composite-Synthesen an. Die Wahl für diese Arbeit fiel auf das mit Bornitrid-Partikeln gefüllte *Polytec TC P-490* [138] und das ungefüllte *Polytec EP P-690* [139]. Die beiden Materialien unterscheiden sich in der Zusammensetzung nur durch die Füllpartikel.

4.4.5 Polyimid-Epoxy-Composite als Chipkleber

Wie bereits in Kapitel 4.4.3 erläutert, spielt das Lösemittel eine große Rolle, wenn es darum geht, ein Polyimid als Kleber zu verwenden. Wenn die lösemittelhaltige Poly(amid-säure) (PAA) auf eine Oberfläche dispensiert wird und ein Chip aufgelegt wird, kann das Lösemittel nicht über die gesamte Oberfläche verdampfen, da der Chip die größte Fläche verdeckt. Abhängig von der Lösemittelmenge und der Größe des Chips kann es zu einer Porenbildung in der Klebefläche kommen [140]. Größere Chips benötigen eine größere Klebefläche und somit wird auch mehr Polyimid benötigt, was das Risiko der Porenbildung erhöht. In der Literatur werden auch silbergefüllte Polyimide erwähnt, die für das Chipkleben (die-attach) genutzt werden.

Als Lösungsansatz kann beispielsweise das Polyimid-Adhesive *HD-3007* von *Hitachi Chemical DuPont MicroSystems* (HDMS) vor dem Aufbringen des Chips aufgeheizt werden, sodass das Lösemittel verdampft (vgl. Kapitel 4.4.3). Erst danach wird der Chip mit Druck aufgepresst und das Material kann währenddessen vollständig aushärten.

Durch das Hinzufügen eines Epoxidharzes, wird das Lösemittel nicht ersetzt, aber die Menge ist ca. 10-15 % geringer. Dies verringert die Porenbildung in der Kleberschicht.

Der ausschlaggebende Faktor ist jedoch, dass durch die Epoxidanteile die Klebekraft deutlich verbessert wird [97].

4.4.6 Polyimid-Epoxy-Composite als Bonddraht-Verguss

Das Vergießen von Bonddrähten mit Polyimid ist keine gängige Anwendung, da die Volumenreduktion während des Aushärtevorgangs zu einer Deformation der Bonddrähte führt. Eine Deformation kann zu Kurzschlüssen oder zu einem Abriss der Bonddrähte führen (vgl. Kapitel 5.3.1). Des Weiteren ist das Material nicht thixotrop, wie es bei gängigen Vergussmaterialien in der Mikrosystemtechnik der Fall ist. Das Material bleibt somit auch nicht formstabil beim Auftragen, sondern verläuft auf der Oberfläche. Ein Verlaufen auf der Chip-Oberfläche ist gerade bei den genutzten Drucksensoren kritisch. Wenn das Vergussmaterial auf die empfindlichen Membranen gelangt, ist keine Druckmessung mehr möglich.

Ein weiterer kritischer Punkt ist, dass durch das Verlaufen des Materials die nötige Materialdicke für den vollständigen Verguss der Bonddrähte nicht ohne größeren Aufwand garantiert werden kann. Diese Beobachtungen beziehen sich auf das genutzte Polyimid-Epoxy-Composite, welches eine Viskosität von ca. 5700 mPa s besitzt. Wird die Viskosität mit alltäglichen Materialien, wie z.B. Olivenöl mit einer Viskosität von ca. 107,5 mPa s oder Honig mit einer Viskosität von ca. 10000 mPa s verglichen, so ist erkennbar, dass es sich um kein standfestes Material handelt. Um die Viskosität zu erhöhen und den Lösemittelanteil zu verringern, werden teilweise Festkörper dem Polyimid-Epoxid beigefügt. Diese Maßnahme verändert natürlich auch die mechanischen Eigenschaften des Materials.

4.4.7 Beschichtung und Modifizierung von Polyimid-Oberflächen

Wie bereits anhand von einigen Beispielen in Kapitel 4.4.1 beschrieben, ist es möglich die Oberfläche von Polyimiden zu beschichten. Hierbei ist eine Metallisierung für zum Beispiel Elektroden bzw. flexible Leiterplatten oder aber auch zusätzliche Passivierungen wie beispielsweise das *Kapton® FN* von *DuPont*, welches eine ein- oder beidseitige *Teflon®* Beschichtung als Feuchtigkeitsbarriere besitzt, denkbar. Um die Haftung auf der Polyimid-Oberfläche zu erhöhen, ist eine Plasmaaktivierung möglich [141][142][143].
Da es bereits unzählige Modifikationen von Polyimiden auf dem Markt gibt und auch unterschiedliche Arten von Beschichtungen, ist natürlich die Kompatibilität im Einzelfall zu testen (vgl. Kapitel 4.5.4).

4.5 Grundlagen zu der hermetisch dichten ALD-Passivierung

Für die anspruchsvolle Oberflächentopografie des verwendeten Drucksensors ist eine hoch konforme Abscheidung notwendig. In der Halbleitertechnik ist das CVD-(Chemical Vapor Deposition) Verfahren ein weit verbreitetes Beschichtungsverfahren. Der CVD-Prozess ist eine Abscheidung aus der Gasphase bei Drücken bis 1000 hPa und Temperaturen im Bereich von 200 bis 2000 °C [144]. Während des CVD-Prozesses wird durch eine chemische Reaktion aus der Gasphase eine Feststoffkomponente abgeschieden. Um eine hohe Konformität zu erreichen, sind bei den meisten CVD-Verfahren hohe Prozesstemperaturen und niedrige Drücke nötig. Viele CVD-Verfahren wären somit bei geringen Temperaturen zu gerichtet und würden bei den nur schwer zugänglichen Oberflächentopografien der Druckdosen an ihre Grenzen stoßen. Außerdem sind die Temperaturen bei den gängigen Abscheidemethoden recht hoch, sodass diese für die Beschichtung eines kompletten Sensors nicht in Frage kommen. Die Passivierungsschicht soll möglichst dünn und konform sein, um die Eigenschaften der Drucksensormembranen nicht zu stark zu verändern.

Das ALD-Verfahren zählt zu den CVD-Verfahren und wurde erstmals 1977 unter dem Namen Atomlagenepitaxie patentrechtlich erwähnt [145][146].
Der ALD-Prozess bietet neben einer exzellenten Konformität eine sehr gute Wachstumskontrolle bei vergleichsweise moderaten Temperaturen [147].
Anwendung findet der ALD-Prozess u.a. bei der Beschichtung von DRAM-Kondensatoren [147][148]. Die Topologie der DRAM-Kondensatoren ist ebenfalls anspruchsvoll und erfordert zur Beschichtung einen hochkonformen ALD-Prozess.

4.5.1 Der ALD-Prozess

Der ALD-Prozess unterscheidet sich durch die Art der Reaktion von anderen CVD-Prozessen. Bei dem ALD-Prozess wird die eigentliche Reaktion in Teilreaktionen unterteilt. Hierbei werden die unterschiedlichen Gase abwechselnd und separat in die Prozesskammer geleitet. Jedes Gas reagiert hierbei mit der Oberfläche, bis es zu einem Sättigungszustand kommt. Der Teilprozess begrenzt sich sozusagen selbst. Ist der erste Teilprozess beendet, wird in die Kammer ein Inertgas geleitet, sodass überschüssige Gasatome weggespült werden und die Kammer für den nächsten Teilschritt gereinigt wird. Die gewünschte Schicht wächst also Atomlage für Atomlage und die Dicke ist somit sehr gut kontrollierbar.

Ein klassischer ALD-Zyklus kann mit zwei Gasen wie folgt ablaufen:

1. Das erste Prozessgas reagiert mit der Substratoberfläche, bis eine Sättigung eintritt.
2. Die Kammer wird mit einem Inertgas gespült.
3. Das zweite Prozessgas gelangt in die Prozesskammer und es erfolgt eine Reaktion mit der Oberfläche, damit das gewünschte Material aufwächst.
4. Die Kammer wird erneut mit einem Inertgas gespült.

Dieser Zyklus wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht worden ist, wie in Abb. 4.31 zu erkennen ist.

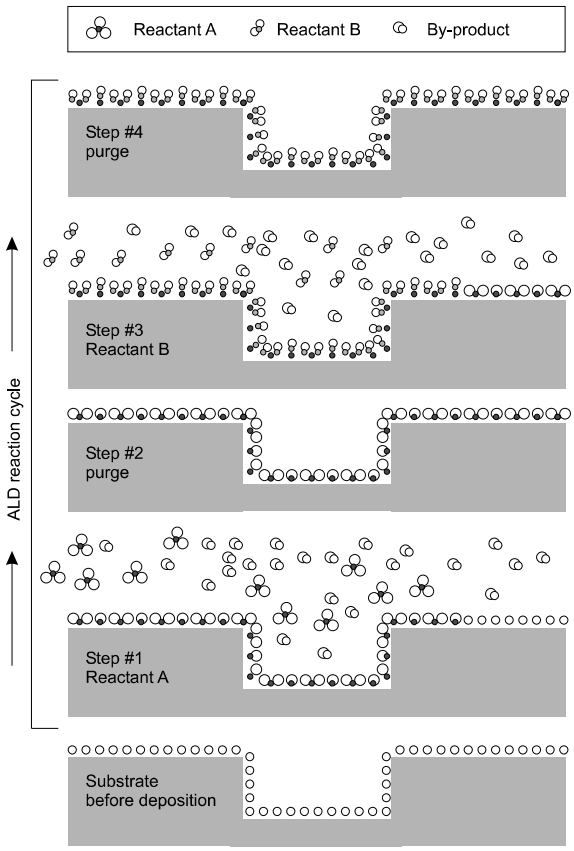


Abb. 4.31: Schematische Darstellung des ALD-Prozesses [149]

Das ALD-Verfahren bietet gegenüber den anderen CVD-Verfahren folgende Vorteile:

- sehr konforme Abscheidung
- große Anzahl verschiedener Materialien und deren Kombination (Oxide, Nitride, Metalle, Polymere, usw.)
- geringere Temperaturen
- Abscheidung auf unterschiedlichen Oberflächen und Materialien (Silizium, Polymere…)
- exakte Schichtdicke durch Anzahl der Zyklen
- durch die Separation der Teilschritte können sehr reine Schichten erzeugt werden

Der ideale Temperaturbereich für eine ALD-Abscheidung wird durch das so genannte „*ALD-Fenster*“ beschrieben, welches in Abb. 4.32 gezeigt wird. Hierbei sind die Temperatur und der Growth per Cycle (GPC) wichtig. Bei geringen Temperaturen können abhängig von dem GPC zum einen die Reaktanten auf der Oberfläche kondensieren und zum anderen hat die Oberflächenreaktion nicht genug thermische Energie, um die Reaktion abzuschließen [150]. Zu hohe Temperaturen können zur Zersetzung der Prozessgase oder zu einer Desorption führen [150].

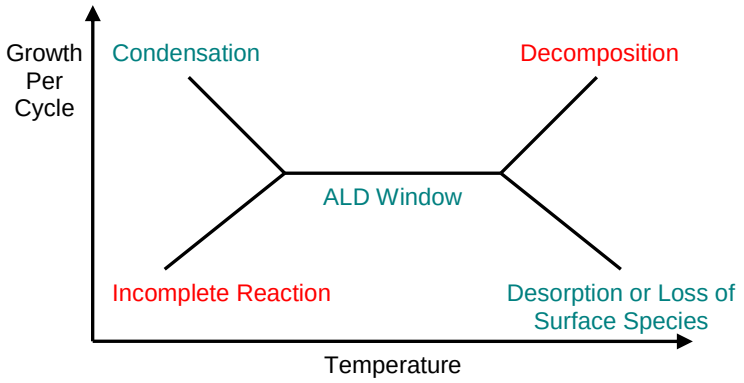


Abb. 4.32: ALD-Fenster (nach [150])

4.5.2 Aluminiumoxid

Der ALD-Prozess wird anhand der Al_2O_3-Abscheidung näher betrachtet. Al_2O_3 ist ein wichtiger Bestandteil der in dieser Arbeit gewählten Passivierung und dient somit als gutes Beispiel für die Erläuterung des ALD-Prozesses. Der „Aluminiumoxid auf Silizium“ Prozess gilt laut Literatur als gut verstandener und stabiler Prozess [145][151]. Für die Abscheidung von Al_2O_3 wird am häufigsten als reaktives Gas Trimethylaluminium C_3H_9Al (TMA) und als zweite Komponente Wasser (H_2O) genutzt [145][151][152].

Abb. 4.33 zeigt die Prozesschritte zur ALD-Abscheidung von Al_2O_3 mit TMA und H_2O.

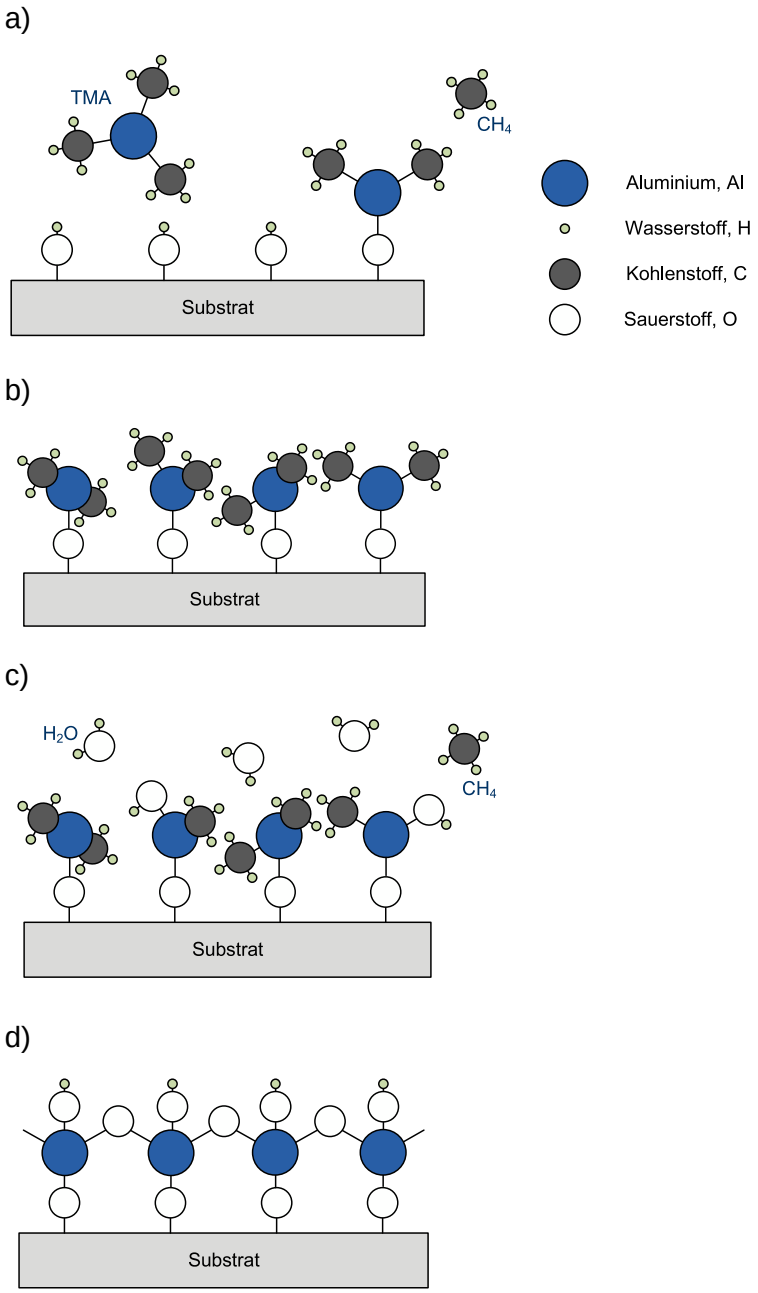


Abb. 4.33: Prozesschritte zur ALD-Abscheidung von Al_2O_3 mit Trimethylaluminium C_3H_9Al (TMA) und Wasser (H_2O). TMA gelangt in die Prozesskammer (a). Anlagerung von TMA an der Waferoberfläche (b). Einlass von Wasserdampf in die Prozesskammer (c). Abgesättigte Oberfläche vor dem nächsten Zyklus (d). [152]

a)

Im ersten Schritt wird die Siliziumoberfläche dem TMA ausgesetzt. Die Siliziumoberfläche ist durch die vorhandene Luftfeuchtigkeit mit Hydroxylgruppen terminiert [145]. Eine Methylgruppe CH_3 des TMA reagiert jeweils unter Bildung von CH_4 mit einer Hydroxylgruppe an der Oberfläche.

b)

Die durch Chemisorption, also Adsorption mit chemischer Bindung, an der Oberfläche entstandene Schicht aus gebundenem Dimethylaluminium (DMA) ist vollständig, wenn alle Hydroxylgruppen ersetzt wurden. Dieser Zusammenhang wird auch in Formel (4.6) erläutert [151].

$$Al - OH^{*} + Al(CH_3)_3 \rightarrow Al - O - AL(CH_3)_2^{*} + CH_4 \tag{4.6}$$

c)

Nachdem die Adsorption zum Erliegen gekommen ist, wird die Kammer mit einem Inertgas (N_2) gespült.

Im nächsten Schritt wird Wasserdampf in die Kammer geleitet, welcher eine Hydrolyse des DMA erzeugt. Die H_2O-Moleküle entfernen hierbei die verbleibenden CH_3-Gruppen unter Bildung von CH_4. Dies ist auch in Formel (4.7) dargestellt [151].

$$Al - O - Al - (CH_3^{*})_2 + 2H_2O \rightarrow Al - O - Al - (OH^{*})_2 + 2CH_4 \tag{4.7}$$

d)

Abschließend bleiben OH^{-}-Ionen zurück, welche wiederum Ankergruppen für den nächsten TMA-Schritt bereitstellen. Der Zyklus wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.

4.5.3 Tantalpentoxid

1802 entdeckte A. G. Ekeberg in Tantalit-Erz ein Oxid, welches sich in keiner Säure löste. Werner von Bolton war 1903 der Erste, der reines Tantal herstellen konnte [153].

Ta_2O_5 ist korrosionsbeständig und biokompatibel, was eine optimale Passivierung für ein Implantat darstellt [77][154][152][153][155][156]. Ta_2O_5 wird als Beschichtung für Stents, Osteosyntheseplatten oder zur Beschichtung von Edelstählen oder Titan verwendet [77][154][153][156]. Ein weiterer Bereich ist die Zahnimplantologie. Hier wird eine Ta_2O_5 Beschichtung für die Verschraubung verwendet, um Kaltverschweißungen zwischen den Verschraubungen und den Aufbauten zu verhindern [156].

In der Mikrosytemtechnik findet Ta_2O_5 als elektrischer Isolator Anwendung [157][158][159][160]. Ta_2O_5 zählt zu den sogenannten *high-k Dielektrika*, welche zunehmend in der Halbleitertechnik genutzt werden. Das *high-k* steht hierbei für die höhere Dielektrizitätszahl ($\varepsilon_r \approx 26$) im Vergleich zum SiO_2 ($\varepsilon_r \approx 3{,}9$), welches normalerweise als Isolationsschicht für Kondensatoren genutzt wird [159][160]. Hintergrund für den Einsatz von *high-k* Materialien

sind die Verlustströme, welche durch die fortschreitende Miniaturisierung und die dadurch entstehenden dünneren Isolatorschichten entstehen. Durch die höhere Dielektrizitätszahl ist es möglich, dickere Isolationsschichten bei gleichbleibender Kapazität zu nutzen, was wiederum zu einer Verringerung der Leckströme führt.
Für die Entwicklung eines vollständig durch dünne Schichten hermetisch passivierten Drucksensors, ist Ta_2O_5 somit hervorragend geeignet.
Für die Abscheidung von Ta_2O_5 in der ALD-Anlage wurden $Ta(OEt)_5$ und H_2O Precursor verwendet.

4.5.4 ALD-Beschichtung von Polyimid

Um einen hermetisch dichten Sensoraufbau zu erhalten, ist es unabdingbar, dass die Passivierungsschichten auf allen Materialien haften und eine konforme Schicht erreicht wird. Entstehen z.B. nach dem Passivierungsprozess durch das Abkühlen des Gesamtaufbaus an den Übergangsbereichen zwischen Chip und Polyimid Risse, so ist die Passivierung offen und das Polyimid könnte Feuchtigkeit aufnehmen.
Ein bekanntes Beispiel für die Beschichtung von Polyimid ist *Kapton®* von *DuPont* [161][162][163]. *Kapton®* Folie ist in verschiedenen Varianten und Beschichtungen erhältlich und wird für den Einsatzzweck funktionalisiert.
Die Atomlagenabscheidung von Al_2O_3 auf reinem Polyimid wurde bereits getestet [161] [162]. Hierbei wurde zum einen *Pyralin® PI5878G von HD Microsystems* [161] und zum anderen *DuPont Kapton® 200 EZ* [162] verwendet. In beiden Fällen handelt es sich um kein modifiziertes Polyimid und das Al_2O_3 wurde hierbei ganzflächig auf dem Polyimid abgeschieden. Es gab in diesen Beispielen also keinen Übergang von unterschiedlichen Materialien.
Für das hier vorgestellte Sensorsystem ist es notwendig, dass die flexiblen Membranen des Drucksensors freiliegen, eine durchgängige Polyimidschicht wäre somit nicht möglich.
Generell wären auch Biosensoren mit reaktionsfähigen Oberflächen ein Anwendungsgebiet für das hier erläuterte Prinzip. Bei diesen Sensoren muss die Oberfläche ungehindert Kontakt zu der Flüssigkeit bzw. dem Gewebe besitzen.

4.5.5 MLD

Ein interessanter Ansatz zur Passivierung des Sensormoduls wäre die Molecular Layer Deposition (MLD). Das MLD Verfahren ermöglicht die Abscheidung von organischen Materialien oder einer Kombination aus organischen und anorganischen Materialien [164]. Abb. 4.34 zeigt schematisch den Ablauf einer MLD Abscheidung.

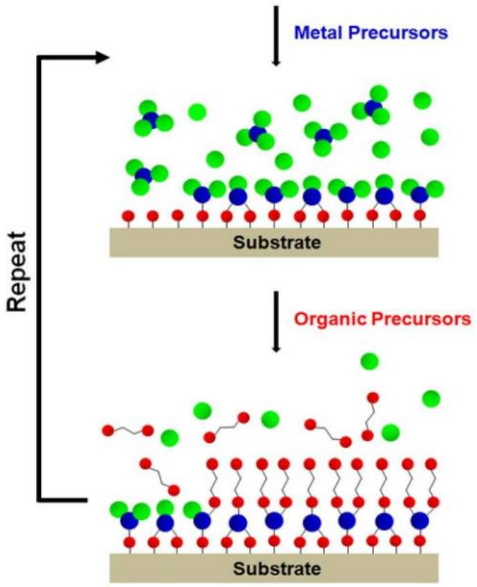


Abb. 4.34: Schema einer sequentiellen Oberflächenreaktion für die Abscheidung eines hybriden organischen- anorganischen MLD Films durch Einsatz eines Metall Precursors und eines organischen Precursors [165]

Die Kombination von organischen und anorganischen Materialien zu einem Laminat würde eine Erhöhung der mechanischen Flexibilität ermöglichen [165]. Somit wären theoretisch dickere und flexiblere Schichten möglich, um den Einfluss von parasitären Kapazitäten zu reduzieren, ohne die Flexibilität der Druckmembranen zu stark zu beeinflussen. Sowohl die Abscheidung von Polyimid [166], als auch die Abscheidung von einem Ta_2O_5 / Polyimid Nanolaminat [167], wie in Abb. 4.35 gezeigt, wurden bereits erfolgreich getestet.

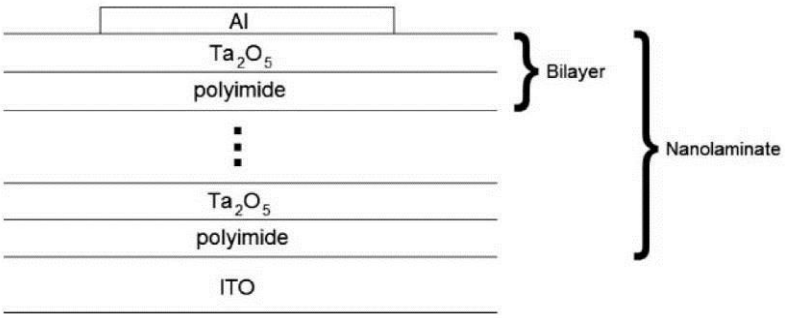


Abb. 4.35: Schematische Darstellung des Nanolaminates [167]

Diese Materialkombination wäre eine geeignete Variante für das hier entwickelte Sensorsystem.

Theoretisch wäre es möglich mit der hauseigenen ALD-Anlage diese Art der Abscheidung durchzuführen. Eine praktische Umsetzung dieses Ansatzes konnte jedoch nicht

durchgeführt werden, da der Einsatz der nötigen Precursor für die Abscheidung von Polyimid zu diesem Zeitpunkt nicht vorgesehen war.

4.6 Grundlagen der beschleunigten Alterung

Die Verkapselung für Langzeitimplantate muss mehrere Jahre im menschlichen Körper verweilen können, ohne einen Defekt aufzuweisen. Neben den Risiken der Implantation bzw. Explantation für den Patienten, sind gerade bei Implantaten mit elektrischen Bauteilen zusätzliche Risiken vorhanden. Eines der größten Risiken stellen hierbei Kurzschlüsse, verursacht durch alterungsbedingtes Eindringen von Flüssigkeit, dar.

Bei der Entwicklung einer neuen Verkapselungstechnologie kann in der Regel aus Zeitgründen keine Echtzeitalterung durchgeführt werden. Es muss eine beschleunigte Alterung durchgeführt werden, bei der die Belastungen für den Aufbau erhöht werden, um eine schnellere Alterung zu erzielen. Die erhöhten Stressfaktoren können hierbei mechanische Belastung, Vibration, elektrische Spannung, Feuchtigkeit oder Temperatur sein [32]. Klassische Alterungstests in der Halbleiterindustrie sind von der JEDEC (Joint Electron Devices Engineering Council) standardisierte Tests, wie z.B. der *Highly Accelerated Temperature And Humidity Stress Test* (HAST), welcher hilft, die Lebensdauer von elektronischen Komponenten zu bestimmen [32][168][169]. Für ein Langzeitimplantat sind diese Tests aber nur bedingt übertragbar. Da ein Implantat im Betrieb einer Feuchtigkeit von 100 % ausgesetzt ist, kann dieser Parameter nicht weiter erhöht werden. Als erhöhter Stressfaktor können aber Druck und Temperatur eingesetzt werden. Der *JEDEC* Autoclave-Test (*JESD22-A102-B*) sieht vor, dass der Prüfling in DI-Wasser bei 121 °C und 2000 hPa Überdruck gelagert wird [32][168]. Dieser Standard kommt als Testverfahren in Frage. Während der Alterung ist der Prüfling nicht in Betrieb, da durch die angelegte Spannung korrosive Prozesse schneller ablaufen [168].

Um die Testbedingungen an den menschlichen Körper anzupassen, wurde bei den hier durchgeführten Tests eine isotonische Kochsalzlösung (0,9 % NaCl) oder PBS als Testflüssigkeit genutzt [32]. Die Wahl der Testtemperatur musste zwischen verschiedenen Faktoren abgewogen werden. Der *JEDEC* Autoclave-Test sieht eine Prüftemperatur von 120 °C vor. Untersuchungen an Polyimiden haben jedoch gezeigt, dass eine dauerhafte Lagerung bei bereits 85 °C in PBS das Materialverhalten stark verschlechtert und keine nützlichen Informationen über ein Langzeitverhalten bei 37 °C bietet [119]. Es konnte aber festgestellt werden, dass eine Lagerung bei 60 °C keinen starken Einfluss hatte. Da bei dem in dieser Dissertation beschriebenen Aufbau aber eine ALD-Passivierungsschicht über dem Polyimid abgeschieden wurde, ist diese Angabe nicht eindeutig übertragbar. Eine hohe

Temperatur bei der Alterung könnte jedoch zu einer Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites führen, welche bei einer Echtzeitalterung bei 37 °C nicht der Fall wäre.
Um eine Aussage über die Alterung treffen zu können, wurden zwei unterschiedliche Prüfvarianten ausgewählt:
Zunächst wurde ein an den *JEDEC* Autoclave-Test angepasster Alterungstest bei 120 °C mit geschlossenem Gehäuse und in Kochsalzlösung (0,9 % NaCl) durchgeführt. In einem weiteren Test wurde die Temperatur auf 60 °C herabgesetzt. Darüber hinaus war das Sensormodul abweichend vom Standard bei diesem Test im Dauerbetrieb.
Wird eine erhöhte Temperatur zur Alterung genutzt, kann die Arrhenius-Gleichung (4.8) zur Bestimmung der Ablaufgeschwindigkeit $\boldsymbol{k}$ des Prozesses genutzt werden [32][[169][170][171]. Die Arrhenius-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit bei physikalischen und chemischen Prozessen.

$$k = A\exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \tag{4.8}$$

K	=	Ablaufgeschwindigkeit
A	=	Fehlermechanismus
E_a	=	Aktivierungsenergie [eV]
k_B	=	Boltzmann-Konstante (8,6171x10 -5 eV/K)
T	=	Temperatur [K]

Zur Bestimmung der Alterung bei einer erhöhten Temperatur wird der Beschleunigungsfaktor $\boldsymbol{B}$ bestimmt (4.9).

$$B = \exp\left(\frac{E_a}{k_B}\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_P}\right)\right) \tag{4.9}$$

B	=	Beschleunigungsfaktor
E_a	=	Aktivierungsenergie [eV]
T_P	=	Prüftemperatur [K]
T_B	=	Betriebstemperatur [K]
k_B	=	Boltzmann-Konstante (8,6171x10 -5 eV/K)

Die Aktivierungsenergie $\boldsymbol{E_a}$ ist die energetische Barriere, welche bei einer chemischen Reaktion von den Reaktionspartnern überwunden werden muss. Da die Aktivierungsenergie $\boldsymbol{E_a}$ in die Berechnung des Beschleunigungsfaktors $\boldsymbol{B}$ exponentiell einfließt, musste sie möglichst genau bestimmt werden [169]. Abb. 4.36 verdeutlicht die starken Unterschiede im Verlauf des Beschleunigungsfaktors bei verschiedenen Energien.

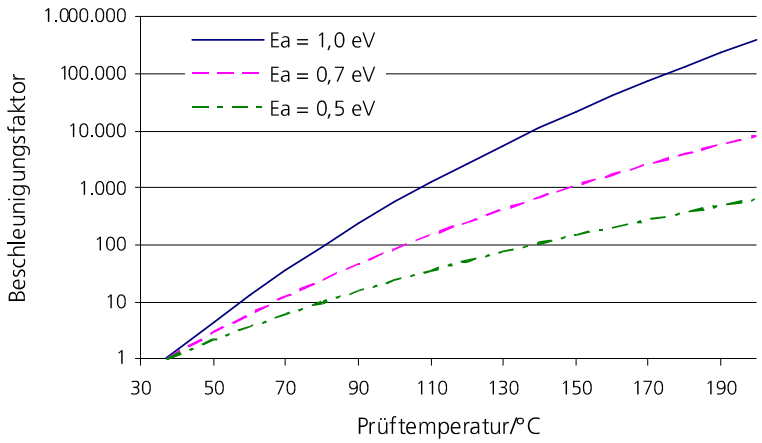


Abb. 4.36: Beschleunigungsfaktor nach Arrhenius für verschiedene Aktivierungsenergien in Abhängigkeit der Prüftemperatur und der zugehörigen Betriebstemperatur von 37 °C [32]

Um dies zu verdeutlichen, kann ein einfacher Vergleich genutzt werden. Ein Aufbau, der bei 120 °C nach 116 Stunden ausfällt, würde bei einer Betriebstemperatur von 37 °C und einer Aktivierungsenergie von z.B. 0,7 eV, eine berechnete Lebensdauer von 3,3 Jahren aufweisen. Bei einer Aktivierungsenergie von 0,8 eV wäre eine Lebensdauer von 7,5 Jahren bei 37 °C erreicht. Dieses Beispiel nutzt die ermittelte Zeit bis zum Ausfall eines getesteten Sensormoduls (vgl. Kapitel 8.3) und verdeutlicht den Einfluss der Aktivierungsenergie auf die Berechnung der Lebensdauer.

Für die Berechnung der Lebensdauer wurde im Rahmen der Dissertation eine Aktivierungsenergie von 0,7 eV angenommen. In Kapitel 8.1 wird beschrieben, warum diese Aktivierungsenergie genutzt wurde.

Eine weitere Möglichkeit, die Aktivierungsenergie bei komplexen Systemen zu bestimmen, wäre die *Mean Time To Failure* (MTTF) zu nutzen, also die Ausfallzeit der Aufbauten bis zum Ausfall bei verschiedenen Prüftemperaturen [169][171][172]. Das bedeutet, es werden Aufbauten bei zwei unterschiedlichen erhöhten Temperaturen gealtert. Hierbei ist die Prüftemperatur T_1 höher als die Prüftemperatur T_2. Formel (4.10) zeigt den Zusammenhang.

$$E_a = k_B \frac{Ln\left\{\frac{MTTF_2}{MTTF_1}\right\}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \tag{4.10}$$

$MTTF_1$ = Zeit bis zum Ausfall bei der ersten Prüftemperatur [h]

$MTTF_2$ = Zeit bis zum Ausfall bei der zweiten Prüftemperatur [h]

T_1 = Prüftemperatur 1 [K]

T_2 = Prüftemperatur 2 [K]

Bei dieser Variante der Aktivierungsenergie Bestimmung ist eine hohe Stückzahl von Aufbauten nötig, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Bei dem in dieser Dissertation vorgestellten System handelte es sich jedoch um einen Prototypen. Somit waren größere Stückzahlen absolut gleicher Aufbauten schwierig.
Für die Bestimmung der Lebensdauer wurde in der hier vorliegenden Arbeit eine zurückhaltende Betrachtung gewählt, um eine realistische und erreichbare Prognose aufzustellen. Die berechneten Lebensdauern sollten in jedem Fall erreicht werden.

4.6.1 Zusammenfassung: Grundlagen der beschleunigten Alterung

Es konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Berechnung der Lebensdauer bei einem komplexen System mit verschiedenen Materialien nicht trivial ist. Nur eine hohe Stückzahl von Aufbauten kann einen sicheren Aufschluss über die Haltbarkeit geben, da vorwiegend Defekte in der ALD-Passivierung oder auch die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composite eine potentielle Schwachstelle darstellen. Für die Bestimmung der realistischen Aktivierungsenergie mittels des z.B. MTTF-Verfahrens, müssten jedoch höhere Stückzahlen produziert und getestet werden.
In Kapitel 8.1 wird die Bestimmung der genutzten Aktivierungsenergie beschrieben.

4.7 Fazit: Grundlagen für die Entwicklung einer neuartigen Verkapselungstechnologie für implantierbare MEMS-Drucksensoren

Dieses Kapitel lieferte die Einleitung in die Thematik zur Verkapselung von implantierbaren Drucksensoren. Die Ausarbeitung des eigenen Konzepts für eine neuartige Verkapselungstechnologie wurde anhand von bereits vorhandenen Systemen erläutert. Die Grundlagen zu den verwendeten ASICs wurden beschrieben, um die Funktionsweise und die Anforderungen an die Aufbau- und Verbindungstechnik zu verdeutlichen. Der Entwicklungsprozess des passivierten Drucksensors wurde detailliert beschrieben, inklusive der Auswahlkriterien der einzelnen Komponenten. Die Polyimide wurden ausführlich vorgestellt und es wurden Beispiele für die Einsatzgebiete gezeigt. Das Material Polyimid wurde auf die Verwendbarkeit als Chipkleber bzw. Bonddrahtverguss untersucht und es wurden Polyimid-Epoxy-Composite vorgestellt. Der ALD-Prozess wurde anhand der Abscheidung von Aluminiumoxid beschrieben und es wurden Beispiele für eine erfolgreiche ALD-Beschichtung von Polyimid-Folien vorgestellt. Um eine beschleunigte Alterung zu erzeugen und bewerten zu können, wurden zunächst standardisierte Verfahren präsentiert, welche abschließend an das vorhandene System angepasst wurden.

5 Fertigungsplanung und Fertigungsprozesse zur Entwicklung des medienstabilen Drucksensorsystems

Das folgende Kapitel zeigt den gesamten Fertigungsprozess des medienstabilen Drucksensorsystems. Es wird detailliert beschrieben, wie die einzelnen Komponenten hergestellt wurden und wie das Polyimid-Epoxy-Composite verarbeitet wurde, damit es für die gewünschte Anwendung genutzt werden konnte. Diese Prozesse sind im Rahmen dieser Dissertation erarbeitet worden. Bestandteile wie die Chipträger oder das Sensorgehäuse wurden eigens für diesen Aufbau konstruiert und gefertigt. Die Prozessparameter für die ALD-Passivierung konnten auf Basis von Erfahrungswerten im eigenen Hause erstellt werden. Die Reihenfolge der Unterkapitel entspricht hierbei dem Entwicklungsprozess der Sensormodule. Die einzelnen Arbeitsschritte wurden jeweils auf Qualität geprüft und optimiert. Die Veränderungen und Verbesserung der Prozesse werden ebenfalls dargestellt.

5.1 Entwicklung und Fertigung der Chipträger

Für die Entwicklung der Chipträger wurden mit der Software *Cadence* der Firma *Cadence Design Systems, Inc.* unterschiedliche Designs ausgearbeitet. Das Design des Chipträgers bestimmte weitestgehend die Form des Gesamtaufbaus, da er das Grundgerüst des Drucksensorsystems darstellte. Im Grundkonzept wurde festgelegt, dass das spätere Drucksensorsystem einen möglichst geringen Durchmesser aufweisen sollte (vgl. Kapitel 3.2.1). Der Chipträger wurde dementsprechend so konzipiert, dass alle Komponenten hintereinander aufgebracht werden konnten. Abb. 5.1 zeigt eine schematische Darstellung des Chipträgers, welcher mit einer Breite von 2 mm auf die ASICs abgestimmt wurde. Auf der linken Seite besitzt der Chipträger eine Fläche, auf welche die ASICs aufgeklebt werden konnten. Der Drucksensor und der SPP wurden mit Chip-to-Chip-Bonddrähten untereinander elektrisch kontaktiert. Für die elektrische Kontaktierung des SPPs mit dem Chipträger wurden passende Bondpads auf dem Chipträger aufgebracht. Nach den Bondpads für den SPP ist ein freier Bereich für die Positionierung der Durchführung vorgesehen. Die Breite dieser Fläche orientierte sich an der Dicke der genutzten Keramikscheibe (vgl. Kapitel 5.4). Auf der rechten Seite sind Pads für die SMD-Kondensatoren und Pads für die abschließende Zweidrahtleitung vorhanden.

Da zu Beginn der Entwicklung nicht abgeschätzt werden konnte, ob die geplante Positionierung der Durchführung und der Verguss der Bonddrähte mit diesem Design funktioniert, wurden verschiedene Varianten hergestellt.

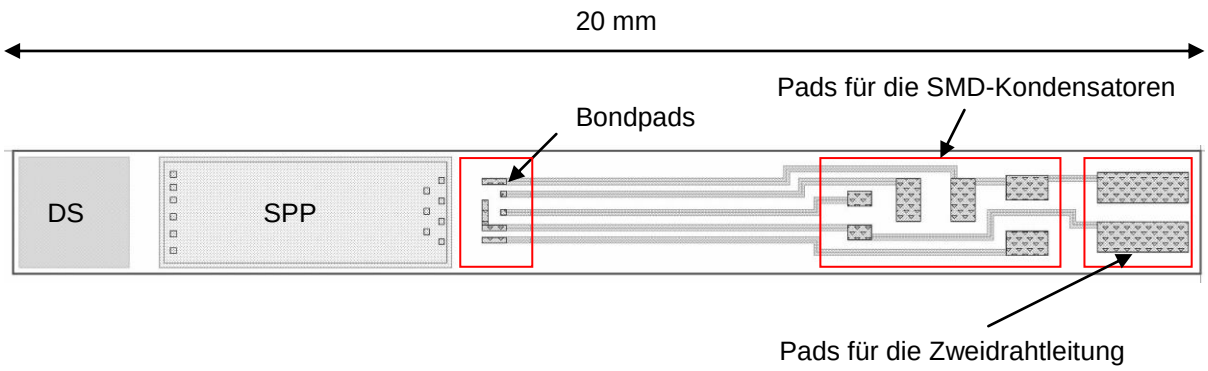


Abb. 5.1: Skizze des Chipträgers mit Chips, Bondpads, Pads für die SMD-Kondensatoren und Pads für die Zweidrahtleitung

5.1.1 Chipträger-Varianten

Abb. 5.2 zeigt die vier unterschiedlichen Varianten der Chipträger. Die unterschiedlichen Designs wurden gewählt, um Variationsmöglichkeiten für den Aufbau zu erhalten. Die spätere Position der ASICs ist hierbei mit Platzhaltern angedeutet, und die Position der Durchführung ist farblich markiert.

Im Grundkonzept sollten die beiden ASICs direkt hintereinander positioniert und mit Chip-to-Chip Bonddrähten verbunden werden. So konnte es abschließend auch realisiert werden, jedoch konnte zu diesem Zeitpunkt der Entwicklung nicht eindeutig bestimmt werden, ob der Bonddrahtverguss mit dem Polyimid-Epoxy-Composite funktionierte und wie stark der mechanische Stress durch die thermische Ausdehnung bei dieser Aufbauvariante war.

Bei den Varianten V1 und V2 wurde das Grundkonzept umgesetzt, wobei Variante V1 über Pads für die SMD-Kondensatoren und die Kontaktierung für die Zweidrahtleitung verfügte. Somit war bei dieser Variante die vollständige Schaltung für das Sensormodul auf dem Chipträger realisierbar. Zwischen SPP und den SMD-Kondensatoren wurde ausreichend Platz für die Durchführung eingeplant. Die Leiterbahnen bzw. Pads bestanden aus Aluminium und wurden von einer Siliziumnitrid-Passivierung geschützt, welche nur im Bereich der Bondpads, bzw. Pads für die Kontaktierung, geöffnet wurde. Die Oberfläche des Klebebereiches für die ASICs bestand somit, wie bereits in Kapitel 4.3.10 beschrieben, aus Siliziumnitrid.

Variante V2 setzte das Grundkonzept ebenfalls um, jedoch wies sie anstatt der Pads für die SMD-Kondensatoren bzw. Zweidrahtleitung, nur Leiterbahnen mit Bondpads am rechten Ende des Chipträgers auf. Dieses Design wurde gewählt, um flexibel in der Positionierung der Durchführung zu sein. Außerdem könnten bei diesem Aufbau die Chips auch ohne Durchführung in eine Flüssigkeit getaucht werden, da ausreichend Abstand zu den unpassivierten Bondpads vorhanden war. Zur Kontaktierung des Chipträgers wurde eine

Adapterplatine genutzt, auf welche die SMD Bauteile aufgebracht werden konnten (vgl. Kapitel 5.7). Der Chipträger V2 konnte somit nicht eigenständig als Sensormodul betrieben werden, sondern benötigte für die restliche Schaltung die Adapterplatine. Da die maximale Retikelgröße der Maske erreicht war, konnten keine weiteren Pads für die SMD-Bauteile auf dem Siliziumträger untergebracht werden.

Die Varianten V3 und V4 sahen eine räumliche Chiptrennung vor. Diese Option wurde eingebacht, um den Verguss der Bonddrähte zu vereinfachen, da bei diesem Design keine Chip-to-Chip-Bondverbindung möglich war. Der Nachteil war hierbei, dass der Aufbau deutlich mehr Platz benötigte. Die Varianten V3 und V4 mussten ebenfalls mit der Adapterplatine betrieben werden. Der Unterschied bei den beiden Varianten lag in der Positionierung der Durchführung. Bei Variante V3 wurde die Keramikscheibe zwischen den ASICs angebracht, was zur Folge hatte, dass nur der Drucksensor dem wässrigen Medium ausgesetzt wäre. Dieser Aufbau ermöglichte die Untersuchung des Feuchtigkeitseinflusses nur auf den Drucksensor. Bei Variante V4 waren wiederum beide ASICs der Flüssigkeit ausgesetzt, da die Keramikscheibe dahinter angebracht wurde.

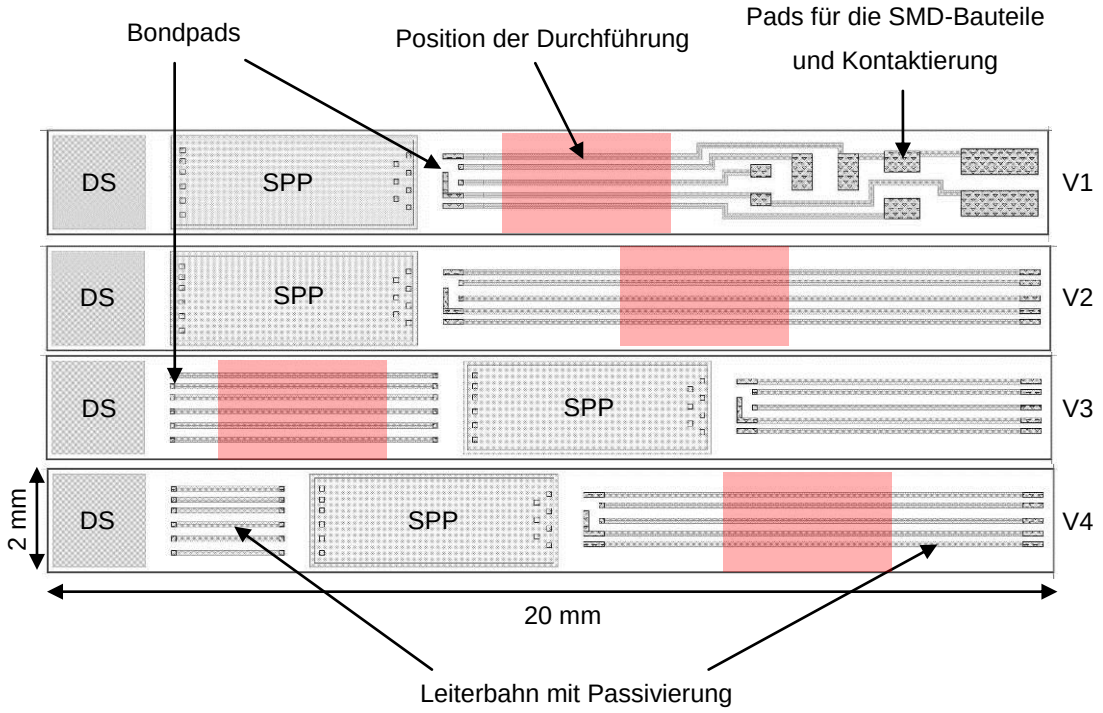


Abb. 5.2: Schematische Dastellung der Chipträger Varianten

Von allen Varianten bot Variante V1 den kompaktesten Aufbau und verfügte über Pads für die Kontaktierung der restlichen Schaltungselemente. Da aber zu diesem Entwicklungszeitpunkt der Bonddrahtverguss noch nicht ausreichend evaluiert war und gerade die Chip-

to-Chip Bonddrahtverbindung hierbei eine besondere Herausforderung darstellten, wurde auch eine Chiptrennung in Betracht gezogen.
Für die Dissertation wurden im weiteren Verlauf nur Chipträger der Variante V1 genutzt, da alle weiteren Prozessschritte gemäß dem Konzept erfolgreich umgesetzt werden konnten.

5.1.2 Fertigung der Chipträger

Bei einem externen Dienstleister wurde eine Maske für die Chipträger gefertigt. Die Chipträger selbst wurden im eigenen Hause auf Siliziumwafern hergestellt. Tabelle 1 zeigt den Schichtstapel, welcher für die Fertigung der Chipträger genutzt wurde.

Tabelle 1: Materialien und Schichtdicken für die Fertigung der Chipträger

Schicht:	Dicke [nm]	Material	Prozessierung
1	500	SiO_2	PECVD
2	10	Ti	Sputtern
3	40	TiN	Sputtern
4	900	AlSi	Sputtern
5	500	SiO_2	PECVD
6	500	Si_3N_4	PECVD

Die prozessierten Chipträger-Wafer wurden auf eine Spannfolie aufgebracht und abschließend mit einer Wafersäge vereinzelt. Abb. 5.3 zeigt einen gesägten Chipträger-Wafer auf Spannfolie.

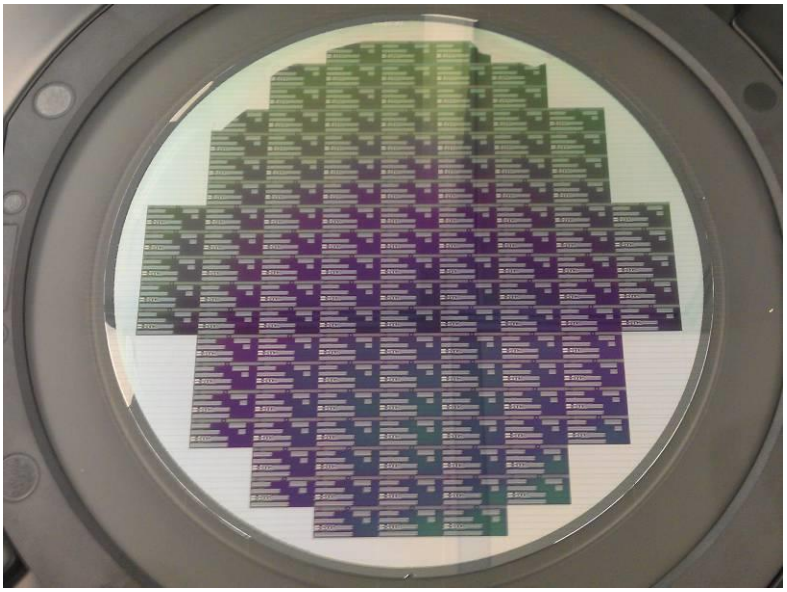


Abb. 5.3: Ein prozessierter und gesägter Chipträger-Wafer auf Spannfolie

In Abb. 5.4.a wird ein Detailbild der gesägten Chipträger dargestellt und Abb. 5.4.b zeigt die vereinzelten Chipträger der Variante V1. Die dunklen Bereiche vor den Leiterbahnen bilden die Flächen, auf denen im späteren Verlauf die ASICs aufgeklebt wurden.

a) b)

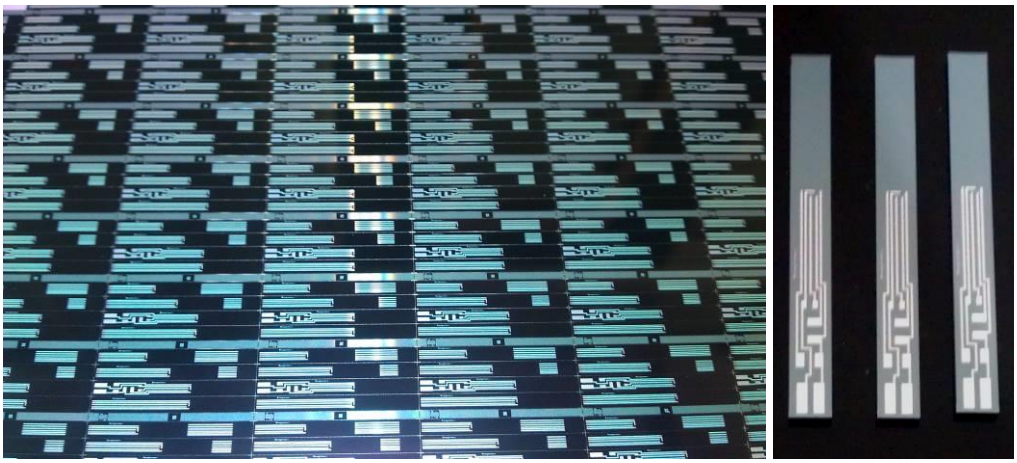


Abb. 5.4: Nahaufnahme des gesägten Chipträger-Wafers (a) und vereinzelte Chipträger der Variante V1 (b)

5.1.3 Zusammenfassung: Entwicklung und Fertigung der Chipträger

Es wurden Wafer mit vier verschiedenen Chipträger-Designs hergestellt. Die unterschiedlichen Designs sollten es ermöglichen, verschiedene Aufbauvarianten zu testen, falls das Grundkonzept nicht umsetzbar gewesen wäre. Der Wafer wurde abschließend gesägt, um die einzelnen Chipträger zu erhalten. Der Fertigungsprozess wurde, abgesehen von der Maskenherstellung, im eigenen Hause durchgeführt. Im weiteren Verlauf der Dissertation wurden ausschließlich Chipträger der Variante V1 genutzt.

5.2 Entwicklung des Chipkleber-Prozesses

5.2.1 Voruntersuchungen auf Glasträgern

Wie bereits in Kapitel 4.5.4 beschrieben, wurden zwei verschiedene Polyimid-Epoxy-Composite als Verguss in die engere Wahl gezogen. Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften der beiden Materialien im direkten Vergleich.

Tabelle 2: Vergleich der Eigenschaften der Polyimid-Epoxy-Composite Polytec TC P-490 und Polytec EP P-690 [138][139]

Eigenschaften	Polytec TC P-490	Polytec EP P-690
Viskosität (PP35Ti/ 30 sec-1@ 23 °C)	50000 mPa s	5700 mPa s
Dichte	1,4 g/cm³	1,12 g/cm³
Füllstoff	Bornitrid	-
Max. Partikelgröße	< 20 µm	-
Max. Dauerbetriebstemperatur	-55 °C / 400 °C	-55 °C / 260 °C
Kurzzeitige max. Temperatur	-55 °C / 500 °C	-55 °C / 360 °C
Zersetzungstemperatur	> 550 °C	410 °C
Glastemperatur (Tg)	>150 °C	>120 °C
Shore-Härte	D75	D85
Scherfestigkeit	≥21 N/mm^2	≥44 N/mm^2

Der Vergleich zeigt, dass der mit Bornitrid gefüllte *Polytec TC P-490* bessere thermische Eigenschaften aufweist und zähflüssiger ist als der ungefüllte *Polytec EP P-690*. Dies erhöht die thermische Stabilität für die Abscheidung der ALD-Passivierung und vereinfacht die Verarbeitbarkeit. Der ungefüllte *Polytec EP P-690* zeigt jedoch eine höhere Härte und Scherfestigkeit. Diese Eigenschaften sind Indikatoren für eine bessere Haftung und eine stabilere Oberfläche für die Passivierung.

Um die Klebefläche optisch bewerten zu können, wurden SPP-ASICs mit dem Polyimid-Epoxy-Composite auf Glasträger aufgeklebt. Die Klebeschicht konnte nach dem Aushärten durch den Glasträger betrachtet werden, wie in Abb. 5.5 schematisch dargestellt. Für diese Voruntersuchungen wurde der SPP ausgewählt, weil er eine größere Fläche als der Drucksensor besitzt. Wie in Kapitel 4.4.5 beschrieben, erschwert eine große Chipfläche das Verdampfen des Lösemittels. Wenn das Verkleben mit dem größeren SPP-ASIC erfolgreich ist, sollte das Verkleben des Drucksensors unproblematisch sein. Die SPP-ASICs wurden in einem Dünnschleifprozess auf 250 µm gedünnt und besitzen somit eine saubere und angeraute Unterseite. Ungedünnte Chips könnten fertigungsbedingte Rückstände auf der Unterseite aufweisen, welche sich negativ auf die Klebewirkung auswirken könnten.

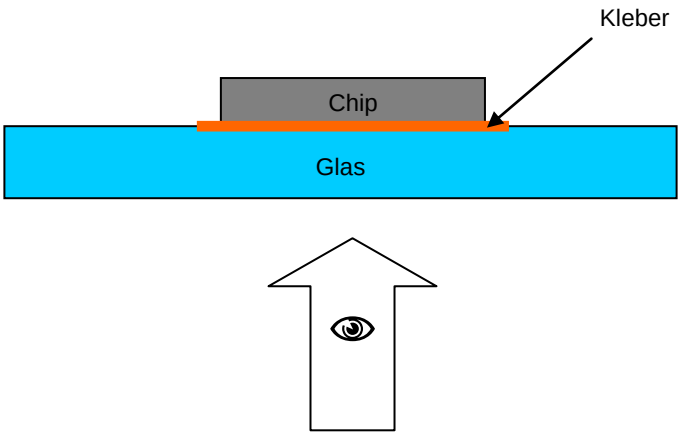


Abb. 5.5: Schematischer Aufbau der Chipkleber-Voruntersuchung mit Glasträgern

Die Glasträger wurden mit Isopropanol und DI-Wasser gereinigt, um Fett und sonstige Verschmutzungen zu entfernen. Beide Polyimid-Epoxy-Composite wurden mit einem Mikrodispenser (*EFD 1000 DVE Fluid Dispenser*) auf den Glasträger dispensiert. Danach wurde der SPP mit einer Pinzette aufgelegt und abschließend mit einem Gummistempel leicht aufgepresst. Dieser Aufbau wurde in einem Umluftofen positioniert und gemäß der Herstellerangabe ausgehärtet. Die Temperaturen und Zeiten für die Aushärtung wurden aus den Datenblättern [138][139] in Tabelle 3 übertragen. Beide Materialien werden mit den gleichen Parametern ausgehärtet. Der Ofen hatte hierbei eine Heizrate von ca. 1,5 °C/min.

Tabelle 3: Aushärtetemperaturen der Polyimid-Epoxy-Composite Polytec TC P-490 und Polytec EP P-690 nach Herstellerangaben [138][139]

Schritt	Temperatur [°C]	Zeit [min]
1	80	30
2	120	20
3	150	20
4	275	30

Abb. 5.6.a visualisiert die Klebefläche des *Polytec TC P-490* und Abb. 5.6.b zeigt die Klebefläche des *Polytec EP P-690* durch den Glasträger aufgenommen. Der mit Bornitrid gefüllte *Polytec TC P-490* zeigte über die gesamte Fläche relativ große Poren. Im Randbereich war eine Art Marmorierung zu erkennen, welche wahrscheinlich auf die flache Form der Bornitrid Partikel zurückzuführen ist. Die Klebefläche, welche in Abb. 5.6.b zu erkennen ist, zeigte deutlich kleinere Poren, welche auch nur in der Mitte zu finden waren.

a)

b)

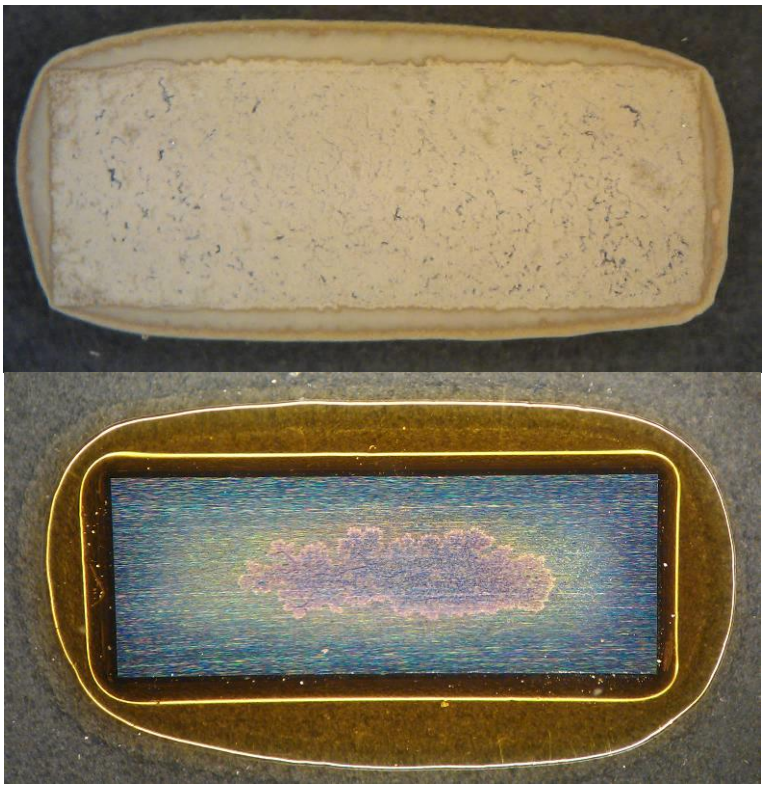


Abb. 5.6: Foto der Klebefläche des Polytec TC P-490 (a) und des Polytec EP P-690 (b) durch den Glasträger aufgenommen

Neben den Poren zeigte das *Polytec TC P-490* eine sehr weiche Oberfläche, welche sich mit einem dünnen Instrument leicht deformieren ließ. Diese Versuchsreihe zeigte, dass der *Polytec EP P-690* die deutlich bessere Verarbeitbarkeit als Kleber aufweist. Das Material ist sehr dünnflüssig und der Chip kann leicht positioniert werden. Aus diesem Grund fiel die Wahl für weitere Untersuchungen auf das *Polytec EP P-690*, zumal die vergleichsweise kurze thermische Belastung der ALD-Abscheidung innerhalb der Spezifikationen lag.

Da das verwendete Lösemittel NMP während der Aushärtung verdampft, wurde der Aushärteprozess modifiziert (vgl. Kapitel 4.4.2). Es sollte möglichst viel Lösemittel bei niedrigen Temperaturen verdampfen, um eine Porenbildung zu verhindern. Da das *Polytec EP P-690* sehr dünnflüssig ist, ließ es sich einfach verarbeiten, jedoch ließ sich der Chip auf dem dünnen Kleberfilm leicht verschieben. Es bestand somit das Risiko, dass der Chip während der Aushärtung auf der Oberfläche nicht ortsfest blieb und wegschwamm. Besonders kritisch war dies, wenn wie im Konzept vorgesehen, zwei Chips mit einem definierten Abstand nebeneinander auf den Chipträger geklebt werden sollten. Ein Verdrehen der Chips wäre hierbei nachteilig für die spätere Chip-to-Chip Bonddrahtverbindung.

Um während des Aufklebeprozesses Teile des NMPs zu verdampfen, wurde eine Hotplate genutzt. Der Glasträger wurde hierbei mit dem aufgesetzten Chip auf die Hotplate gelegt,

welche eine Temperatur von 80 °C hatte. Die Wärme wurde somit über den Glasträger an das Polyimid-Epoxy-Composite weitergegeben und der erste Lösemittelanteil konnte verdampfen. Der Chip blieb bereits nach kurzer Zeit ortsfest. Je länger der Aufbau auf der Hotplate verblieb, umso mehr NMP konnte verdampfen. Für eine erste Fixierung des Chips waren 60 Sekunden ausreichend.

Der Aushärteprozess selbst wurde ebenfalls modifiziert. Da der Siedepunkt von NMP bei 203 °C liegt, wurde ein weiterer Halteschritt bei 195 °C eingeführt. Das Abkühlen sollte so schonend wie möglich durchgeführt werden. Tabelle 4 zeigt eine Übersicht des Aushärteprozesses.

Tabelle 4: Modifizierte Aushärtetemperaturen für das Polytec EP P-690 als Chipkleber

Schritt	Ort	Temperatur [°C]	Zeit [min]
Ausheizen	Hotplate	80	1-10
Aushärten	Ofen	80	30
Aushärten	Ofen	120	20
Aushärten	Ofen	150	20
Aushärten	Ofen	195	20
Aushärten	Ofen	275	30
Abkühlen	Ofen / aus	-	-

Abb. 5.7 zeigt die Klebefläche nach der modifizierten Aushärteprozedur. Die Porenbildung war deutlich geringer und die Poren selbst waren auch deutlich kleiner.

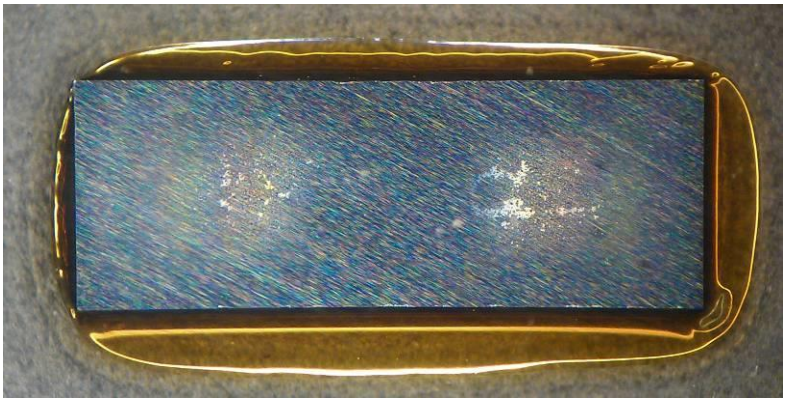


Abb. 5.7: Foto der Klebefläche des Polytec EP P-690 durch den Glasträger aufgenommen, nach der Nutzung einer Hotplate und einem weiteren Temperaturschritt bei 195 °C

Die Temperaturen der Hotplate sollten für das Aufkleben des Chips nicht zu hoch gewählt werden, da das zu schnelle Aufheizen zu einer Porenbildung in der Kleberschicht führen konnte. Abb. 5.8 zeigt beispielsweise die Klebefläche eines Aufbaus, welcher auf eine

120 °C heiße Hotplate gelegt wurde. Es entstanden bereits nach kurzer Zeit Poren in der Kleberschicht.

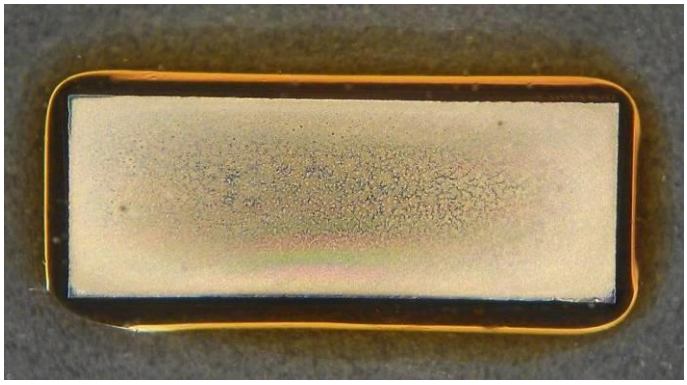


Abb. 5.8: Foto der Klebefläche des Polytec EP P-690 durch den Glasträger aufgenommen, nach der Nutzung einer Hotplate bei 120 °C

Für die weiteren Aufbauten wurden das Polytec EP P-690 mit der modifizierten Aushärteprozedur verwendet.

5.2.2 Der Chipklebeprozess

Abb. 5.9 zeigt den aufgeklebten Drucksensor und Signal-Post-Prozessor auf dem Chipträger, die bereits mit Bonddrähten kontaktiert sind. Der Aufbau erfolgte nach der in Kapitel 5.2.1 erarbeiteten Aufbaumethode. Es wurde ein Mikrodispenser (*EFD 1000 DVE Fluid Dispenser*) mit einer (0,15 mm) Kanüle und einem Druck von 500 hPa verwendet. Für das Fixieren des Chipträgers wurde eine *Gel-Box* der Firma *Gel-Pak®* genutzt und das Dispensieren wurde mit Hilfe einer Stereolupe durchgeführt. Bei dem gesamten Prozess musste auf Sauberkeit geachtet werden. Es durften keine Partikel in den Verguss geraten.

<u>Arbeitsschritte:</u>

- eine geringe Menge Polyimid-Epoxy-Composite für den DS auf den Chipträger auftragen.
- den DS auflegen und mit einem Gummistempel leicht andrücken.
- den Chipträger 1 Minute bei 80 °C auf die Hotplate legen.
- Eine geringe Menge Polyimid-Epoxy-Composite für den SPP auf den Chipträger auftragen.
- den SPP auflegen und mit einem Gummistempel leicht andrücken.
- der SPP sollte genügend Abstand zum Drucksensor aufweisen.
- den Chipträger 1 Minute bei 80 °C auf die Hotplate legen.

- das Polyimid-Epoxy-Composite in den Spalt zwischen den ASICs dispensieren.
- den Chipträger 2 Minuten bei 80 °C auf die Hotplate legen.
- erneut Polyimid-Epoxy-Composite in den Spalt zwischen den ASICs dispensieren.
- den Chipträger 2 Minuten bei 80 °C auf die Hotplate legen.
- die Aufbauten auf einem Blech in den auf 80 °C vorgewärmten Ofen positionieren.
- die Temperaturen mit Haltezeiten sind Tabelle 4 in Kapitel 5.2.1 zu entnehmen.

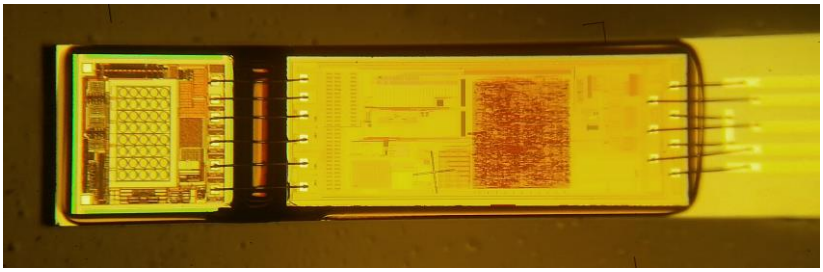


Abb. 5.9: Aufgeklebter Drucksensor und Signal-Post-Prozessor auf Chipträger mit Bonddrähten

Da die Siliziumnitrid-Oberfläche hydrophob wirkt, verläuft das Polyimid-Epoxy-Composite nicht darauf.

5.2.3 Schertests

Um die Klebekraft der mit dem beschriebenen Prozess verklebten Aufbauten zu testen, wurden Schertests gemäß dem *MIL-STD-883G, METHOD 2019.7* Standard mit einem *Dage 4000 plus* Schertester durchgeführt [173]. Bei einer Versuchsreihe mit 17 verklebten SPPs konnte eine durchschnittliche Scherkraft von ca. 25 kg gemessen werden. Der SPP besitzt eine Fläche von 1,8 mm x 5 mm, was $137{,}83 \times 10^{-4}$ in² entspricht. Abb. 5.10 zeigt die minimale Scherkraft pro Fläche. Die Gerade 1,0 x entspricht hierbei den Minimalanforderungen für einen Kleber aus Epoxid. Da die Fläche größer als 64×10^{-4} in² ist, musste die minimale Kraft 2,5 kg betragen. Im Idealfall sollte eine Kraft von 5 kg erreicht werden. Der ermittelte Wert von 25 kg erfüllte somit den Standard in jedem Fall.

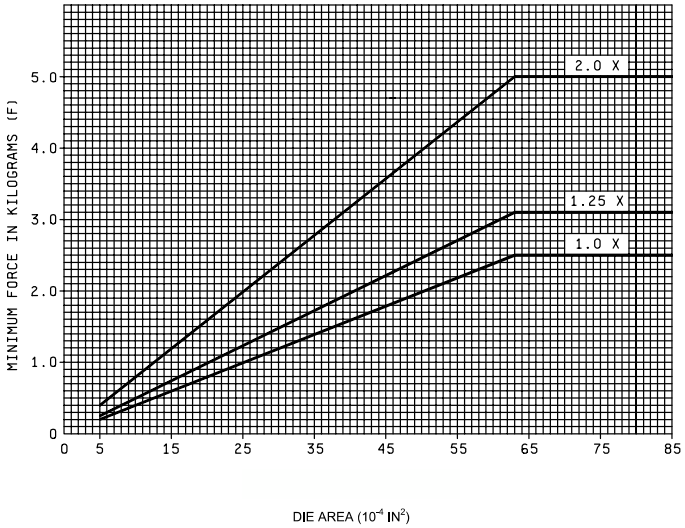


Abb. 5.10: Diagramm der minimalen Scherkraft abhänging von der Chipfläche nach MIL-STD-883G [173]

Abb. 5.11 zeigt den Schertestversuch an einem SPP, bei dem der ASIC durch die aufgebrachte Kraft zerbochen war. Die Klebeverbindung hielt aber stand.

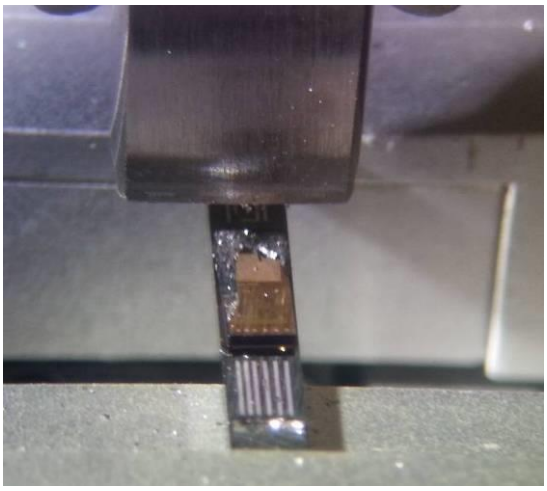


Abb. 5.11: Foto von einem Schertest an einem aufgeklebten Signal-Post-Prozessor

5.2.4 Zusammenfassung: Entwicklung des Chipkleber-Prozesses

Die beiden Polyimid-Epoxy-Composite *Polytec TC P-490* und *Polytec TC P-690* wurden auf Verarbeitbarkeit untersucht, um das optimale Produkt für die Anforderungen zu finden. Bei der optischen Untersuchung der Kleberschicht schnitt das *Polytec TC P-690* Polyimid-Epoxy-Composite am besten ab und wurde als Material für die Sensormodule ausgewählt. Es wurde speziell für das *Polytec TC P-690* ein Chipklebeprozess entwickelt, wobei die Porenbildung in der Kleberschicht minimiert wurde. Zur Qualifizierung der Klebekraft wurde

abschließend ein Schertest durchgeführt. Die Klebeverbindung erfüllt den *MIL-STD-883G, METHOD 2019.7* Standard, somit ist dieses Material als Chipkleber geeignet. Die Auswirkung von thermischer Dauerbelastung auf die Klebeverbindung wurde jedoch nicht untersucht.

5.3 Entwicklung des Bonddraht- und Oberflächenvergusses

5.3.1 Erste Versuche des Bonddrahtvergusses

Die ersten Versuche des Bonddrahtvergusses zeigten, dass der große Volumenverlust beim Aushärten des Polyimids problematisch war, da es zu Deformationen der Bonddrähte kam. Außerdem konnte in einem Durchgang nicht genügend Material aufgetragen werden, um die Bonddrähte vollständig zu vergießen. Abb. 5.12 zeigt einen deformierten Bonddraht zwischen Drucksensor und Signal-Post-Prozessor nach der Aushärtung des Polyimid-Epoxy-Composites. Der Bonddraht ist so stark deformiert, dass er auf der Chipkante aufliegt. Wenn ein weiterer Bonddraht auf der Chipkante aufliegen sollte, könnten ungewollte Kurzschlüsse entstehen.

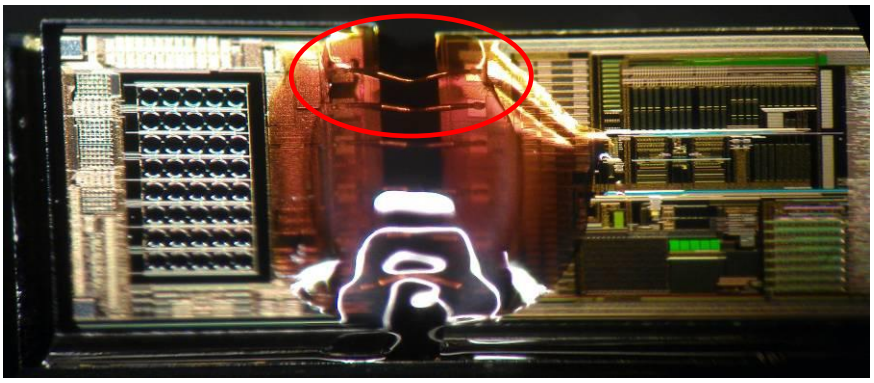


Abb. 5.12: Deformierter Bonddraht zwischen Drucksensor und Signal-Post-Prozessor nach der Aushärtung des Polyimid-Epoxy-Composites

Erst der Einsatz einer Hotplate mit einer Temperatur von 80 °C wie bei dem Aufkleben der ASICs (vgl. Kapitel 5.2.1) ermöglichte es, mehr Material aufzutragen. Hierfür musste das Lösemittel des zuerst aufgetragenen Materials ausreichend verdampft sein, bevor in einem weiteren Schritt weiteres Material aufgetragen werden konnte.

Nach einer weiteren Erhöhung der Hotplate-Temperatur war es möglich während des Verarbeitungsprozesses ausreichend Material aufzubringen. Es wurde also Material dispensiert, danach auf der Hotplate aufgeheizt und erneut Material aufgetragen. Dieser Zyklus konnte mehrere Male wiederholt werden. Wenn eine zu große Menge des Materials

bei Hotplate-Temperaturen über 100 °C aufgetragen wurde, konnte ein Zusammenziehen der Oberfläche, gefolgt von einer Blasenbildung, festgestellt werden (Abb. 5.13).

Abb. 5.13: Faltenbildung des Polyimid-Epoxy-Composites bei zu hohen Temperaturen der Hotplate

Es musste also ein Prozess zur Optimierung der Temperaturen und Handhabung erarbeitet werden, um das Material als Verguss nutzen zu können.

5.3.2 Unterschiedliche Varianten des ASIC Vergusses und Prozessoptimierung

Im Rahmen der Dissertation wurden verschiedene Varianten des Vergusses erarbeitet. Abb. 5.14 zeigt den vollständig bestückten Chipträger mit aufgeklebten ASICs, Bonddrahtverguss und den für den Betrieb benötigten Kondensatoren. Das Bild verdeutlicht nochmals die Größe des Aufbaus. Ziel war es den Drucksensor, bis auf die Membranen des Drucksensors, vollständig zu vergießen.

Abb. 5.14: Ein bestückter Chipträgers auf einer 1 Cent Münze

Da keinerlei Erfahrungen für die Verwendung dieses Materials als Vergussmaterial für ASICs vorlagen und auch im Vorfeld keine Prognose bezüglich des Einflusses des Materials auf die Performance des Drucksensor-ASICs getroffen werden konnte, wurde nach und

nach immer mehr Fläche vergossen. Abb. 5.15 zeigt die verschiedenen Varianten des Vergusses.

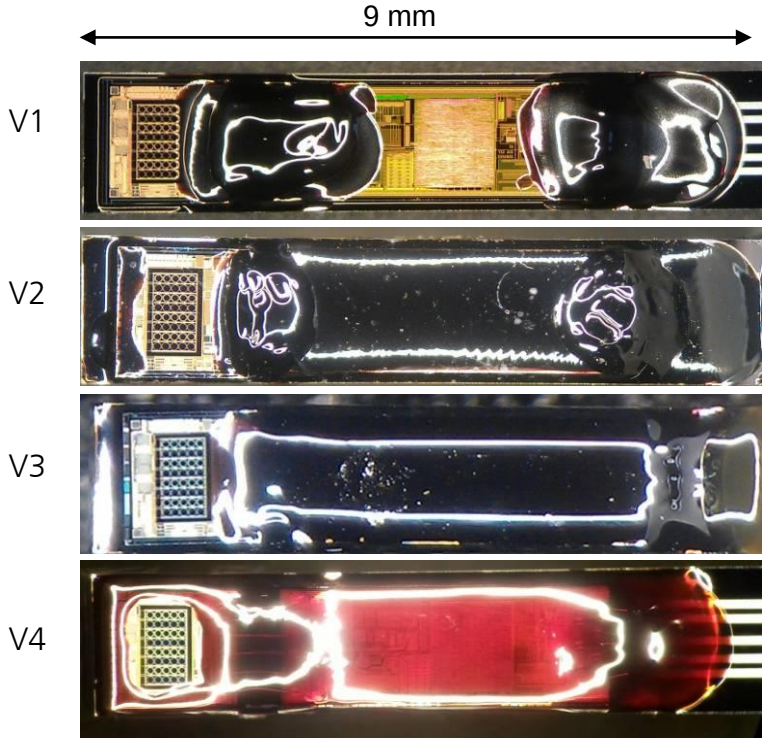


Abb. 5.15: Vergleich der unterschiedlichen Polyimid-Epoxy-Composite Verguss-Varianten

Variante V1 beschränkte sich auf den Verguss der Bonddrähte. Bei Variante V2 wurden erste Versuche durchgeführt, den Signal-Post-Prozessor vollständig zu vergießen. Wie im Bereich der Bonddrähte zu erkennen ist, musste nach dem ersten Aushärten des Materials eine weitere Schicht aufgebracht werden. Das aufwendige und zeitintensive Ausheizen belastete natürlich auch die Bondverbindung unnötig, somit sollte der Verguss auf eine einzige Aushärtung reduziert werden.

Variante V3 zeigt die ersten Versuche das Polyimid-Epoxy-Composite auf einen beheizten Chipträger aufzutragen. Bei den vorherigen Versuchen wurde der Chipträger auf die Hotplate gelegt, nachdem das Polyimid-Epoxy-Composite dispensiert wurde.

Ein aufgeheiztes Substrat war vorteilhaft, da das Polyimid-Epoxy-Composite während des Dispensierens auf der Oberfläche beginnt zu stocken und nicht verläuft, weil das Lösemittel zu schnell verdunstet. Der Verguss konnte somit weitaus besser gesteuert und gezielter durchgeführt werden.

Variante V4 zeigt den optimierten Verguss der ASICs. Da der Verguss manuell durchgeführt wurde, ist das freie Fenster im Bereich der Druckmembranen unregelmäßig.

Die Versuche zeigten, dass die Bonddrahthöhe so gering wie möglich sein sollte, da weniger Polyimid-Epoxy-Composite aufgetragen werden musste um diese zu vergießen. Die ASICs sollten somit so dünn wie möglich sein um dies zu ermöglichen.

5.3.3 Der Vergussprozess der ASICs

Während der Entwicklung des Sensormoduls gab es verschiedene Vergussvarianten (vgl. Kapitel 5.3.2). In diesem Kapitel wird jedoch nur der finale Vergussprozess der Variante V4 beschrieben, da dieser alle Optimierungen beinhaltet.

Der Chipträger wurde für das Dispensieren des Polyimid-Epoxy-Composite entweder, wie bereits beim Chipklebeprozess beschrieben, in einer *Gel-Box* der Firma *Gel-Pak®* positioniert, oder mit *Kapton®* Band auf der Hotplate fixiert, um den Chipträger wärend des Dispensierens zu erwärmen. Bei dem Verguss wurde ebenfalls ein Mikrodispenser (*EFD 1000 DVE Fluid Dispenser*) mit einem Kanülendurchmesser von 0,15 mm und einem Druck von 500 hPa genutzt. Die Hotplate wurde auf eine Temperatur von 100 °C aufgeheizt.

Die Dicke der Chips war für den Verguss ein wichtiger Parameter. Je dünner der Chip war, umso weniger Volumen musste gefüllt werden und der Verguss war weitaus einfacher. Auch die Bonddrahthöhe sollte möglichst gering gehalten werden, um weniger Polyimid-Epoxy-Composite aufbringen zu müssen. Für die Aufbauten wurden ASICs genutzt, welche auf 250 µm gedünnt wurden. Bei dem gesamten Prozess musste auf Sauberkeit geachtet werden, da keine Partikel in den Verguss geraten durften.

Im ersten Schritt wurde der Träger in der Gel-Box fixiert und die Basis der Bonddrähte vergossen, um danach zum ersten Verdampfen des Lösemittels auf die Hotplate gelegt zu werden. Abb. 5.16 zeigt den Verguss der Bonddrahtbasis direkt nach dem Verguss und nach dem ersten Ausheizen für eine Minute auf der 100 °C heißen Hotplate. Das Bild verdeutlicht erneut den starken Volumenverlust durch das Verdampfen des Lösemittels.

Dieser erste Vergussschritt wurde durchgeführt, um die Bonddrahtverbindung an dem Pad zu fixieren. Durch die geringe Menge des Polyimid-Epoxy-Composites waren die Kräfte durch das Schrumpfen geringer. Hierdurch wurde verhindert, dass die Bonddrähte an der Basis verformt wurden und die Chipkante berühren konnten, wenn in weiteren Schritten mehr Polyimid-Epoxy-Composite aufgetragen wurde.

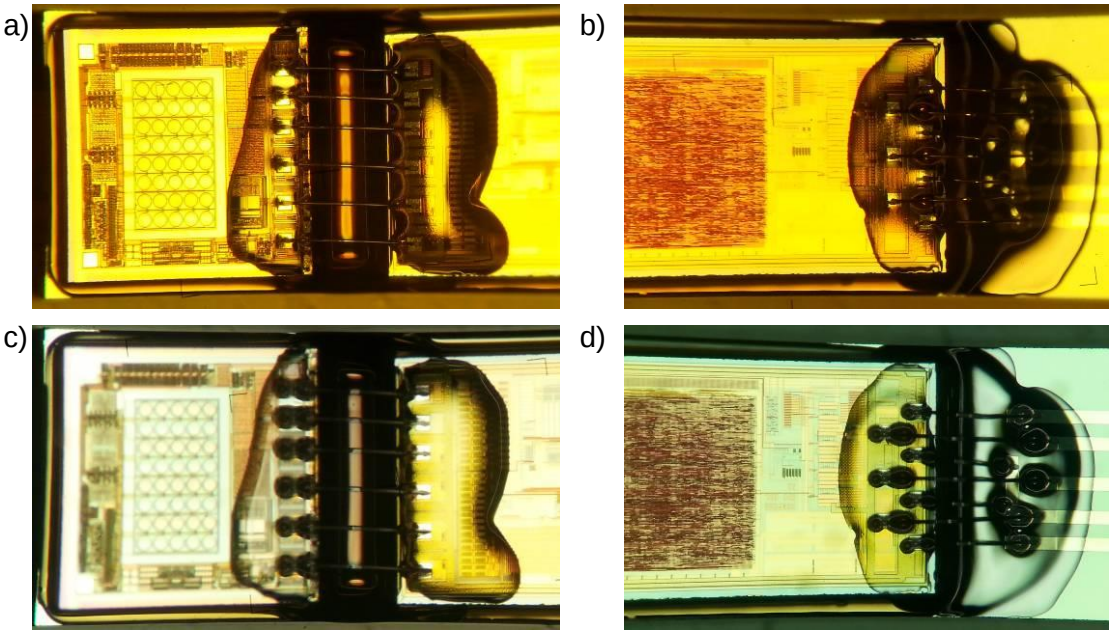


Abb. 5.16: Aufnahme der vergossenen Basis der Chip-to-Chip Bonddrähte direkt nach dem Auftragen vom Drucksensor zum SPP (a) und der Bonddrähte vom SPP zum Chipträger (b). Nach einer Minute bei 100 °C auf der Hotplate verdampfte der erste Lösemittelanteil am Drucksensor (c) und am SPP (d)

Nach einer Ausheizzeit von ca. einer Minute wurde der Chipträger wieder von der Hotplate entfernt und in der Gel-Box fixiert. Im nächsten Schritt wurde das Polyimid-Epoxy-Composite über die gesamten Bonddrähte dispensiert und der Chipträger erneut auf die Hotplate gelegt. Der Ausheizschritt sollte nicht länger als 60 Sekunden dauern, da die Gefahr von Lufteinschlüssen bei einem zu starken Volumenverlust bestand. Abb. 5.17 zeigt den Verguss nach dem Ausheizen auf der Hotplate. Die Bonddrähte wirken rippenähnlich und sind dünn mit Polyimid-Epoxy-Composite bedeckt. Wäre der Aufbau länger auf der Hotplate geblieben, so würde sich das Polyimid-Epoxy-Composite weiter zusammenziehen und von den Bonddrähten lösen. Es würde eine kleine Kavität entstehen, welche beim nächsten Vergussschritt zu dem erwähnten Lufteinschluss führen könnte. Darüber hinaus sind so die Kräfte auf die Bonddrähte geringer.

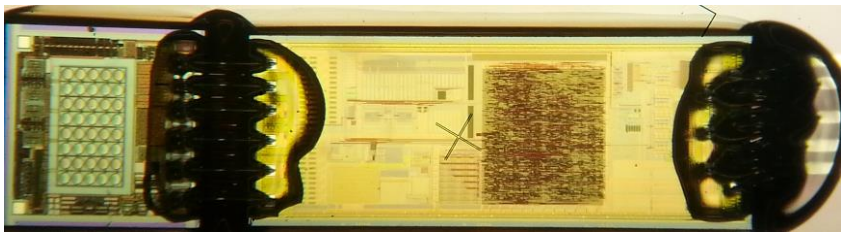


Abb. 5.17: Aufnahme von dem ersten vollständigen Verguss der Bonddrähte nach dem Ausheizen auf der Hotplate

Nachdem der erste Verguss durchgeführt wurde, ist der weitere Verguss eher unkritisch. Die Bonddrähte sollten je nach Bedarf noch ein- bis zweimal vergossen werden. Abb. 5.18 zeigt die vollständig vergossenen Bonddrähte.

a) b)

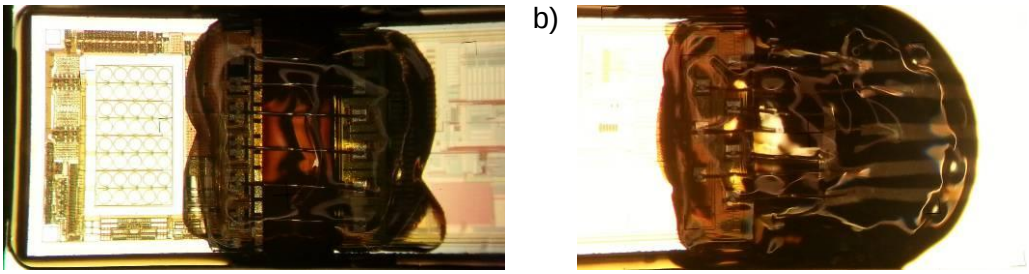


Abb. 5.18: Vollständiger Verguss der Chip-to-Chip Bonddrähte zwischen Drucksensor und SPP (a) und der Bonddrähte von SPP zum Chipträger (b)

Im nächsten Schritt wurden die Chipränder vergossen und auf der Hotplate ausgeheizt. Im Anschluss wurde die Hotplate-Temperatur auf ca. 90 °C reduziert, damit das Lösemittel schonender verdampfen konnte, da eine größere Menge Polyimid-Epoxy-Composite auf der Oberfläche aufgetragen werden kann. Der SPP wurde vollständig vergossen und der Chipträger erneut auf der Hotplate aufgeheizt, wie Abb. 5.19 zeigt.

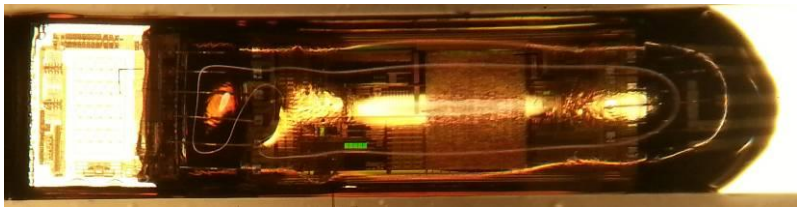


Abb. 5.19: Vollständig vergossener SPP

Der abschließende Vergussschritt fand auf der Hotplate statt. Wie Abb. 5.20 zeigt, wurden die Chipträger hierfür mit *Kapton*® Band direkt auf der Hotplate fixiert.

Abb. 5.20: Foto von Chipträgern auf der Hotplate, fixiert mit *Kapton*® Band

Durch die Hotplate war es möglich, das Polyimid-Epoxy-Composite genau zu positionieren, ohne dass es auf der Oberfläche verlief. Abb. 5.21 zeigt den finalen Verguss im Detail.

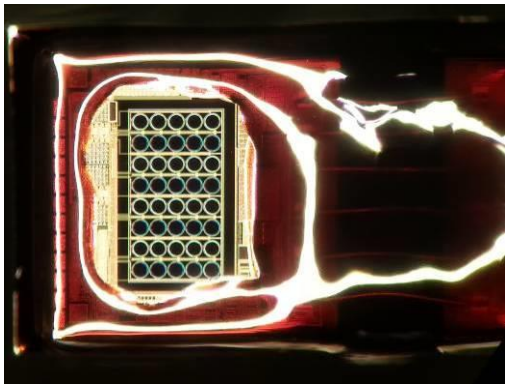


Abb. 5.21: Detailaufnahme des vergossenen Drucksensors

Das Abkühlen der Aufbauten sollte so schonend wie möglich durchgeführt werden. Im Idealfall sollte der Ofen nach der Aushärtung ausgeschaltet werden und langsam abkühlen. Der gesamte Ablauf mit allen nötigen Parametern ist in Tabelle 5 nochmals als Übersicht dargestellt.

Tabelle 5: Modifizierte Aushärtetemperaturen und Ablauf für das Polytec EP P-690 als Verguss

Schritt	Ort	Temperatur [°C]	Zeit [min]
Bonddraht Basis Verguss	Gel-Box / Hotplate	100	min. 1
Bonddraht Verguss 1	Gel-Box / Hotplate	100	max. 1
Bonddraht Verguss 2	Gel-Box / Hotplate	100	min. 1
Bonddraht Verguss 3	Gel-Box / Hotplate	100	min. 1
Chiprand Verguss	Gel-Box / Hotplate	100	min. 1
SPP Oberflächenverguss 1	Gel-Box / Hotplate	90 - 95	min. 1
SPP Oberflächenverguss 2	Gel-Box / Hotplate	90 - 95	min. 1
DS Oberflächenverguss	Hotplate	90 - 95	Nach Bedarf
Aushärten	Ofen	100	30
Aushärten	Ofen	120	20
Aushärten	Ofen	150	20
Aushärten	Ofen	195	20
Aushärten	Ofen	275	30
Abkühlen	Ofen ausgeschaltet	-	-

5.3.4 Zusammenfassung: Entwicklung des Bonddraht- und Oberflächenvergusses

Es wurde erfolgreich ein Prozess für den Bonddraht- und Oberflächen-Verguss von ASICs mit einem Polyimid-Epoxy-Composite entwickelt. Der Prozess wurde so weit optimiert, dass es möglich war, Bereiche der Chipoberfläche auszusparen. Dies war bei den genutzten kapazitiven Drucksensor-ASICs zwingend notwendig. Diese Technik kann aber auch auf andere ASICs übertragen werden, bei denen eine funktionelle Oberfläche vorhanden ist, welche nicht vergossen werden darf.

5.4 Entwicklung der Durchführung

5.4.1 Konzept der Durchführung und Umsetzung

Da für die Durchführung eine kommerziell erhältliche Keramikscheibe genutzt wurde (vgl. Kapitel 4.3.11), musste ein relativ großes Volumen gefüllt werden, damit die Keramikscheibe mit dem Chipträger verklebt werden konnte. Neben dem zu füllenden Volumen war der große Durchmesser der Scheibe problematisch.
Im Idealfall wäre die Durchführung vor dem Aufkleben und Vergießen der Chips aufgebracht worden, da so der Chipverguss keiner zusätzlichen thermischen und mechanischen Belastung ausgesetzt wäre. Dies war jedoch aufgrund der großen Keramikscheibe nicht möglich. Das Tool zum Drahtbonden der Chips hätte nicht ausreichend Platz gehabt und somit wäre ein Drahtbonden im Vorfeld nicht möglich gewesen. Abb. 5.22 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Durchführung.

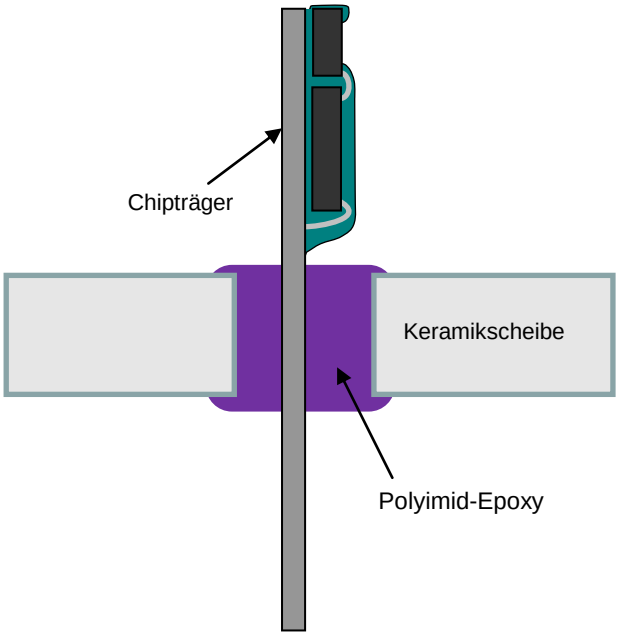


Abb. 5.22: Schematische Darstellung des Konzeptes für die Durchführung

Zunächst musste ein Aufbau entwickelt werden, um den Chipträger und die Keramikscheibe in der gewünschten Position zu fixieren und gleichzeitig eine Form für das Polyimid-Epoxy-Composite bereitzustellen. Außerdem musste das Material den Aushärtetemperaturen des Polyimid-Epoxy-Composites standhalten. Darüber hinaus sollten so wenig Ausheizschritte wie möglich nötig sein, um die Sensormodule nicht unnötig zu belasten.

Zunächst wurde ein Aufbau aus Aluminium gefertigt, welcher eine schlitzförmige Bohrung zur Positionierung des Chipträgers und eine passende Fräsung für die Keramikscheibe aufwies. Dieser Aufbau konnte jedoch nicht als Form dienen, da das Polyimid-Epoxy-Composite an dem Aluminium haftetete und darüber hinaus das Polyimid in das Bohrloch für den Chipträger floss. Der Chipträger wurde also zunächst nur punktuell mit der Keramikscheibe verklebt, um die Bauteile zu fixieren. Nach dem ersten Aushärten wurde in einem zweiten Schritt, nach der Entnahme des Aufbaus aus der Form, versucht das Volumen zu füllen. Dies war jedoch nicht möglich.

Es wurde eine neue Form aus Silikon (*Wacker Silgel 612*) entwickelt, welche in Abb. 5.23 zu sehen ist und sie ermöglichte es die Kavität einfacher zu befüllen. Der Chipträger konnte in die Form hineingedrückt werden und war somit positioniert und fixiert, wie Abb. 5.23.a und Abb. 5.23.b zeigen. Durch das Silikon wurde eine Dichtwirkung erzielt, sodass kein Polyimid-Epoxy-Composite über den gesamten Chipträger fließen konnte. Die Keramikscheibe konnte abschließend ebenfalls in der Form positioniert werden, wie in Abb. 5.23.c zu erkennen ist. Es entstand somit die gewünschte Kavität in der Mitte der Keramikscheibe.

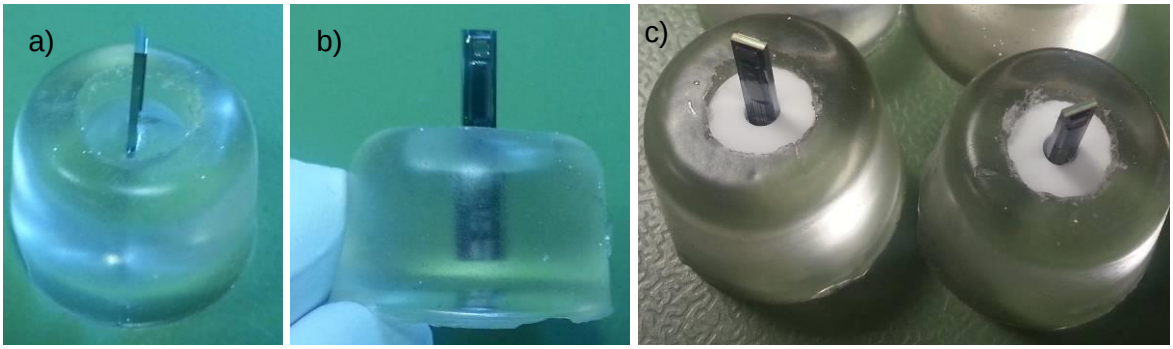


Abb. 5.23: Bilder von der Silikonform für die Durchführung mit einem hineingedrückten Chipträger (a) und (b). Silikonformen mit Chipträgern und Keramikscheibe (c)

Diese Form hatte jedoch den Nachteil, dass die maximale Temperatur für das gewählte Silikon, ohne Schäden zu verursachen, bei ca. 120 °C liegt. Diese Temperatur war zu gering für die vollständige Aushärtung des Polyimid-Epoxy-Composites. Es wurde daher ein Prozess entwickelt, bei dem der Aufbau zunächst für eine längere Zeit bei 120 °C im Ofen verweilte, um eine große Menge Lösemittel auszutreiben. Danach sollte der Aufbau aus der Form entnommen werden, um ohne Form vollständig im Ofen auszuhärten. Das Polyimid-Epoxy-Composite ist bei dieser Temperatur weich und verformbar, aber es ist stabil genug, um das Entformen zu überstehen.

Der starke Volumenverlust des Polyimid-Epoxy-Composites ermöglichte aber weiterhin keinen vollständigen Verguss. Ein festes Füllmittel wurde benötigt, um das zu füllende Volumen zu reduzieren. Es wurden zwei Ansätze erarbeitet, um das Volumen zu reduzieren, welche in Abb. 5.24 gezeigt sind. Bei Variante 1 wurden zunächst Dummy-Chips auf die Ober- und Unterseite geklebt, um das Volumen zu verkleinern. Die weitere Volumenreduzierung sollte mit einer Füllung aus Keramikperlen mit einem Durchmesser von 125 - 290 µm erreicht werden. Diese Perlen werden eigentlich als Strahlmaterial eingesetzt und bestehen, wie die Keramikscheibe, aus Aluminiumoxid. Da das Aufkleben der Dummy-Chips den Aufwand und die thermische Belastung erhöht, wurde in Variante 2 eine Füllung nur aus Keramikperlen angestrebt.

Die ersten Füllversuche zeigten, dass die Keramikperlen als Füllmaterial zu einem porösen Aufbau führten. Das Polyimid-Epoxy-Composite verklebte die Keramikperlen nur an den Berührungspunkten. Für einen dichten Verguss musste an der Oberfläche eine reine Schicht Polyimid-Epoxy-Composite vorliegen, wie in Abb. 5.24 gezeigt ist. Bei beiden Varianten war trotz des Füllmaterials ein zweiter Verguss nötig, um eine ausreichende Menge einzubringen.

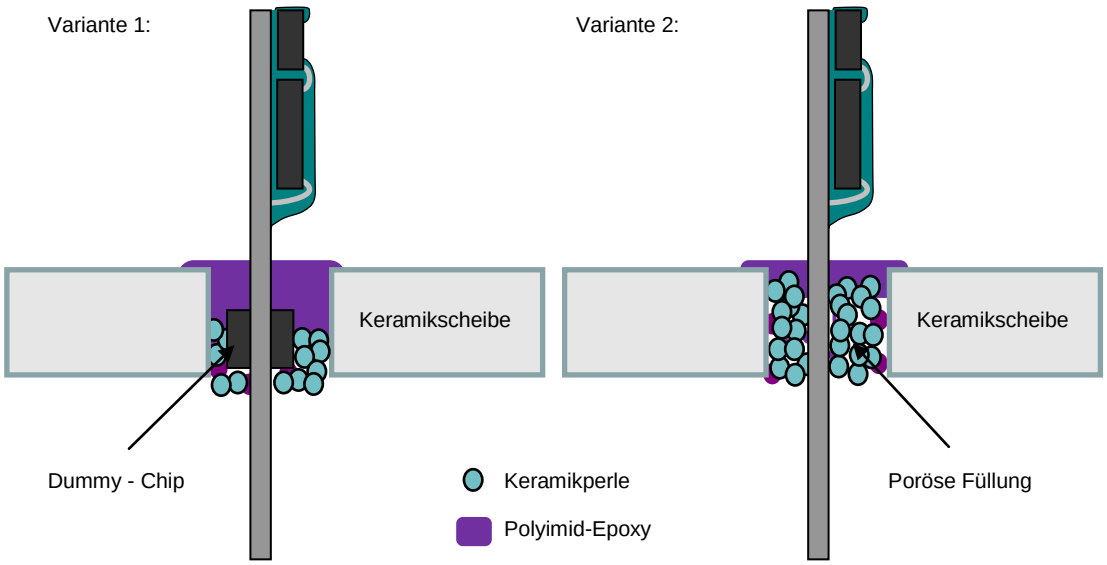


Abb. 5.24: Darstellung der beiden Durchführungsvarianten zur Reduzierung des zu füllenden Volumens. Variante 1 nutzt Dummy-Chips in Kombination mit Keramikperlen und Variante 2 nutzt eine reine Füllung mit Keramikperlen

5.4.2 Fazit der Durchführung Variante 1

Variante 1 der Durchführung war durch das separate Aufkleben der Dummy-Chips weitaus aufwändiger in der Herstellung, dafür entstand eine homogene Oberfläche, wie Abb. 5.25 zeigt.

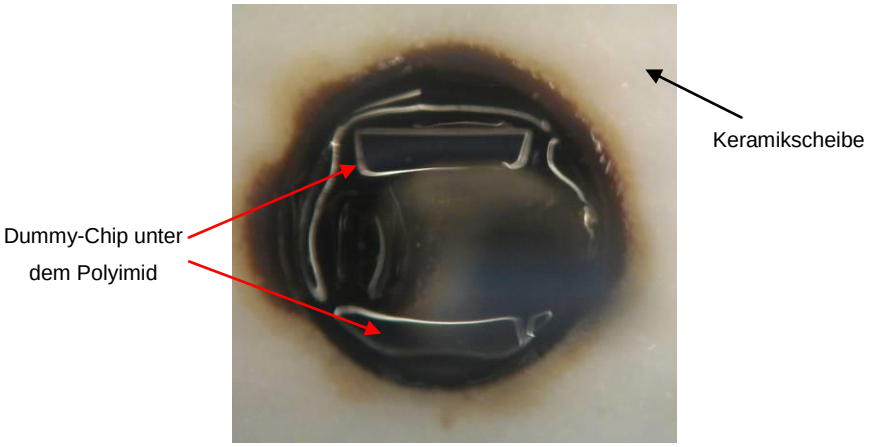


Abb. 5.25: Aufnahme der Durchführung Variante 1

Tests mit Druckluft zeigten, dass die Aufbauten jedoch nicht dicht waren. Dies ist mit der nochmals starken thermischen Belastung während der ALD-Beschichtung, in Kombination mit Haftungsproblemen des Polyimid-Epoxy-Composites auf der Unterseite des Chipträgers zu erklären. Da für die Herstellung der Sensormodule ungedünnte Chipträger verwendet wurden, befand sich auf der Unterseite ein undefinierter Materialmix aus Rückständen der

vorherigen Prozessschritte. Es kam zu einer Spaltbildung, welche in Abb. 5.26 zu erkennen ist. Der Spalt führte entlang der gesamten Unterseite des Chipträgers.

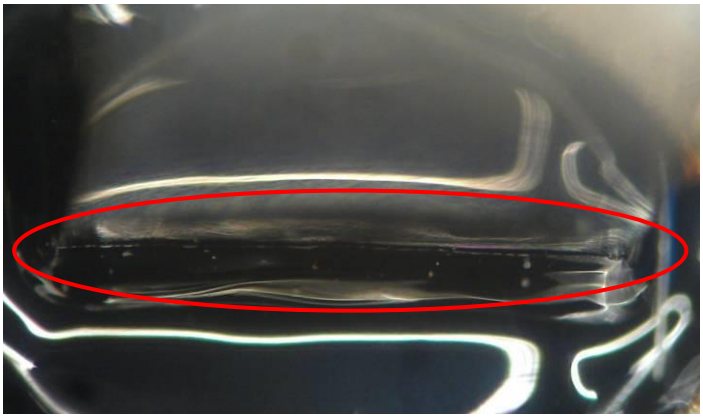


Abb. 5.26: Haftungsprobleme des Polyimid-Epoxy-Composites an der Chipträgerunterseite der Durchführung Variante 1

Das Anschleifen der Chipträgerunterseite löste dieses Problem und es konnte eine dichte Durchführung hergestellt werden.

5.4.3 Fazit der Durchführung Variante 2

Bei der Herstellung von Variante 2 der Durchführung wurde das Aufkleben der Dummy-Chips eingespart und der Aufwand somit reduziert. Abb. 5.27 zeigt die Variante 2 der Durchführung.

Abb. 5.27: Durchführung Variante 2

Bei Variante 2 trat bei den ersten Versuchsreihen, ähnlich wie bei Variante 1 (vgl. Kapitel 5.4.2), eine Spaltbildung entlang der Chipträgerunterseite auf. Neben der Spaltbildung konnte eine weitere potentielle Undichtigkeit festgestellt werden. Abb. 5.28 zeigt eine Detailaufnahme der Verklebung. Eine Testreihe ergab, dass nicht vollständig mit Polyimid

bedeckte Keramikperlen an der Oberfläche Undichtigkeiten hervorriefen. Es musste also ebenfalls ein zusätzlicher Arbeitsschritt eingeführt werden, damit die Oberfläche dicht war.

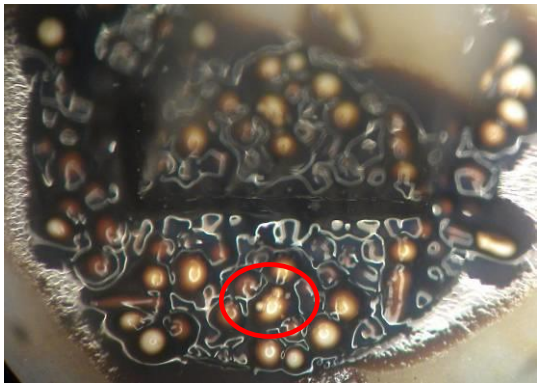


Abb. 5.28: Detailaufnahme der Durchführung Variante 2 mit einer markierten Undichtigkeit an der Oberfläche

5.4.4 Auswahl der genutzten Variante

Beide Aufbauvarianten zeigten, dass mit einem aufwändigen Vergusskonzept eine dichte Durchführung hergestellt werden konnte. Die Füllkörper ermöglichten zwar das Verkleinern der zu füllenden Volumina, aber die entstehenden Undichtigkeiten bildeten ein großes Risiko. Eine Minimierung des Volumens, ohne hinzukommende Risiken, wäre somit nur mit einer individuell angefertigten Keramikscheibe möglich.

Die Oberfläche der Chipträgerunterseite spielte eine große Rolle für die Haftung. Ein Anschleifen des Chipträger-Wafers sorgte für eine gleichmäßige und saubere Oberfläche an der Unterseite.

Bezüglich der Performance bei der Druckmessung kann gesagt werden, dass beide Varianten ein sehr gutes Ergebnis erzielten und kein messbarer Unterschied erkennbar war. Da mit Variante 1 eine größere Wahrscheinlichkeit für eine dichte Durchführung gegeben war, wurde diese trotz des höheren Aufwands bevorzugt.

5.4.5 Verklebung mit Silikon für Passivierungstests

Für einige Passivierungs- bzw. Vergussversuche wurde die Keramikscheibe nach der ALD-Passivierung mit einem Silikon (*Three Bond 1120G*) verklebt, da der Aufbau mit dem Polyimid-Epoxy-Composite weitaus aufwändiger war. Für diese Verklebung wurde ebenfalls die Silikonform genutzt.

5.4.6 Zusammenfassung: Entwicklung der Durchführung

Es konnte erfolgreich ein Siliziumträger mit einer Aluminiumoxid Keramikscheibe verklebt werden, um eine temperaturfeste Durchführung herzustellen. Ein Polyimid-Epoxy-Composite als Kleber ermöglichte eine Belastung mit hohen Temperaturen von bis zu 290 °C über mehrere Stunden. Diese hohe Temperaturstabilität war notwendig für die ALD-Passivierung mit Materialien wie z.B. Ta_2O_5. Durch den Einsatz von Keramikperlen als Füllkörper konnte auch ein größeres Volumen mit dem Polyimid-Epoxy-Composite gefüllt werden.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Keramikscheibe genutzt, welche kommerziell erhältlich und nicht auf den Chipträger abgestimmt ist. Hierdurch musste ein unnötig großes Volumen mit Polyimid-Epoxy-Composite gefüllt werden. Die Versuche zeigten, dass ein kleines Volumen für die Verklebung besser geeignet wäre, somit wäre eine Keramikscheibe mit einer auf die Anwendung zugeschnittener Öffnung besser geeignet. Alternativ wäre eine Durchführung aus Titan eine gute Wahl.

5.5 Vorbereitung der Sensormodule für die ALD-Passivierung

Abb. 5.29.a zeigt schematisch das aufgebaute Sensormodul ohne Passivierung. Die ASICs wurden auf den Chipträger aufgeklebt, mit Boddrähten kontaktiert und vergossen. Die Durchführung wurde ebenfalls angebracht.
In Abb. 5.29.b wird der nächste Schritt im Aufbau des Sensormoduls dargestellt. Da der Chipträger auf der rechten Seite noch über Pads für die SMD-Kondensatoren bzw. Pads für die Zwei-Draht-Leitung verfügt, musste dieser Bereich vor der Passivierung geschützt werden. Die ALD-Passivierung würde eine elektrische Kontaktierung mit einem Leitkleber verhindern. Aus diesem Grund wurde dieser Bereich mit Kapton® Band abgeklebt. Danach wurde die hermetisch dichte und medienresistente ALD-Passivierung aus 50 nm Al_2O_3 und 50 nm Ta_2O_5 auf der gesamten Oberfläche des Sensormoduls abgeschieden. Nach der Beschichtung konnte das Kapton® Band wieder entfernt werden.

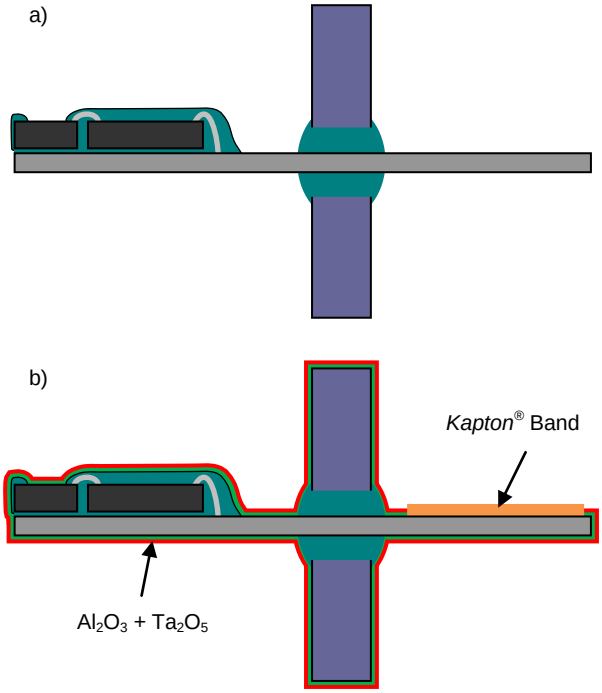


Abb. 5.29: Schematische Darstellung des Sensormoduls vor der Passivierung (a). Das Sensormodul nach der Passivierung und mit Kaptonband geschützten Padstrukturen (b).

5.5.1 Reinigung der Sensormodule

Bei dem gesamten Aufbau der Sensormodule musste auf Sauberkeit geachtet werden, damit keinerlei Einschlüsse im Verguss waren und auch die Oberfläche unversehrt und sauber war. Dennoch musste die Oberfläche vor der ALD-Passivierung gereinigt werden, um mögliche Partikel zu entfernen. Hierfür wurde das Modul zunächst in Isopropanol und danach in DI-Wasser getaucht. Nach dem Eintauchen wurde das Sensormodul mit Stickstoff trocken gepustet.

5.5.2 Maskierung der Sensormodule und Montageblock

Damit die Pads für die SMD-Kondensatoren nicht passiviert wurden, musste der Chipträger-Bereich hinter der Durchführung geschützt werden. Neben der Maskierung sollte auch eine vereinfachte Handhabung der Sensormodule erzielt werden. Hierfür wurden die Sensormodule mit *Kapton*® Band auf einen Aluminiumblock geklebt, welches auch gleichzeitig den Bereich der Pads abgedeckt. Abb. 5.30 zeigt die Sensormodule auf dem Aluminiumblock.

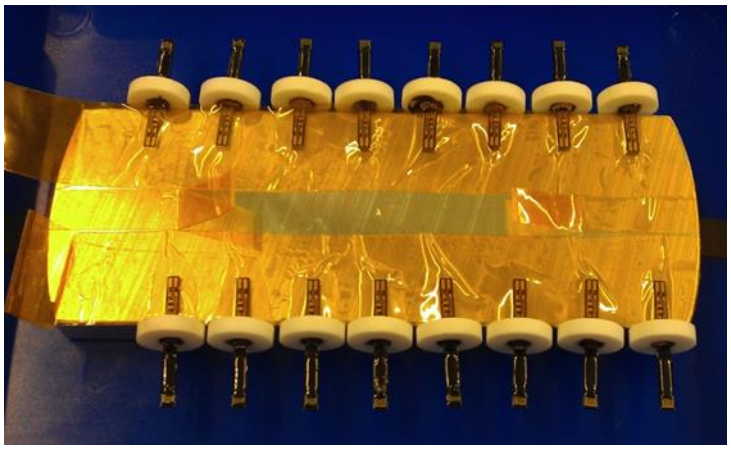


Abb. 5.30: Sensormodule auf einem Aluminiumblock, befestigt mit *Kapton*® Band vor dem ALD-Prozess

5.5.3 Temperung der Sensormodule

Vor der ALD-Passivierung wurde der in Kapitel 5.5.2 gezeigte Aufbau getempert. Hierfür wurde der Aufbau auf 290 °C erhitzt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Dieser Schritt sollte einen hohen Imidisierungsgrad des Polyimids erzeugen. Diese Temperatur wurde gewählt, weil die ALD-Abscheidung bei maximal 275 °C stattfindet und die Materialien vor der Passivierung konditioniert werden sollten.

5.5.4 Zusammenfassung: Vorbereitung der Sensormodule für die ALD-Passivierung

Die Reinigung und Vorbereitung der Sensormodule für die ALD-Passivierung sind eine wichtige Grundlage für eine defektfreie Schicht. Es musste auf Sauberkeit geachtet werden, da selbst kleinste Partikel zu einem Defekt in der ALD-Passivierung führen könnten. Es konnte erfolgreich eine Fixierung und gleichzeitige Maskierung mit *Kapton*® Band hergestellt werden, um die Pads des Chipträgers vor der ALD-Passivierung zu schützen.

5.6 Prozessparameter für die ALD-Passivierung

Für die Abscheidung der ALD-Passivierung wurde eine ALD-Anlage (*Sunale™ P-200 ALD reactor, ALS system*) der Firma *Picosun* genutzt. Basierend auf den bereits im Fraunhofer IMS evaluierten Daten [32] und unter Berücksichtigung der Temperaturbelastung für die Bonddrähte und das Polyimid, wurden Schichtdicken von 50 nm Al_2O_3 und 50 nm Ta_2O_5 angestrebt [32]. Die Prozessparameter für diese Schichten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Schichtdicken und Prozessparameter

Material:	Dicke: [nm]	Temperatur: [°C]	Anzahl der Zyklen	Aufwachsrate pro Zyklus [Å]
Al_2O_3	50	200	430	1,2
Ta_2O_5	50	275	1000	0,5

5.7 Adapterplatine und SMD-Kondensatoren

Für die in dieser Arbeit genutzten ASICs wurden bereits FR-4 Chipträger gefertigt, um die Chips zu testen. Diese FR4-Chipträger wurden zur besseren Handhabung und späteren Kontaktierung als Adapterplatinen genutzt. Da vorwiegend Aufbauten mit Chipträgern der Variante V1 aufgebaut wurden, wird der Ablauf auch anhand dieser Variante erläutert (vgl. Kapitel 5.3.2)

Abb. 5.31 zeigt den schematischen Aufbau im Querschnitt. Der hintere Bereich des Siliziumchipträgers wurde mit einem Silikonkleber (*ThreeBond 1220*) auf die Adapterplatine geklebt. Es wurde hierbei ein Silikon verwendet, um eine mechanische Entkopplung zu erzielen. Die elektrische Verbindung wurde hierbei mit dünnen Drähten hergestellt. Auf der Adapterplatine wurde der Draht angelötet. Auf dem Chipträger wurde für den leitenden Kontakt ein Silberleitkleber genutzt (*EPO-TEK® H20E*). Zur abschließenden Verbindung an die Zwei-Draht-Leitung wurden Anschlusspins am hinteren Bereich der Adapterplatine angelötet.

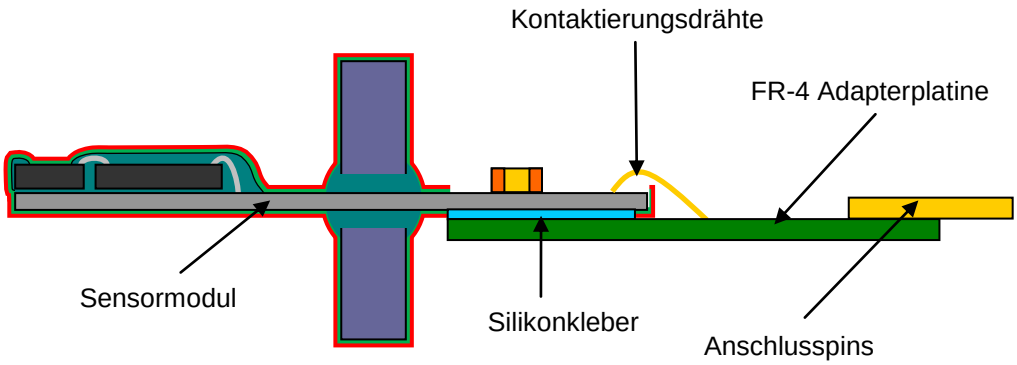


Abb. 5.31: Schematischer Aufbau des Chipträgers mit verklebter und kontaktierter Adapterplatine im Querschnitt

Abb. 5.32.a zeigt die Originalplatine und die modifizierte Version für Chipträger der Variante V1 im direkten Vergleich. Für den Chipträger der Variante V1 wurde die gesamte Schaltung auf der Adapterplatine nicht benötigt, dies wäre nur bei den anderen Varianten nötig gewesen. Der hintere Bereich der Adapterplatine wurde für die Montage in dem späteren

Gehäuse zurechtgeschnitten, welches in Kapitel 5.8 beschrieben wird. Die angelöteten Drähte sind in Abb. 5.32.b zu erkennen. Die Leiterbahnen wurden nach den Pads durchtrennt, um Kurzschlüsse zu verhindern.

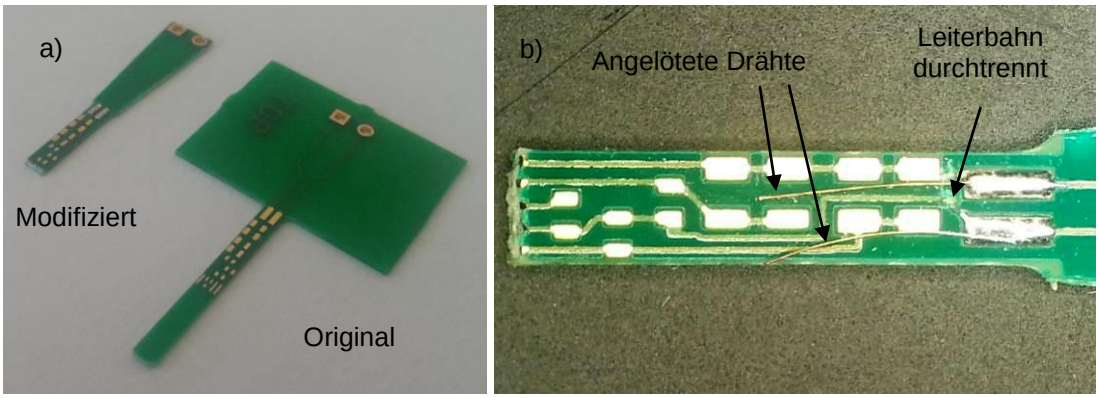


Abb. 5.32: Abbildung der FR-Platine im Original und nach der Modifikation (a) und die modifizierte Adapterplatine mit angelöteten Drähten im Detail (b)

Abb. 5.33.a zeigt das vollständig aufgebaute Sensormodul. Die SMD-Kondensatoren wurden ebenfalls mit dem Silberleitkleber (*EPO-TEK® H20E*) auf die Pads aufgeklebt. Abb. 5.33.b zeigt das Sensormodul neben einer 1 Euro Münze.

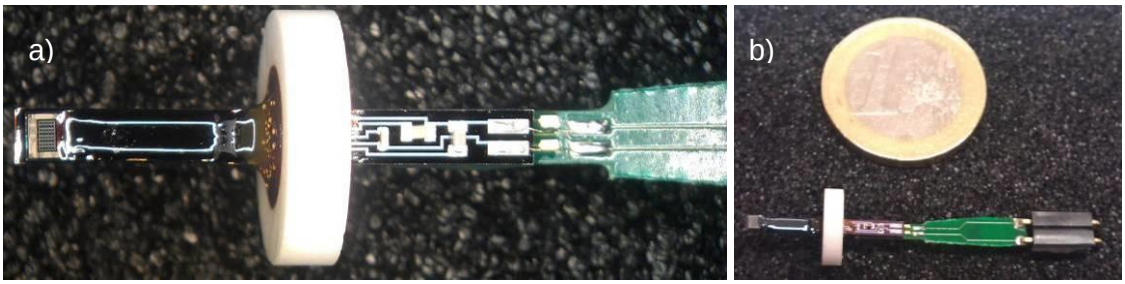


Abb. 5.33: Vollständig aufgebautes und bestücktes Sensormodul (a). Das Sensormodul neben einer 1 Euro Münze (b)

5.8 Das Gehäuse für das Sensormodul

Das Gehäuse für das Sensormodul sollte mehrere Aufgaben erfüllen können (vgl. Kapitel 3.4). Es sollte für die druckmesstechnische Charakterisierung des Sensormoduls die Möglichkeit bieten, das Sensormodul in einer Flüssigkeit zu positionieren und gleichzeitig mit einem definierten Druck zu beaufschlagen. Dies war z.B. für die Kalibration des Sensormoduls erforderlich.

Für die beschleunigte Alterung musste das Sensormodul in einem Gehäuse positioniert werden, welches fest verschlossen werden konnte. Hinsichtlich des Bio- bzw.

Chemosensors wäre es darüber hinaus optimal, wenn es möglich wäre, das Stützgitter für die späteren Hydrogelmessungen einzubauen. Es wurde also ein Universalgehäuse entwickelt, welches durch verschiedene aufschraubbare Adapter an die gewünschte Aufgabenstellung angepasst werden konnte.

Abb. 5.34 zeigt den schematischen Aufbau des Gehäuses mit zwei verschiedenen Aufsätzen. Das Gehäuse selbst wurde so einfach wie möglich aufgebaut. Das Sensormodul wurde in den Körper eingesetzt und zum Fixieren wurde auf der Unterseite ein Deckel aufgeschraubt. Die Abdichtung erfolgte mit einem Dichtungsring. Auf der anderen Seite konnte der gewünschte Adapter aufgeschraubt werden, welcher ebenfalls mit einem Dichtungsring abgedichtet wurde.

Das Gehäuse in Abb. 5.34.a besitzt ein aufschraubbares Plexiglasrohr, um eine Testfüssigkeit einzufüllen und die Option, mit einem pneumatischen Schnellsteckverbinder einen Druckluftschlauch anzubringen. Abb. 5.34.b zeigt das Gehäuse mit einem dichten aufgeschraubten Deckel für die beschleunigte Alterung. Auch bei dieser Variante konnte Flüssigkeit in das Gehäuse eingefüllt werden, damit die Alterung im feuchten Medium stattfinden konnte. Das Entlüftungsloch verhinderte einen Überduck beim Aufschrauben des Deckels.

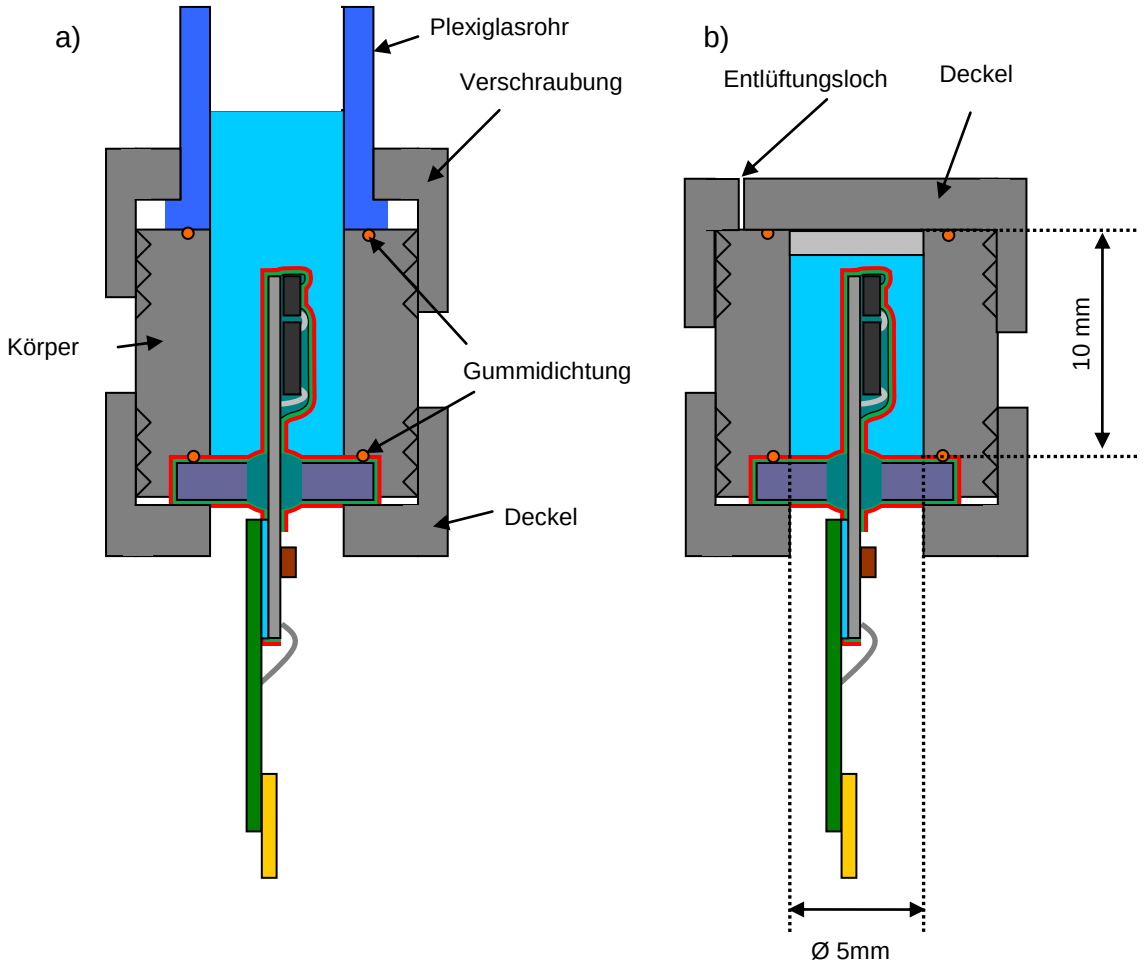


Abb. 5.34: Schematische Darstellung des Universalgehäuses für das Sensormodul mit Plexiglasaufsatz (a) und mit aufgeschraubtem Deckel (b)

Abb. 5.35.a zeigt den Körper des Gehäuses vor dem Einbringen des Sensormoduls. Der eingefräste Absatz für die Keramikscheibe und der Dichtungsring sind zu erkennen. In Abb. 5.35.b wurde das Sensormodul eingebracht. Zur Fixierung des Sensormoduls und zum Anpressen der Keramikscheibe an den Dichtungsring wurde ein Deckel aufgeschraubt, welcher in Abb. 5.35.c gezeigt ist.

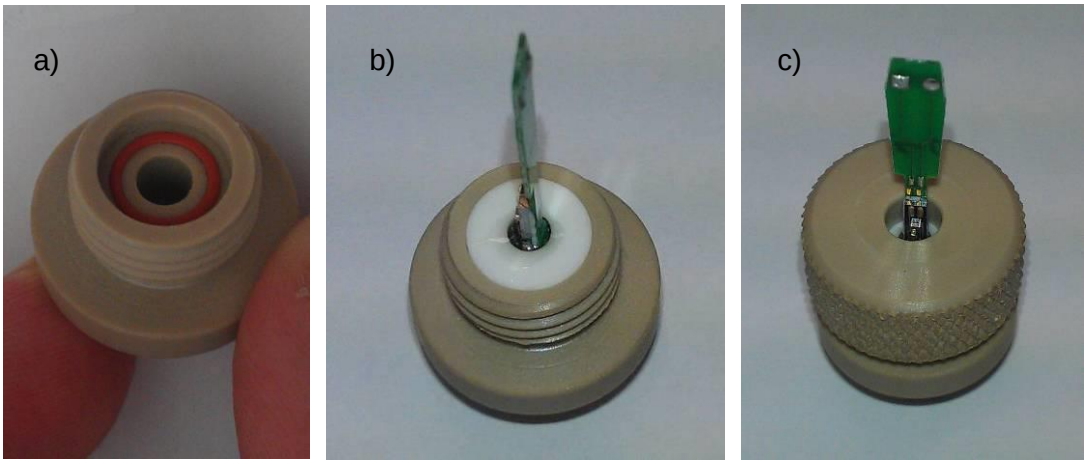


Abb. 5.35: Abbildung des Gehäusekörpers vor (a) und nach (b) dem Einsetzen des Sensormoduls. Das Sensormodul wird mit einem Deckel fixiert und an den Dichtungsring gepresst (c)

Abb. 5.36.a stellt das Gehäuse mit Plexiglasaufsatz dar und Abb. 5.36.b zeigt den Deckel für die Alterungstests.

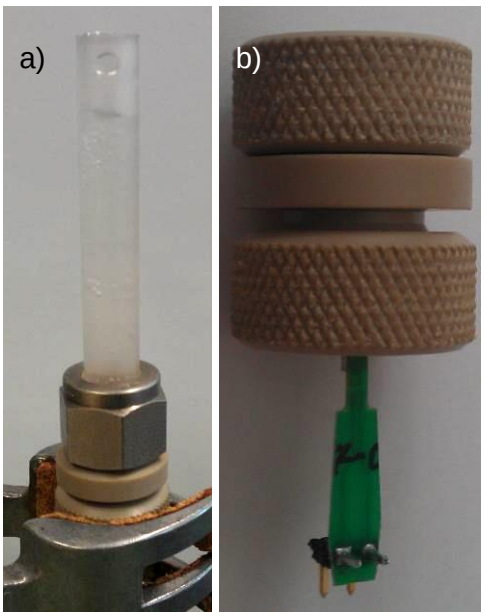


Abb. 5.36: Abbildung des Gehäuses mit aufgeschraubtem Plexiglasaufsatz (a) und mit aufgeschraubtem Deckel (b)

5.8.1 Zusammenfassung: Das Gehäuse für das Sensormodul

Es wurden Gehäuse aus PEEK hergestellt, welche durch ihren modularen Aufbau mehrere Funktionen erfüllen. Auf das Gehäuse konnte ein Plexiglasrohr aufgeschraubt werden, um eine ausreichende Menge Flüssigkeit einfüllen zu können. Dies ermöglichte es, das

Sensormodul in einer Flüssigkeit zu testen. An das Plexiglasrohr konnte mit einem pneumatischen Schnellsteckverbinder ein Druckkalibrator angeschlossenen werden, um das Sensormodul mit Druck zu beaufschlagen. Darüber hinaus konnte das Gehäuse mit einem Deckel fest verschlossen werden. Dies ermöglichte es, das Gehäuse als Druckbehälter für die Alterungstests einzusetzen.

5.9 Fazit: Fertigungsprozesse und Aufbauten zur Entwicklung des Sensormoduls

Das Kapitel 5 beschrieb den schrittweisen Aufbau des vollständig passivierten Sensormoduls inklusive Gehäuse. In Kapitel 5.1 wurde die Entwicklung von dem Layout bis zu der Fertigung der Chipträger beschrieben. Die Entwicklung der Chipkleber-Prozesse wurde in Kapitel 5.2 dargestellt. Im Rahmen dieser Entwicklung wurde auch die Materialauswahl des Polyimid-Epoxy-Composites getroffen. Zur Qualifizierung der Klebeverbindung wurden Schertests durchgeführt. Die Entwicklung des Bonddraht- und Oberflächenvergusses wurden in Kapitel 5.3 erläutert. Es konnte eine stetige Verbesserung des Prozesses durch die unterschiedlichen Verguss-Varianten beobachtet werden. In der finalen Version war es möglich, die ASICs vollständig zu vergießen, abgesehen von den Membranen des Drucksensors. Eine hochtemperaturfeste Durchführung, bestehend aus einer verklebten Aluminiumoxid Scheibe, wurde in Kapitel 5.4 beschrieben. Es wurden zwei unterschiedliche Methoden vorgestellt, um ein größeres Volumen mit einem Polyimid-Epoxy-Composite zu füllen. Es wurde unter anderem gezeigt, wie Al_2O_3-Perlen als Füllmaterial genutzt werden können, um das zu füllende Volumen zu verringern. Die Vorbereitung und Reinigung der Sensormodule für die ALD-Passivierung wurden in Kapitel 5.5 beschrieben. Die Prozessparameter für die ALD-Passivierung und die Schichtdicken wurden in Kapitel 5.6 präsentiert. Zur Finalisierung des Sensormoduls gehörte die Montage einer FR-4 Adapterplatine und das Aufbringen der SMD-Kondensatoren, was in Kapitel 5.7 beschrieben wurde. Abschließend erhielt das Sensormodul ein Gehäuse aus PEEK, welches durch den modularen Aufbau verschiedene Funktionen erfüllte und in Kapitel 5.8 dargestellt wurde. Es konnte für Druckmessungen in Luft oder in einer Flüssigkeit genutzt werden. Darüber hinaus diente es als Druckbehälter für die Alterungstests.

6 Defektuntersuchung der ALD-Passivierungsschichten

Da bei dem in dieser Dissertation vorgestellten Aufbau eine ALD-Passivierung über einem Polyimid-Epoxy-Composite-Teilverguss abgeschieden werden sollte, sind die Grenzflächen des Vergusses ein besonders kritischer Bereich (vgl. Kapitel 4.3.5). Durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen sind gerade im Bereich der Grenzflächen Rissbildungen der ALD-Passivierung möglich. Zudem können Partikel eine dichte Passivierung verhindern. Die Chips und die Chipträger für die Sensormodule wurden gesägt und drahtgebondet, wodurch eine Partikelbelastung möglich war.

6.1 Konzept für die Testaufbauten

Da die Untersuchung der ALD-Passivierung an den Sensormodulen schwierig war, wurde ein vereinfachter Testaufbau entwickelt. Abb. 6.1 zeigt den schematischen Aufbau des angestrebten Testverfahrens. Auf einer Siliziumprobe wurde eine AlSi Opferschicht aufgebracht. Auf das AlSi wurde danach das Polyimid-Epoxy-Composite aufgetragen und ausgehärtet. Abschließend erfolgte, wie bei den Sensormodulen, die ALD-Passivierung. Wird die Oberfläche des Aufbaus nun mit einer leitenden und korrosiven Flüssigkeit in Kontakt gebracht, so würde bei einem Defekt oder Riss in der ALD-Passivierung das Aluminium angegriffen werden.

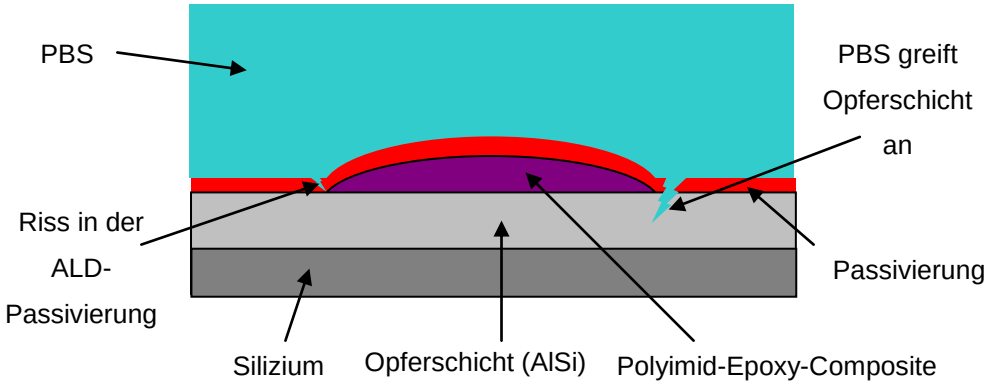


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Defektuntersuchung

Um dies zu beschleunigen und messbar zu machen, wurde zwischen der Opferschicht und der Flüssigkeit eine elektrische Spannung angelegt. Bei einer intakten Schicht war kein Stromfluss messbar, erst wenn die Flüssigkeit das Aluminium erreichte, floss ein Strom. Durch die angelegte Spannung wird die korrosive Reaktion beschleunigt [32]. Diese

amperometrische Messmethode ist ein gängiges Verfahren zur Untersuchung von Passivierungsschichten [32][76].

Abb. 6.2 zeigt den schematischen Aufbau für die amperometrische Defektuntersuchung. Der Aufbau bestand aus einer Siliziumprobe, welche mit einer AlSi Opferschicht beschichtet und auf deren Oberfläche ein Bereich mit Polyimid-Epoxy-Composite vergossen war. Dieser Aufbau wurde mit der ALD-Passivierung aus Al_2O_3 und Ta_2O_5 beschichtet. Um einen Behälter für das PBS zu erhalten, wurde ein Kunststoffrohr mit Silikon auf der Oberfläche verklebt. Die Passivierung wurde außerhalb des Behälters zerstört, um die AlSi Schicht kontaktieren zu können, welche die Anode bildete. Die Gegenelektrode und die Referenzelektrode befanden sich im PBS.

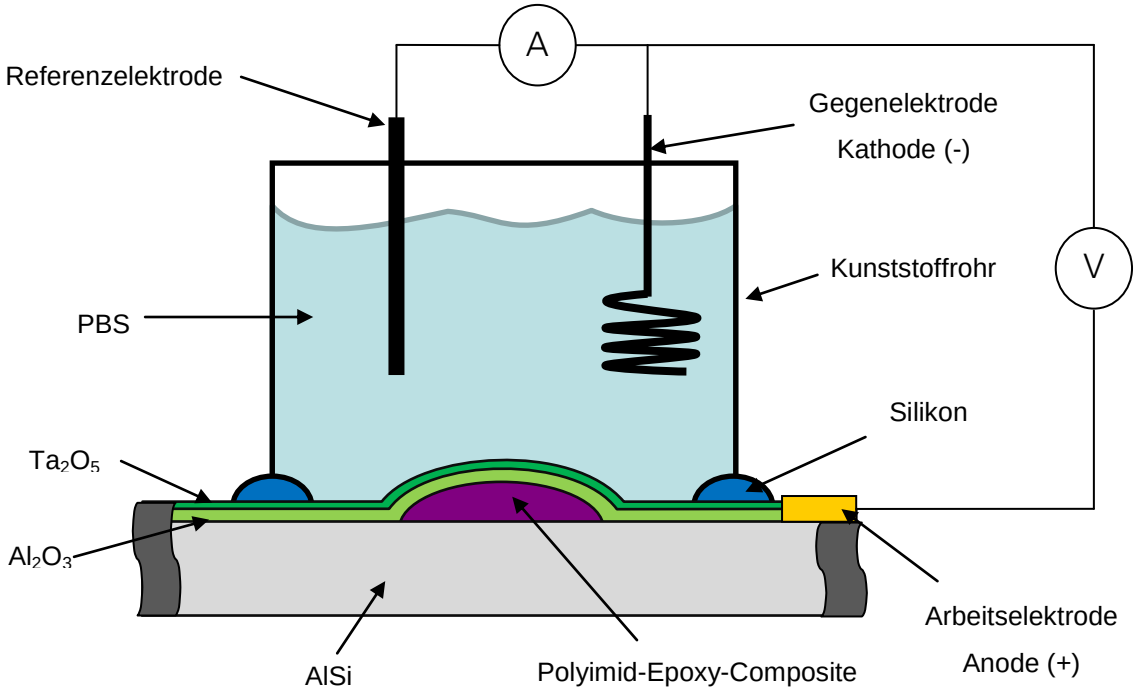


Abb. 6.2: Schematische Darstellung des Aufbaus für die amperometrische Defektuntersuchung

6.2 Herstellung der Proben

Für die Herstellung der Proben wurde zunächst ein Wafer prozessiert. Tabelle 7 zeigt die Laufkarte des Wafers.

Tabelle 7: Schichten der Proben für die Defektuntersuchung

Schicht:	Dicke [nm]	Material	Prozessierung
1	500	SiO_2	PECVD
2	10	Ti	Sputtern
3	40	TiN	Sputtern
4	900	AlSi	Sputtern

Nach der Prozessierung wurde der Wafer gesägt und so zu Proben mit den Abmessungen von 2,5 mm x 2,5 mm vereinzelt. Das Polyimid-Epoxy-Composite wurde gemäß den Herstellerangaben auf der Oberfläche aufgebracht und ausgehärtet (vgl. Kapitel 5.2.1). Abschließend, wurden die Proben analog zu den Sensormodulen bei 290 °C für eine Stunde getempert (vgl. Kapitel 5.5.3). Abb. 6.3 zeigt eine gesägte Probe mit dem Polyimid-Epoxy-Composite auf der Oberfläche.

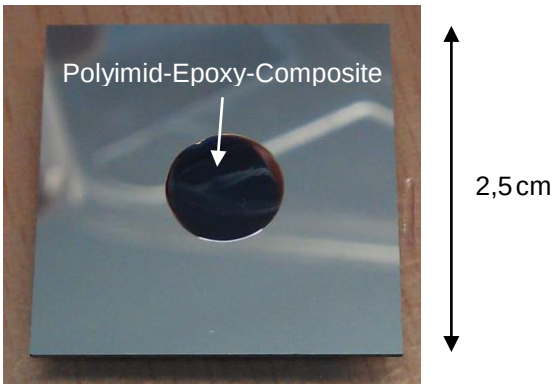


Abb. 6.3: Aufnahme einer gesägten Probe mit Polyimid-Epoxy-Composite auf der Oberfläche

Nach einer Reinigung mit Isopropanol und DI-Wasser (vgl. Kapitel 5.5.1) wurden die Proben in der ALD-Anlage mit den gleichen Parametern und Schichtdicken wie bei den Sensormodulen passiviert (vgl. Kapitel 5.6).

Nach der Passivierung in der ALD-Anlage wurden die Proben für die amperometrische Defektuntersuchung weiter aufgebaut. Abb. 6.4 zeigt den vollständigen Aufbau. Das Kunststoffröhrchen wurde mit Silikonkleber (*ThreeBond 1220*) aufgeklebt. Im Randbereich wurde die Passivierung mit einer Nadel zerstört und Leitkleber aufgetragen. Der Leitkleber sorgte für eine einfachere Kontaktierung der AlSi Opferschicht.

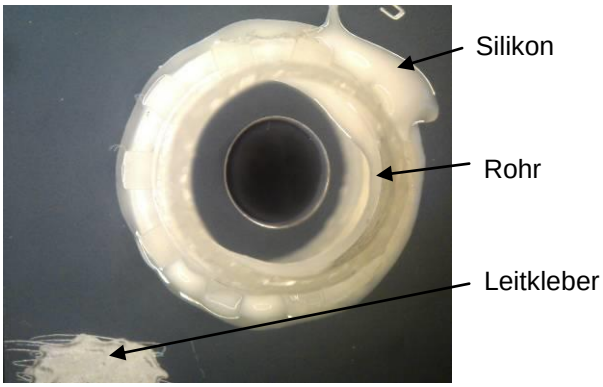


Abb. 6.4: Aufnahme der vollständig aufgebauten Probe für die amperometrische Defektuntersuchung in der Aufsicht

6.3 Optische Untersuchung am REM

Um im Vorfeld schon Risse in der ALD-Passivierung im Grenzbereich zwischen Polyimid-Epoxy-Composite und dem AlSi zu erkennen, wurden REM-Aufnahmen erstellt und begutachtet. Neben einer möglichen Rissbildung spielte dabei auch eine Dickenkontrolle der ALD-Schichten eine Rolle. Abb. 6.5.a zeigt die Aufnahme einer Probe mit Polyimid-Epoxy-Composite und eine Markierung des vergrößerten Bereichs. Dieser ist in Abb. 6.5.b dargestellt und zeigt die passivierte Grenzfläche zwischen Polyimid-Epoxy-Composite und AlSi in einem Betrachtungswinkel von 45°. Die Aufnahme verdeutlicht, dass keine Risse, bedingt durch die Temperatur in diesem Bereich zu erkennen waren.

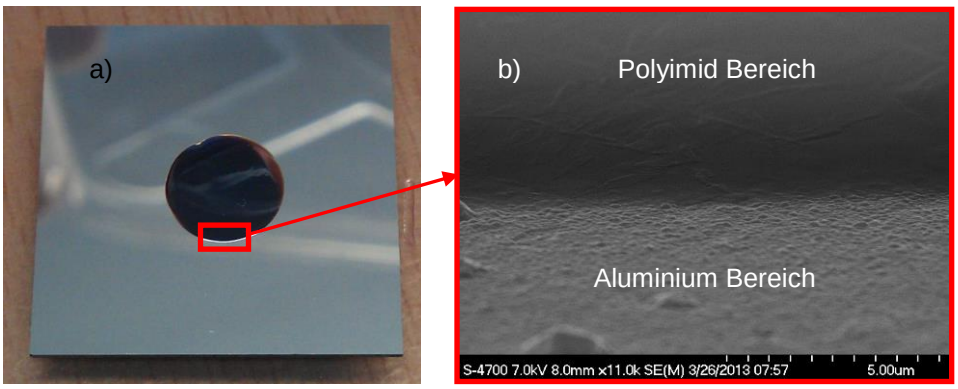


Abb. 6.5: Aufnahme einer Probe mit Polyimid-Epoxy-Composite (a) und eine Markierung des vergrößerten Bereichs, welcher die mit der ALD-Passivierung versehene Oberfläche in einem Betrachtungswinkel von 45° im REM zeigt (b). Unter der ALD-Schicht ist das AlSi bzw. das Polyimid-Epoxy-Composite

Abb. 6.6.a zeigt die REM-Aufnahme der mit ALD-passivierten Grenzfläche zwischen Polyimid-Epoxy-Composite und der AlSi-Schicht. Auch nach einem Bruch der Probe ist die

ALD-Passivierung im Bereich der Grenzfläche intakt. Eine Schichtdickenmessung zur Kontrolle der Ta_2O_5-Schicht ist in Abb. 6.6.b dargestellt. Es wurde eine Schichtdicke von ca. 48 nm gemessen, was der geplanten 50 nm Schicht entspricht, werden die Ungenauigkeiten des REMs mit einbezogen. Die Ta_2O_5 wirkt bei den REM-Aufnahmen sehr hell und überstrahlt die darunter liegende Al_2O_3-Schicht.

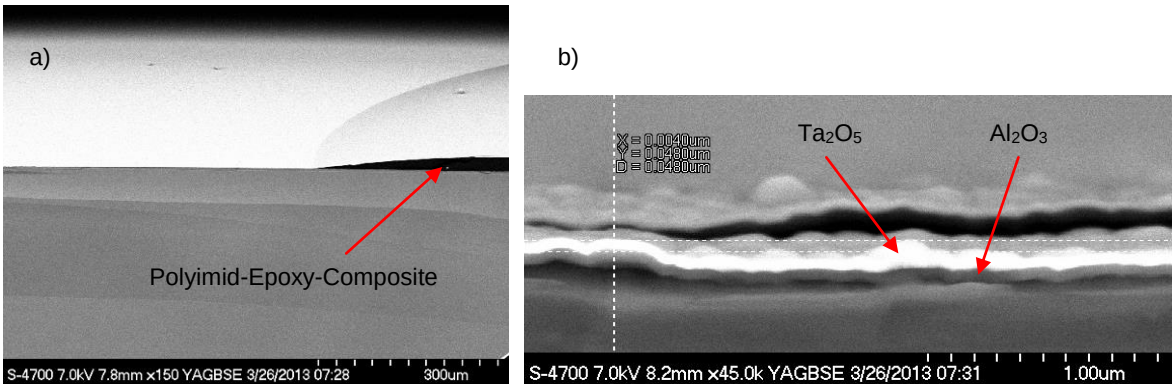


Abb. 6.6: REM-Aufnahme der mit ALD-passivierten Grenzfläche zwischen Polyimid-Epoxy-Composite und der AlSi Schicht (a). REM-Aufnahme der Bruchkante mit Schichtdickenmessung (b).

6.4 Amperometrische Defektuntersuchung

6.4.1 Messsystem und Ablauf der Messung

Für die Messungen wurde ein Impedance Analyzer (*Autolab µAUTOLABIII/FRA2*) genutzt, mit dem der Messablauf automatisiert durchgeführt werden konnte.

Als Anregung wurde eine Spannungsrampe von 1 bis 5 V, mit einer Schrittweite von 1 V gefahren, wobei jede Stufe 5 Minuten gemessen wurde. Die Obergrenze von 5 V wurde gewählt, da dies oft der Betriebsspannung eines Implantats entspricht und bei vorhandenen Defekten zu einer schnellen Auflösung der Opferschicht führen würde [32].

Wenn die Probe die erste Messung erfolgreich überstanden hatte, wurde sie für eine Dauermessung eingesetzt. Die Dauermessung bestand aus 2 x 25 Stunden bei 5 V. Alle Messungen wurden in PBS und bei Raumtemperatur durchgeführt.

6.4.2 Messergebnisse bei steigender Spannung

Die ersten vermessenen Aufbauten zeigten bereits bei geringen Spannungen einen Stromfluss. Abb. 6.7 zeigt den Stromanstieg bei einer angelegten Spannung von 3 V. Nach 300 Sekunden bei 3 V konnte ein Strom von ca. 5×10^{-5} A gemessen werden.

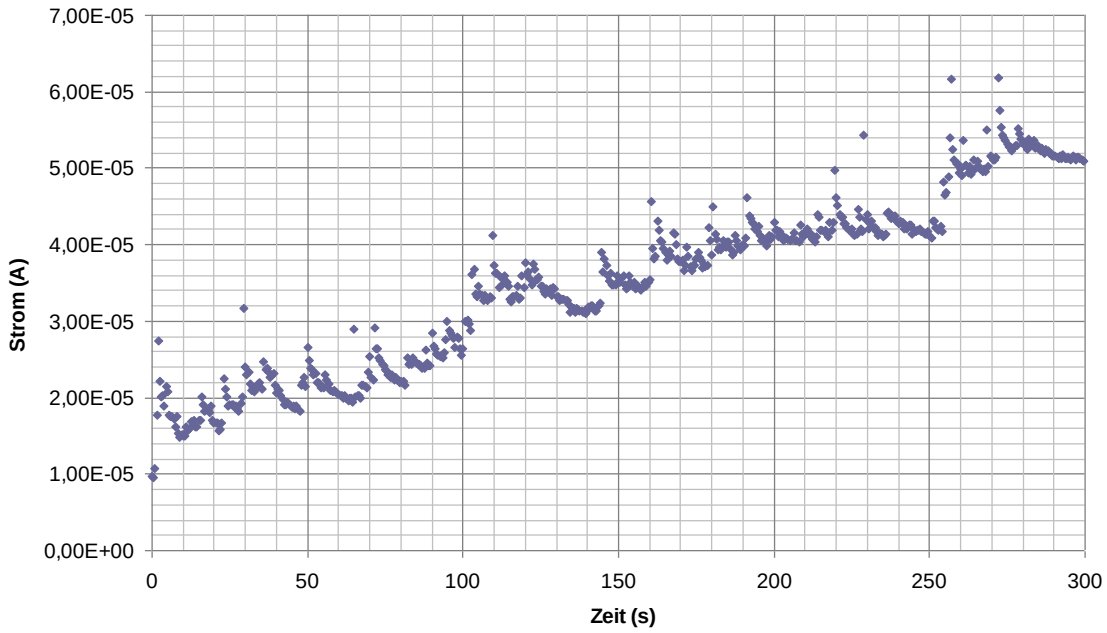


Abb. 6.7: Stromanstieg einer Probe mit defekter ALD-Passivierung bei 3 V

Bei einer Spannung von 4 V konnten erste Bläschen in dem PBS festgestellt werden und der Strom stieg auf ca. 9 x 10^{-5} A, wie Abb. 6.8 zeigt. Die Messung wurde nach 60 Sekunden abgebrochen, da die Auflösung der Opferschicht beobachtet werden konnte.

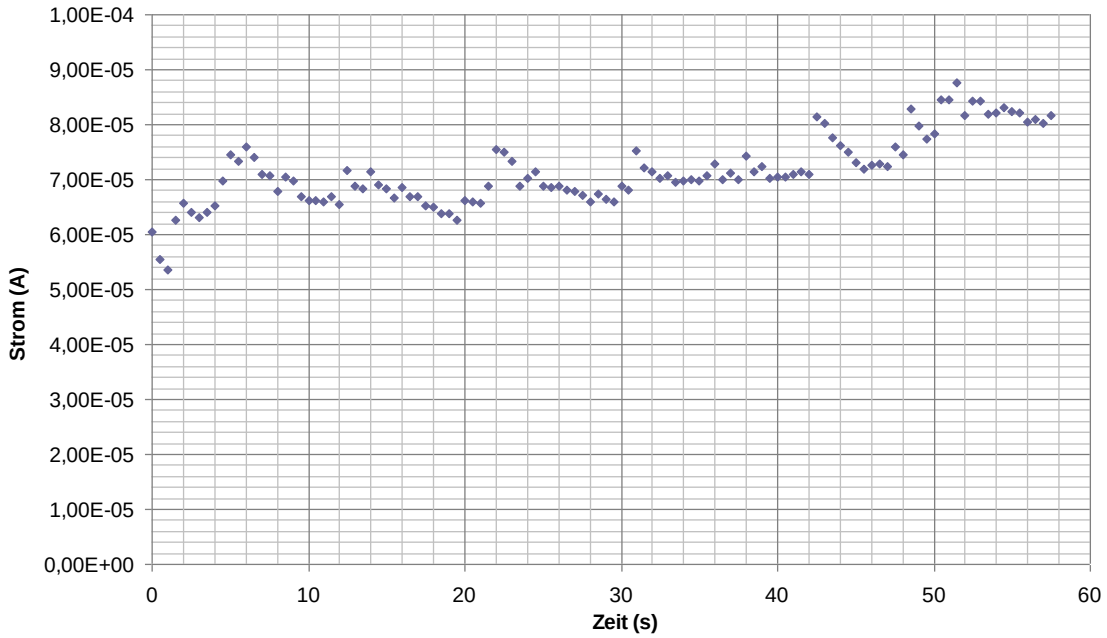


Abb. 6.8: Stromanstieg einer Probe mit defekter ALD-Passivierung bei 4 V

Alle Proben aus der ersten Charge zeigten Defekte in der ALD-Passivierung. Auf den REM-Bildern waren keine Risse in der ALD-Passivierung erkennbar, aber es konnten vereinzelt

Partikel auf der Oberfläche ausgemacht werden, welche zu Defekten führen könnten. Bei der folgenden Charge wurde der Reinigungsprozess mit Isopropanol und DI-Wasser intensiver durchgeführt und die Handhabung wurde danach bezüglich der Sauberkeit optimiert. Die Proben wurden zudem auch direkt vor dem Einlegen in die ALD-Anlage mit Stickstoff abgepustet.

Das Ergebnis der optimierten Reinigung zeigt Abb. 6.9. Die amperometrische Defektuntersuchung ergab, dass die ALD-Passivierung keine Defekte aufwies. Es wurden hierbei die Messungen bei den verschiedenen Spannungen in einem Diagramm dargestellt. Die Spannungsversorgung wurde vor der jeweiligen Spannungserhöhung ausgeschaltet, was den kurzen Stromanstieg vor der jeweiligen Messung erklärt. Außerdem wurden durch Erschütterungen des Messplatzes Artefakte erzeugt, wie bei der 3 V Messung zu erkennen ist.

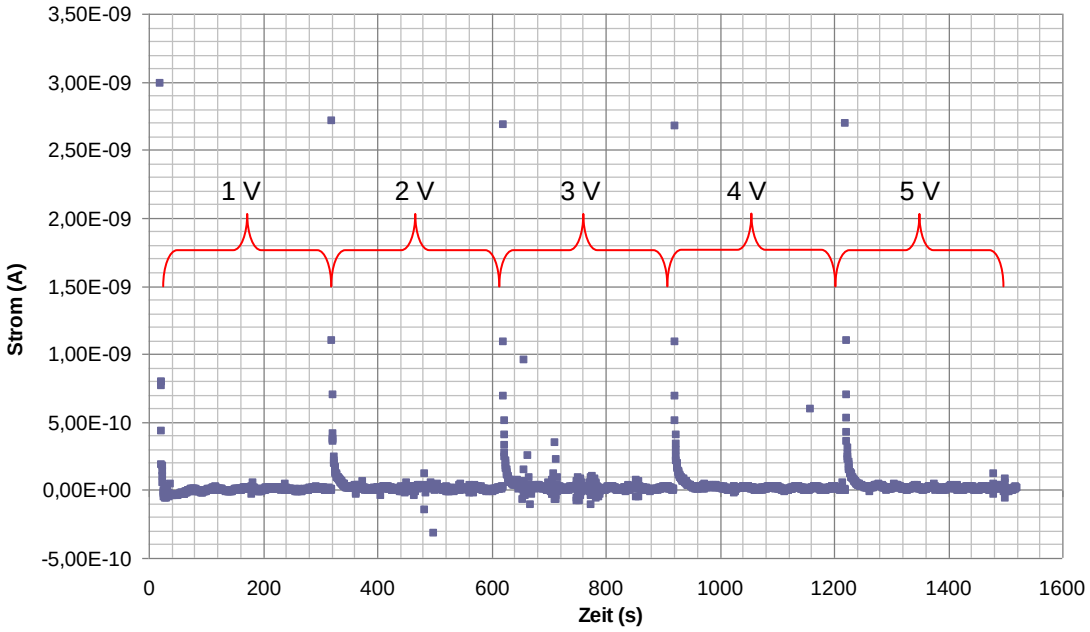


Abb. 6.9: Spannungen von 1 V bis 5 V bei einer intakten Probe während der amperometrischen Defektuntersuchung

Der Aufbau ist empfindlich gegenüber Erschütterungen, was die folgenden Dauermessungen über 25 Stunden bei einer Spannung von 5 V verdeutlichen. Mechanische Erschütterungen bringen die Flüssigkeit in Bewegung und können somit zu Störungen führen. Abb. 6.10 zeigt eine Messung am Tage mit eingeschalteten Geräten in der näheren Umgebung, welche Vibrationen erzeugen. Es sind vereinzelte Stromanstiege während der Messung erkennbar.

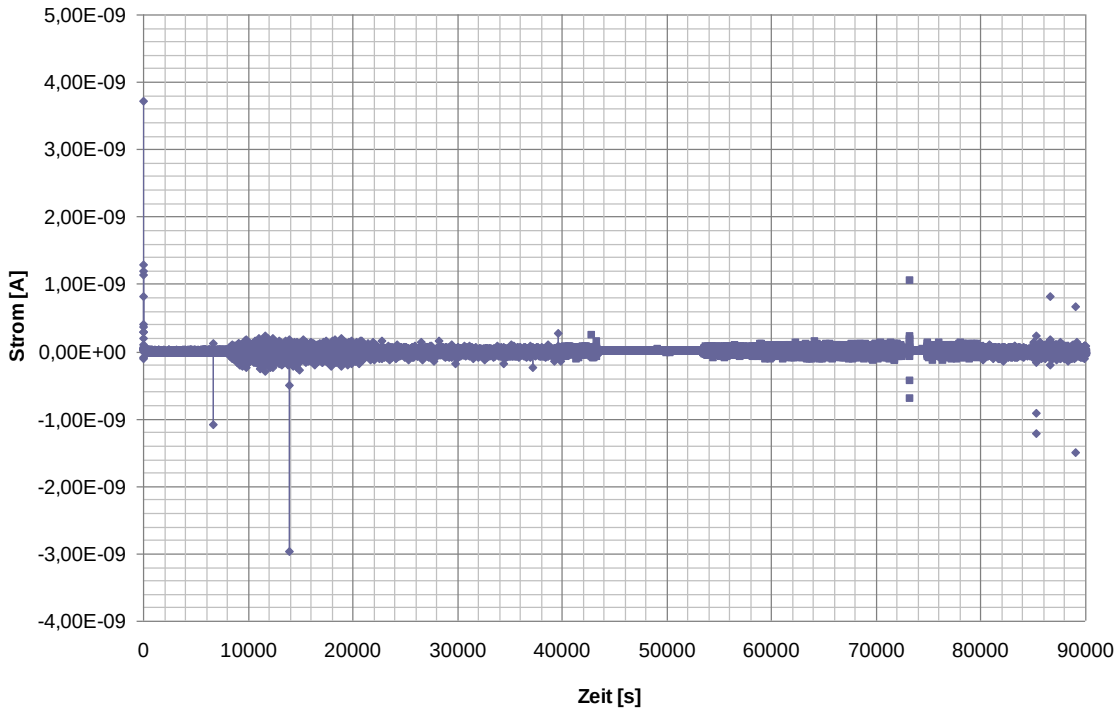


Abb. 6.10: Amperometrische Dauermessung 1 einer Probe über 25 Stunden in PBS bei 5 V

Abb. 6.11 zeigt die wiederholte Dauermessung an der gleichen Probe. Am Anfang der Messung sind noch zwei Peaks bei der Strommessung erkennbar, aber die restliche Messung verläuft ohne weitere Stromanstiege oder Peaks. Diese Messung fand in einem Zeitraum statt, in dem kein Gerät in der Umgebung eingeschaltet war, welches Vibrationen erzeugen konnte.

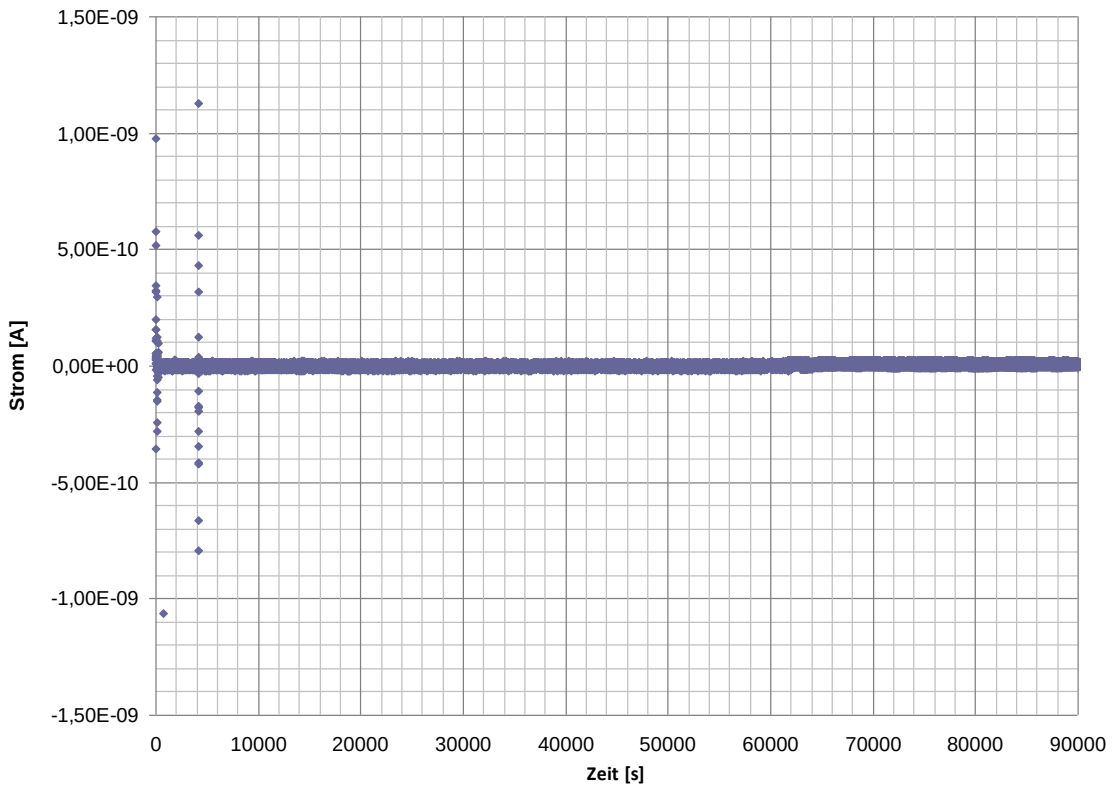


Abb. 6.11: Amperometrische Dauermessung 2 einer Probe über 25 Stunden in PBS bei 5 V

6.4.3 Optische Untersuchung der Proben nach der amperometrischen Messung

Die optische Untersuchung nach der amperometrischen Messung zeigt eindeutig den Unterschied zwischen einer Probe mit einer intakten ALD-Passivierung und einer Probe mit einem Defekt. Abb. 6.12.a zeigt die Aufsicht einer intakten AlSi Schicht mit einem Polyimid-Epoxy-Composite Bereich im Zentrum. Bei Abb. 6.12.b ist ersichtlich, dass sich die AlSi Schicht um das Polyimid-Epoxy-Composite nahezu vollständig aufgelöst hat. Lediglich im Grenzbereich zum Polyimid-Epoxy-Composite sind noch einzelne kleinere Bereiche AlSi erkennbar.

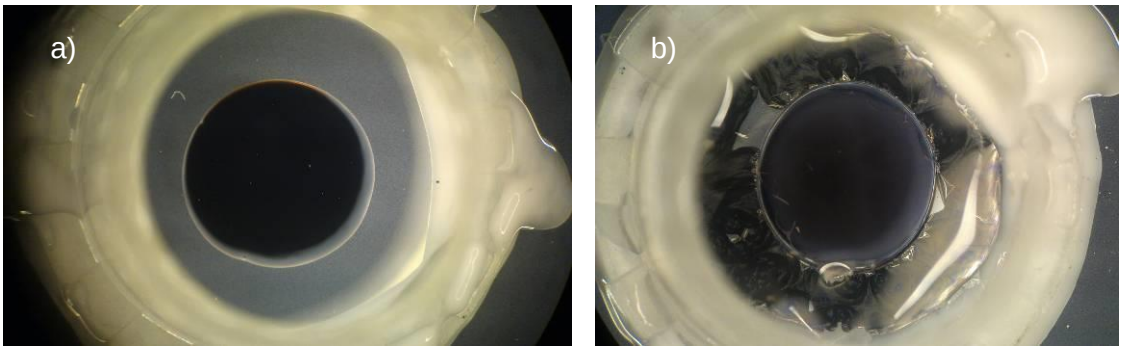


Abb. 6.12: Aufsicht einer Probe ohne Defekte nach der amperometrischen Messung (a) und einer Probe mit Defekten, bei der sich die AlSi Schicht bereits nahezu vollständig aufgelöst hat (b)

6.5 Fazit: Defektuntersuchung der ALD-Passivierungsschichten

Für die Untersuchung der ALD-Passivierungsschichten wurde zunächst ein Testaufbau erarbeitet, welcher in Kapitel 6.1 beschrieben wurde. Hierbei wurde besonders der Übergang zwischen dem Polyimid-Epoxy-Composite und der Opferschicht aus AlSi als ein kritischer Bereich lokalisiert. Durch thermische Spannungen war an dieser Stelle eine Rissbildung am wahrscheinlichsten. Die Fertigung der Testaufbauten wurde detailliert in Kapitel 6.2 beschrieben.

Erste optische Untersuchungen im REM wurden in Kapitel 6.3 diskutiert und zeigten, dass eine konforme und defektfreie Abscheidung der ALD-Passivierung auf dem Testaufbau ohne Rissbildung möglich war.

Die amperometrische Defektuntersuchung wurde in Kapitel 6.4 erläutert und bestätigte die guten Ergebnisse der optischen Untersuchung. Es wurden erfolgreiche Messungen in PBS durchgeführt, wobei zunächst eine Spannungsrampe von 1 bis 5 V durchfahren wurde und danach eine Dauermessung über insgesamt 50 Stunden bei 5 V. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die ALD-Passivierung auf der Oberfläche der Aufbauten defektfrei und ohne Rissbildung abgeschieden werden konnte. Die größte Fehlerquelle bei dem Aufbau der Proben war die Partikelbelastung, sodass bei allen Arbeitsschritten vor der Passivierung in der ALD-Anlage auf äußerste Sauberkeit zu achten war. Diese Untersuchungen bildeten die Grundlage für die Passivierung der Sensormodule.

7 Messtechnische und optische Untersuchung der passivierten Sensormodule

Das Kapitel 7 beschreibt die druckmesstechnische Charakterisierung und optische Untersuchung der Sensormodule. Es wurde hierfür ein Messplatz aufgebaut, welcher es ermöglicht, die Sensormodule mit einem definierten Druck und einer definierten Temperatur zu beaufschlagen. Der Messplatz wird in Kapitel 7.1 vorgestellt und ermöglicht Messungen in Luft oder in einer Salzlösung.

Für weitere Messungen und zur Bewertung der Genauigkeit wurden die Sensormodule kalibriert. Das Kapitel 7.2 erläutert den Ablauf der Kalibration und visualisiert die Ergebnisse. Außerdem wurden die ALD-passivierten Sensormodule messtechnisch mit Referenzaufbauten verglichen, welche nicht passiviert waren und mit klassischen Materialien wie Silikon oder Epoxid aufgebaut wurden. Diese Referenzaufbauten nutzten jedoch die gleichen ASICs, damit eine Vergleichbarkeit gegeben war.

Neben der Kalibration war auch die Temperaturhysterese-Messung ein wichtiger Bestandteil der messtechnischen Untersuchung, welche in Kapitel 7.3 vorgestellt wird. Die Messung sollte zeigen, ob sich eine thermische Belastung des Sensormoduls auf die Druckmesswerte auswirkte. Die Ergebnisse wurden ebenfalls mit den Referenzaufbauten verglichen.

Eine Dynamikmessung ist in Kapitel 7.4 dargestellt, wobei die Reaktionszeit des Systems und das Verhalten bei schnellen Drucksprüngen untersucht wurden.

Die optische Begutachtung der ALD-Passivierung mit Hilfe von REM-Aufnahmen wird in Kapitel 7.5 diskutiert. Hierbei wurde die Oberfläche auf Defekte untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse konnten die Sensormodule optimiert werden.

7.1 Der Messplatz zur Charakterisierung der Sensormodule

Damit das Sensormodul druckmesstechnisch charakterisiert werden konnte, wurde ein Messplatz benötigt, welcher es ermöglichte, die Sensormodule mit einem definierten Druck und einer definierten Temperatur zu beaufschlagen (vgl. Kapitel 3.4). Abb. 7.1 zeigt den schematischen Aufbau des gesamten Messsystems. Durch den Einsatz eines passenden Aufsatzes zusammen mit einem pneumatischen Schnellsteckverbinder ist es möglich, an das Gehäuse des Sensormoduls einen Druckluftschlauch anzuschließen. Somit konnte das System an einen *DPI 520* Druckkalibrator angeschlossen werden. Das Sensormodul mit Gehäuse wurde für die Messungen in einem regelbaren (*CTS T-40/50*) Temperaturschrank positioniert und mit dem Lesegerät verbunden (vgl. Kapitel 4.2). Die Temperatur im Inneren des Temperaturschrankes und in der Nähe des Sensormoduls wurde mit einem PT-100 Temperatursensor kontrolliert, welcher über ein Keithley Multimeter ausgelesen wurde. Der Druckkalibrator, der Klimaschrank, das Lesegerät des Sensormoduls sowie das Keithley

Multimeter wurden über eine *LabVIEW* Software ausgelesen bzw. geregelt. Die Software wurde für diese Arbeit zur Verfügung gestellt und ermöglichte es, definierte Drücke und Temperaturen einzustellen. Darüber hinaus konnten Haltezeiten festgestellt werden, um z.B. eine konstante Temperatur des Aufbaus im Temperaturschrank sicherzustellen. Der gewünschte Messablauf konnte in einem Skript definiert werden und die Software arbeitete die einzelnen Messpunkte ab. Dies ermöglichte eine vollautomatisierte Messwertaufnahme über einen längeren Zeitraum. So konnte gewährleistet werden, dass sämtliche Messungen unter gleichen Bedingungen stattfanden und somit vergleichbar waren.

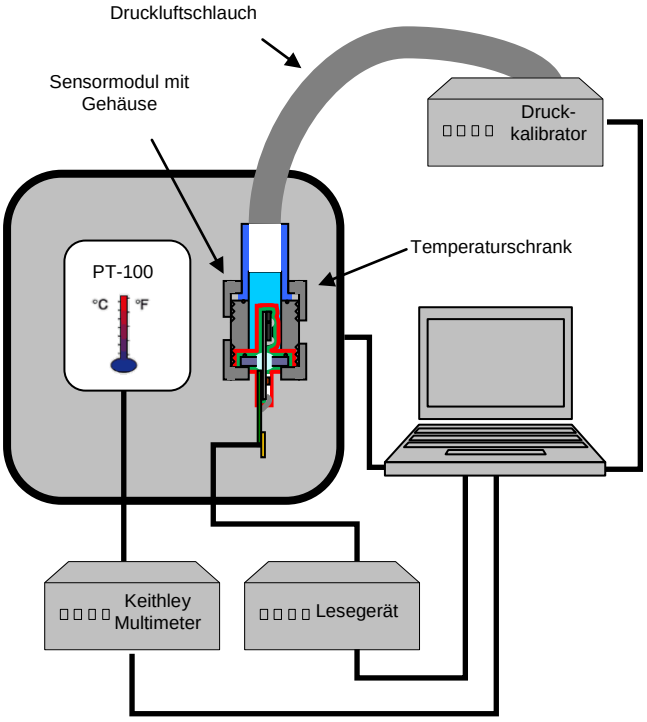


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau des gesamten Messsystems zur Charakterisierung des Sensormoduls

7.2 Kalibration der Sensormodule

7.2.1 Ablauf der Kalibration

Das Sensormodul lieferte während einer Messung Zählwerte für Druck und Temperatur. Die digitalen Ausgangszählwerte des Drucksensors lagen in einem Bereich von 0 bis 8191. Um den realen Druck messen zu können, musste das System kalibriert werden. Hierzu wurde das Sensormodul mit einem definierten Druck und einer definierten Temperatur beaufschlagt. Es wurden äquidistante Messpunkte gewählt, um eine Druckkurve bei einer bestimmten Temperatur aufzunehmen. Abb. 7.2 zeigt eine beispielhafte Druckkurve. Der

eingestellte Druck des Druckkalibrators ist hierbei auf der x-Achse aufgetragen und die ausgegebenen Druckzählwerte des Sensormoduls auf der y-Achse.

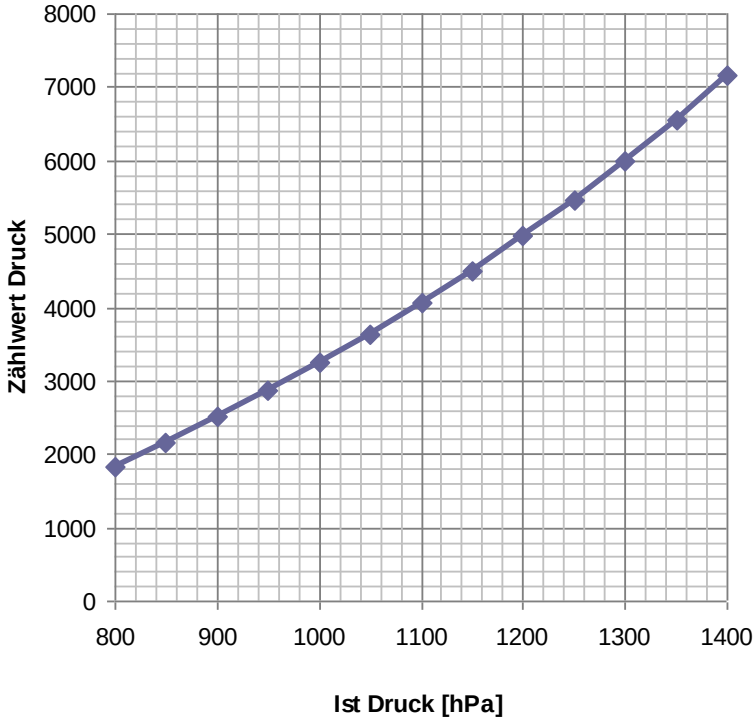


Abb. 7.2: Beispiel einer Druckkurve eines Sensormoduls bei einer definierten Temperatur

Durch zwei Parameter des Drucksensor-ASICs war es möglich, den Offset und die Verstärkung des Sensors einzustellen, um den Kurvenverlauf geringfügig zu optimieren. Diese Parameter wurden zur Reduzierung von Verkapselungs- bzw. Aufbaueinflüssen eingeführt. Durch z.B. mechanische Spannungen bei der Verkapselung oder der Aufbau- und Verbindungstechnik kann eine Veränderung der Druckzählwerte des Drucksensor-ASICs ausgelöst werden. Durch die Veränderung des Offsets bzw. der Verstärkung kann die Druckkurve in dem Zählwertebereich verändert werden, wenn der Sensor durch die Verkapselung beeinflusst wurde. Diese Einstellung ist als Feinabstimmung gedacht und kann nur geringe Verkapselungseinflüsse kompensieren (vgl. Kapitel 4.2).

Um die Temperaturabhängigkeit des Gesamtaufbaus zu bestimmen, wurden Druckkurven, wie in Abb. 7.2 dargestellt, bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Bei einem hohen Temperaturkoeffizienten des Gesamtsystems oder bei einer temperaturbedingten irreversiblen Veränderung der Druckzählwerte ist eine Kalibration nicht möglich. Da die Kalibration in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) stattfand, hätte eine Wasseraufnahme auch zu einer Veränderung der Messwerte führen können, was ebenfalls eine Kalibration unmöglich gemacht hätte.

Für die Kalibration wurden Druckkurven in einem Druckbereich von 800 hPa bis 1400 hPa und einem Temperaturbereich von 24 °C bis 40 °C aufgenommen. Während der Messung wurden die Zählwerte für den Druck z_P und die Temperatur z_T des Sensormoduls aufgenommen. Die Messwerte wurden genutzt, um mittels einer multivariablen Polynomregression nach folgendem Kalibrations-Polynom P_K (7.1) den Referenzdruck anzunähern:

$$P_K = \sum_{i=0}^{4} \left[z_P^i \sum_{j=0}^{2} a_{i,j} z_T^j \right] \tag{7.1}$$

Die Variablen $a_{i,j}$ sind hierbei die Kalibrationskoeffizienten des Polynoms, welche mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden [32].

7.2.2 Kalibrationsergebnisse in Salzlösung (0.9 % NaCl)

Zur Kalibration des Systems wurde mit der Messsoftware eine automatisierte Messung durchgeführt. Hierfür wurde das Sensormodul mit definierten Drücken bei unterschiedlichen Temperaturen beaufschlagt. Zunächst wurde der Klimaschrank mit dem Sensormodul im Inneren auf 24 °C geregelt. Nachdem die Temperatur erreicht war, wurde eine Haltezeit von einer Stunde eingehalten. Danach wurde eine Druckrampe von 800 hPa bis 1400 hPa in 50 hPa Schritten durchfahren, wobei der eingestellte Druck jeweils fünf Minuten gehalten wurde, bevor die Daten für den Messpunkt aufgenommen wurden.

Im nächsten Schritt wurde auf eine Temperatur von 28 °C geregelt und eine Stunde gehalten, bevor die nächste Druckkurve aufgenommen wurde. Die Haltezeiten sorgten dafür, dass die Temperatur möglichst konstant war, damit sämtliche Materialien die gewünschte Temperatur aufwiesen. Es wurde ein Temperaturbereich von 24 °C bis 40 °C in 4 K Schritten durchlaufen. Abb. 7.3 zeigt die aufgenommenen Druckkurven eines Sensormoduls für die Kalibration. Die Druckkurven lagen sehr dicht beieinander, was sich durch den niedrigen Temperaturkoeffizienten begründen ließ. Das Sensormodul wurde in einem Zählwertebereich von ca. 2000 bis ca. 7000 Zählwerte ausgesteuert.

Die unterschiedlichen Sensormodul-Varianten, welche sich durch den Verguss bzw. die Durchführung unterschieden, zeigten in der Kalibration keinen messbaren Unterschied.

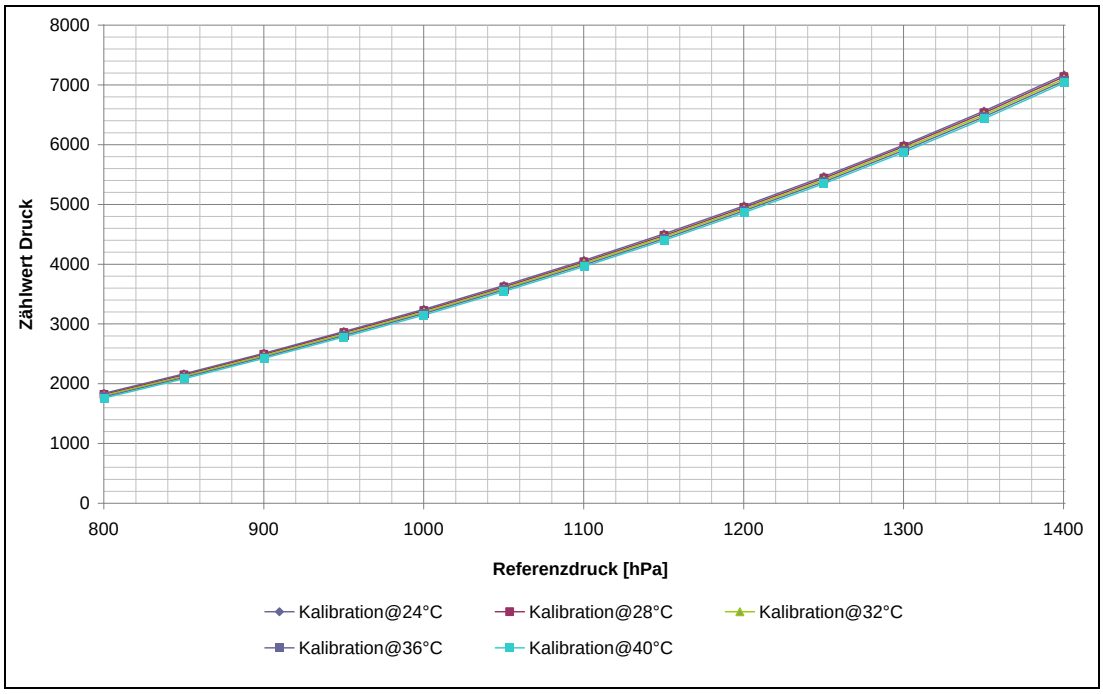


Abb. 7.3: Druckzählwerte eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung bei verschiedenen Temperaturen in Salzlösung (0,9 % NaCl) für die Kalibration

Neben den Zählwerten für den Druck wurden auch die Zählwerte für die Temperatur ermittelt. Abb. 7.4 zeigt die Temperaturzählwerte bei den verschiedenen Drücken. Die Temperaturzählwerte liegen sehr dicht beieinander, was für eine reproduzierbare und druckunabhängige Temperaturmessung spricht. Der Temperatursensor zeigt einen nahezu linearen Anstieg der Zählwerte mit der Temperatur.

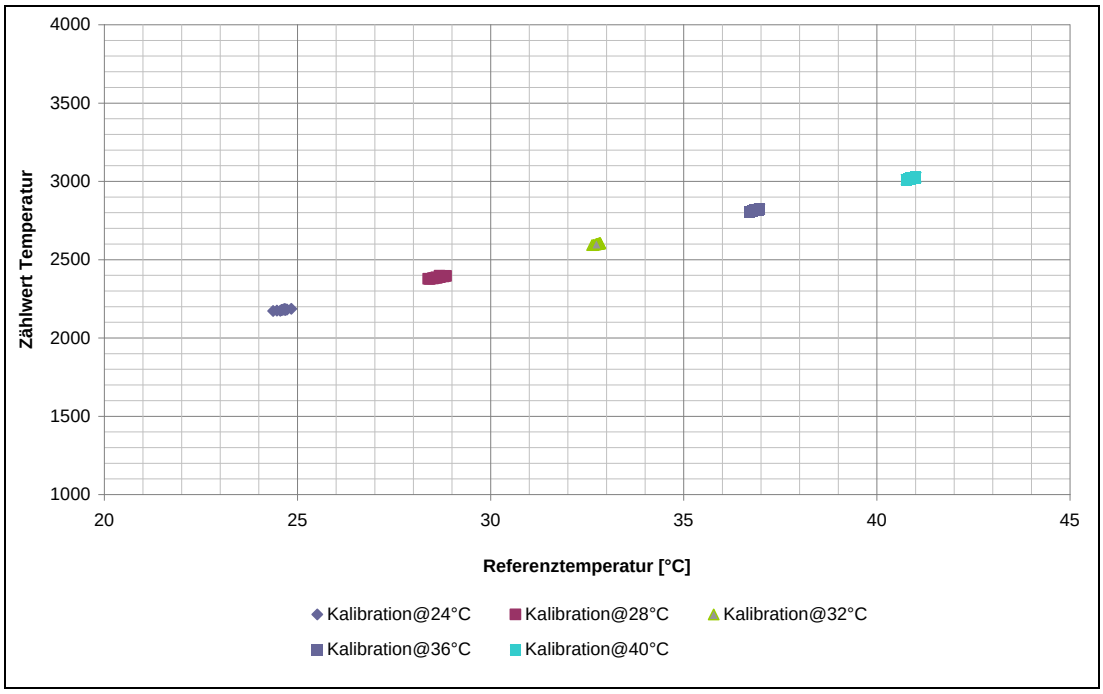


Abb. 7.4: Temperaturzählwerte eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung bei verschiedenen Temperaturen und Drücken in Salzlösung (0,9 % NaCl) für die Kalibration

Nachdem die Zählwerte für unterschiedlichen Drücke und Temperaturen aufgenommen wurden, konnte das Kalibrationspolynom bestimmt werden. Da während der Messung die Referenztemperatur mit dem PT-100 gemessen und der Druck mit dem Druckkalibrator eingestellt wurde, lagen alle benötigten Parameter vor.

Nach der Bestimmung des Kalibrationspolynoms wurden mit den Zählwerten für den Druck und für die Temperatur die Referenzdruckwerte zurückgerechnet, inklusive eines 1 Sigma Rauschens. Abb. 7.5 zeigt den Kalibrationsfehler der Druckmessung in hPa für die verschiedenen Messpunkte. Die Kalibration ergab einen maximalen Fehler von 2 hPa inklusive eines 1 Sigma Rauschens, was für den Messbereich von 800 hPa bis 1400 hPa einer Messunsicherheit von 0,34 % entspricht.

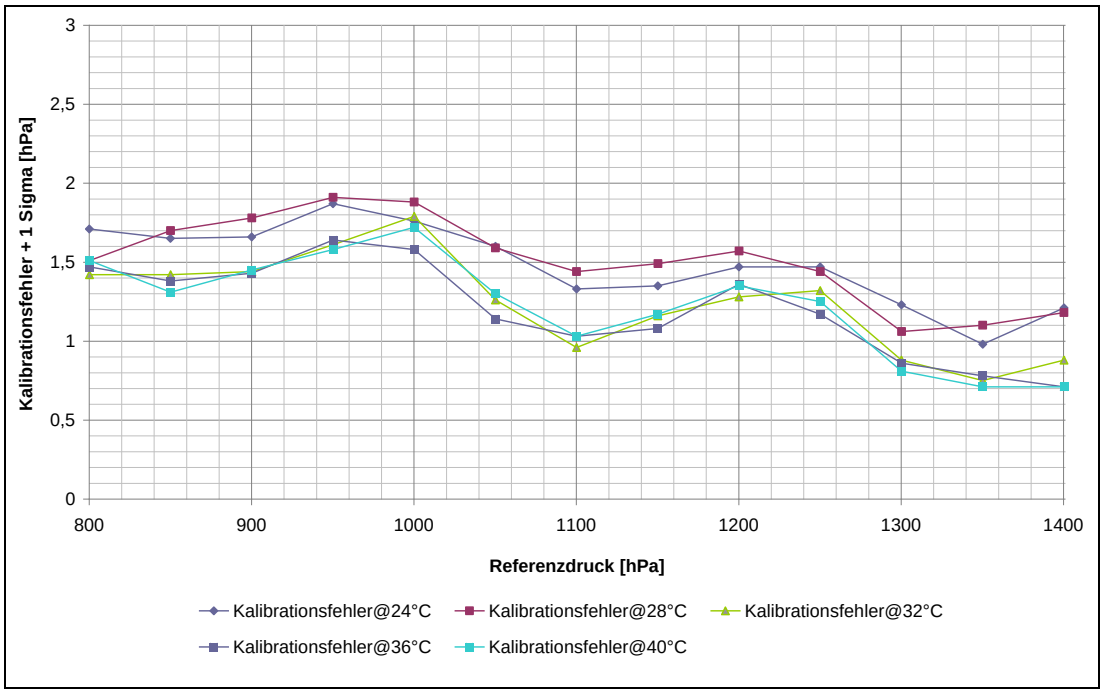


Abb. 7.5: Druck – Kalibrationsfehler eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung inklusive eines 1 Sigma Rauschens in Salzlösung (0,9 % NaCl)

Neben dem Kalibrationsfehler für den Druck wurde auch der Kalibrationsfehler für die Temperatur bestimmt, welcher in Abb. 7.6 dargestellt ist. Hierbei wurde ebenfalls ein Rauschen von 1 Sigma berücksichtigt. Hier lag der Fehler bei maximal 0,2 K, was ein sehr gutes Ergebnis ist.

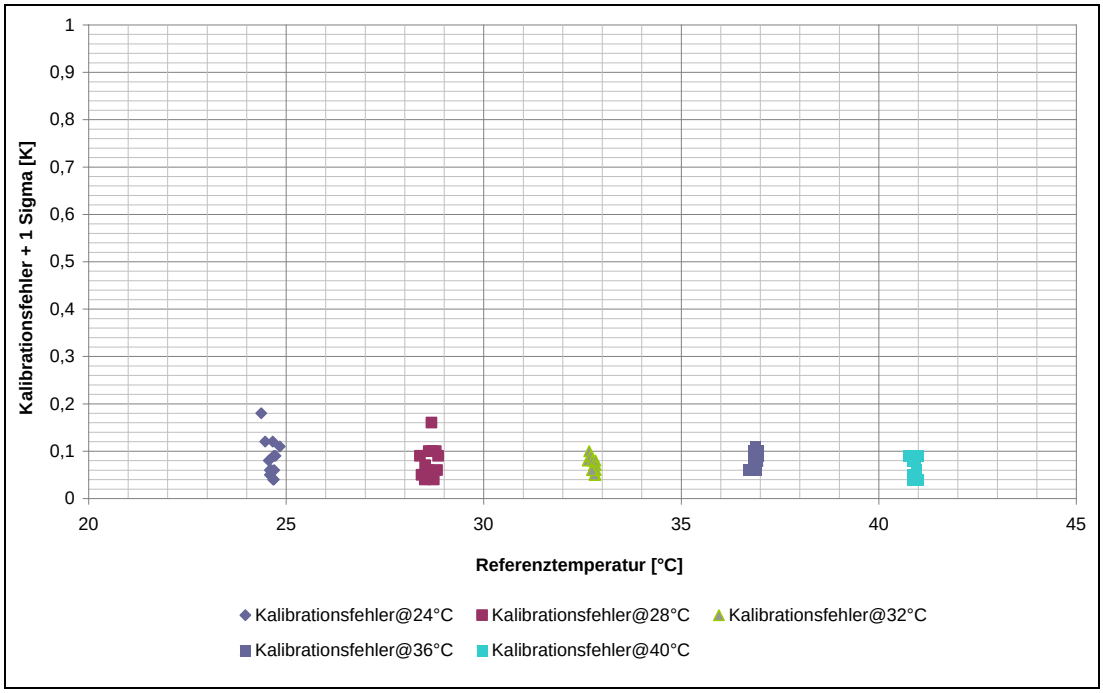


Abb. 7.6: Temperatur – Kalibrationsfehler eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung inklusive eines 1 Sigma Rauschens in Salzlösung (0,9 % NaCl)

7.2.3 Kalibrationsergebnisse im Vergleich zu Aufbauten mit klassischen Materialien wie Silikon oder Epoxid an Luft

Um einen Vergleich der Kalibrationsergebnisse zu erhalten, wurden Referenzaufbauten mit klassischen Kleber- und Vergussmaterialien hergestellt.

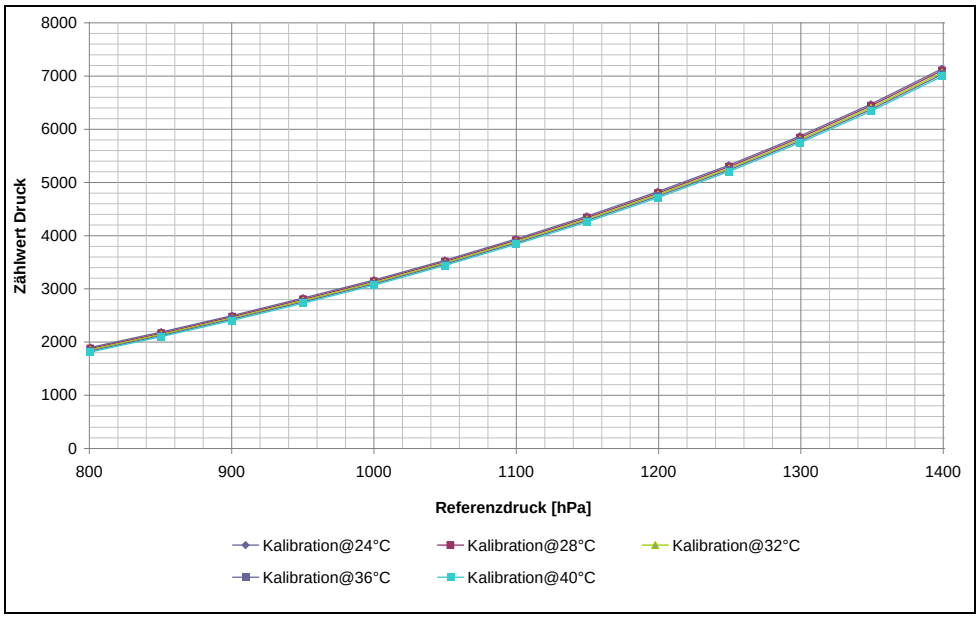
Bei der ersten Variante wurde ein weiches Silikon als Kleber und als Bonddrahtverguss genutzt. Dieser Aufbau verfügte über keine ALD-Schicht und war somit nicht für eine Messung in einem flüssigen Medium geeignet.

Die zweite Variante wurde zunächst wie die erste aufgebaut. Nachdem das Silikon aber ausgehärtet war, wurden der SPP und der Chipträger bis zum Drucksensorchip vergossen. Aber auch hier konnte keine Messung in einem flüssigen Medium durchgeführt werden.

Die Kalibration konnte bei diesen Aufbauten jeweils nur in Luft durchgeführt werden, da wie bereits erläutert, kein Schutz vor Feuchtigkeit vorhanden war. Für den Vergleich werden an dieser Stelle nur die Ergebnisse des Drucksensors gezeigt, da der Temperatursensor sich auf dem SPP befindet, welcher unempfindlich gegenüber mechanischem Stress ist und somit keine Veränderungen zeigte.

Abb. 7.7 zeigt die Ergebnisse des nur mit Silikon aufgebauten Sensormoduls. Die aufgenommenen Druckkurven lagen ebenfalls sehr dicht beieinander, wie Abb. 7.7.a zeigt. Der Maximalfehler lag bei diesem Aufbau bei ca. 1,1 hPa, wie aus Abb. 7.7.b zu entnehmen ist. Der Kalibrationsfehler war somit nur geringfügig kleiner als bei dem Sensormodul mit ALD-Passivierung. Es musste hierbei jedoch berücksichtigt werden, dass die Kalibration an Luft stattfand und der Drucksensor durch das Silikon vollständig mechanisch entkoppelt war.

a)



b)

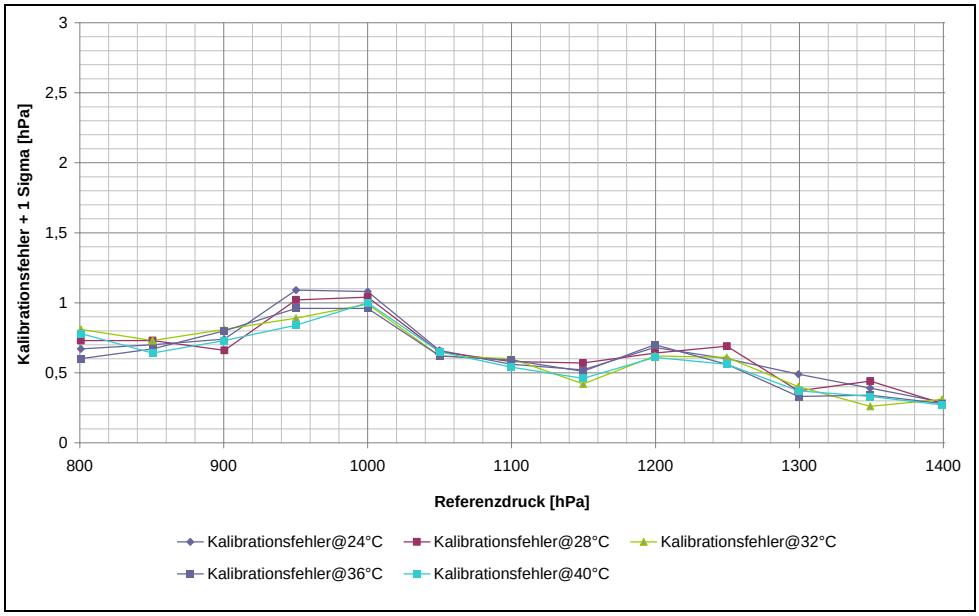
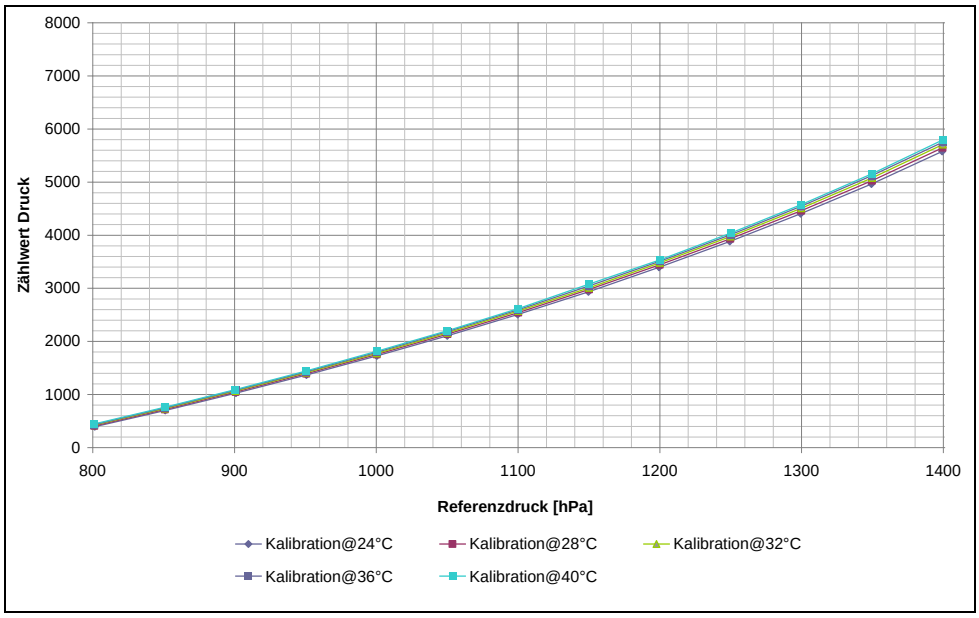


Abb. 7.7: Druckzählwerte eines mit Silikon aufgebauten Sensormoduls an Luft für die Kalibration (a) und der Druck-Kalibrationsfehler inklusive eines 1 Sigma Rauschens (b)

Abb. 7.8 zeigt die Ergebnisse der zweiten Variante mit Epoxidverguss. Die aufgenommenen Druckkurven lagen auch bei diesem Aufbau sehr dicht beieinander, wie Abb. 7.7.a zeigt. Der Maximalfehler lag bei diesem Aufbau bei ca. 1,9 hPa, wie aus Abb. 7.7.b zu entnehmen ist. Die Ergebnisse waren ebenfalls sehr gut, aber es ist ein geringfügig höherer Kalibrationsfehler erkennbar. Der Einsatz eines härteren Materials erhöht ggf. die mechanische Spannung auf den Drucksensor.

a)



b)

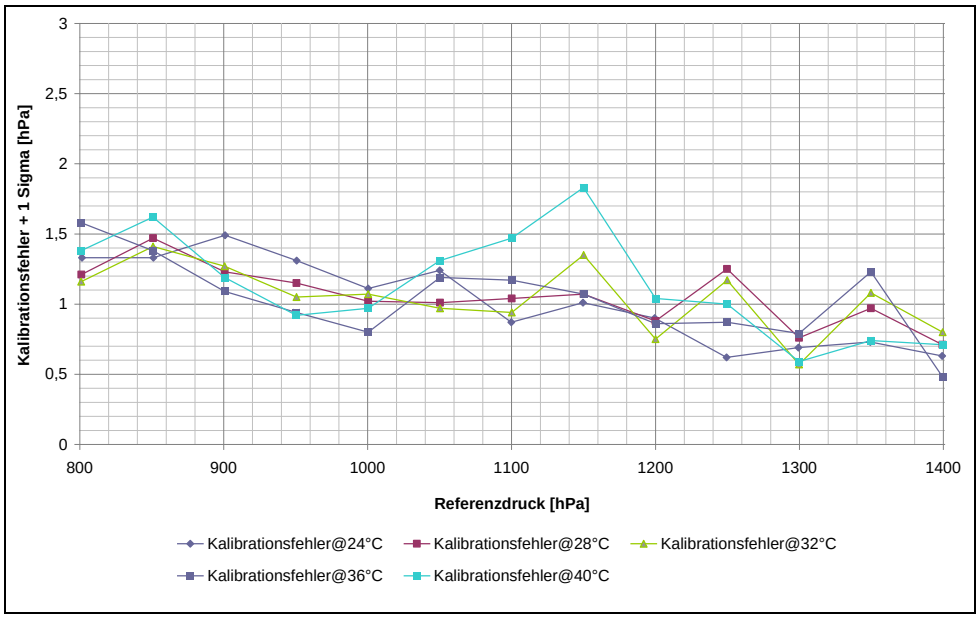


Abb. 7.8: Druckzählwerte eines mit Silikon aufgebauten und mit Epoxid vergossenen Sensormoduls an Luft für die Kalibration (a) und der Druck – Kalibrationsfehler inklusive eines 1 Sigma Rauschens (b)

Das Messergebnis der entwickelten und mit ALD passivierten Sensormodule war somit absolut vergleichbar mit Aufbauten, die Materialien wie Silikon oder Epoxid zum Aufbau nutzten.

Es muss hierbei berücksichtigt werden, dass die ALD passivierten Aufbauten in Flüssigkeit vermessen wurden und nicht in Luft. Die Aufbauten mit Silikon bzw. Epoxid würden keine langfristige Messung in Flüssigkeit ohne Zerstörung überstehen.

7.3 Temperaturhysterese-Messungen

7.3.1 Ablauf der Temperaturhysterese-Messung

Die Temperaturhysterese-Messung sollte Aufschluss darüber geben, ob die Sensormodule eine temperaturbedingte Veränderung erfuhren, welche sich auf die Drucksensorwerte auswirken könnte. Bei der Kalibration wurde die Temperatur von 24 °C bis 40 °C in 4 K Schritten erhöht und jeweils eine Druckkurve aufgenommen. Für die Temperaturhysterese-Messung wurde direkt nach der Kalibrationsmessung eine erneute Kalibrationsmessung durchgeführt, jedoch wurde nun die Temperatur von 40 °C bis 24 °C in 4 K Schritten verringert.

Abb. 7.9 zeigt eine komplette Messung in der Übersicht. Aufgetragen ist hierbei auf der x-Achse die Zeit und auf der y-Achse die gemessene Temperatur des PT-100. Es waren nur minimale Schwankungen in der Temperatur erkennbar, aber es war ein Offset von ca. + 0,5 K von der Solltemperatur festzustellen. Dies hing mit der Regelung des Klimaschrankes zusammen. Die gesamte Messung dauerte ca. 20 Stunden.

Für die Auswertung wurden nun die Druckkurven miteinander verglichen, um eine Abweichung bzw. Veränderung des Systems zu erkennen. Eine Veränderung könnte hierbei temperaturbedingt oder durch eine Wasseraufnahme entstehen. Im Idealfall sollten die Kurven direkt übereinander liegen. Ein Vergleich der 24 °C Druckkurven sollte die größte Abweichung aufweisen, da zwischen diesen Kurven über die Zeit betrachtet durch zwischengelagerte Teilmessungen die größte Temperatubelastung stattfand.

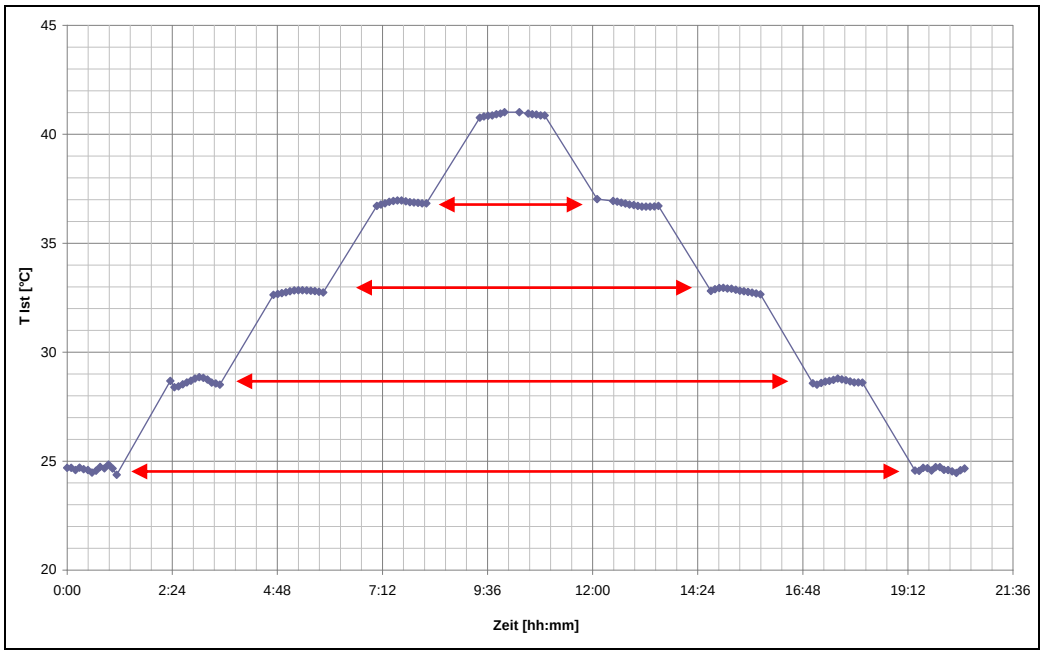


Abb. 7.9: Übersicht des Ablaufes der Temperaturhysterese-Messung mit Markierungen, welche Datensätze miteinander verglichen werden

7.3.2 Ergebnisse der Temperaturhysterese-Messung in Salzlösung (0.9 % NaCl)

Abb. 7.10 zeigt die Druckkurven, welche bei den 24 °C Messungen eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung in Salzlösung (0,9 %) aufgenommen wurden. Die Kurven liegen in dieser Darstellung direkt übereinander. Die graue Kurve wurde als erste Kurve nach dem Einbau in den Temperaturschrank bei der Kalibration aufgenommen und die rosafarbene Kurve als letzte Druckkurve bei der Temperaturhysterese-Messung. Bei der rosafarbenen Messkurve nähert man sich der Temperatur von einer höheren Temperatur (von oben). Der Aufbau unterlag somit keiner messbaren temperaturbedingten Hysterese.

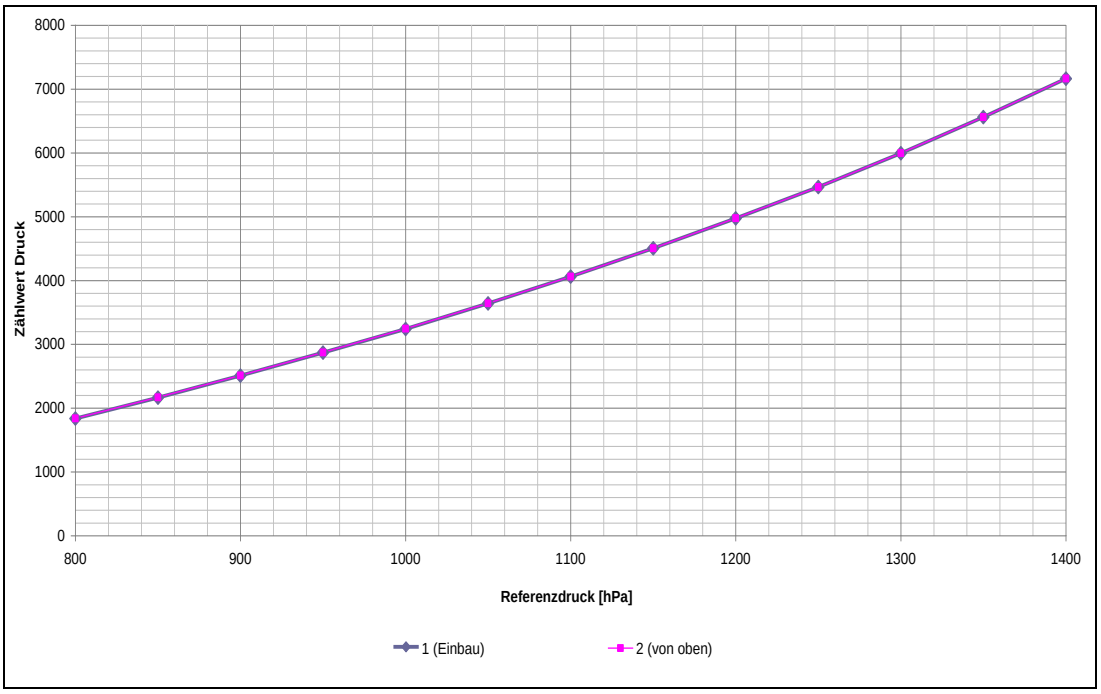
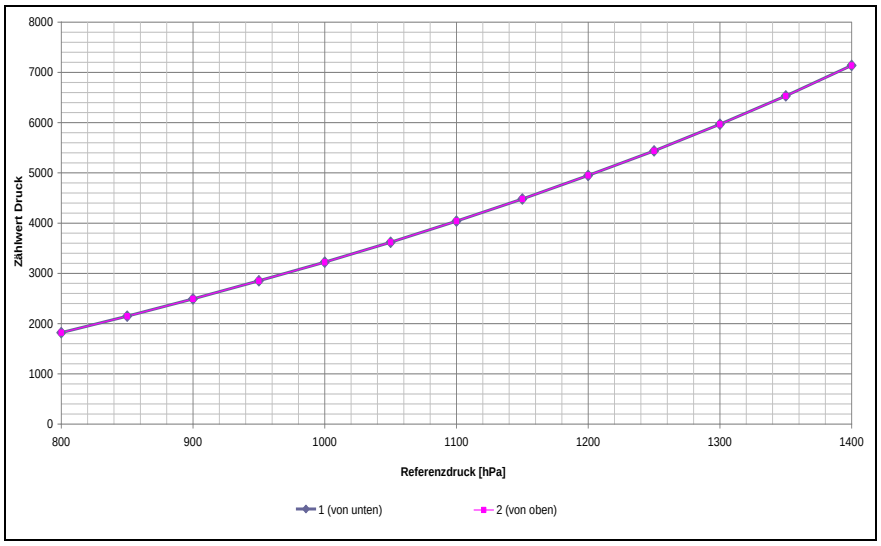


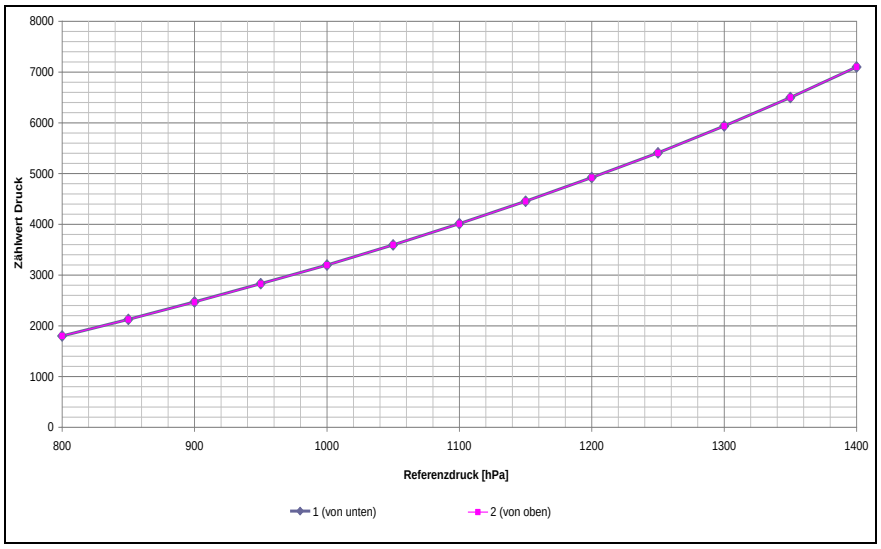
Abb. 7.10: Vergleich der Druckkurven bei der 24 °C Messung eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung in Salzlösung (0,9 %)

Der Vergleich der Druckkurven, welche bei 28, 32 und 36 °C aufgenommen wurden, zeigten ein ebenso gutes Ergebnis. Bei den grauen Messkurven wurde sich der Temperatur jeweils von einer niedrigeren Temperatur aus genähert (von unten) und bei den rosafarbenen Kurven von einer höheren Temperatur (von oben). In Abb. 7.11 wird der Vergleich der Druckkurven bei den jeweiligen Temperaturen dargestellt.

a)



b)



c)

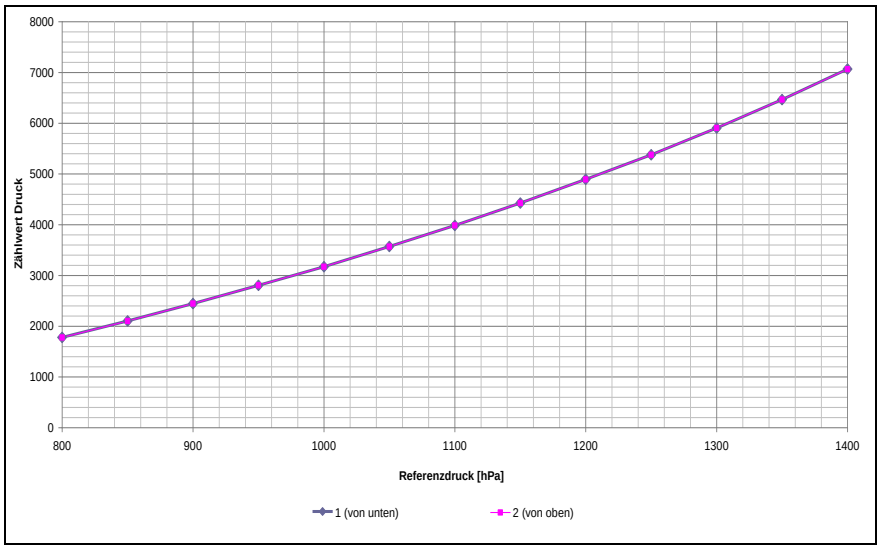


Abb. 7.11: Vergleich der Druckkurven bei der 28 °C (a), 32 °C (b) und 36 °C (c) Temperaturhysterese-Messung eines Sensormoduls mit ALD-Passivierung in Salzlösung (0,9 %)

7.3.3 Ergebnisse im Vergleich zu Aufbauten mit klassischen Materialien wie Silikon oder Epoxid an Luft

Wie bereits bei der Kalibration wurden die Ergebnisse der mit ALD passivierten Sensormodule mit Referenzaufbauten verglichen, welche mit klassischen Materialien aufgebaut wurden (vgl. Kapitel 7.2.3).

Die Referenzaufbauten wurden auch bei diesem Test wie zuvor in Luft vermessen, da sie keinerlei Schutz vor Flüssigkeiten aufwiesen. Der Referenzaufbau, welcher mit Silikon aufgebaut wurde, zeigte bei der Temperaturhysterese-Messung ein ebenso gutes Ergebnis wie das Sensormodul mit ALD-Passivierung, wie Abb. 7.12 zeigt. An dieser Stelle wird nur die Messung bei 24 °C dargestellt, da die Messungen bei den anderen Testtemperaturen identische Ergebnisse zeigten. Die Auswertung und Darstellung der Ergebnisse erfolgte hierbei analog zu Kapitel 7.3.2.

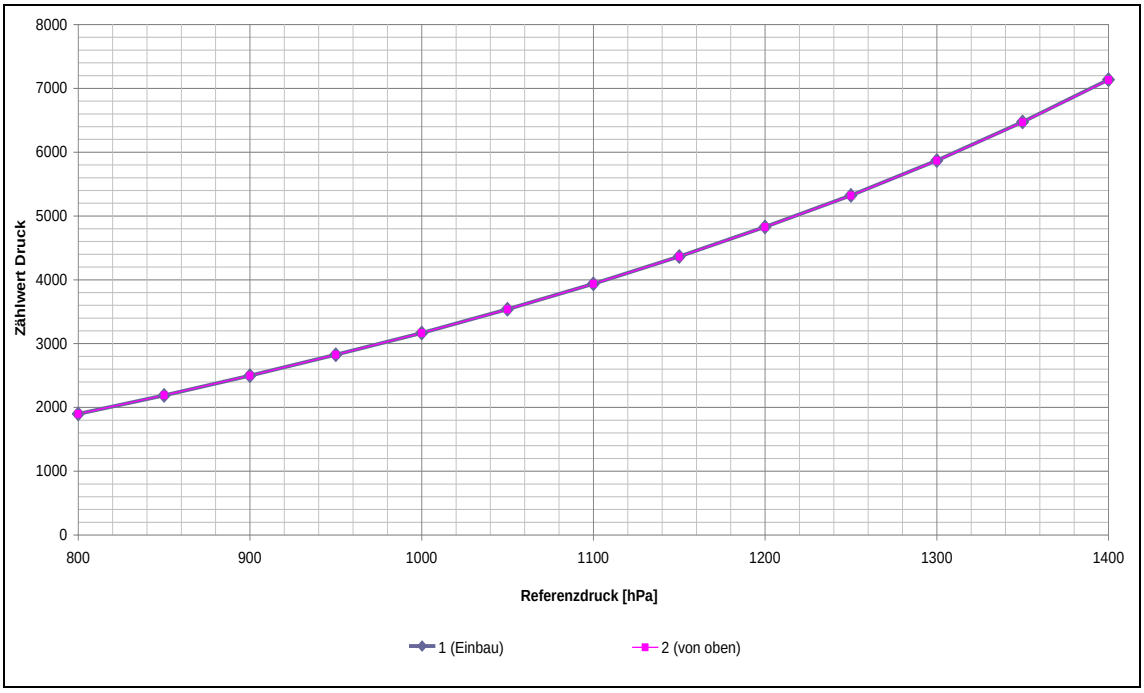
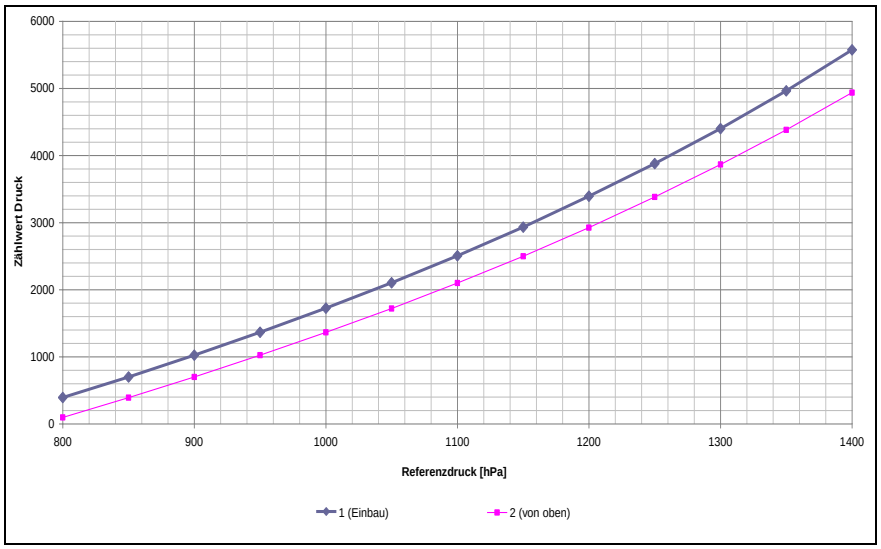


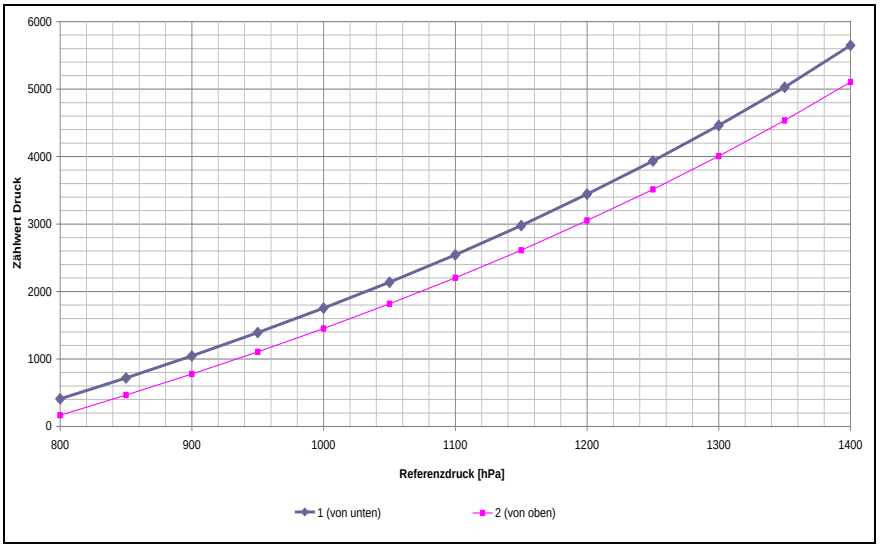
Abb. 7.12: Vergleich der Druckkurven bei der 24 °C Temperaturhysterese-Messung eines Sensormoduls mit einem Aufbau aus Silikon

Die Aufbauvariante mit Silikon und einem zusätzlichen Epoxidverguss zeigte eine eindeutige Temperaturhysterese, welche wie erwartet bei 24 °C am stärksten ausgeprägt war, da zwischen diesen Messungen die größte Temperaturveränderung lag (vgl. Kapitel 7.3.1), wie Abb. 7.13.a zeigt. Bei der 24 °C Messung konnte eine maximale Abweichung von 637 Zählwerten bestimmt werden, was ca. 52 hPa entspricht.

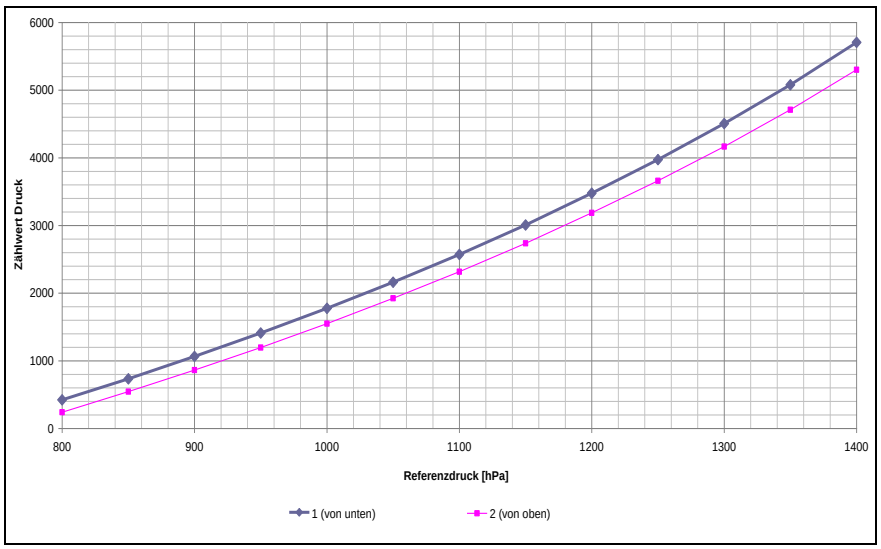
a)


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Zählwert Druck
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
Referenzdruck [hPa]
1 (Einbau)
2 (von oben)

b)


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Zählwert Druck
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
Referenzdruck [hPa]
1 (von unten)
2 (von oben)

c)


6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
Zählwert Druck
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
Referenzdruck [hPa]
1 (von unten)
2 (von oben)

d)

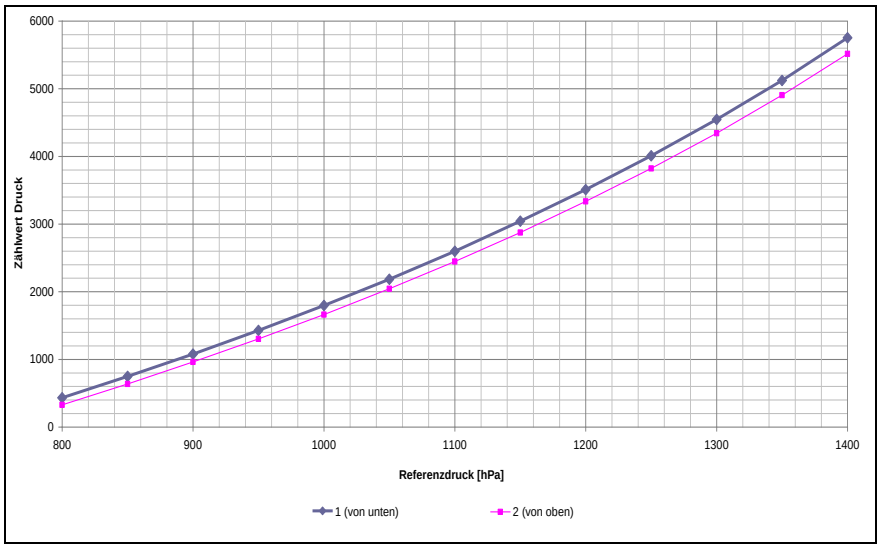


Abb. 7.13: Vergleich der Druckkurven bei der 24 °C (a), 28 °C (b), 32 °C (c) und 36 °C (d) Temperaturhysterese-Messung eines Sensormoduls mit einem Aufbau aus Silikon und Epoxidverguss

Dieser Vergleich zeigt, dass die Materialwahl entscheidend für die Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit ist. Der mit Epoxid vergossene Aufbau war keiner Feuchtigkeit ausgesetzt und zeigte dennoch eine temperaturbedingte Hysterese.

Die ALD-passivierten Sensormodule zeigten im Gegensatz ein sehr gutes Ergebnis und wurden darüber hinaus in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) vermessen, ohne eine temperaturbedingte Hysterese zu zeigen.

7.4 Dynamikmessung

Um die Dynamik des Systems zu testen, wurde ein Drucksprung von 800 hPa auf 1400 hPa und wieder zurück auf 800 hPa durchgeführt. Das Ergebnis des Drucksprungs ist in Abb. 7.14 dargestellt. Das Sensormodul folgte der Druckkurve des *DPI 520* Druckkalibrators. Es sind keine Überschwinger und auch kein Einlaufverhalten erkennbar. Der Sprung von 800 hPa auf 1400 hPa war nach 1187 ms stabil. Diese Zeit ist natürlich abhängig vom Druckkalibrator.

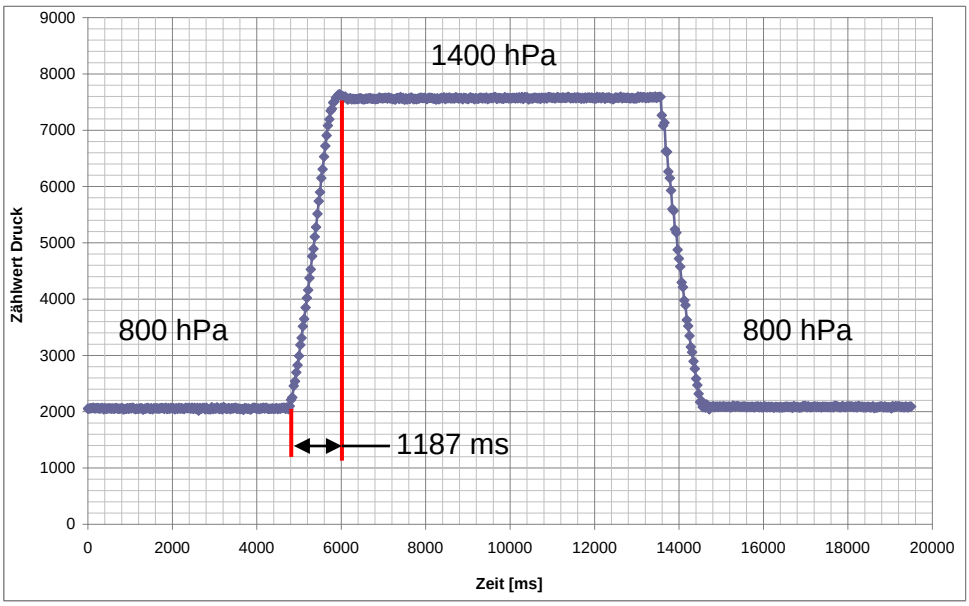


Abb. 7.14: Ergebnis eines Drucksprungs von 800 hPa auf 1400 hPa und wieder zurück auf 800 hPa mit einem Sensormodul in Salzlösung (0,9 % NaCl)

7.5 Untersuchung der Sensormodule im REM

Die optische Untersuchung der Sensormodule war ein wichtiger Bestandteil zur Optimierung des Aufbauprozesses. Gerade bei den hohen Temperaturen war die Materialkombination problematisch, da hierdurch Spannungsrisse verursacht werden konnten. Der Aushärteprozess des Polyimid-Epoxy-Composite und die dabei verwendeten Temperaturen hatten einen großen Einfluss auf das Ergebnis.

7.5.1 Untersuchung von Aufbauten vor der Optimierung des Vergussprozesses

Zunächst wurde der Übergang zwischen Chipoberfläche und Polyimid-Epoxy-Composite mit Hilfe von REM-Aufnahmen untersucht. Abb. 7.15.a zeigt den Übergang im Bereich einer Beschriftung. Die Ziffern auf der Chipoberfläche und auch der Verguss mit dem Polyimid-Epoxy-Composite sind gut zu erkennen. Es ist kein Riss in der ALD-Passivierung feststellbar, auch die Detailaufnahme welche in Abb. 7.15.b dargestellt ist, zeigt keine Rissbildung. Diese Beobachtungen bestätigen das gute Ergebnis aus den Vorversuchen (vgl. Kapitel 6.3).

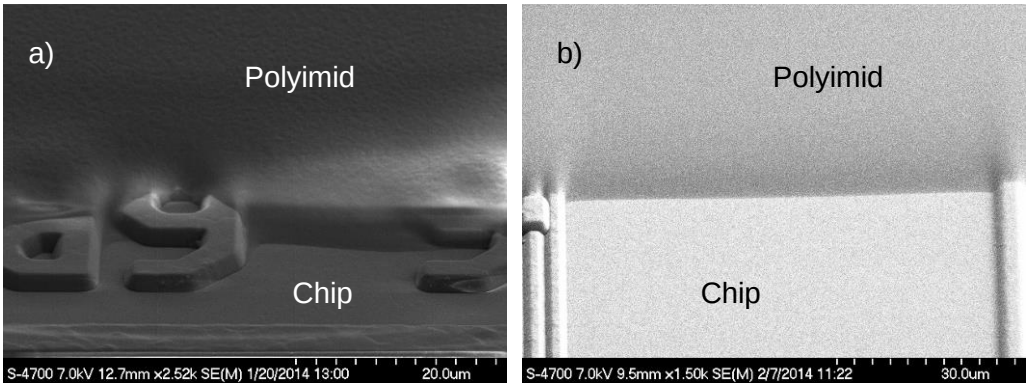


Abb. 7.15: REM-Aufnahme im Bereich des Übergangs zwischen Chipoberfläche und Polyimid-Epoxy-Composite im Bereich einer Beschriftung (a) und in einem Leiterbahnbereich (b) nach der ALD-Passivierung

Bei den ersten Aufbauversionen der Sensormodule konnte im Bereich zwischen Drucksensor-ASIC und SPP eine Rissbildung im Polyimid-Epoxy-Composite beobachtet werden. Abb. 7.16.a zeigt zunächst den Bereich des Drucksensor-ASICs in der Übersicht. Es ist zu erkennen, dass bei dieser Version der Drucksensor noch nicht vollständig vergossen war. In Abb. 7.16.b ist eindeutig die Rissbildung erkennbar, welche entlang der Chipkante über den gesamten Verguss verläuft.

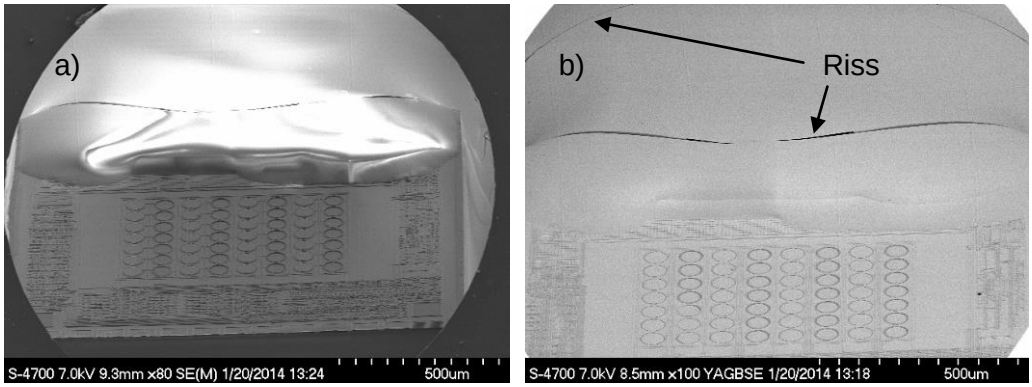


Abb. 7.16: REM-Aufnahme der Drucksensoroberfläche nach der ALD-Passivierung mit einseitigem Polyimid-Epoxy-Composite Veguss (a) und Rissbildung im Polyimid-Epoxy-Composite (b)

Eine genaue Untersuchung der Risse zeigte, dass sie vor der ALD-Passivierung entstanden sein müssen, da die Innenseiten ebenfalls mit der ALD-Passivierung beschichtet waren, wie Abb. 7.17.a zeigt. Dies bedeutete, dass der Vergussprozess optimiert werden musste.
Weitere Schwachstellen der ALD-Passivierung waren, wie bereits beschrieben, die Sägekanten der ASICs. Bei dieser Aufbauvariante waren die Sägekanten des Drucksensor-ASICs noch nicht vollständig vergossen, wie in Abb. 7.17.b zu erkennen ist. Die ALD-Passivierung zeigte dort ebenfalls Defekte.

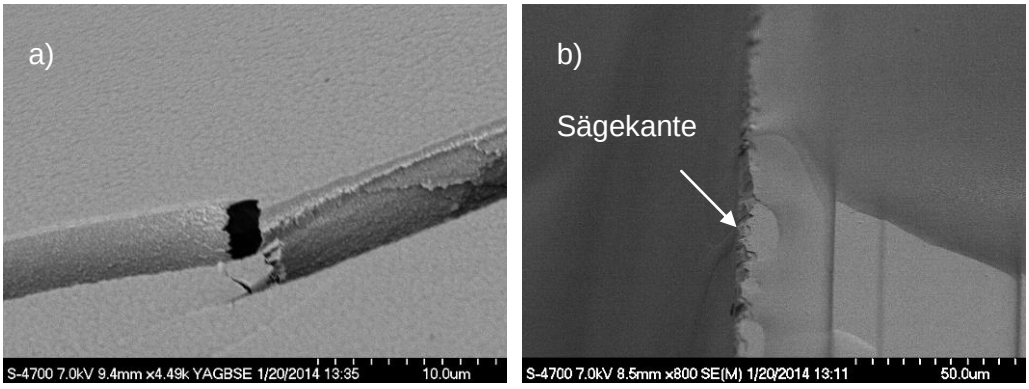


Abb. 7.17: REM-Aufnahme eines Risses im Polyimid-Epoxy-Composite (a) und die Sägekante des Drucksensor ASICs nach der ALD-Passivierung (b)

7.5.2 Untersuchung von Aufbauten nach der Optimierung des Vergussprozesses

Nachdem der Verguss- und Aushärteprozess angepasst wurde, konnte keine Rissbildung mehr im Polyimid-Epoxy-Composite beobachtet werden. Abb. 7.18 zeigt die vergossene Drucksensoroberfläche und die Chipkanten des Drucksensors, welche ebenfalls vollständig vergossen wurden.

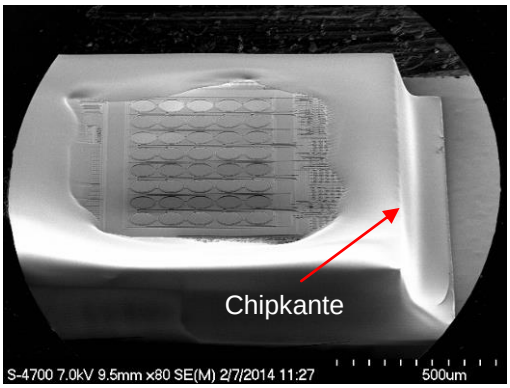


Abb. 7.18: REM-Aufnahme des vergossenen Drucksensor-ASICs

Die Konformität der ALD-Passivierung auf der Chipoberfläche ist sehr gut, wie die REM-Aufnahme in Abb. 7.19 zeigt. Hierbei ist die Bruchkante des Drucksensors mit der passivierten Oberfläche im Querschnitt dargestellt. Die helle Ta_2O_5 Passivierung ist auf der Oberfläche gut zu erkennen.

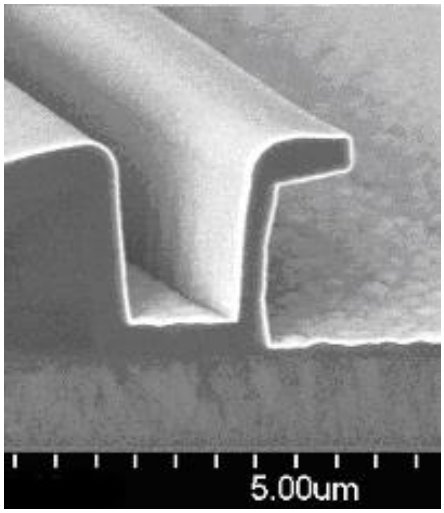


Abb. 7.19: REM Aufnahme der ALD-passivierten Oberfläche des Drucksensors im Querschnitt.

Zur Schichtdickenanalyse wurde die Bruchkante einer Sensormembran untersucht, wie in Abb. 7.20 zu erkennen ist. Für die Ta_2O_5 Schicht wurde bei dieser Probe eine Dicke von ca. 49 nm bestimmt, was sich mit der gewünschten Schichtdicke von 50 nm deckt, unter Berücksichtigung der Messunsicherheit des REMs.

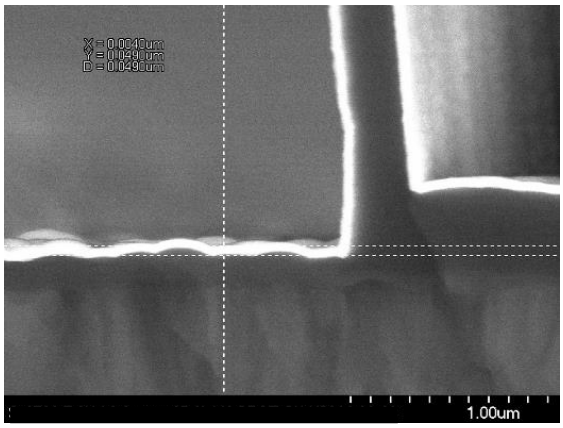


Abb. 7.20: REM Aufnahme der Ta_2O_5 Schichtdickenmessung

Abb. 7.21.a zeigt, dass die Risse, welche bei der vorherigen Variante zu erkennen waren, nach der Optimierung des Vergusses nicht mehr auftraten. Bei dieser Variante wurde erstmals der Verguss auf der heißen Hotplate getestet (vgl. Kapitel 5.3.2). In der Abb. 7.21.a wurde ein Bereich markiert, welcher in Abb. 7.21.b vergrößert dargestellt ist. Durch das Auftragen des Polyimid-Epoxy-Composites auf die aufgeheizte Oberfläche begann es zu stocken und entwickelte eine wellenartige Struktur mit einer scharfen Kante. Genau an dieser scharfen Kante konnte es zu einer sehr feinen Rissbildung der ALD-Passivierung kommen.

Es musste bei dem Verguss auf der Hotplate darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht zu hoch war, damit eine Faltenbildung verhindert werden konnte.

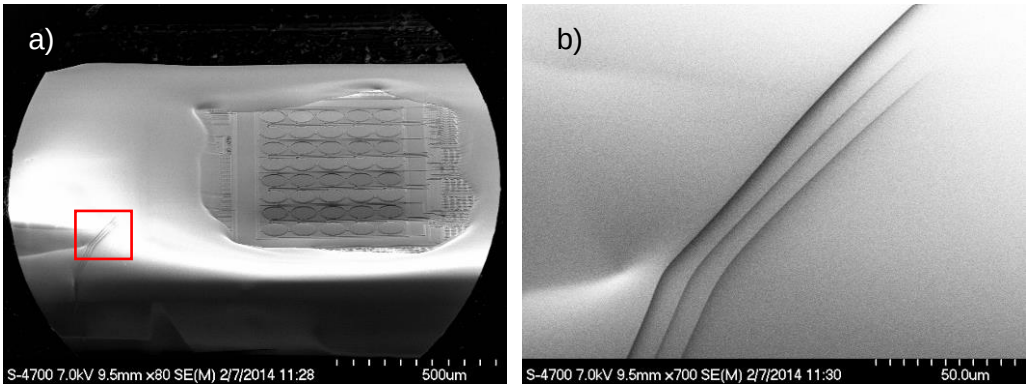


Abb. 7.21: REM Aufnahme des Drucksensors-ASICs mit leichter Faltenbildung im Polyimid-Epoxy-Composite (a) und eine Detailaufnahme der Falten (b)

7.5.3 Zusammenfassung: Untersuchung der Sensormodule im REM

Die visuelle Untersuchung im REM, war für die Entwicklung der Sensormodule ein wichtiges Instrument. Es konnten Risse im Polyimid-Epoxy-Composite beobachtet werden, welche reproduzierbar an den gleichen Bereichen der Sensormodule auftraten. Diese Risse wurden auf thermischen Stress während der Aushärtung zurückgeführt. Da die Risse ebenfalls mit der ALD-Schicht beschichtet waren, mussten sie vor der ALD-Passivierung entstanden sein. Ein weiterer kritischer Bereich waren die Sägekanten des ASICs, welche sich nur schwierig mit einer konformen ALD-Passivierung beschichten ließen.
Eine Optimierung der Vergusstechnik ermöglichte es, diese Fehlerquellen zu minimieren. Der Drucksensor wurde, abgesehen von den Druckmembranen, vollständig vergossen, was die ALD-Passivierung erleichterte.
Die Temperaturen für die Aushärtung des Polyimid-Epoxy-Composites wurden ebenfalls optimiert.

7.6 Fazit: Messtechnische und optische Untersuchung der passivierten Sensormodule

Die Kalibration der ALD-passivierten Sensormodule zeigte ein sehr gutes Ergebnis und wurde in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) durchgeführt. Es konnte ein maximaler Fehler von 2 hPa festgestellt werden, was bei einem Messbereich von 800 hPa bis 1400 hPa einem Fehler von 0,34 % entspricht. Bei den Messergebnissen wurde bereits ein 1 Sigma Rauschen berücksichtigt. Dieses Ergebnis ist absolut vergleichbar mit Aufbauten, welche übliche Materialien wie Silikon oder Epoxid verwenden und in Luft vermessen wurden. Diese

Vergleichsaufbauten verwenden die gleichen ASICs, konnten jedoch nur in Luft getestet werden, da sie über keinen Schutz vor der Flüssigkeit verfügten. Die Temperaturhysterese-Messung zeigte, dass die ALD-passivierten Sensormodule nahezu keinen thermischen Einfluss aufwiesen. Diese Messungen wurden ebenfalls in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) durchgeführt. Die Auswertung der Vergleichsaufbauten ergab, dass die Aufbauten mit einem weichen Silikon ein ähnlich gutes Ergebnis erzielten, da hier der Drucksensor mechanisch entkoppelt war. Die Aufbauten mit einem vergleichsweise harten Epoxid zeigten jedoch eine thermisch bedingte Abweichung der Messwerte, mit einer maximalen Abweichung von ca. 52 hPa.

Die Dynamikmessung ergab, dass die ALD-passivierten Sensormodule sehr schnell auf Druckänderungen reagierten und keine deutlichen Überschwinger zeigten, welche auf einen materialbedingten Setzungsprozess schließen könnten.

Diese Versuchsreihen zeigten eindeutig, dass der in dieser Arbeit vorgestellte Sensoraufbau sehr gute Druckmesseigenschaften aufweist.

Die optische Untersuchung zeigte Schwachstellen bei dem Fertigungsprozess der ersten aufgebauten Sensormodule. Es entstanden während der Aushärtung thermische Risse im Polyimid-Epoxy-Composite. Durch regelmäßige optische Kontrollen und Optimierung des Vergussprozesses konnte die Rissbildung eliminiert werden.

8 Beschleunigte Alterung der Sensormodule

Zur Prognostizierung der Sensormodul Lebensdauer, wurde eine beschleunigte Alterung durchgeführt. Zwei verschiedene Testvarianten sollten es ermöglichen, Rückschlüsse auf die Lebensdauer bei 37 °C ziehen zu können (vgl. Kapitel 4.6). Zunächst wurde die Aktivierungsenergie für die Berechnung der Lebensdauer bestimmt (vgl. Kapitel 8.1). Danach erfolgten Alterungstest bei erhöhter Temperatur in einer Salzlösung. Bei den ersten Testreihen wurde zunächst eine moderate Temperatur von 60 °C gewählt, wobei das Sensormodul während dieses Versuches permanent in Betrieb war (vgl. Kapitel 8.2). Die Alterung erfolgte bis zum Ausfall des Sensormoduls. Die zweite Testvariante, bei der das zu prüfende Sensormodul während der Versuche nicht in Betrieb war, sah eine Prüftemperatur von 120 °C vor (vgl. Kapitel 8.3). Auch hierbei wurde der Versuch bis zum Ausfall durchgeführt.

8.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Berechnung des Beschleunigungsfaktors

Für die Bestimmung der Lebensdauer wurde die Arrhenius-Gleichung genutzt. Hierbei beeinflusst die Wahl der Aktivierungsenergie die Berechnung der Lebensdauer besonders stark und sollte so genau wie möglich bestimmt werden (vgl. Kapitel 4.6). Da das in dieser Dissertation entwickelte Sensormodul verschiedene Materialien nutzte, spielten mehrere Fehlermechanismen eine Rolle und die Bestimmung der Aktivierungsenergie war somit komplex. Das MTTF-Verfahren wäre hierbei geeignet um die Aktivierungsenergie zu bestimmen, jedoch war die Stückzahl gleicher Prototypen zu gering, um dieses Verfahren nutzen zu können (vgl. Kapitel 4.6).

Es ist aber auch möglich, die Aktivierungsenergie z.B. über die Ätzrate einer Schicht zu bestimmen [32]. Da die Sensormodule eine äußere Schicht aus Ta_2O_5 besaßen, läge es nahe, die Ätzrate von Ta_2O_5 in PBS oder einer Salzlösung zu bestimmen und somit die Aktivierungsenergie zu berechnen. Versuche in der Dissertation von Wolfgang Betz ergaben jedoch, dass sich die Ätzrate von Ta_2O_5 in PBS nicht eindeutig bestimmen ließ, da sich die Schichtdicke nicht messbar veränderte [32]. Dies bedeutet, dass bei einer intakten ALD-Passivierung keine stark korrosiven Reaktionen stattfinden, welche zu einer Reduzierung der Schichtdicke des Ta_2O_5 führen würde. Diese Annahme wäre bei einem Aufbau aus einem Material gültig, welches mit der Passivierungsschicht versehen ist. Bei den Sensormodulen waren jedoch weitere Fehlerquellen zu berücksichtigen. Bei einer Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composite oder bei einer thermisch bedingten Rissbildung in der Passivierungsschicht waren die Fehlermechanismen noch weitaus

komplexer. Darüber hinaus änderte sich ggf. auch das Fehlerbild abhängig von der Position des Defektes. In der Nähe der Bondpads würde z.B. ein Riss in der Passivierung schnell zum Ausfall des Sensormoduls führen, da diese aus Aluminum bestehen und schnell korrodieren würden.

Um dies zu untersuchen, wurden Alterungsversuche an Drucksensor-ASICs und Signal-Post-Prozessor-ASICs durchgeführt. Die ASICs wurden in 0,9 %iger Salzlösung bei 60 °C gealtert. Die ASICs wurden mit keiner ALD-Passivierung versehen und besaßen somit nur die Standard Si_3N_4 Passivierung. Die Pads lagen vollkommen frei und bereits nach 48 Stunden konnte eine Auflösung der Pads beobachtet werden. Abb. 8.1.a zeigt den Drucksensor nach 48 Stunden, die ersten Pads begannen zu korrodieren. Bei dem SPP waren sogar schon alle Pads aufgelöst und auch der Bereich um die Pads begann zu korrodieren, wie Abb. 8.1.b zeigt. Für den direkten Vergleich wurde ein nicht gealteter SPP daneben gelegt.

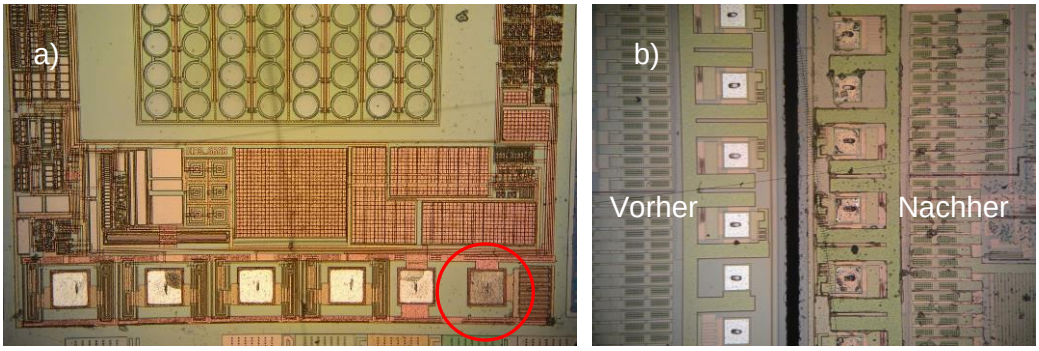


Abb. 8.1: Drucksensor (a) und der SPP (b) nach 48 Stunden in 0,9 %iger Salzlösung bei 60 °C. Die Pads und der umliegende Bereich beginnen zu korrodieren.

Nach 168 Stunden hatten sich bei dem Drucksensor ebenfalls alle Pads aufgelöst (Abb. 8.2.a) und bei dem SPP war ein großer Bereich um die Pads stark korrodiert (Abb. 8.2.b).

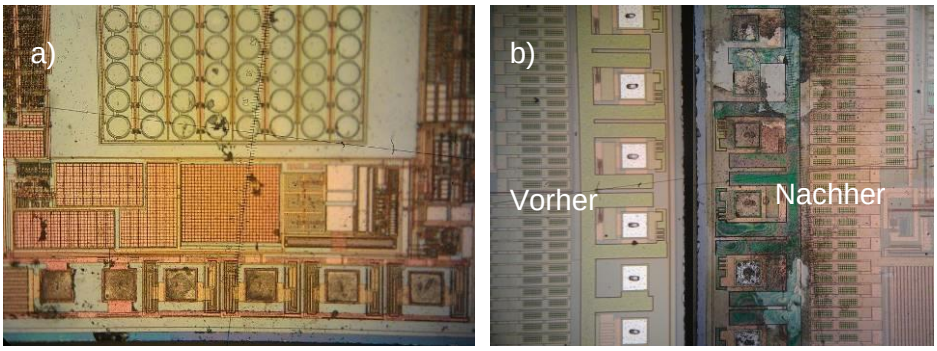


Abb. 8.2: Drucksensor (a) und der SPP (b) nach 168 Stunden in 0,9 %iger Salzlösung bei 60 °C. Die Pads haben sich vollständig aufgelöst. Bei dem SPP ist der Bereich um die Pads stark korrodiert.

Nach den Versuchen zeigte sich, dass die Pads und somit auch die Bonddrähte die potentiell größte Fehlerquelle bei einer defekten Passivierung swaren. Da die Bonddrähte ebenfalls aus Aluminium bestanden, waren diese auch betroffen. Dies würde bedeuten, dass ein ungeschützter Aufbau nach 48 Stunden defekt wäre. Die Korrosion wurde durch den Verguss mit dem Polyimid-Epoxy-Composite gebremst. Es konnte jedoch keine Aussage getroffen werden, wie lange der Verguss ein Eindringen der Flüssigkeit verhindern würde.

Die temperaturbedingte Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composite wareine weitere potentielle Fehlerquelle. Für eine Delaminierung musste zwangsweise kein Wasser eindringen, der thermische Stress wäre schon ausreichend. Diese Fehlerquelle wurde im Vorfeld nicht detailiert untersucht, da diese Fehlerquelle erst zu einem späteren Verlauf der Entwicklung lokalisiert wurde (vgl. Kapitel 9.2).

Eine eindeutige Fehlerquelle bzw. Aktivierungsenergie war somit nicht ohne aufwändige Studien und höhere Stückzahlen der Sensormodule bestimmbar. Um dennoch erste Rückschlüsse ziehen zu können, wurden Vergleichswerte aus der Literatur herangezogen. Tabelle 8 zeigt zwei Beispiele unterschiedlicher Verkapselungsarten, welche in Salzlösung beschleunigt gealtert wurden. Auf Basis der Alterungsversuche wurde hierbei die individuelle Aktivierungsenergie bestimmt und die Lebensdauer bei Körpertemperatur berechnet.

Tabelle 8: Vergleich unterschiedlicher Verkapselungsarten und Aktivierungsenergien aus der Literatur, mit den Ergebnissen aus der eigenen Dissertation bezogen auf die berechnete Lebensdauer. Für die Berechnung des eigenen Aufbaus wurde die erreichte Lebensdauer von 116 Stunden bei 120 °C genutzt (vgl. Kapitel 8.3)

Verkapselungsart:	Medium:	E_a [eV]	Max. Lebensdauer bei Körpertemperatur (Ergebnis aus Quelle)	Max. Lebensdauer bei Körpertemperatur (Eigener Aufbau)
Anodisch gebondetes Glaskapsel Package [174]	Salzlösung	1,26	177 Jahre	278,3 Jahre
Poly-dimethylsiloxane (PDMS) Package [175]	Salzlösung	0,79	5,5 Jahre	6,8 Jahre
Thermische Alterung von CMOS-Schaltungen [169][172]	Luft	0,7	-	3,3 Jahre

Das erste Beispiel ist ein anodisch gebondetes Glaskapsel Package, bei dem eine Aktivierungsenergie von 1,26 eV bestimmt wurde [174]. Die Alterungstests bei dieser Verkapselungsart ergaben, dass eine Lebensdauer von 177 Jahren bei Körpertemperatur erreichbar wäre. Um einen Vergleich zu den eigenen Sensormodulen herzustellen, wird an dieser Stelle vorgegriffen und ein Ergebnis aus den Alterungstests bei 120 °C genutzt, welches in Kapitel 8.3 dargestellt sind. Ein Sensormodul erreichte eine Betriebsdauer von

116 Stunden bei 120 °C. Werden diese Werte und die Aktivierungsenergie von 1,26 eV aus dem genannten Beispiel genutzt, so erhält man eine berechnete Lebensdauer von 278,3 Jahren. Diese berechnete Lebensdauer ist ein sehr optimistischer Wert, welcher bezogen auf den Einsatz im Körper als unrealistisch einzustufen ist.
Ein weiteres Beispiel ist ein vereinfachtes System mit einem Poly-dimethylsiloxane (PDMS) Package [175]. Hierbei wurde eine Aktivierungsenergie von 0,79 eV ermittelt und eine Lebensdauer von 5,5 Jahren bei Körpertemperatur berechnet. Wenn diese Aktivierungsenergie auf das eigene System angewendet wird, ergibt sich eine Lebensdauer von 6,8 Jahren. Diese berechnete Lebensdauer erscheint realistischer als die vorherige, jedoch ist auch in diesem Beispiel keine eindeutige Zuweisung möglich. Da die Fehlerquellen nicht eindeutig bestimmt werden konnten, wurde als „*Worst-Case*“ eine Aktivierungsenergie von 0,7 eV ausgewählt, welche der thermischen Alterung von CMOS-Schaltungen entspricht [169][172]. Bei dieser Betrachtung wird der Einfluss der Flüssigkeit nicht berücksichtigt, sondern nur die thermische Alterung einer CMOS-Schaltung. Wird nun diese Aktivierungsenergie auf die ermittelten Messwerte angewendet, so wäre eine Lebensdauer von 3,3 Jahren bei Körpertemperatur erreichbar. Dieser Wert entspricht einer realistischen Angabe über eine prognostizierte Lebensdauer der entwickelten Sensormodule. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird somit eine Aktivierungsenergie von 0,7 eV angenommen.

8.2 Beschleunigte Alterung bei 60 °C in Salzlösung und im Dauerbetrieb

Bei diesem Test wurde das Sensormodul bei 60 °C in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) gealtert und währenddessen permanent ausgelesen. Das Sensormodul war somit während der gesamten Alterung in Betrieb.
Es wurden insgesamt drei Sensormodule der Variante V3 beschleunigt gealtert. Für den Test wurde das Sensormodul vor der Alterung in Salzlösung (0,9 % NaCl) kalibriert (vgl. Kapitel 7.2.2). Dieses berechnete Kalibrationspolynom diente als Referenzkalibration. Nach der Kalibration wurde das Sensormodul mit dem Gehäuse aus der Klimakammer entnommen. Abschließend wurde der Kalibrationsaufsatz von dem Gehäuse entfernt. Die Kavität wurde mit frischer Salzlösung (0,9 % NaCl) befüllt, wie in Abb. 8.3.a gezeigt. Das Gehäuse wurde danach mit dem Deckel verschlossen und das Sensormodul wurde mit einem Kabel kontaktiert und in einem Ofen platziert. In dem Ofen befand sich zudem ein PT-100 zur genauen Temperaturmessung. Abb. 8.3.b zeigt die Anordnung im Ofen.

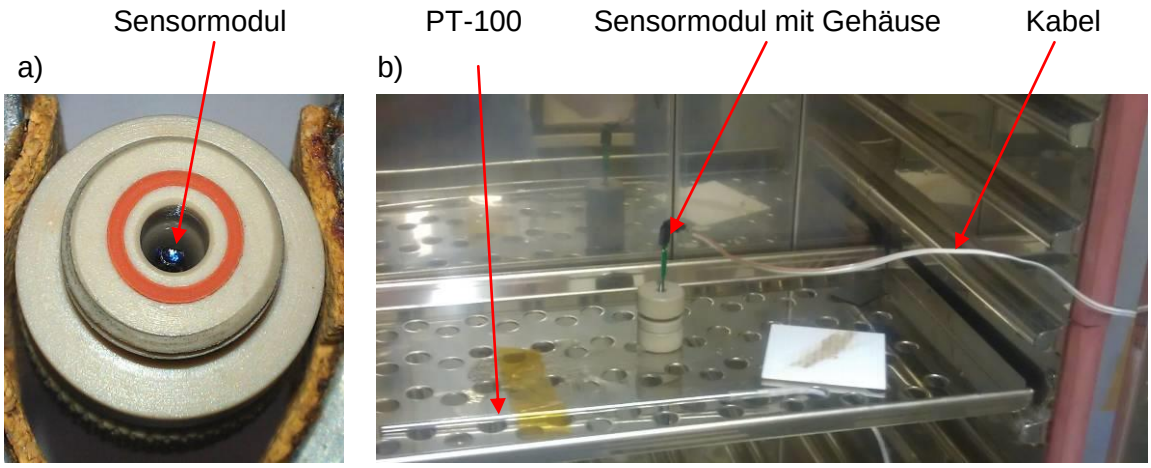


Abb. 8.3: Aufnahme eines Sensormoduls in einem mit Salzlösung (0,9 % NaCl) gefüllten Gehäuse (a). Der verschlossene Drucksensor ist mit einem Kabel kontaktiert und mit einem PT-100 zur Temperaturmessung im Ofen platziert (b)

Der Aufbau wurde nun bei 60 °C zur beschleunigten Alterung im Temperaturschrank gelagert. Das Sensormodul wurde während der Alterung permanent ausgelesen.

Um eine alterungsbedingte Drift festzustellen, wurde das Sensormodul nach dem Abkühlen aus dem Ofen entnommen und das Gehäuse geöffnet. Danach wurde der Kalibrationsaufsatz aufgeschraubt und mit frischer Salzlösung (0,9 % NaCl) befüllt. Der Aufbau wurde im Temperaturschrank positioniert und ein erneuter Kalibrationsablauf durchgeführt. Nach der Kalibration wurde das Gehäuse wieder umgebaut, verschlossen und erneut im Ofen zur weiteren Alterung positioniert.

Die Zeiten für die Kontrollmessungen waren hierbei nicht äquidistant, da die Geräte für die Kalibration auch für andere Messungen benötigt wurden. Abb. 8.4 zeigt die Druckkurven der unterschiedlichen Kalibrationen. Um die Kurven miteinander vergleichen zu können, wurden jeweils die Kalibrationskurven, aufgenommen bei 36 °C, miteinander verglichen. Aus Abb. 8.4 sind die unterschiedlichen Alterungszeiten zwischen den Kalibrationen zu erkennen. Dieses Sensormodul erreichte eine verifizierte und gemessene Lebensdauer bei der letzten Messung von 1482 Stunden in Salzlösung (0,9 % NaCl). Aus den Kurven ist zu erkennen, dass es zu einem Offset der Druckkurven kommt, welcher mit der Alterungszeit steigt. Die Kurven liegen jedoch sehr dicht beieinander.

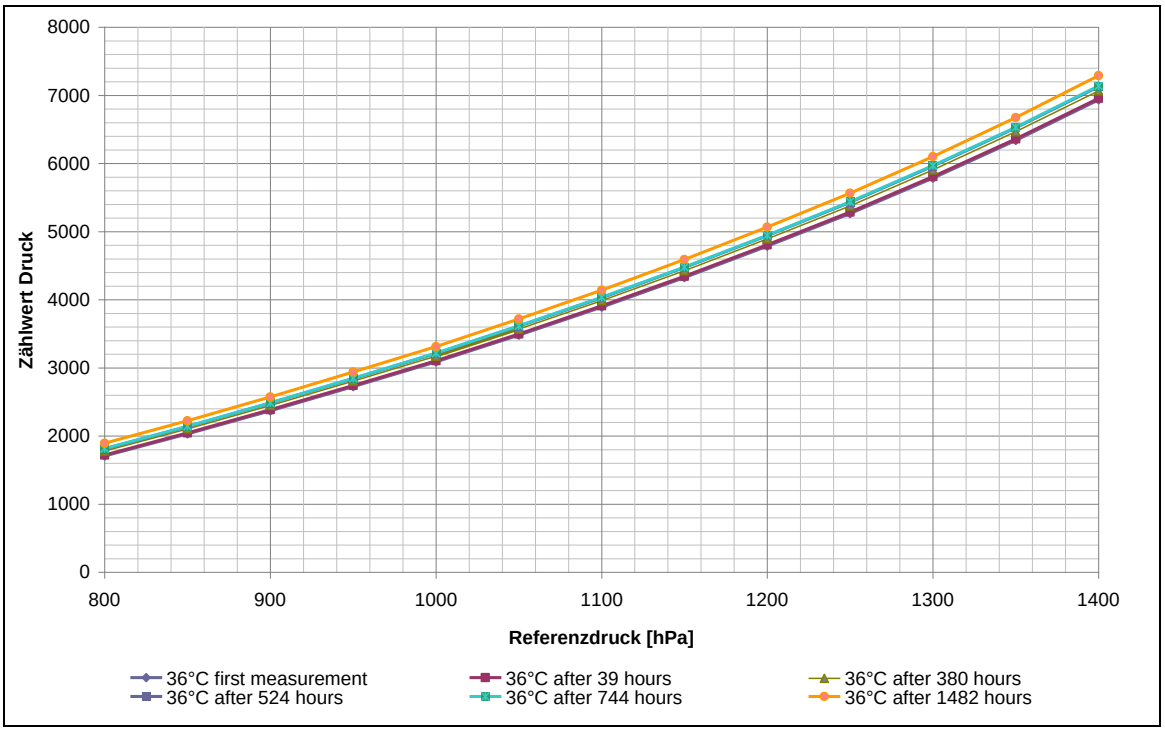


Abb. 8.4: Vergleich der Druckkurven bei 36 °C, welche bei den Kontrollkalibrationen während der beschleunigten Alterung bei 60 °C Salzlösung (0,9 % NaCl) aufgenommen wurden

Um eine bessere Darstellung der Abweichung zu erhalten, wurde das Kalibrationspolynom genutzt, welches vor der Alterung berechnet wurde, um die Zählwerte der folgenden Messungen in Druckwerte zurückzurechen. Abb. 8.5 zeigt den Fehler für die unterschiedlichen Drücke nach den verschiedenen Alterungszeiten. Der größte Fehler von 30 hPa entstand, wie erwartet, nach der längsten Alterungsdauer von 1482 Stunden. Bezogen auf den Messbereich von 800 hPa bis 1400 hPa ist das ein Fehler von 5 %.

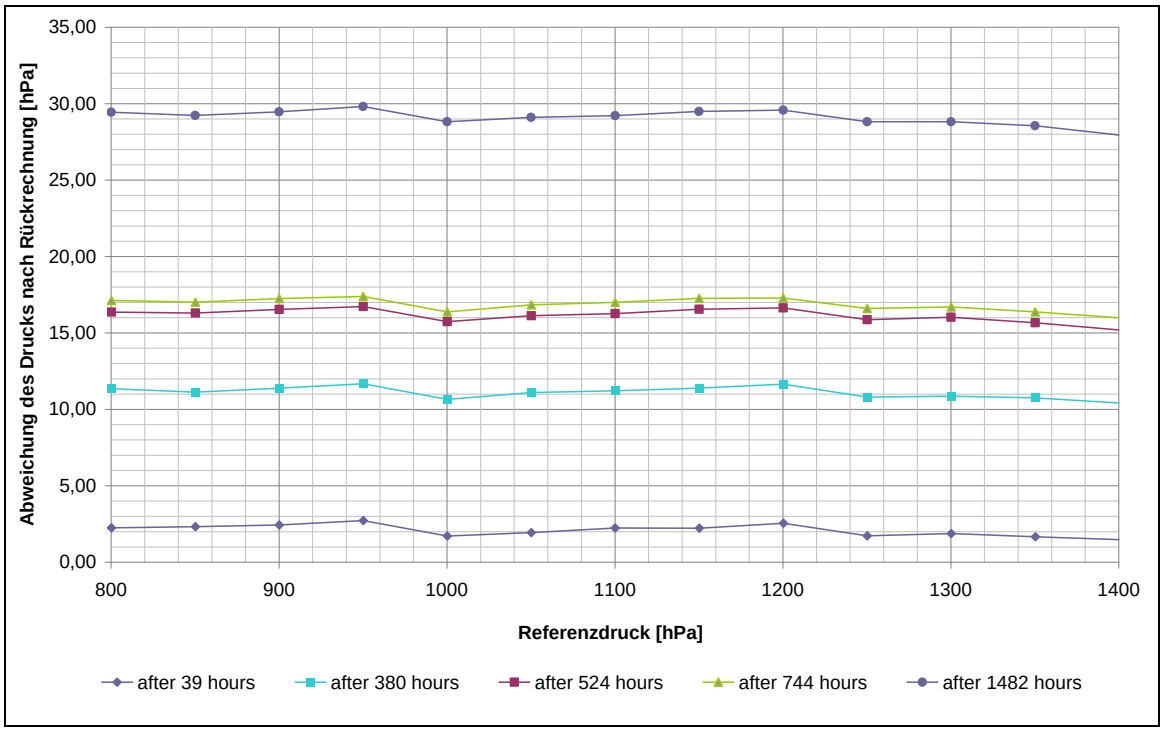


Abb. 8.5: Abweichung des Drucks nach Rückrechnung nach Alterung in 60 °C Salzlösung (0,9 % NaCl)

Wird nun ein Arrhenius-Modell mit einer Aktivierungsenergie von 0,7 eV (vgl. Kapitel 4.6) genutzt, so ergibt sich eine berechnete Lebensdauer bei 37 °C von ca. einem Jahr. Es muss jedoch hierbei berücksichtigt werden, dass das Sensormodul während der Alterung im Dauerbetrieb war und dass die Aufbauten der Variante V3 Risse aufzeigten (vgl. Kapitel 7.5.1). Eine optische Untersuchung konnte keine eindeutige Fehlerquelle für den Ausfall zeigen, da das Polyimid-Epoxy-Composite nicht transparent ist.

Ein weiterer Aufbau konnte 1500 Stunden Alterung überstehen, was vergleichbar mit dem hier gezeigten Aufbau ist. Dieser hat ebenfalls eine berechnete Lebensdauer von ca. einem Jahr erreicht. Bei diesem Aufbau wurde aber keine engmaschige Kontrollkalibrationmessung durchgeführt.

8.3 Beschleunigte Alterung bei 120 °C in Salzlösung

Für die beschleunigte Alterung bei 120 °C wurde das Sensormodul ebenfalls in das Gehäuse eingesetzt, mit Salzlösung (0,9 % NaCl) befüllt und im Ofen positioniert. Bei diesem Versuch wurde das Sensormodul jedoch nicht ausgelesen, da die Alterungstemperatur von 120 °C hierfür zu hoch war. Das Sensormodul wurde stichprobenartig entnommen und auf Funktion geprüft.

Ein Modul der Variante V4 konnte nach einer Dauer von 116 Stunden noch erfolgreich in Betrieb genommen werden. Wird nun erneut ein Arrhenius-Modell mit einer

Aktivierungsenergie von 0,7 eV (vgl. Kapitel 4.6) genutzt, so ergibt sich eine berechnete Lebensdauer von ca. 3,3 Jahren bei 37 °C.

Bei einer schnellen beschleunigten Alterung mit einer hohen Prüftemperatur wirkt sich die Änderung der Aktivierungsenergie besonders stark aus. Wird beispielsweise eine Aktivierungsenergie von 0,8 eV genutzt, so wäre die berechnete Lebenszeit bei 37 °C ca. 7,5 Jahre. Eine Aktivierungsenergie von 0.6 eV würde bei 37 °C einer Lebenszeit von 1,5 Jahren entsprechen.

Eine optische Untersuchung der Aufbauten nach der Alterung ergab eine mögliche Fehlerquelle für die Ausfälle. In Abb. 8.6 ist ein Sensormodul in Seitenansicht dargestellt. Etwas Polyimid-Epoxy-Composite war bei dem Verguss auf die Sägekante des Chipträgers gelaufen. Durch den thermischen Stress kam es während der Alterung scheinbar zu Haftungsproblemen auf der Sägekante. Diese Ablösung erzeugt natürlich einen sehr großen Defekt in der ALD-Passivierung und die Flüssigkeit konnte in das Polyimid-Epoxy-Composite eindringen und für eine Delaminierung sorgen. Die Alterungstemperatur von 120 °C scheint somit zu hoch, um realistische Aussagen über die Lebensdauer treffen zu können, da die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composite beeinflusst wird. Wie stark dieser Einfluss ist, konnte ohne weitere Studien nicht ermittelt werden.

Die Haftung von Polyimiden ist abhängig von der Oberfläche, wie es bereits in Kapitel 4.3.10 beschrieben wurde. Zu diesem Zeitpunkt der Entwicklung wurde die Sägekante als Hauptfehlerquelle lokalisiert, da es in diesem Bereich zu Ablösungen kam. Spätere Untersuchungen mit breiteren Chipträgern lieferten das Ergebnis, dass die Haftung auf dem Si_3N_4 nicht langzeitstabil ist. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 9.2 detailliert diskutiert.

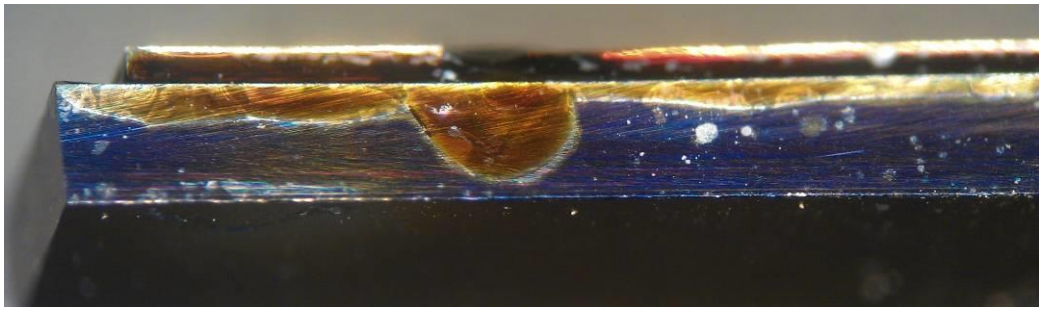


Abb. 8.6: Ablösungen des Polyimid-Epoxy-Composites auf der Sägekante des Chipträgers nach einer Alterung bei 120 °C in Salzlösung (0,9 % NaCl)

8.4 Fazit: Beschleunigte Alterung der Sensormodule

Um die Lebensdauer der Sensormodule zu ermitteln, wurden beschleunigte Alterungstests durchgeführt. Zunächst wurde die Aktivierungsenergie bestimmt, mit welcher die

Lebensdauer berechnet werden sollte. Für die Alterungstests wurden zwei Ansätze verfolgt. Bei dem ersten Ansatz wurden die Sensormodule bei 60 °C in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) gealtert und permanent ausgelesen. Das Sensormodul war somit bei diesem Prozess immer im Betrieb und ein Defekt in der Passivierung würde somit zu einer schnellen Zerstörung führen. Außerdem wurde das Sensormodul stichprobenartig vermessen, um einen möglichen alterungsbedingten Drift festzustellen. Es konnte bei einer Alterungsdauer von 1482 Stunden ein maximaler Fehler von 30 hPa ermittelt werden, was bezogen auf den Messbereich einem Fehler von 5 % entspricht. Zur Berechnung der Lebensdauer bei 37 °C wurde ein Arrhenius-Modell mit der Aktivierungsenergie von 0,7 eV genutzt. Bei dieser Aktivierungsenergie läge die berechnete Lebensdauer bei ca. einem Jahr. Die Aktivierungsenergie berücksichtigt hierbei jedoch nicht den Feuchtigkeitseinfluss und die Belastung durch die angelegte Spannung. Die realistische Lebensdauer müsste somit höher liegen (vgl. Kapitel 4.6).

Der zweite Ansatz für die beschleunigte Alterung fand bei einer Temperatur von 120 °C in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) statt. Das Sensormodul war bei dieser Alterung nicht im Betrieb und es wurde nur stichprobenartig auf Funktion geprüft. Es wurden somit keine Kontrollkalibrationen wie bei der 60 °C Alterung durchgeführt. Durch diesen Test konnte eine schnellere Alterung erzielt werden. Ein Modul der Variante V4 konnte nach einer Dauer von 116 Stunden noch erfolgreich in Betrieb genommen werden. Bei einer Aktivierungsenergie von 0,7 eV ergibt sich bei 37 °C eine berechnete Lebensdauer von ca. 3,3 Jahren. Die optische Untersuchung ergab eine Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites im Bereich der Sägekante des Chipträgers. Ob die Delaminierung durch eindringende Feuchtigkeit oder durch den Temperatureinfluss hervorgerufen wurde, konnte nicht eindeutig bestimmt werden.

Die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites auf der Sägekante wurde zunächst als Hauptfehlerquelle identifiziert. Aus diesem Grund wurde gegen Ende der Dissertation eine Optimierung der Chipträger durchgeführt, welche in Kapitel 9 erläutert wird.

9 Optimierung der Sensormodule durch breitere Chipträger

Nach den Ergebnissen der optischen Untersuchung im REM, konnte eine Rissbildung im Polyimid-Epoxy-Composite Verguss als Fehlerquelle lokalisiert werden, welche durch eine Optimierung des Vergussprozesses eliminiert wurde (vgl. Kapitel 7.5). Die Alterungstests zeigten eine weitere Schwachstelle in dem Aufbaukonzept. Wenn das Polyimid-Epoxy-Composite auf die Sägekante der Chipträger lief, führten Haftungsprobleme zu einer Delaminierung und somit zu einem Defekt in der ALD-Passivierung (vgl. Kapitel 8.3).

Die Untersuchungen führten zu der Schlussfolgerung, dass der Polyimid-Epoxy-Composite Verguss auf der glatten Chipträgeroberfläche enden musste und nicht die Sägekante des Chipträgers erreichen durfte. Da die Chipträger nur geringfügig breiter waren als die ASICs selbst, war dies jedoch nicht möglich.

Es wurden daher neue Chipträger Wafer prozessiert, welche breiter ausgesägt wurden, um eine größere Fläche für den Verguss zu erhalten. Die Chipträger wiesen nun eine Breite von 3 mm auf. Abb. 9.1.a zeigt den neuen Sensormodulaufbau mit dem breiteren Chipträger ohne Keramikdurchführung. Auf dem Chipträger ist der Übergang zu der ALD-Passivierung durch die Farbveränderung gut zu erkennen. Der Polyimid-Epoxy-Composite Verguss erreichte nicht die Chipträgerkante, was auch in der Detailaufnahme Abb. 9.1.b zu erkennen ist.

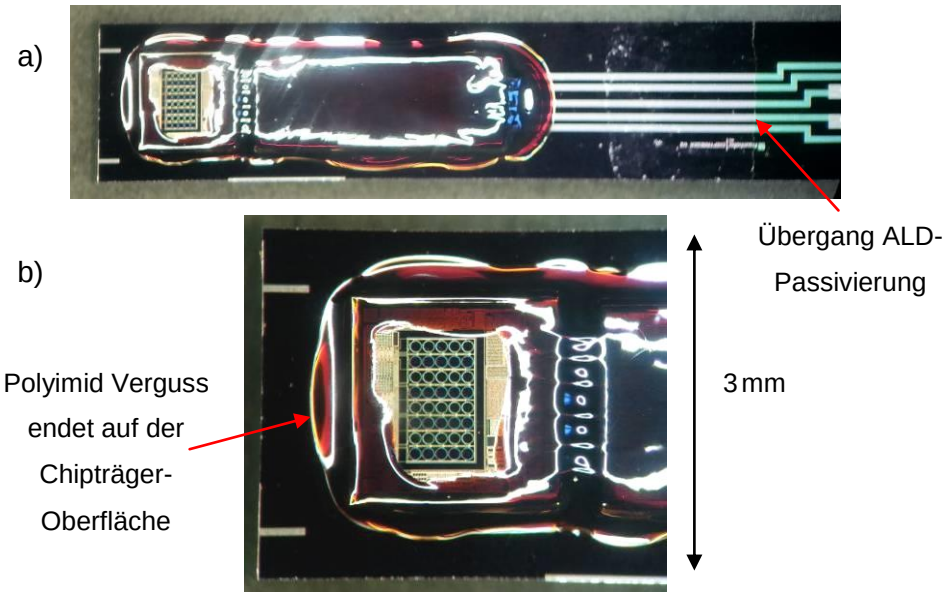


Abb. 9.1: Aufnahme eines Sensormoduls mit einem breiteren Chipträger ohne Keramikdurchführung und sichtbaren Übergang der ALD-Passivierung (a). Detailaufnahme des vergossenen Drucksensors mit Polyimid-Epoxy-Composite auf der Chipträgeroberfläche (b)

9.1 Optische Untersuchung der breiteren Aufbauten im REM

Abb. 9.2.a zeigt die REM-Aufnahme des breiteren Sensormoduls auf Höhe des Drucksensors mit Polyimid-Epoxy-Composite Verguss. Der Verguss endet auf der Chipträgeroberfläche und zeigt keine Defekte. In Abb. 9.2.b ist die REM-Aufnahme des Bonddraht Vergusses im hinteren Bereich des SPPs und der Übergang zum Chiptäger dargestellt. Die Leiterbahnen des Chipträgers sind ebenfalls gut zu erkennen.

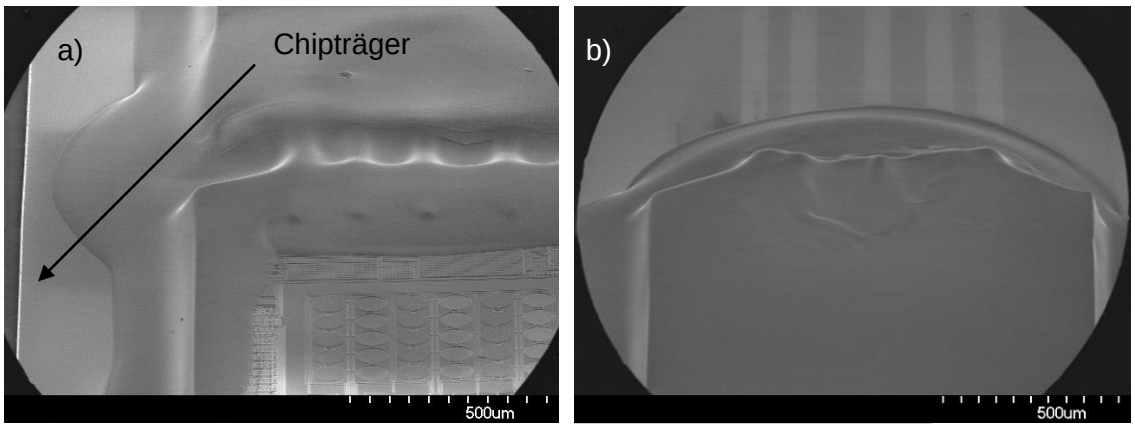


Abb. 9.2: REM-Aufnahme des breiteren Chipträgers auf Höhe des Drucksensors mit Polyimid-Epoxy-Composite Verguss (a). REM-Aufnahme des Bonddrahtvergusses im hinteren Bereich des SPPs und Übergang zum Chipträger (b)

Auch eine Detailaufnahme zeigt, dass der Übergangsbereich zwischen Chipträger und Polyimid-Epoxy-Composite defektfrei beschichtet werden konnte, wie es in Abb. 9.3 zu erkennen ist.

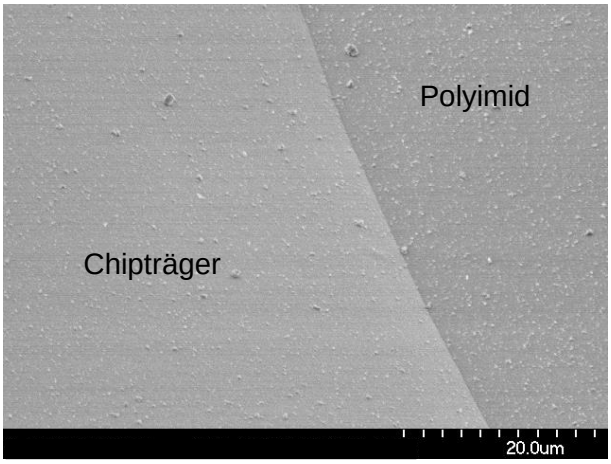


Abb. 9.3: REM-Aufnahme der ALD-Passivierung im Übergangsbereich von der Chipträgeroberfläche zum Polyimid-Epoxy-Composite Verguss.

Die Schichtdicke der ALD-Passivierung entsprach auch hier den gewünschten Werten. Eine REM-Aufnahme des Querschnitts ergab eine Schichtdicke von 50 nm Ta_2O_5 und 50 nm Al_2O_3, was in Abb. 9.4 dargestellt ist. Bei dieser Aufnahme ist die Al_2O_3 Schicht gut zu erkennen.

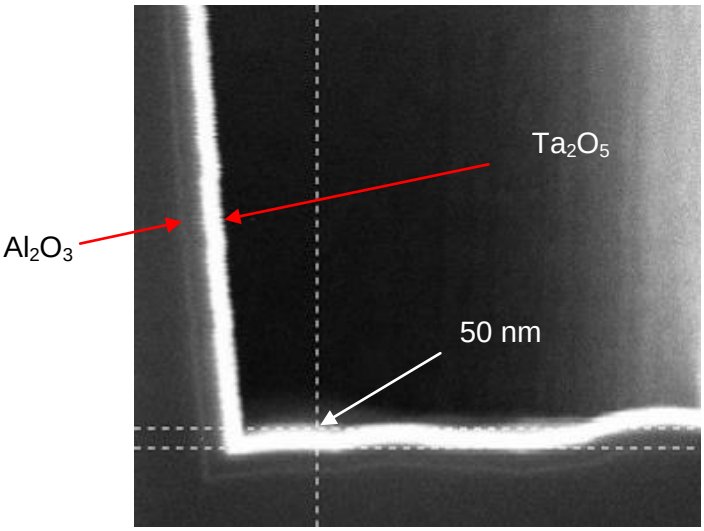


Abb. 9.4: REM-Aufnahme der Bruchkante zur Schichtdickenanalyse der ALD-Passivierung

9.2 Haftungsprobleme des Polyimid-Epoxy-Composites auf Si_3N_4

Alterungstests an Sensormodulen mit breiten Chipträgern zeigten, dass es zu einer Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites auf der Si_3N_4 Chipträgeroberfläche kam. Die Sensormodule wurden ohne Dauerbetrieb bei 90 °C in Salzlösung (0,9 % NaCl) gealtert und stichprobenartig auf Funktion getestet. Diese Temperatur wurde gewählt, um die Temperaturbelastung auf die Sensormodule zu verringern (vgl. Kapitel 8.3). Die längste gemessene Funktionszeit lag bei 407 Stunden, was bei einer Aktivierungsenergie von 0,7 eV einer Lebensdauer von 2,1 Jahren bei 37 °C entsprechen würde.
Auch in diesem Fall ändert sich die berechnete Lebensdauer selbst bei geringer Veränderung der Aktivierungsenergie. Bei einer Aktivierungsenergie von 0,8 eV würde eine berechnete Lebensdauer von 3,7 Jahren vorliegen. Abb. 9.5 zeigt ein Sensormodul, welches so lange gealtert wurde, bis sich der SPP abgelöst hat.

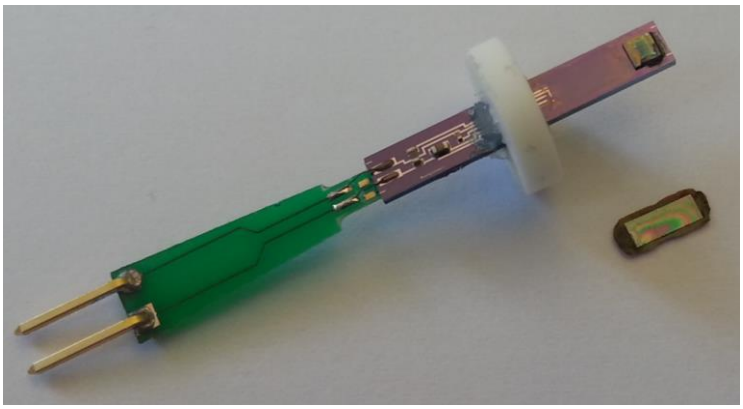


Abb. 9.5: Sensormodul mit abgelösten SPP nach Alterung bei 90°C

Eine optische Untersuchung zeigte, dass die Delaminierung wahrscheinlich im Endbereich des SPPs begann und sich weiter fortsetzt, wie es Abb. 9.6.a zeigt. Die Delaminierung auf dem Chipträger war nahezu rückstandslos. Das gesamte Polyimid-Epoxy-Composite löste sich vom Träger, wie in Abb. 9.6.b zu erkennen ist. Durch die Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites wurde das Sensormodul direkt zerstört, da die Bonddrähte abrissen, wie in Abb. 9.6.c dargestellt ist.
Die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composite auf der Si_3N_4 Oberfläche des Chipträgers war nicht ausreichend. Bereits in der Planung des Aufbaus wurde Si_3N_4 nicht als ideale Schicht für die Chipträgeroberfläche bewertet, aber da die ASICs ebenfalls Si_3N_4 als Standardpassivierung verwenden, wurde dieses Material gewählt (vgl. Kapitel 4.3.10).
Wie Abb. 9.6.c zeigt, ist der SPP auf der Unterseite nicht von der Salzlösung angegriffen. Auch die Bonddrähte des SPPs und die Aluminium-Pads des Chipträgers (Abb. 9.6.b und

Abb. 9.6.c) zeigen keinen Anhaltspunkt für einen Einfluss der Salzlösung. Die Delaminierung scheint somit durch die thermische Belastung ausgelöst worden zu sein.

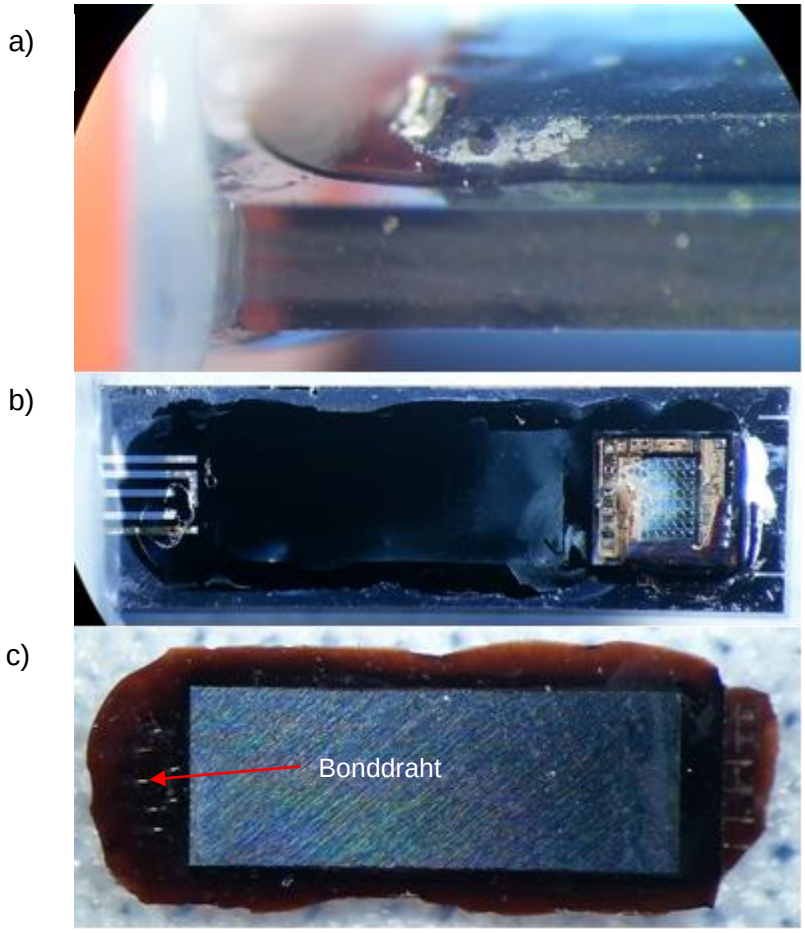


Abb. 9.6: Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites vom Chipträger im Bereich des SPPs (a). Der SPP ließ sich mit Polyimid-Epoxy-Composite ohne mechnischen Aufwand rückstandslos abhebeln (b). Sicht auf den SPP von unten. Durch die Delaminierung wurden alle Bonddrähte am SPP abgerissen (c).

9.3 Lösungsansatz zur Verbesserung der Haftung

In Kapitel 9.2 konnte gezeigt werden, dass die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites auf der Si_3N_4 Oberfläche nicht dauerhaft stabil war. Da sowohl die Oberfläche der Chipträger als auch der ASIC aus Si_3N_4 bestand, wäre eine Beschichtung der gesamten Oberfläche mit einer Haftschicht vorteilhaft, damit die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites erhöht werden konnte. Da bereits gezeigt wurde, dass eine gute Haftung von Al_2O_3 auf Polyimid erzielt werden konnte, lag es nahe, eine ALD-Schicht aus Al_2O_3 als Haftschicht auf dem Si_3N_4 zu nutzen. Ein weiterer Vorteil wäre, dass sich die ALD-Schicht auch auf dreidimensionalen Geometrien konform abscheiden ließe.

Hierfür wurde im Rahnen der vorliegenden Arbeit ein Konzept ausgearbeitet, welches noch nicht praktisch auf Verbesserung der Lebensdauer der Sensormodule getestet werden konnte. Abb. 9.7 zeigt den schematischen Prozessablauf zur Fertigung eines Sensormoduls mit einer Al_2O_3-Haftschicht. Zunächst wird der Chipträger bei der Fertigung mit einer Al_2O_3 Schicht in der ALD-Anlage beschichtet, um einen Haftgrund für das Aufkleben der ASICs herzustellen (Abb. 10.1.a). Nach dem Aufkleben der ASICs und dem Drahtbonden (Abb. 9.7.b) erfolgt die Abscheidung einer Haftschicht aus bis zu 50 nm Al_2O_3 (Abb. 9.7.c). Diese Schicht bedeckt nicht nur die Si_3N_4-Oberfläche der ASICs, sondern auch die Sägekanten und sollte somit die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites auf der gesamten Oberfläche erhöhen. Danach erfolgt der Verguss der ASICs und der Bonddrähte (Abb. 9.7.d). Im letzten Schritt erhält das Sensormodul seine abschließende Passivierungsschicht aus 50 nm Ta_2O_5 oder 50 nm Al_2O_3 + 50 nm Ta_2O_5 (Abb. 9.7.e).

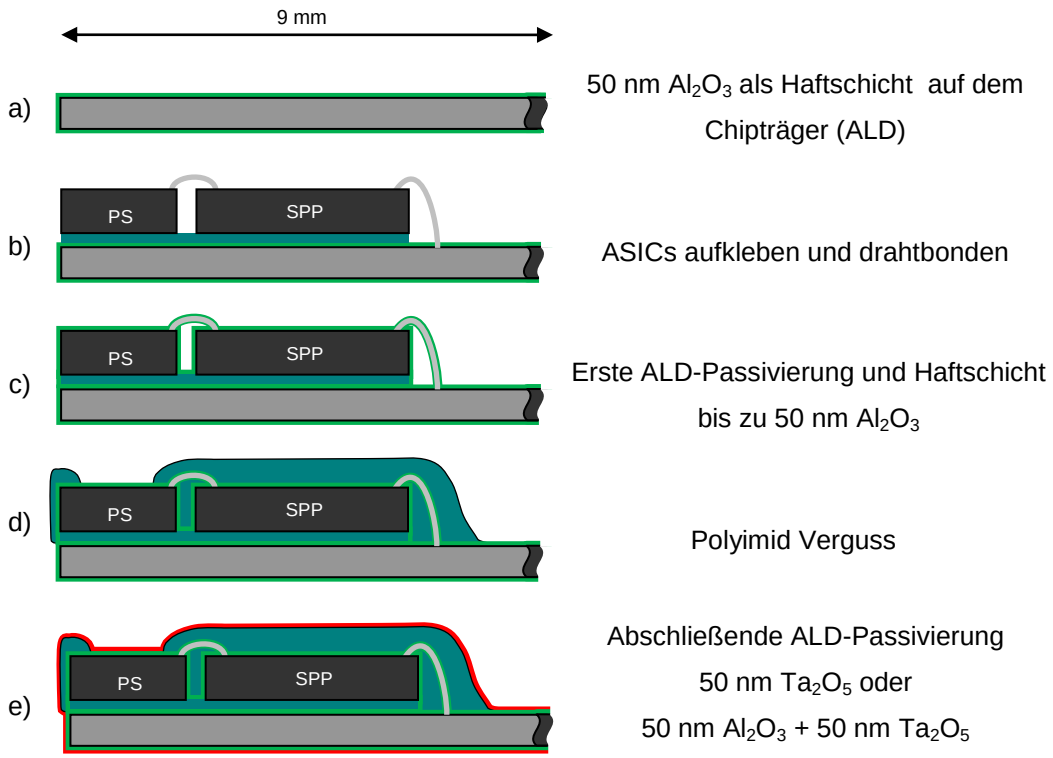


Abb. 9.7: Schematischer Prozessablauf zur Fertigung eines Sensormoduls mit einer Al_2O_3 Haftschicht

Mit diesem Aufbauansatz sollte die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites erhöht werden, was sich auch positiv auf die Lebensdauer des Sensormoduls auswirken sollte. Die Verwendung von Al_2O_3 wurde in diesem Ansatz gewählt, da es bereits positive Erfahrungen mit diesem Material gab. Eine Untersuchung verschiedener Haftschichten sollte zukünftig angestrebt werden, um die Lebensdauer zu maximieren. Diese Untersuchungen können an

dieser Stelle aber nur als Ausblick formuliert werden, da im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Studien durchgeführt wurden.

9.4 Fazit: Optimierung der Sensormodule durch breitere Chipträger

Auf Basis der ersten Sensormodul-Prototypen, wurde ein erster Entwicklungsschritt im Aufbau durchgeführt. Durch den Einsatz breiterer Chipträger sollte die Lebensdauer verbessert werden. Der Polyimid-Epoxy-Composite Verguss sollte auf einer glatten und definierten Oberfläche enden, damit eine defektfreie ALD-Passivierung möglich war. Die Sägekante des Chipträgers konnte als potentielle Fehlerquelle betrachtet werden. Endete der Verguss im Bereich der Sägekante, war dies eine potentielle Defektstelle. Diese Annahme konnte durch Untersuchungen von REM-Aufnahmen bestätigt werden.

Die Untersuchungen zeigten aber auch, dass die Haftung des verwendeten Polyimid-Epoxy-Composites auf Si_3N_4 nicht ausreichend war. Es konnte eine berechnete Lebensdauer von 2,1 Jahren bei 37 °C und einer angenommenen Aktivierungsenergie von 0,7 eV erreicht werden. Dies ist im Vergleich zu den vorherigen Aufbauten keine wirkliche Verbesserung, aber es konnte eine eindeutige Fehlerquelle identifiziert werden. Die Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites führte zu einem Abriss der Bonddrähte, was wiederum zu einem Totalausfall des Sensormoduls führte. Die Haftungsprobleme wurden vermutlich durch den thermischen Stress induziert, da keine Feuchtigkeitseinflüsse unter dem ASIC zu erkennen waren.

Es wurde ein Konzept vorgestellt, um diese Fehlerquelle zu eliminieren. Auf dem Sensormodul sollte vor dem Verguss eine ALD-Haftschicht aus Al_2O_3 abgeschieden werden. Dies sollte die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites verbessern und somit auch die Lebensdauer des Aufbaus erhöhen. Dieses Konzept ist ein theoretischer Ansatz und konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht experimentell bestätigt werden.

10 Abschirmung gegen parasitäre Kapazitäten und Licht

Um den kapazitiven Drucksensor vor parasitären Kapazitäten und Licht zu schützen, wurde eine dünne ALD-Schicht aus Ruthenium (Ru) auf der Oberfläche abgeschieden (vgl. Kapitel 4.3.4). Dies erfolgte bereits auf Waferebene, noch bevor die ASICs vereinzelt wurden. Eine kleine Stückzahl von Sensormodulen wurde mit diesen Drucksensoren aufgebaut, welche abschließend ebenfalls die ALD-Passivierung erhielten. Da die ASICs ungedünnt und nur in begrenzter Stückzahl zur Verfügung standen, wurden diese Sensormodule nur für Funktionstests aufgebaut. Abb. 10.1 zeigt einen Drucksensor-ASIC mit dem gesamten Al_2O_3/Ru/Al_2O_3/Ta_2O_5 ALD-Schichtstapel. Der Drucksensor wirkt durch die Ruthenium-schicht silberfarben.

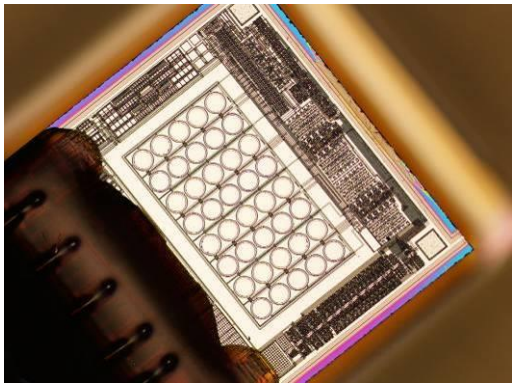


Abb. 10.1: Mikroskopaufnahme eines Drucksensor-ASICs mit dem Al_2O_3 / Ru / Al_2O_3 / Ta_2O_5 ALD-Schichtstapel

Abb. 10.2.a zeigt eine REM Aufnahme des Querschnitts einer Probe mit dem Al_2O_3/Ru/Al_2O_3/Ta_2O_5 ALD-Schichtstapel an der Oberfläche. In der Detailaufnahme Abb. 10.2.b ist der Schichtstapel besonders gut zu erkennen.

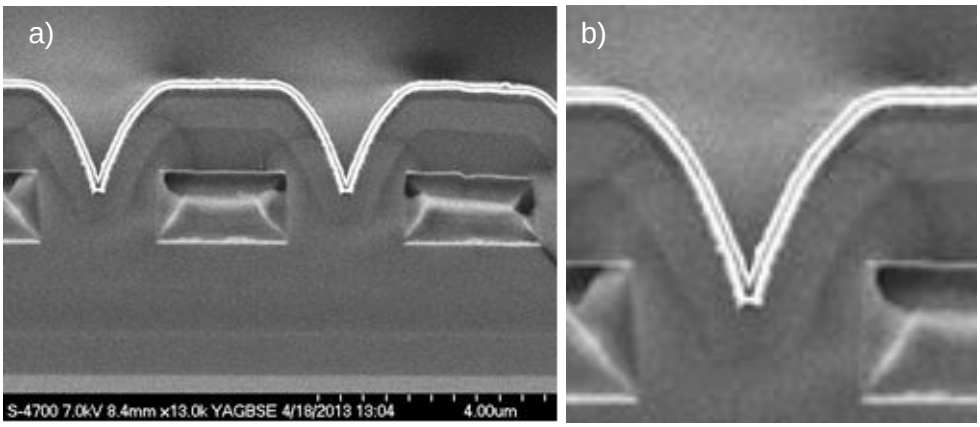


Abb. 10.2: REM Aufnahme des Querschnitts einer Probe mit dem Al_2O_3 / Ru / Al_2O_3 / Ta_2O_5 ALD-Schichtstapel an der Oberfläche (a) und der Schichtstapel im Detail (b)

Um die Funktionalität der Abschirmung zu testen, wurde ein einfacher Test durchgeführt. Hierfür wurde ein Sensormodul mit und ein Sensormodul ohne Ruthenium Beschichtung zunächst mit Abdunkelung betrieben und während der Messung wurde die Abdunkelung entfernt. Abb. 10.3 zeigt die Druckzählwerte der beiden Sensormodule. Das Sensormodul ohne Beschichtung zeigte, sobald die Abdunkelung entfernt wurde, eine Veränderung der Druckzählwerte. Es war sogar das 50 Hz Flackern der Leuchtstofflampe in der Messkurve zu erkennen. Als der Aufbau wieder abgedunkelt wurde, erreichten die Zählwerte erneut das Niveau wie zuvor. Der Aufbau mit der Ruthenium Abschirmung zeigte hingegen keinerlei Lichtempfindlichkeit.

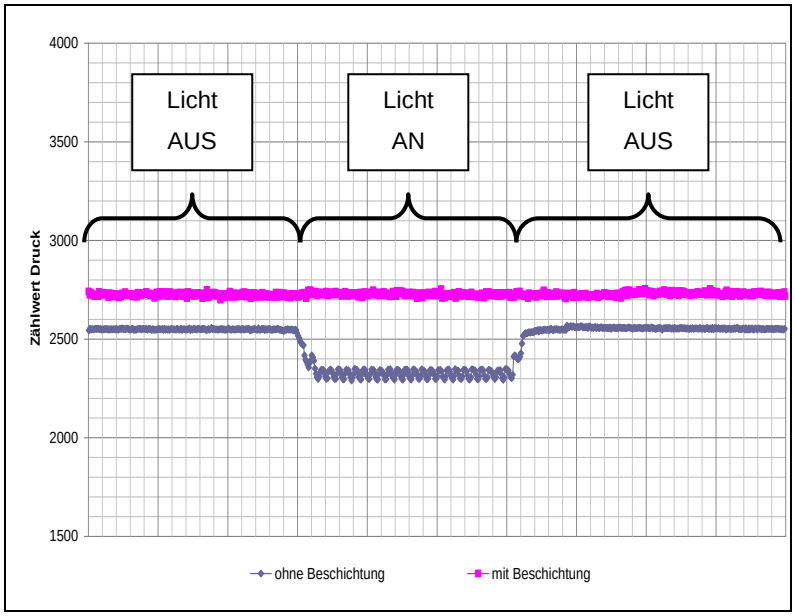


Abb. 10.3: Lichteinfluss auf den Drucksensor-ASIC mit und ohne Beschichtung

Der Test zeigte eindeutig, dass eine zusätzliche Passivierungsschicht aus Ruthenium die Lichtempfindlichkeit deutlich reduziert. Neben der Abschirmung gegen Licht, konnte der Einfluss von parasitären Kapazitäten durch eine Metallisierung ebenfalls verringert werden. Bezüglich dieses Einflusses wurden jedoch im Rahmen dieser Dissertation keine umfangreichen Untersuchungen durchgeführt.

11 Grundlagen zu Hydrogelen

Hydrogele sind dreidimensionale polymere Netzwerke, bei denen die einzelnen Polymerketten durch physikalische oder chemische Bindungen miteinander verknüpft sind. Bei der physikalischen Bindung sind die einzelnen Polymerketten durch nichtkovalente Wechselwirkungen miteinander verbunden [176]. Hierzu gehören Bindungen, wie z.B. hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder ionische Wechselwirkungen [176][177][178][179]. Die chemische Bindung ist eine kovalente Verknüpfung der Polymerketten, wodurch eine dauerhafte Struktur erreicht wird. Um ein kovalent verknüpftes Hydrogel herzustellen, ist ein Vernetzer (Crosslinker) notwendig. Der Vernetzer verknüpft die Polymerketten durch Vernetzungspunkte (Crosslinking points) zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

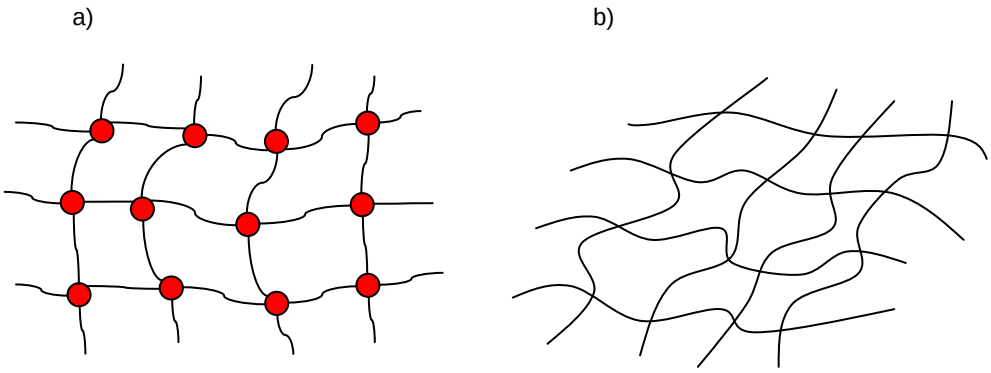


Abb. 11.1: Chemische (a) und physikalische Netzwerkstruktur (b) eines Gels

Hydrogele haben das grundsätzliche Bestreben, viel Flüssigkeit aufzunehmen. Dies führt durch Quellen zu einem Volumenzuwachs. Hydrogele kommen im Alltag zum Beispiel als Superabsorber in Babywindeln, als Grundlage für weiche Kontaktlinsen [180] oder als Wundauflage vor. Diese Gele werden als nichtresponsive Gele bezeichnet und quellen rein durch die Aufnahme von Flüssigkeit [176][179][181].

Für die Sensorik sind besonders die stimuli-responsiven Gele interessant. Diese, auch als „*intelligente Hydrogele*“ bekannten Polymere, haben neben der Flüssigkeitsaufnahme auch die Fähigkeit, abhängig von der Synthese mit einem veränderten Quellverhalten auf Änderungen in ihrer Umgebung zu reagieren. Hierbei sind durch die richtige Wahl der Polymere und Modifizierungen unterschiedliche stimulierbare Gele herstellbar [176]. Abhängig von der Synthese können z.B. Gele erzeugt werden, die auf Temperatur, pH-Wert oder Ionenkonzentration mit einer Volumenänderung reagieren [1][2][3].

11.1 Stimuli-responsive polymerbasierende Hydrogele

Stimuli-responsive Polymere besitzen die Eigenschaft, in einem feuchten Medium auf eine äußere Stimulierung mit einer Volumenänderung zu reagieren. Eines der am häufigsten untersuchten „*intelligenten Hydrogele*“ ist das Poly(*N*-isopropyl-acrylamid) (PNIPAAM) [176][177]. Für die vorliegende Arbeit wurde ein auf PNIPAAM basierendes Hydrogel genutzt. PNIPAAM hat die Eigenschaft, bei Temperaturänderung nicht nur sein Volumen, sondern auch seine Struktur zu ändern. Bei einer niedrigen Temperatur liegt ein in dem Lösemittel gequollenes Hydrogel vor. Das Lösemittel, in diesem Fall Wasser, und das Polymer sind in allen Konzentrationsverhältnissen vollständig mischbar und bilden somit eine einzige Phase. Steigt nun die Temperatur, beginnt sich das dreidimensionale Polymernetzwerk zusammen-zuziehen. Abb. 11.2 zeigt ein gequollenes und ein kollabiertes Hydrogel.

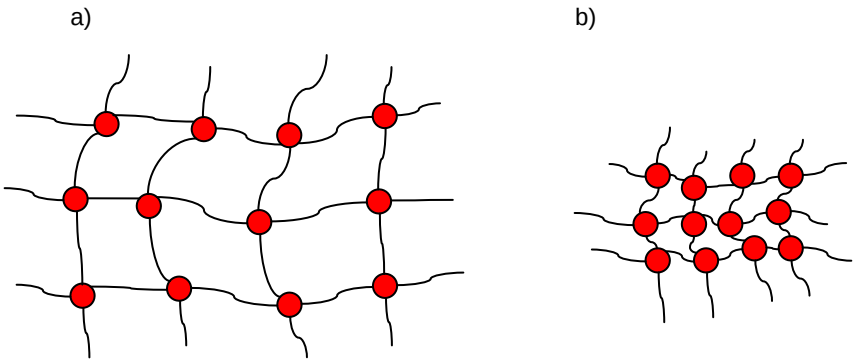


Abb. 11.2: Gequollenes (a) und kollabiertes Hydrogel (b)

Dieser Vorgang ist bis zu einer bestimmten Temperatur möglich. Diese Temperatur wird *lower critical solution temperature* (LCST) genannt. Unterhalb der LCST liegt ein gequollenes Gel vor, wobei das Quellungsvermögen deutlich von der Temperatur abhängig ist. Oberhalb der LCST beginnt das Gel zu kollabieren und das Quellvermögen ist gering. Das Wasser wird aus dem Polymernetzwerk gedrückt und es kommt zu einer Phasenseperation. Das Wasser und das Polymer liegen nun getrennt als zwei Phasen vor.
Die optimalen „*Arbeitsbedingungen*“ für ein thermo-responsives Polymer liegen im Bereich der LCST.
Um den Phasenübergang zu verdeutlichen, zeigt Abb. 11.3 den Zusammenhang zwischen der Volumenänderung des Hydrogels und der thermodynamischen Variable, welche in diesem Beispiel die Temperatur ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Volumen des Gels mit steigender Temperatur leicht abnimmt, bis zur Region des Phasenübergangs. Dieser Bereich befindet sich in einem kleinen Temperaturbereich, welcher der LCST entspricht. Die

in dem Gel aufgenommene Flüssigkeit wird herausgedrückt und das Volumen sinkt schnell ab. Daher wird bei Hydrogelen oft das Wort „Schalten“ genutzt, da dieser Bereich sehr eng ist.

Die Steifigkeit des Hydrogels verhält sich hierbei genau umgekehrt proportional. Das Hydrogel ist bei geringer Temperatur sehr weich, da es enorm viel Flüssigkeit aufgenommen hat. Oberhalb der LCST wird das Hydrogels hart, weil sich die Polymerketten zusammenziehen [4][176][177][179].

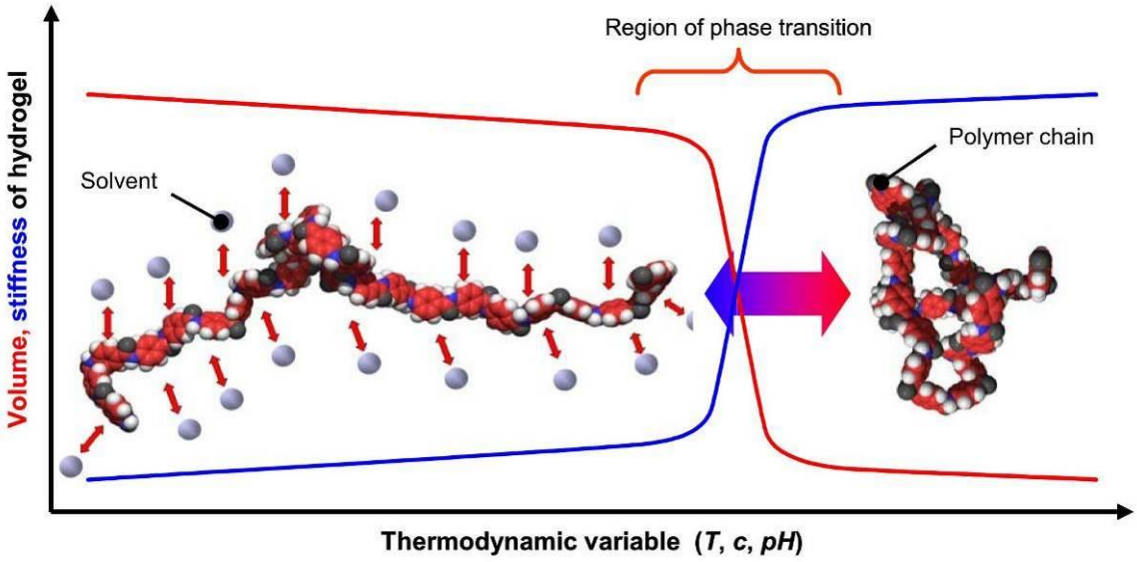


Abb. 11.3: Phasenübergangsverlauf eines stimuli-responsiven Hydrogels [4]

Da beim PNIPAAM die LCST bei ca. 32 °C liegt, ist es für die Medizin besonders attraktiv, da dieser Wert nahe an der Körpertemperatur liegt. Durch das Hinzufügen eines Copolymers ist es möglich, die LCST zu verschieben, um es besser an die Körpertemperatur anzupassen [179].

Um die Funktion des Sensoraufbaus zu testen, wurde ein Hydrogel genutzt, welches neben der temperaturbedingten Quellung auch sensitiv auf die Ionenkonzentration von Kalium reagiert. Bei dieser speziellen Synthese reagiert das Hydrogel auf eine Temperaturänderung mit einer Volumenänderung, wie in Abb. 11.3 gezeigt, aber darüber hinaus wird auch eine Volumenänderung durch die vorliegende Ionenkonzentration erzeugt. Hierbei ist die Volumenänderung jedoch umgekehrt proportional. Wird beispielsweise bei einer konstanten Temperatur die Ionenkonzentration erhöht, zieht sich das Polymernetzwerk zusammen und das Volumen reduziert sich. Wird die Ionenkonzentration reduziert, dehnt sich das Polymernetzwerk aus und das Volumen nimmt zu. Diese beiden Effekte sollten messtechnisch in Form einer Druckänderung detektiert werden.

Das Hydrogel wurde von einem Forschungspartner zur Verfügung gestellt und nicht selbst synthetisiert. Somit werden an dieser Stelle keine genauen Angaben über die chemische Zusammensetzung gegeben.
Für den Einsatz als Biosensor steht die Messung der Ionenkonzentration im Vordergrund. Hierfür muss die Temperatur konstant gehalten werden und für eine spätere Kalibration des Sensors muss sie darüber hinaus auch gemessen werden.

11.1.1 Mathematische Betrachtung und Simulation von Hydrogelen

Um die Volumenänderung eines Hydrogels zu erklären, wird häufig die Theorie von Flory-Huggins [182][183][184] genutzt [185]. Bei dieser Theorie wird das Gleichgewichtsvolumen eines Hydrogels in einem Lösemittel durch eine Summe von Drücken dargestellt. Wird zunächst nur das Quellen des Polymers in einem Lösemittel im Gleichgewichtszustand beobachtet, ohne den Einfluss von Ionen, kann folgende Gleichung (11.1) aufgestellt werden:

$$\Delta\pi_{\mathrm{tot}} = \Delta\pi_{\mathrm{mix}} + \Delta\pi_{\mathrm{elast}} = 0 \tag{11.1}$$

Die Polymer-Lösungsmittel-Interaktion der gemischten Phase wird durch den osmotischen Druck ($\Delta\boldsymbol{\pi}_{\mathbf{mix}}$) generiert, welcher expansiv wirkt [183][184][186][187][188].
Aufgrund der durch die Polymer-Lösemittel-Interaktion erzeugten Volumenzunahme agiert das Polymernetzwerk mit einer elastischen Kraft ($\Delta\boldsymbol{\pi}_{\mathbf{elast}}$) dagegen und ein Gleichgewichtszustand entsteht.
Da ein ionenabhängiges Hydrogel betrachtet wird, muss die elektrostatische Interaktion ($\Delta\boldsymbol{\pi}_{\mathbf{ion}}$) mit den Ionen berücksichtigt werden. Die Gleichung (11.1) muss dahingehend erweitert werden zur Gleichung (11.2):

$$\Delta\pi_{\mathrm{tot}} = \Delta\pi_{\mathrm{mix}} + \Delta\pi_{\mathrm{elast}} + \Delta\pi_{\mathrm{ion}} = 0 \tag{11.2}$$

Für die die Entwicklung von Sensoren, welche ein Hydrogel als Messumformer nutzen, wäre es hilfreich, ein virtuelles Modell mit Hilfe der Finite-Elemente-Methode (FEM) zu erzeugen. Hierdurch könnte der Aufbau oder Parameter wie z.B. der Füllgrad, einfacher optimiert werden. Da das Verhalten von Hydrogelen jedoch nicht vergleichbar mit gängigen Materialien ist, stellt die Simulation dieses Materials eine besondere Herausforderung dar. Für ein pH-sensitives Hydrogel wurde 2013 ein 3D-Modell für *COMSOL Multiphysics*® vorgestellt, welches das Quellverhalten simuliert. Das Modell besteht aus drei partiellen Differenzialgleichungen mit variablen Materialeigenschaften, welche voll miteinander gekoppelt sind [189].

Da das hier vorgestellte Konzept weitaus mehr Materialien und physikalische Abläufe beinhaltet als die reinen Effekte im Hydrogel, wurde von einer Simulation bzw. Modellbildung abgesehen.

11.1.2 Querempfindlichkeit des Hydrogels bei der Messung der Inonenkonzentration

Für den Einsatz als Biosensor lag die Messung der Ionenkonzentration im Fokus. Somit ist die Temperaturabhängigkeit des genutzten Hydrogels in dieser Anwendung als Querempfindlichkeit bzw. Störgröße des Sensors zu identifizieren. Die Temperatur musste bei den Messungen konstant gehalten werden, um den Temperatureinfluss zu minimieren. Für eine Bestimmung der Ionenkonzentration musste die Temperatur ebenfalls so genau wie möglich gemessen werden.
Da bei dem genutzten Hydrogel die maximale Ionenempfindlichkeit im Bereich der LCST erreicht wurde, dies war zumindest bei der freien Quellung der Fall, sollte der Biosensor ebenfalls bei dieser Temperatur betrieben werden.

11.1.3 Quelldruck von Hydrogelen

In der Chemie wird für die Charakterisierung eines Hydrogels der Quellgrad (*Swelling degree*) genutzt. Hierbei wird über die Masse bestimmt, wie viel Flüssigkeit das Hydrogel maximal in sich aufnehmen kann. Für die Bestimmung des Quellgrades wird das Hydrogel zunächst vollständig getrocknet, gewogen und nach dem Quellen nochmals gewogen. Das Hydrogel kann hierbei frei quellen. Der Quellgrad (***QG***) wird durch das Verhältnis der Massen des gequollenen ($\boldsymbol{m}_{\mathbf{swollen}}$) und des getrockneten ($\boldsymbol{m}_{\mathbf{dry}}$) Gels gemäß folgender Formel (11.3) bestimmt [177][178][179]:

$$\mathrm{QG} = \frac{\mathrm{m}_{\mathrm{swollen}}}{\mathrm{m}_{\mathrm{dry}}} \tag{11.3}$$

In der vorliegenden Arbeit sollte der Quelldruck des Hydrogels gemessen werden. Das Hydrogel konnte somit nicht wie bei der Bestimmung des Quellgrades frei quellen, sondern es war in einem festen Volumen eingesperrt. Es musste aber weiterhin sichergestellt werden, dass das Hydrogel Kontakt zu der Flüssigkeit hatte, um ein Quellen zu ermöglichen. Dies wurde durch ein feines Gitter ermöglicht. Die Maschenweite bzw. Porenöffnung sollte groß genug sein, um eine schnelle Diffusionsgeschwindigkeit zu ermöglichen, aber nicht zu groß, denn sonst könnte sich das Hydrogel hindurchdrücken.

Um den reinen Quelldruck des Hydrogels messen zu können, muss das Hydrogel das Volumen vollständig ausfüllen. Es dürfen keine Lufteinschlüsse in dem Hydrogel vorliegen, da diese zu einer Verringerung der Sensitivität führen können.
Mit dünnen (0,4 mm) pH-sensitiven Hydrogel-Scheiben wurden bereits erfolgreiche Quelldruckversuche in einem festen Volumen und in Verbindung mit einem piezoresistiven Drucksensor durchgeführt [190]. Es konnte gezeigt werden, dass eine dünne Hydrogel-Scheibe in einem festen Volumen ein ähnliches Quellverhalten aufweist, wie ein frei gequollenes Hydrogel.

11.2 Fazit: Grundlagen zu Hydrogelen

Das Kapitel 11 beschreibt zunächst Hydrogele im Allgemeinen und beschränkt sich im weiteren Verlauf auf stimuli-responsive polymerbasierende Hydrogele. In dieser Gruppe von Hydrogelen wird in der näheren Betrachtung, der Fokus auf die PNIPAAM Hydrogele gelegt. Das für diese Arbeit genutzte Hydrogel reagierte auf zwei unterschiedliche Stimuli mit einer Volumenänderung. Es konnten somit zwei Messgrößen getrennt voneinander betrachtet werden, wenn eine der beiden Messgrößen konstant gehalten wurde.
Das Verhalten von Hydrogelen wurde vereinfacht mathematisch betrachtet.
Da Hydrogele nicht vergleichbar mit gängigen Materialien sind, stellt die Simulation dieses Materials eine besondere Herausforderung dar.

12 Verarbeitung des Hydrogels und Messungen mit einem kommerziellen Drucksensor

12.1 Verarbeitung des Hydrogels zu einem Granulat

Das Hydrogel stand in getrockneter Form zu Verfügung, mit der Größe einer 2 Euro Münze vergleichbar und konnte nicht einfach in die Kavität eingefüllt werden. Außerdem sollte sich das passivierte Sensormodul direkt im Hydrogel befinden und vollständig umschlossen sein. Es musste eine Befüllprozess entwickelt werden, um das Hydrogel ohne Lufteinschlüsse in die Kavität einzubringen. Außerdem musste die Kavität mit dem Stützgitter verschlossen werden, damit das Hydrogel einen Quelldruck aufbauen konnte. Das Volumen des Hydrogels musste somit beim Befüllen und nach dem Verschluss mit dem Stützgitter geringer sein als im Betrieb.

Da das Hydrogel getrocknet das geringste Volumen aufweist, sollte es in diesem Zustand eingefüllt werden. Als großer zusammenhängender Block, war ein Befüllen ebenfalls nicht möglich. Es wurde ein Verarbeitungsprozess für die Herstellung von einem feinen Hydrogelgranulat erarbeitet, um es getrocknet einfüllen zu können.

Nach dem Eindringen von Wasser begann das Hydrogel zu quellen und füllte das gesamte Volumen aus. Die eingeschlossene Luft zwischen dem Hydrogelgranulat wurde bei dem Quellvorgang durch das Stützgitter heraus gepresst. Abb. 12.1 zeigt eine schematische Zeichnung des Quellvorgangs.

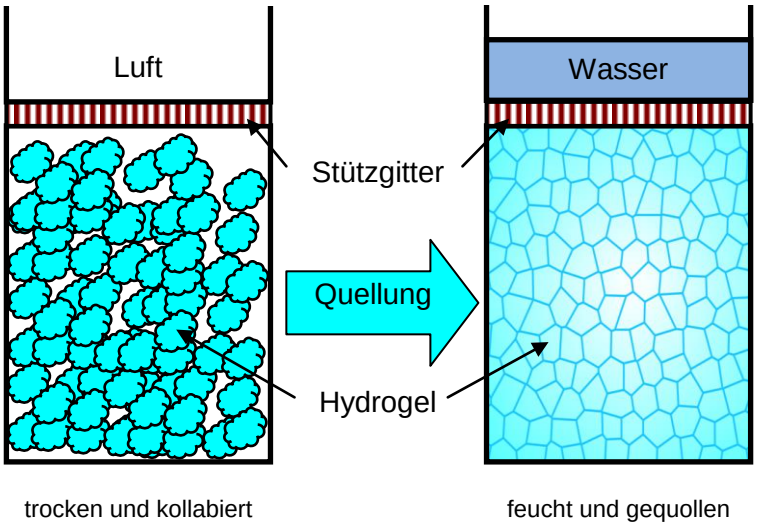


Abb. 12.1: Schematische Darstellung der Hydrogelgranulatbefüllung

12.1.1 Herstellung des Hydrogelgranulates

Für die Herstellung des Hydrogelgranulates war die Trocknungsart ein wichtiger Punkt, da das Hydrogel mit der höchsten Dichte in die Kavität eingebracht werden sollte. Hydrogele können gefrier- oder ofengetrocknet werden. Abb. 12.2 zeigt den Unterschied zwischen den Trocknungsarten. Bei dem gefriergetrockneten Hydrogel findet nahezu keine Volumenreduktion statt. Das Polymernetzwerk zieht sich nicht zusammen. An den Stellen, an denen sich bei einem gequollenen Hydrogel normalerweise das Wasser befindet, ist nun Luft eingeschlossen. Das Polymernetzwerk ist gewissermaßen porös. Wird das Hydrogel jedoch ofengetrocknet, zieht sich das Polymernetzwerk zusammen und das Wasser wird hinausgedrückt, ohne dass Luft eingeschlossen wird.

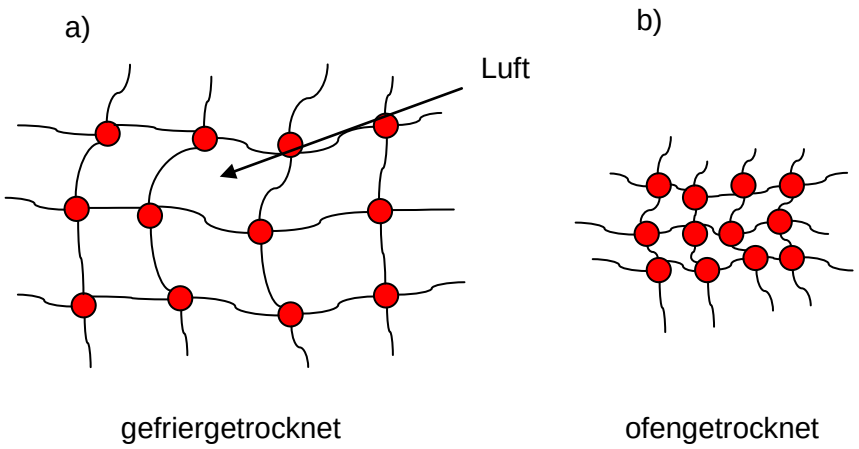


Abb. 12.2: Unterschied zwischen gefrier- (a) und ofengetrocknetem (b) Hydrogel

Das Hydrogel wurde als gefriergetrocknete dünne runde Scheibe zur Verfügung gestellt, mit den Abmessungen einer 2 Euro Münze vergleichbar. Zunächst wurde das Hydrogel in kleinere Stücke vereinzelt und in DI-Wasser vollständig gequollen. Danach wurde das Gel ofengetrocknet.

Zu Beginn wurde versucht, das Hydrogelgranulat durch Mörsern herzustellen. Durch die mechanische Reibung wurden die kleinen Partikel jedoch so stark statisch aufgeladen, dass ein Befüllen einer Kavität nicht möglich war.

Um ein statisches Aufladen zu vermeiden, wurde ein anderer Ansatz gewählt. Das Hydrogel wurde zunächst in DI-Wasser vollständig gequollen. Danach wurde das Hydrogel gegen ein Teesieb gepresst, sodass auf der anderen Seite des Teesiebs „Hydrogelspaghetti“ entstanden. Diese „Hydrogelspaghetti“ konnten nun auf die gewünschte Länge mit einem Skalpell abgeschnitten werden. Abb. 12.3 zeigt die Herstellung des Hydrogelgranulates als Zeichnung.

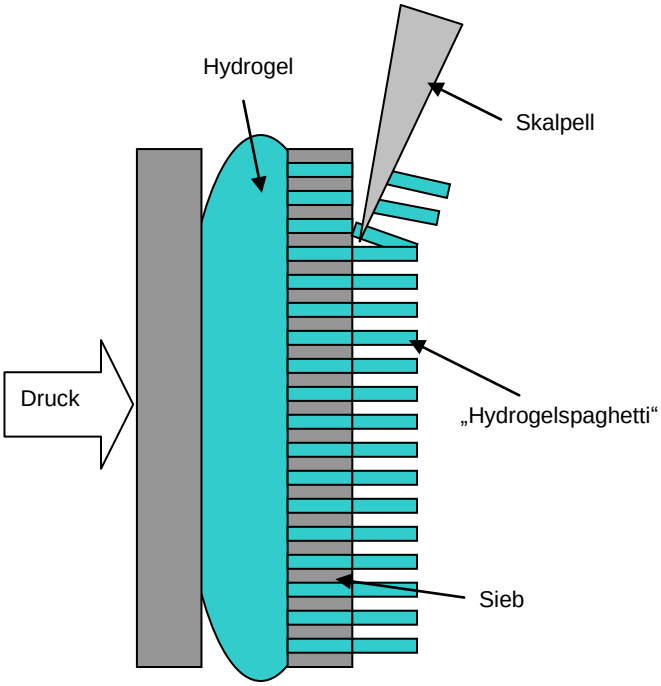


Abb. 12.3: Schematische Darstellung der Hydrogelgranulatherstellung

Nachdem die „Hydrogelspaghetti“ vereinzelt wurden, mussten sie abschließend getrocknet werden. Abb. 12.4 zeigt den direkten Vergleich zwischen einem gefriergetrockneten (a) und ofengetrockneten (b) Hydrogelgranulat. Das gefriergetrocknete Granulat ist größer und weist eine styroporartige Konsistenz auf. Das ofengetrocknete Granulat ist deutlich kleiner und mit Salzkristallen vergleichbar. Durch das geringere Volumen ist das ofengetrocknete Granulat eindeutig die bessere Variante für den Befüllprozess.

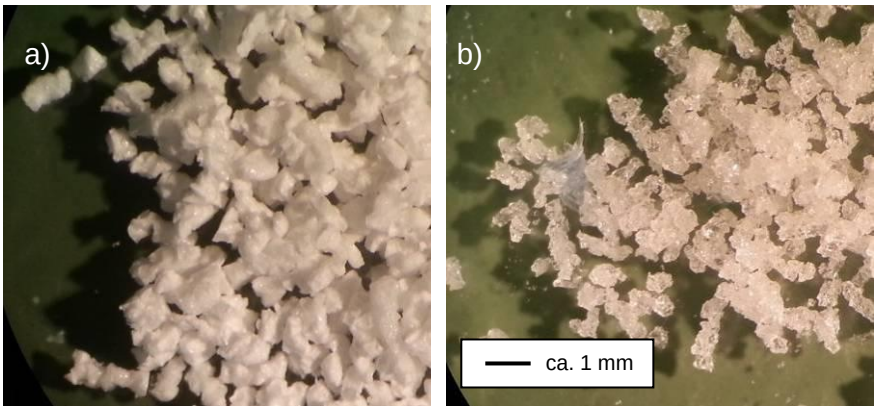


Abb. 12.4: Mikroskopaufnahme von gefriergetrocknetem (a) und ofengetrocknetem (b) Hydrogelgranulat

Zunächst wurden Quellversuche in einer Kavität durchgeführt, wobei einzelne DI-Wassertropfen eingefüllt wurden. Abb. 12.5 zeigt den Quellvorgang unter einem Mikroskop. Es wurden einzelne Hydrogelgranulat-Partikel eingefüllt, welche eine Größe von ca. 0,5 - 1 mm

aufwiesen, wie Abb. 12.5.a zeigt. Zunächst wurden zwei Tropfen DI-Wasser eingebracht. Wie in Abb. 12.5.b dargestellt ist, hat sich hierdurch das Volumen der Partikel stark vergrößert. Nach einer kurzen Pause wurden erneut zwei Tropfen DI-Wasser eingebracht. Nach ca. 10 Minuten war die gesamte Kavität ausgefüllt. Das Hydrogel wurde transparent und es waren keine klaren Abgrenzungen der einzelnen Partikel mehr erkennbar, wie Abb. 12.5.c zeigt.

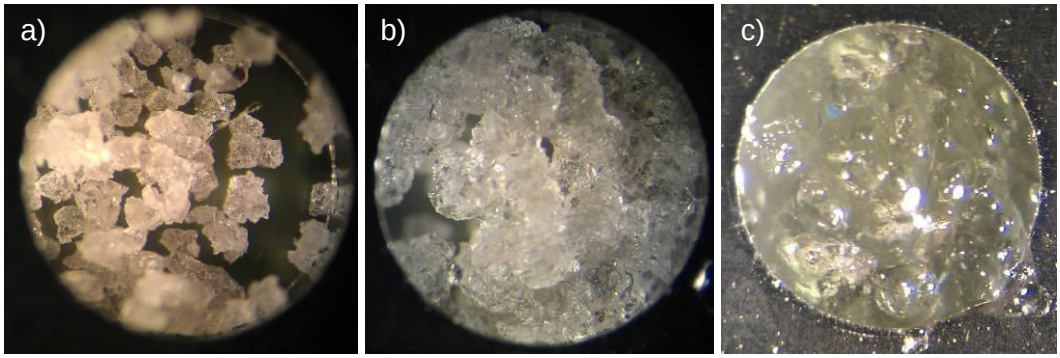


Abb. 12.5: Mikroskopaufnahmen des Hydrogelgranulat-Quellvorganges. Trocken (a), nach zwei Tropfen DI-Wasser (b) und nach vier Tropfen DI-Wasser (c). Gesamtdauer ca. 10 Minuten.

12.1.2 Zusammenfassung: Verarbeitung des Hydrogels zu einem Granulat

In dem Kapitel 12.1 wurde die Herstellung eines Hydrogelgranulates beschrieben, damit eine Kavität einfach befüllt werden konnte. Die Befüllung der Quellkammer war für die Herstellung des Biosensors, welcher den Quelldruck eines Hydrogels messen sollte, von entscheidender Bedeutung. Lufteinschlüsse oder eine unzureichende Befüllung würden eine Messung verfälschen.

Es konnte gezeigt werden, dass ein Mörsern des Hydrogelgranulates im getrockneten Zustand ungeeignet war, da es zu einer statischen Aufladung des Hydrogelgranulates kam, welche die Weiterverarbeitung deutlich erschwerte. Das Hydrogel musste im gequollenen Zustand verarbeitet werden, um dies zu verhindern.

Trocknungsversuche zeigten, dass die Trocknungsart ebenfalls berücksichtigt werden musste. Das Hydrogel sollte ein möglichst geringes Volumen bei der Befüllung aufweisen, damit ein hoher Quelldruck aufgebaut werden konnte. Die Ofentrocknung des Hydrogelgranulates war somit zu bevorzugen.

12.2 Hydrogelmessungen mit einem kommerziellen Drucksensor

Bevor der in dieser Arbeit entwickelte passivierte Drucksensor in das Hydrogel eingesetzt wurde, sollte zunächst die in Kapitel 12.1 vorgestellte Verarbeitung und Funktion des Hydrogels separat untersucht werden. Da das Quellverhalten des Hydrogels zu diesem Zeitpunkt noch nicht eindeutig bekannt war, sollte zunächst ein kommerziell erhältlicher, hochgenauer und medienresistenter Drucksensor genutzt werden. Dieser konnte Drücke bis maximal 10000 hPa messen. Abb. 12.6 zeigt schematisch den genutzten Messaufbau. Der Drucksensor wurde von unten in ein Edelstahlgehäuse eingeschraubt, welches eine Kavität für das Hydrogel enthielt. Das Gel wurde eingefüllt und die Kavität mit dem Stützgitter verschlossen. Ein Deckel mit einer Öffnung in der Mitte fixierte das Stützgitter im Randbereich. So konnte die Testflüssigkeit durch das Stützgitter in das Hydrogel gelangen. Der Quelldruck des Hydrogels wurde an die stirnseitige Membran des Drucksensors übertragen und konnte so gemessen werden.

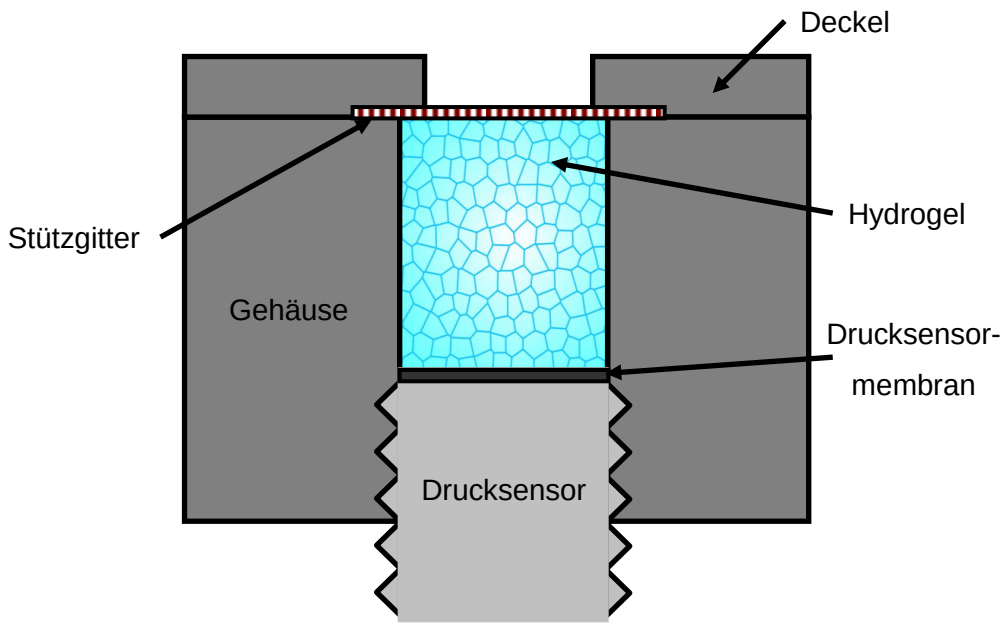


Abb. 12.6 Schematische Darstellung des ersten Hydrogel Messaufbaus

Es sollte zunächst die Temperaturabhängigkeit und im Anschluss die Ionenabhängigkeit des Hydrogels untersucht werden. Der Aufbau wurde hierbei zusammen mit einem PT-100 Temperatursensor in einem Temperaturschrank positioniert.

12.2.1 Temperatur- und ionenabhängige Quelldruckmessung

Zunächst wurde die Temperaturempfindlichkeit des Hydrogels getestet. Hierfür wurde das System mit DI-Wasser betrieben und dabei automatisiert verschiedene Temperaturen angefahren. Abb. 12.7 zeigt das Ergebnis der Messung. Zunächst wurde die Temperatur in 1 K Schritten von 20 °C auf 30 °C erhöht und abschließend wieder auf 20 °C reduziert. Die Druckänderung des Hydrogels war hierbei, wie erwartet, umgekehrt proportional zu der Temperatur. Die Temperaturänderung von 10 °C erzeugte eine Druckänderung von ca. 4100 hPa. Der erreichte Druck war hierbei abhängig von dem Füllgrad. Bei der höchsten Temperatur von 30 °C ist ein Abfall in der Messkurve zu erkennen. Dort ist das Hydrogel so stark kollabiert, dass kein Quelldruck mehr aufgebaut werden konnte. Es ist gut zu erkennen, dass nach dem Kollabieren niedrigere Temperaturen und somit ein höherer Quelldruck nötig sind um das System wieder zu stabilisieren, wie die Hilfslinien zeigen.

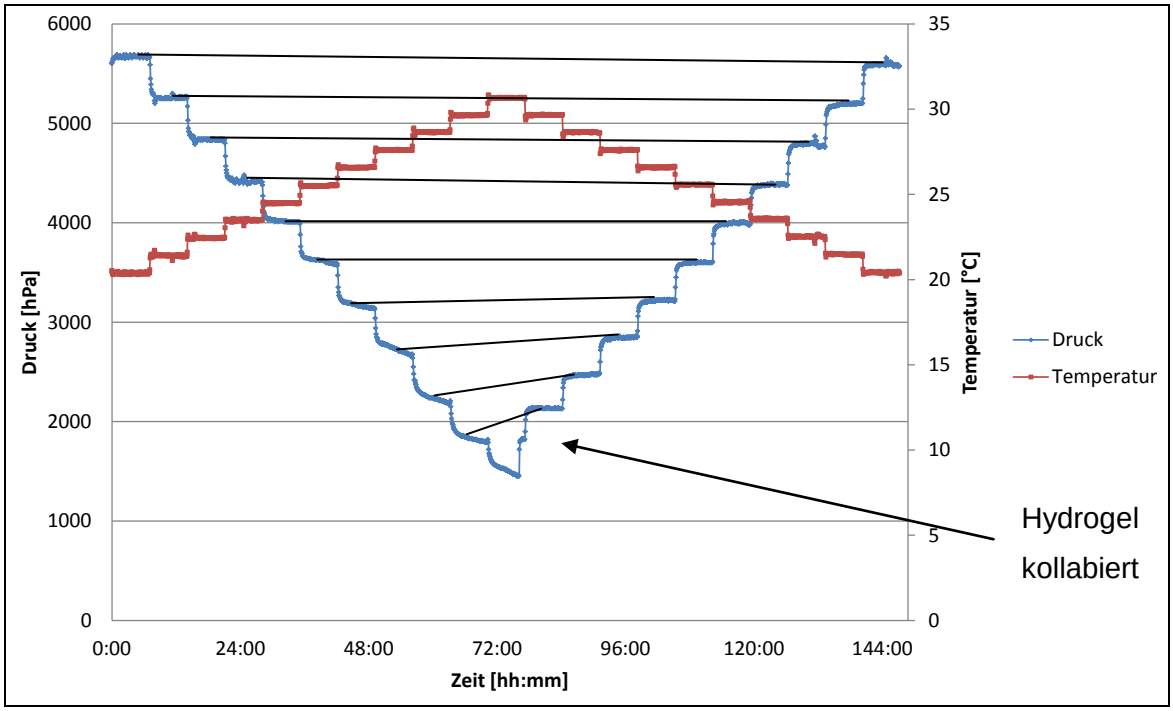


Abb. 12.7: Temperaturabhängigkeit des Hydrogels

Abb. 12.8 zeigt einen weiteren Quellversuch mit einer neuen Befüllung. Bei diesem Versuch wurden zwei Testflüssigkeiten verwendet, um die kaliumabhängige Quellung zu beobachten. Die erste Flüssigkeit war erneut DI-Wasser, welches über keine Kaliumionen verfügt und als Ausgangswert diente. Die zweite Testflüssigkeit war eine Lösung aus DI-Wasser und Kaliumnitrat (KNO_3), mit einer Konzentration von 20 mM KNO_3. Die Bereiche in denen DI-Wasser genutzt wurde sind in Abb. 12.8 blau hinterlegt und die Bereiche in denen die Kaliumlösung genutzt wurde sind grün hinterlegt.

Zunächst wurde ein Temperatursprung von 25 °C auf 28 °C mit DI-Wasser durchgeführt, um die temperaturabhängige Quellung zu ermitteln. Bei dem Temperatursprung um 3 K wurde ein Drucksprung von ca. 3170 hPa auf ca. 2570 hPa gemessen, was einer Druckänderung von 600 hPa entspricht.

Danach wurde abwechselnd bei einer konstanten Temperatur von 28°C zwischen den Flüssigkeit hin und her geschaltet. Nach ersten Ionenmessungen, wurde diese Temperatur für die Messungen ausgewählt, da das Hydrogel eine hohe Ionensensitivität bei dieser Temperatur zeigte, was in Kapitel 13.3 näher erläutert wird. Der Drucksprung von DI-Wasser auf 20 mM Kalium entspricht hierbei jeweils ca. 200 hPa. Die Kaliummessung konnte reproduzierbar durchgeführt werden.

Wird der Quellvorgang zur Abschätzung der Größenordnungen unter Vernachlässigung von Nichtlinearitäten bzw. sonstigen Einflüssen betrachtet, so kann eine temperaturabhängige Quellung von ca. 200 hPa/K und eine kaliumabhängige Quellung von ca. 10 hPa/mM genähert werden.

Dies verdeutlicht, dass bei dem genutzten Hydrogel eine exakte Temperaturmessung zwingend erforderlich ist.

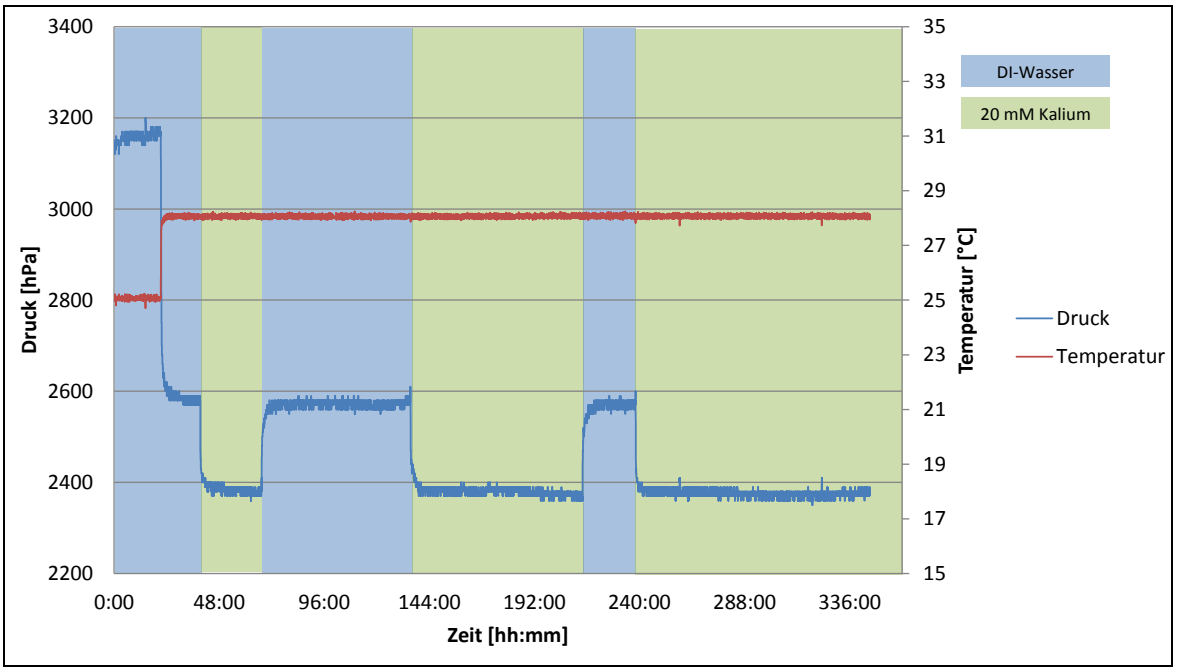


Abb. 12.8: Temperatur- und ionenabhängige Hydrogelmessung

12.2.2 Zusammenfassung: Hydrogelmessungen mit einem kommerziellen Drucksensor

In dem Kapitel 12.2 wurden erste Quelldruckmessungen des Hydrogels vorgestellt. Sie sollten zeigen, dass die Anwendung des Hydrogels in Form von Granulat die geforderte Funktion erfüllt.

Erste temperaturabhängige Quelldruckmessungen zeigten, dass reproduzierbare Messungen mit dem genutzten Hydrogel und dem Aufbau möglich waren. Es konnte darüber hinaus auch gezeigt werden, dass ein zu starkes Kollabieren des Hydrogels verhindert werden sollte.

Eine Messung zur Untersuchung der temperatur- und ionenabhängigen Quellung konnte ebenfalls durchgeführt werden. Eine erste Abschätzung der Größenordnungen unter Vernachlässigung von Nichtlinearitäten bzw. sonstigen Einflüssen, ergab eine temperaturabhängige Quellung von ca. 200 hPa/K und eine kaliumabhängige Quellung von ca. 10 hPa/mM.

Diese erste Abschätzung verdeutlicht, dass bei dem genutzten Hydrogel eine exakte Temperaturmessung zwingend erforderlich ist, wenn in einer nicht temperaturstabilen Umgebung die ionenabhängige Quellung untersucht werden soll. Der Temperaturwert wird benötigt, um einen temperaturkorrigierten Druckwert zu berechen.

13 Anwendung des hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems für den Einsatz als Biosensor

Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau des finalen Biosensors und den Messplatz für die Hydrogelmessungen. Der Zusammenbau des Biosensors wird detailliert beschrieben und die Ergebnisse der temperaturabhängigen und ionenabhängigen Quelldruckmessungen präsentiert.

13.1 Aufbau der passivierten Sensormodule zu dem finalen Biosensor

Für den Aufbau des Biosensors wurde das bereits beschriebene multifunktionale Gehäuse genutzt (vgl. Kapitel 3.4 und Kapitel 5.8).

Abb. 13.1 zeigt den schematischen Aufbau des Biosensors mit eingebrachtem Hydrogelgranulat. Für die Herstellung des Biosensors wurde zunächst das getrocknete Hydrogel in das Gehäuse eingefüllt. Danach wurde das Stützgitter aufgesetzt, welches über einen aufschraubbaren Aufsatz angepresst und durch einen Gummiring abgedichtet wurde. Der Aufsatz besaß, ähnlich wie der Kalibrationsaufsatz, ein Plexiglasrohr als Reservoir für die Testflüssigkeit. Nach dem Befüllen der Testflüssigkeit gelangte diese durch das Stützgitter zum Hydrogel, welches zu quellen begann. Das System war bereit für die Ionenmessung, sobald das Hydrogel vollständig gequollen war. Durch das Stützgitter konnten die Ionen aus der Testflüssigkeit in das Hydrogel gelangen.

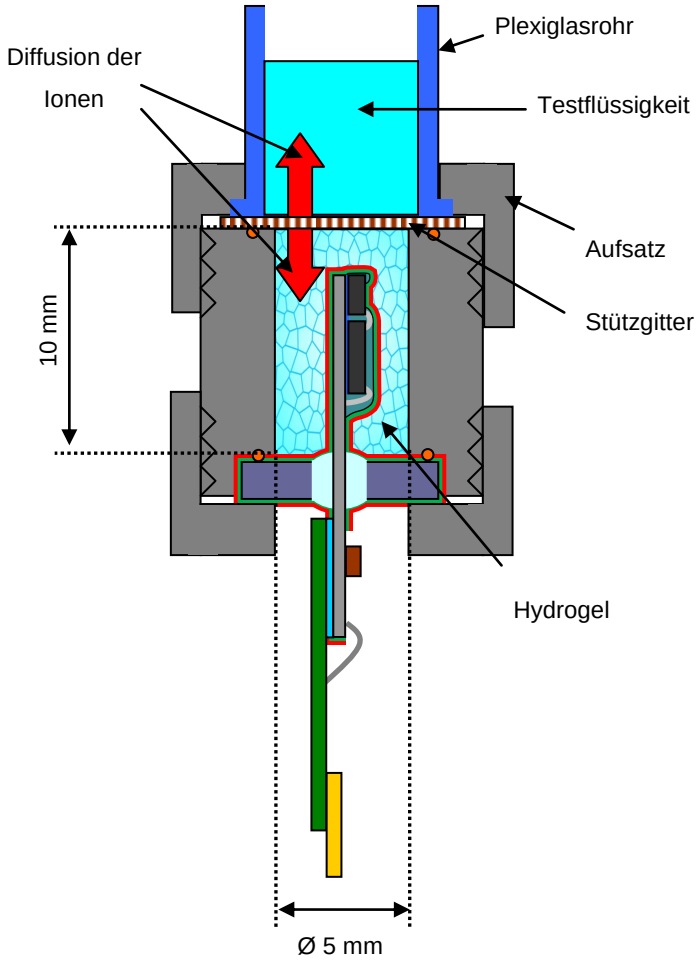


Abb. 13.1: Schematischer Aufbau des entwickelten Biosensors mit Hydrogel

13.1.1 Bilder von dem Zusammenbau

Abb. 13.2 zeigt den Zusammenbau des Biosensors. Zunächst wurde das Hydrogelgranulat eingefüllt, wie in Abb. 13.2.a dargestellt. Danach wurde das Stützgitter aufgelegt (Abb. 13.2.b) und abschließend wurde der Aufsatz aufgeschraubt (Abb. 13.2.c). Der Aufsatz verfügte über ein Plexiglasrohr, in welches die Testflüssigkeit eingefüllt werden konnte.

Das Stützgitter wurde für diese Arbeit zu Verfügung gestellt und bestand aus einem runden, dünnen Titanblech, welches im Zentrum über gelaserte Löcher verfügte. Der Durchmesser und Abstand der Löcher waren hierbei wichtige Parameter, welche durch Simulationen und praktische Messungen ermittelt wurden. Werden die Löcher zu groß gewählt, kann das Hydrogel hindurchgepresst werden. Bei zu kleinen Löchern wird das Eindringen der Flüssigkeit erschwert.

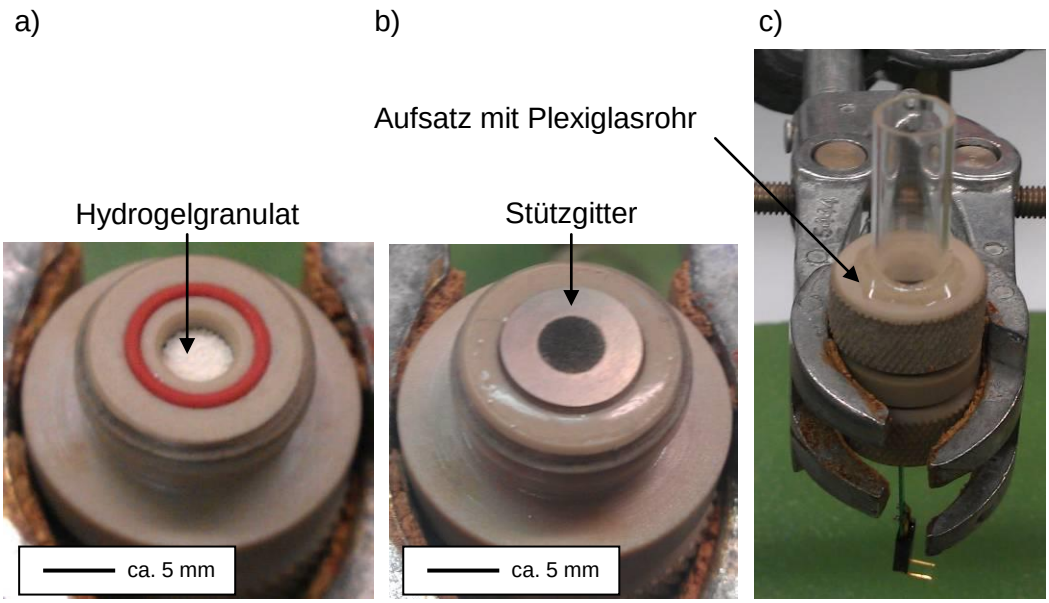


Abb. 13.2: Aufnahmen von dem Biosensor-Aufbau. Das eingefüllte Hydrogelgranulat (a), das aufgelegte Stützgitter (b) und der fertige Biosensor mit aufgeschraubtem Aufsatz (c)

13.2 Messplatz für den Biosensor

Der Messplatz für den Biosensor war nahezu identisch mit dem Messplatz zur druckmesstechnischen Charakterisierung des Sensormoduls (vgl. Kapitel 7.1). Bei diesem Messplatz wurde jedoch kein Druckkalibrator benötigt. Abb. 13.3 zeigt die schematische Darstellung des Messaufbaus für den Biosensor. Die Testflüssigkeit wurde mit Hilfe einer Pipette in das Plexiglasrohr gefüllt, somit konnte kein vollautomatisierter Messablauf durchgeführt werden.

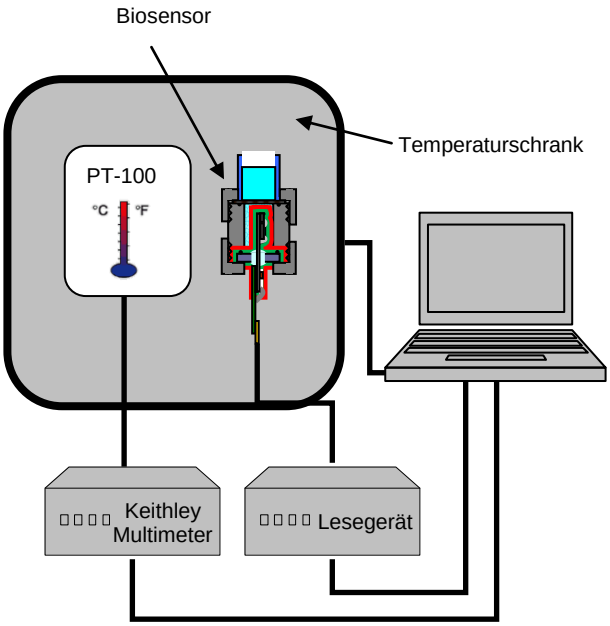


Abb. 13.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus für den Hydrogelbasierten Biosensor

13.3 Ionen- und temperaturabhängige Quelldruckmessungen

Zunächst wurde der Biosensor mit dem noch trockenen Hydrogelgranulat betriebsbereit gemacht. Hierfür wurde eine 5 mM KNO_3 Lösung in das Plexiglasrohr pipettiert und der Temperaturschrank auf eine Temperatur von 27 °C eingestellt. Das Hydrogel begann zu quellen und erzeugte langsam einen Quelldruck, welcher mit Hilfe der Messsoftware beobachtet werden konnte. Nachdem ein konstanter Druckwert erreicht wurde und der Biosensor fertig konditioniert war, konnte der automatisierte Ablauf in der Messsoftware gestartet werden.

Die geregelte Temperatur des Temperaturschrankes zeigte hierbei einen Offset von ca. +0,5 K gegenüber der vom PT-100 gemessenen Temperatur. Das bedeutet, wenn die Messsoftware dem Temperaturschrank einen Temperaturwert von 27 °C übergeben hatte, konnte nach der Regelung in der Nähe des Biosensors eine Temperatur von ca. 27,5 °C gemessen werden. Dies sollte bei der Betrachtung der Messwerte berücksichtigt werden.

Der automatisierte Messablauf wird nachfolgend mit der 5 mM Testfüssigkeit exemplarisch beschrieben. Die Messungen mit den anderen Konzentrationen wurden analog durchgeführt.

Zunächst wurde der Temperaturschrank auf die Starttemperatur von 27 °C geregelt und nach dem Erreichen dieser Temperatur wurde eine Haltezeit von 60 Minuten eingehalten. Die Haltezeit solle eine möglichst konstante Temperatur sämtlicher Komponenten im

Inneren des Temperaturschrankes gewährleisten. Nach Ablauf der Haltezeit wurde der erste Druckmesspunkt aufgenommen.

Danach wurde die Temperatur um 1 K erhöht und erneut eine Haltezeit von 60 Minuten abgewartet, bevor der nächste Druckzählwert aufgenommen wurde. Die Temperatur wurde auf diese Weise von 27 °C bis auf 35 °C erhöht.

Dieser Teil der Messung entspricht der *steigenden Temperatur 1*, welche in Tabelle 9 aufgeführt ist. Wenn die Temperatur von 35 °C erreicht war, wurde nach dem gleichen Ablauf die Temperatur wieder bis auf 27 °C gesenkt, was der *fallenden Temperatur 1* entspricht. Diese beiden Messabläufe wurden nochmals durchgeführt, um eine Hysteresemessung zu erhalten und entsprechen der *steigenden Temperatur 2* bzw. der *fallenden Temperatur 2*. Das Einstellen der unterschiedlichen Temperaturen und das Einhalten der Haltezeiten wurden von der Software automatisch durchgeführt.

Dieser Messablauf wurde für die Lösungen mit einer Konzentrationen 5 mM, 10 mM, 20 mM und 2 mM KNO_3 durchgeführt, wie Tabelle 9 zeigt. Die letzte getestete Flüssigkeit der Messreihe besaß in diesem Fall die geringste Konzentration, da gezeigt werden sollte, dass das Hydrogel die aufgenommenen Ionen auch wieder freigeben konnte.

Da der Drucksensor bei den verwendeten Sensormodulen über keine Abschirmung verfügte, würde es bei einem Wechsel von DI-Wasser zu einer ionenhaltigen Flüsskeit durch parasitäre Kapazitäten zu einem Sprung der Messwerte kommen (vgl. Kapitel 4.3.4 und Kapitel 10). Aus diesem Grund wurde von einer Messung in DI-Wasser abgesehen und nur in ionenhaltigen Flüssigkeiten gemessen. Eine Konzentrationsänderung der Ionen zwischen 2 mM und 20 mM KNO_3 zeigte keinen störenden Einfluss auf den Drucksensor.

Tabelle 9: Ablauf der Kaliummessung

Messung:	Konzentration:	steigende Temperatur 1 in 1 K Schritten	fallende Temperatur 1 in 1 K Schritten	steigende Temperatur 2 in 1 K Schritten	fallende Temperatur 2 in 1 K Schritten
1	5 mM KNO_3	27-35 °C	35-27 °C	27-35 °C	35-27 °C
2	10 mM KNO_3	27-35 °C	35-27 °C	27-35 °C	35-27 °C
3	20 mM KNO_3	27-35 °C	35-27 °C	27-35 °C	35-27 °C
4	2 mM KNO_3	27-35 °C	35-27 °C	27-35 °C	35-27 °C

Für die erste Auswertung der Messergebnisse wurde die Hysterese des Biosensors bei Temperaturänderung betrachtet. Abb. 13.4 zeigt exemplarisch die Messpunkte der gesamten Messung mit 10 mM KNO_3. Auf der x-Achse ist die gemessene Temperatur des PT-100 aufgetragen und auf der y-Achse ist der einheitenlose Zählwert des Drucksensors zu erkennen. An dieser Stelle konnte nicht der rückgerechnete Druckwert des Sensormoduls aufgetragen werden, da der Offset und die Verstärkung nach dem Verschließen des Biosensors verändert werden musste (vgl. Kapitel 4.2.1 und Kapitel 7.2.1). Dies war

notwendig, da der Drucksensor durch den hohen Quelldruck des Hydrogels bereits bei ca. 29 °C in das Zählwertemaximum gelaufen wäre, was eine Messung bei niedrigeren Temperaturen unmöglich gemacht hätte. Durch eine Anpassung von Offset und Verstärkung konnte dies verhindert werden, jedoch wurde die vorher durchgeführte Kalibration des Sensormoduls hinfällig. Die einzelnen Temperaturrampen mit steigender bzw. fallender Temperatur wurden zur besseren Übersicht in verschieden Farben dargestellt, wie Abb. 13.4 zeigt. Außerdem wurden die Messpunkte mit Linien verbunden um den Verlauf zu verdeutlichen. Der bereits erwähnte Offset des Temperaturschrankes ist in dem Diagramm gut zu erkennen, die Messpunkte sind um ca. +0,5 K verschoben. Neben dem Offset ist zu erkennen, dass die Messpunkte bei steigender Temperatur einen geringeren Temperaturwert aufzeigen als bei fallender Temperatur. Dies lässt sich durch die Regelung des Temperaturschrankes begründen, welche bei steigender- bzw. fallender Temperatur unterschiedlich schnell abläuft.

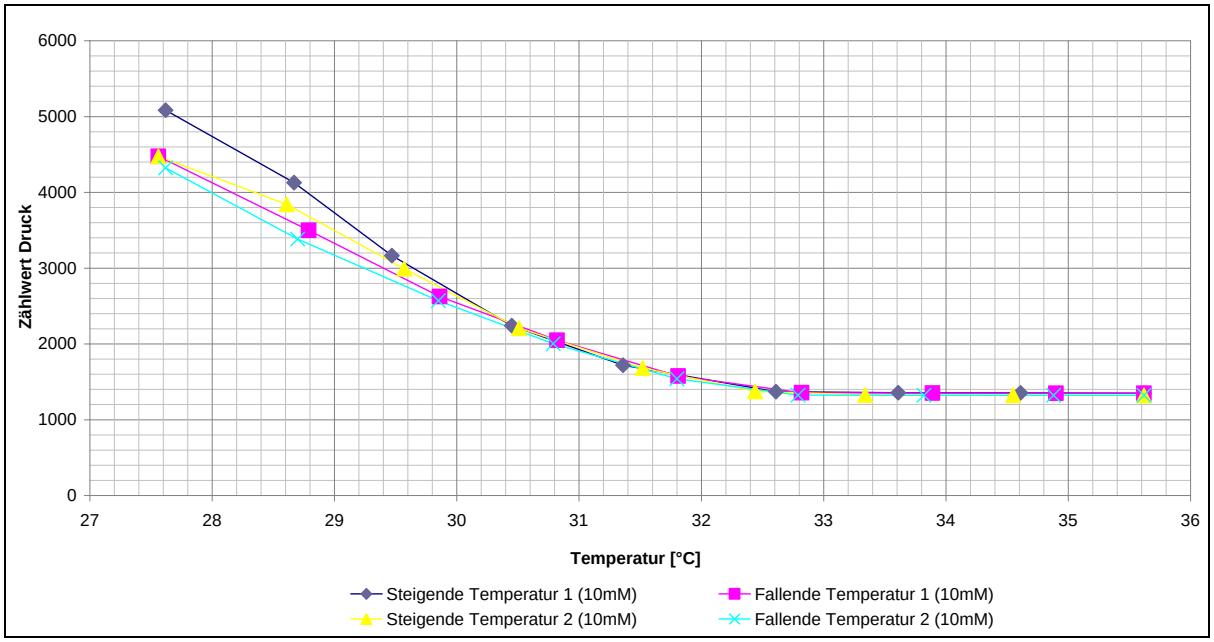


Abb. 13.4: Hysteresemessung des Biosensors bei einer Kaliumkonzentration von 10mM bei Temperaturänderung

Bezüglich der Hysteresemessung ist zu erkennen, dass sich die ersten 2 Messpunkte bei der *steigenden Temperatur 1*, also die ersten Messpunkte nach der Konzentrationsänderung, stärker als die Nachfolgenden, von den anderen Kurven unterscheiden. Dieser Effekt ist bei den Messungen mit den weiteren Ionenkonzentrationen ebenfalls zu sehen und deutet darauf hin, dass die Haltezeit nach dem Wechsel der Konzentration nicht ausreichend war.

Außerdem ist zu erkennen, dass ab einer Temperatur von ca. 32,5 °C bei allen Konzentrationen nahezu kein Quelldruck mehr durch das Hydrogel aufgebaut wurde. Dies deutet darauf hin, dass ab dieser Temperatur das Hydrogel zu stark kollabiert war, um einen messbaren Quelldruck zu erzeugen.

Abb. 13.5 zeigt die aufgenommenen Messpunkte der *steigenden Temperatur 2* von den verschiedenen Kalium-Konzentrationen. Es wurde für die Darstellung die zweite steigende Temperaturrampe genutzt, da das Hydrogel bei diesem Punkt des Messablaufes in jedem Fall die Ionenkonzentration der Flüssigkeit angenommen hatte. Auf der y-Achse sind erneut die einheitenlosen Druckzählwerte aufgetragen und auf der x-Achse die jeweilige Kaliumkonzentration. Da durch den Offset des Temperaturschrankes und die Regelung eine geringfügig unterschiedliche Temperatur bei den einzelnen Messungen vorlag, wurden die Mittelwerte aus den Temperaturen gebildet, welche in der Legende zu finden sind.

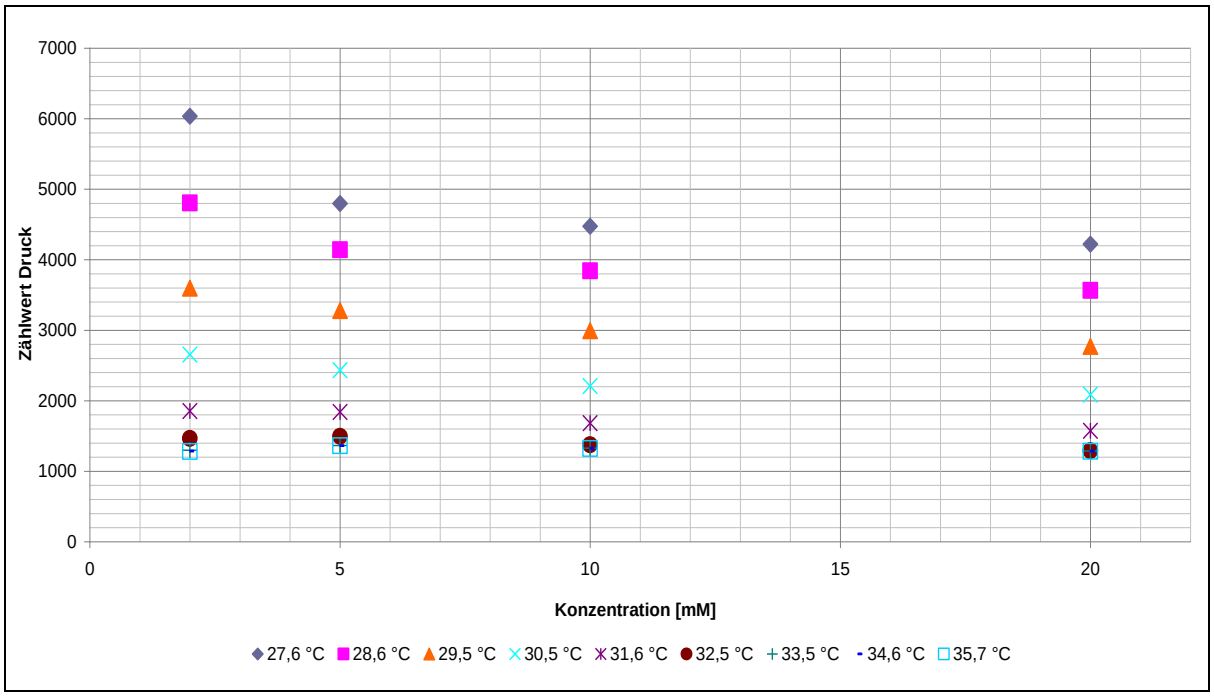


Abb. 13.5: Druckzählwerte bei unterschiedlichen Kaliumkonzentrationen über alle Messungen bei steigender Temperatur (zweite Rampe)

Es ist zu erkennen, dass der Quelldruck mit steigender Konzentration abnimmt, was der Theorie des genutzten Hydrogels entspricht (vgl. Kapitel 11.1). Außerdem ist ersichtlich, dass die Ionensensitivität bei der niedrigsten gemittelten Temperatur von ca. 27,6 °C am größten war. Bei dieser Temperatur ist jedoch nicht nur die Ionensensitivität am größten, sondern auch die Temperatursensitivität, welche als Störgröße betrachtet werden kann. Um eine hohe Kaliumsensitivität zu erreichen und eine Kalibration zu etablieren, muss somit die Temperatur so genau wie möglich gemessen werden, um die Temperaturabhängigkeit des

Hydrogels aus dem durch die Ionenkonzentration erzeugten Quelldruck herausrechnen zu können.

Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden die Messpunkte der *fallenden Temperatur 2* ebenfalls ausgewertet, wie Abb. 13.6 zeigt und die Auswertung erfolgte hierbei analog zu Abb. 13.5. Es ist zu erkennen, dass unter Berücksichtigung der temperaturbedingten Abweichungen zwischen den Messungen durch die Regelung des Temperaturschrankes, ein reproduzierbares Messergebnis erreicht werden konnte.

Diese Messungen verdeutlichen, dass beide Stimuli des Hydrogels gemäß der Theorie reproduzierbar nachgewiesen werden konnten.

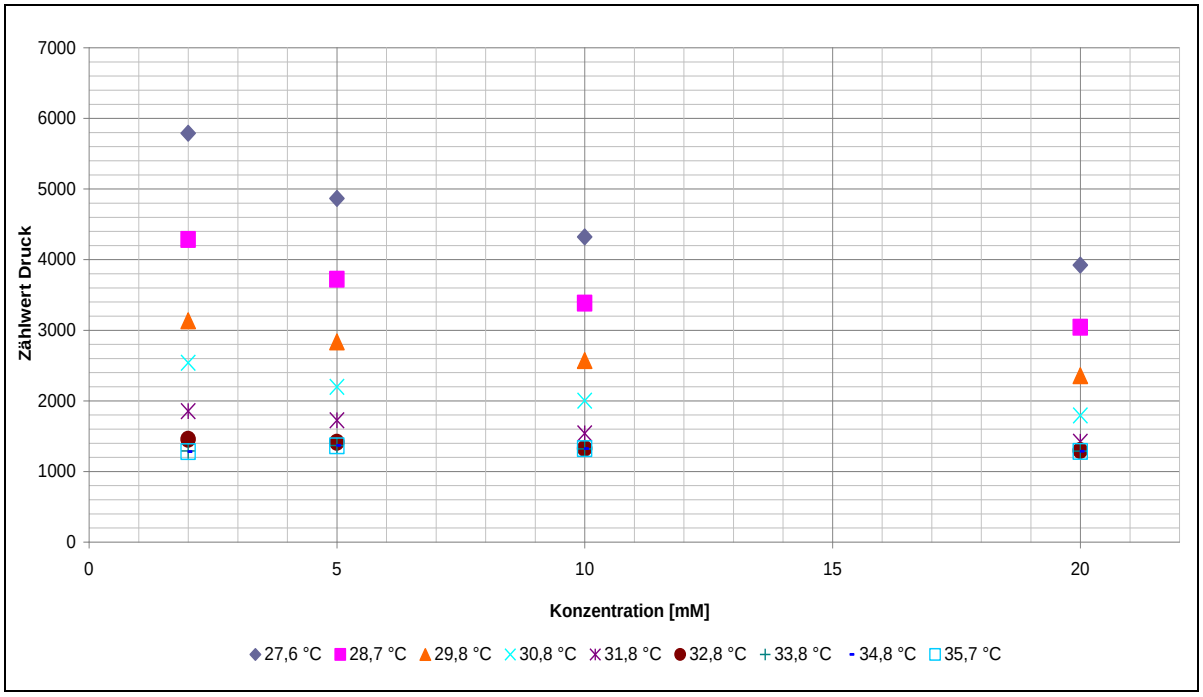


Abb. 13.6: Druckzählwerte bei unterschiedlichen Kaliumkonzentrationen über alle Messungen bei fallender Temperatur 2

13.3.1 Approximation des Quelldruckes in hPa

Da, wie bereits in Kapitel 13.3 erläutert, die Werte für Offset und Verstärkung des Drucksensors durch den hohen Hydrogel-Quelldruck verändert werden mussten, war eine Rückrechnung auf den realen Druck nicht unmittelbar möglich. In diesem Kapitel wird eine Approximation des Quelldruckes durchgeführt, indem ein baugleiches Sensormodul mit den gleichen Einstellungen vermessen wurde. Da die Sensormodule nur geringe fertigungsbedingte Toleranzen zeigten, war dieser Vergleich eine geeignete Methode, Rückschlüsse auf den Quelldruck zu ziehen ohne das Gehäuse zu öffnen.

Um dies zu verifizieren, wurde die Druckkurve eines baugleichen Sensormoduls bei 35 °C in Luft aufgenommen. Die Konzentrationsmessungen zeigten, dass ab einer Temperatur von ca. 32,5 °C und höher kein Quelldruck mehr durch das Hydrogel aufgebaut wurde, wie in Abb. 13.5 bzw. Abb. 13.6 dargestellt ist. Aus diesem Grund wurde eine Temperatur gewählt, welche oberhalb dieser Temperatur lag. Die Messung bei dieser konkreten Temperatur war jedoch nicht zwingend notwendig, da die Temperaturabhängigkeit der Sensormodule sehr gering war (vgl. Kapitel 7.2.2 und Kapitel 7.3.2). Aus diesem Grund war eine Druckkurve bei einer Temperatur als Referenz ausreichend.

Die Zählwerte des Drucksensors lagen bei der Konzentrationsmessung bei ca. 1300 Zählwerten. Wenn das Hydrogel bei diesen Temperaturen, wie vermutet, keinen Quelldruck mehr aufbauen konnte, müsste bei diesem Zählwert nahezu Umgebungsdruck herrschen. Die Auswertung der Druckkurve welche in Abb. 13.7 dargestellt ist, soll diese Vermutung bestätigen und einen Vergleich der Sensormodule und somit eine Rückrechnung auf die realen Druckwerte ermöglichen.

Die Druckkurve wurde in einem Druckbereich von 800 hPa bis 1800 hPa in 50 hPa Schritten aufgenommen. Bei einem Zählwert von 1300 lässt sich ein Druck von ca. 1050 hPa ablesen. Dieser Druckwert ist etwas höher als der erwartete Luftdruck, was aber auf die Hydrogelbefüllung zurückzuführen ist. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Sensormodule durchaus gegeben.

Außerdem ist zu erkennen, dass die Druckkurve einen Wendepunkt bei 1750 hPa aufzeigt, welcher sich durch das erreichen des Zählwertemaximums bei 1800 hPa begründen lässt. Der Zählwert müsste bei der 1800 hPa Messung eigentlich höher liegen, aber der maximale Digitalwert von 8191 wurde erreicht (vgl. Kapitel 7.2.1).

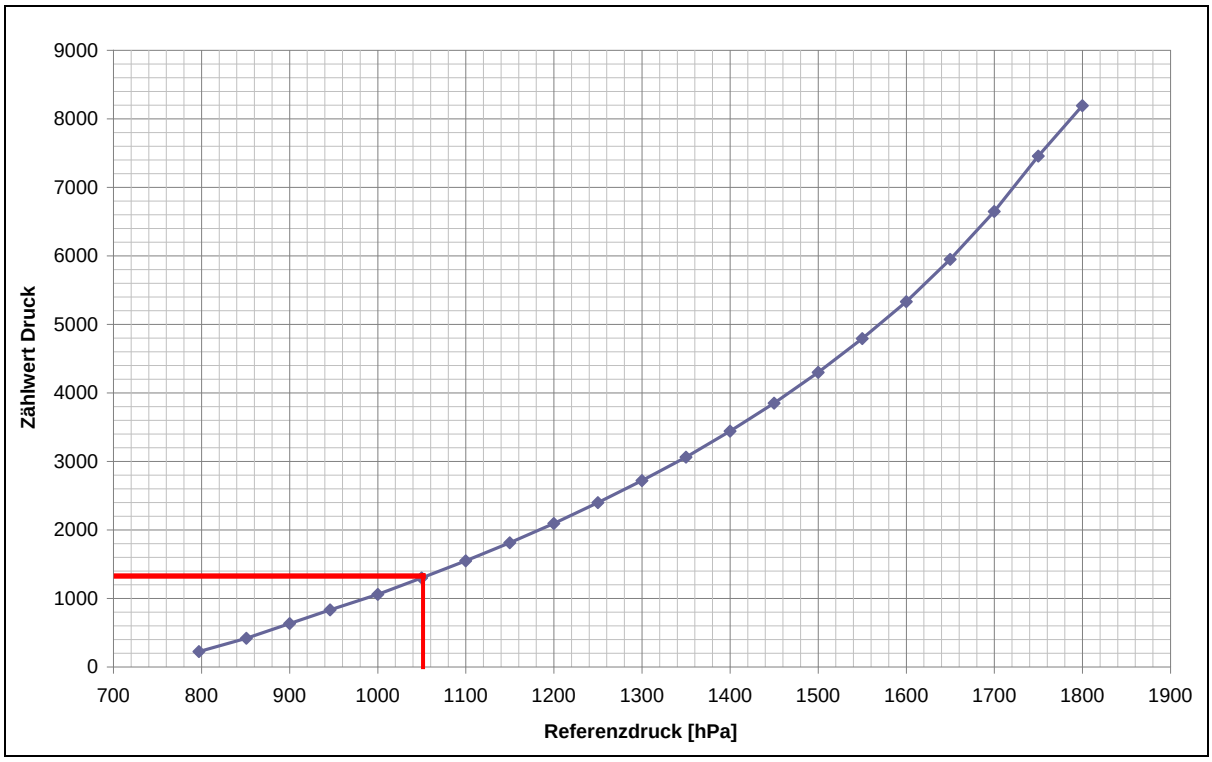


Abb. 13.7: Die Druckkurve eines baugleichen Sensormoduls mit den gleichen Einstellungen für Offset und Verstärkung wie das Sensormodul des Biosensors zur Abschätzung des Hydrogel-Quelldruckes

Für die Approximation der realen Druckwerte bei der Konzentrationsmessung wurde die Druckkurve aus Abb. 13.7 erneut aufgetragen, wobei die x- und y-Achsen getauscht wurden, wie Abb. 13.8 zeigt. Der letzte Messwert bei 1800 hPa wurde nicht berücksichtigt, da dort das Zählwertemaximum des ASICs erreicht war. Das Vertauschen der Achsen wurde für die Approximation der Druckwerte durchgeführt, da nun eine polynomische Trendlinie vierten Grades hinzugefügt werden konnte. Das Polynom ist in Abb. 13.8 dargestellt und diente zur Berechnung der Druckwerte des Biosensors.

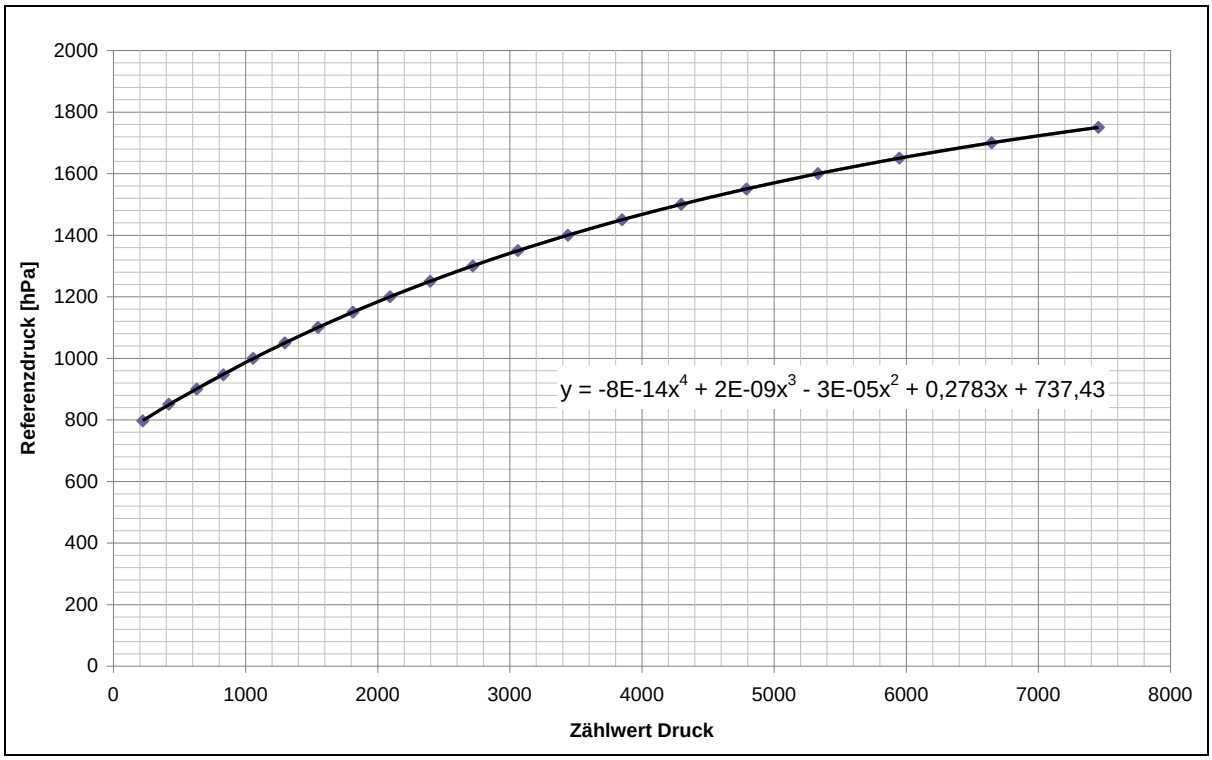


Abb. 13.8: Die Druckkurve eines baugleichen Sensormoduls mit den gleichen Einstellungen für Offset und Verstärkung wie das Sensormodul des Biosensors mit polynomischer Trendlinie

Abb. 13.9 zeigt die Ergebnisse der Konzentrationsmessung mit den berechneten Druckwerten, basierend auf den Ergebnissen von Abb. 13.5. Zur Bestimmung, der durch eine Ionenkonzentrationsänderung ausgelösten Quelldruckänderung, wurde die Druckdifferenz Q_K zwischen den 2 mM und 20 mM Messungen bei ca. 27,6 °C bestimmt. Die Quelldruckdifferenz betrug ca. 160 hPa bei einer Konzentrationsänderung von ca. 18 mM. Das entspricht einer mittleren Druckänderung von ca. 9 hPa/mM. Zur Bestimmung, der durch eine Temperaturänderung ausgelösten Quelldruckänderung, wurde die 2 mM Messung genutzt, da hier der Effekt am größten war. Hierbei wurde eine Druckdifferenz Q_T zwischen der 27,6 °C und 31,6 °C Messung von ca. 520 hPa ermittelt. Dies entspricht einer Druckänderung von ca. 130 hPa/K.

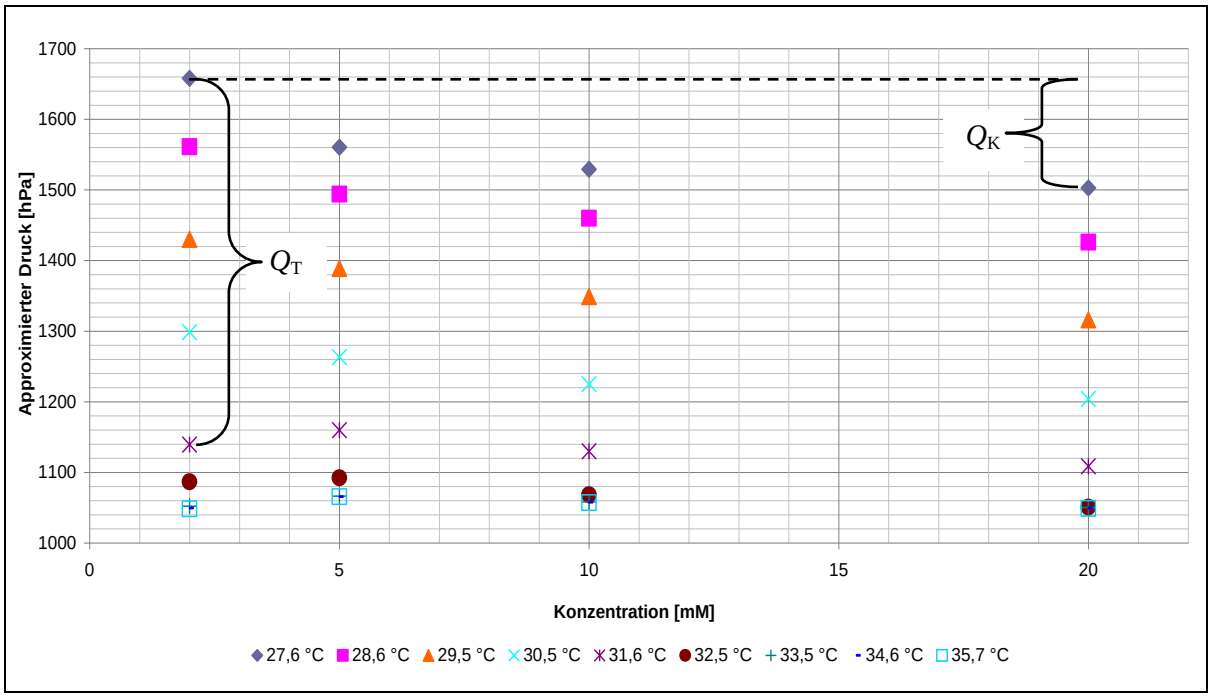


Abb. 13.9: Genäherte Druckwerte bei unterschiedlichen Kaliumkonzentrationen über alle Messungen bei steigender Temperatur 2

13.4 Fazit: Anwendung des hermetisch verkapselten mikrosystem-technischen Drucksensorsystems für den Einsatz als Biosensor

Das Kapitel 13 zeigt zunächst den Auf- und Zusammenbau des vollständigen Biosensors. Es wurden Fotos und Detailaufnahmen gezeigt, um den Aufbau zu verdeutlichen. Der Messplatz für den Biosensor wurde schematisch mit allen Komponenten vorgestellt. Es konnte mit ionen- und temperaturabhängigen Quelldruckmessungen gezeigt werden, dass reproduzierbare Messungen mit dem entwickelten Biosensor möglich sind und es konnten beide Stimuli nachgewiesen werden. Für die Messungen wurden KNO_3-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen genutzt und verschiedene Temperaturen angefahren. Hysteresemessungen zeigten, dass nur eine sehr geringe Hysterese bei den Quelldruckmessungen vorhanden war.

Da die Einstellung für den Offset und die Verstärkung des Sensormoduls nach dem Verschließen des Gehäuses verändert werden mussten, war das eigentliche Kalibrationspolynom des Sensormoduls nicht mehr nutzbar. Es wurde eine Approximation der realen Druckwerte mit Hilfe eines baugleichen Sensormoduls durchgeführt. Es konnte eine ionenbedingte Quelldruckänderung von ca. 9 hPa/mM und eine temperaturbedingte Quelldruckänderung von ca. 130 hPa/K berrechnet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das hier entwickelte Biosensorkonzept erfolgreich umgesetzt und über Messungen verifiziert werden konnte.

14 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

14.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Dissertation war die Entwicklung eines hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems mit Hilfe dünner ALD-Schichten. Als erste Anwendung sollte durch die Anbindung eines intelligenten Hydrogels, ein Biosensor entstehen. In den folgenden Kapiteln werden die erreichten Ziele diskutiert.

14.1.1 Entwicklungsstand des hermetisch verkapselten mikrosystemtechnischen Drucksensorsystems

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnte der Grundstein für eine neuartige Verkapselungstechnologie für MEMS-Sensorsysteme gelegt werden. Es wurden Prozesse entwickelt, um ein hochtemperaturstabiles Polyimid-Epoxy-Composite als Chipkleber und als Bonddrahtverguss bzw. Teilverguss für ASICs zu nutzen. Außerdem wurde ein Prozess entwickelt, um einen Siliziumchipträger erfolgreich mit einer Aluminiumoxid-Scheibe zu verbinden, damit eine dichte Durchführung entsteht. Auch hierfür wurde das Polyimid-Epoxy-Composite genutzt.

Es konnte gezeigt werden, dass eine ALD-Passivierung aus einem Al_2O_3 und Ta_2O_5 Schichtstapel ohne Rissbildung auf einem Sensormodul, welches aus einem Materialmix von Silizium, Aluminiumoxid und Polyimid-Epoxy-Composite bestand, abgeschieden werden konnte. Auch auf den Grenzflächen der unterschiedlichen Materialien wies die Passivierungsschicht keine Defekte auf.

Die entwickelte AVT der Sensormodule überstand die hohen Prozesstemperaturen von bis zu 275 °C während der ALD-Abscheidung, welche über mehrere Stunden gehalten werden musste.

Es konnte nachgewiesen werden, dass die Messunsicherheit der entwickelten Sensormodule absolut vergleichbar war zu Referenzaufbauten, welche mit konventionellen Materialien wie Silikon oder Epoxid aufgebaut wurden. Die Vergleichbarkeit war sogar gegeben, wenn sich die ALD-verkapselten Sensormodule während der Druckmessung in einer Salzlösung (0,9 % NaCl) befanden und nicht in Luft, wie die unverkapselten.

Um die zu erwartende Lebensdauer der Sensormodule zu ermitteln, wurden beschleunigte Alterungstests in Salzlösung (0,9 % NaCl) in einem Druckbehälter durchgeführt. Die Sensormodule wurden bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C bzw. 120 °C beschleunigt gealtert. Für die Berechnung der Lebensdauer bei 37 °C wurde ein Arrhenius-Modell, mit einer angenommenen Aktivierungsenergie von 0,7 eV, genutzt. Bei den 120 °C Messungen konnte ein Sensormodul nach 116 Stunden noch erfolgreich in Betrieb genommen werden,

was bei 37 °C einer berechneten Lebensdauer von ca. 3,3 Jahren entsprechen würde. Optische Untersuchungen ergaben, dass eine Delaminierung des Polyimid-Epoxy-Composites auf der Chipträgeroberfläche aus Si_3N_4 Grund für die Ausfälle bei der beschleunigten Alterung war. Die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites auf Si_3N_4 war nicht ausreichend für einen dauerhaften Verbund bei Temperaturbelastung.
Die Temperatur bei der beschleunigten Alterung beeinflusste die Bewertung des gesamten Systems. Wurde eine zu hohe Temperatur gewählt, fanden Reaktionen bzw. Degradationen statt, welche vermutlich nicht auf die Alterung in Echtzeit übertragbar sind. Hier sind tiefergehende Untersuchungen nötig, um eine verbesserte Aussage treffen zu können.
Es konnte gezeigt werden, dass die Sensormodule optimiert werden konnten, um Schwachstellen in der Passivierung zu kompensieren. Hierbei sollten die Komponenten des Sensormoduls, wie z.B. die ASICs für den Aufbau, optimiert werden. Ein gedünnter ASIC mit einer rauhen Unterseite bot eine bessere Haftung bei dem Klebeprozess und vereinfachte den Verguss.
Langfristig und mit weiteren Optimierungen hat die hier vorgestellte Verkapselungstechnik durchaus das Potential, mit etablierten Verkapselungstechniken aus dickwandigen Gehäusen zu konkurrieren.

14.1.2 Entwicklungsstand des Biosensors

Es konnte im Rahmen dieser Dissertation ein Prozess entwickelt werden, um ein Hydrogelgranulat herzustellen. Dieses Hydrogelgranulat konnte in ein festes Volumen eingefüllt werden, damit ein zu erfassender Druck durch das Quellen des Hydrogels entstehen konnte.
Messungen mit dem aufgebauten Biosensor zeigten, dass eine reproduzierbare ionen- und temperaturabhängige Druckmessung möglich war. Eine Approximation der Druckwerte zeigte, dass eine kaliumbedingte Quelldruckänderung von ca. 9 hPa/mM und eine temperatur-bedingte Quelldruckänderung von ca. 130 hPa/K erreicht werden konnten.
Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind als Machbarkeitsstudie zu betrachten, welche sich durch Optimierungen des Aufbaus weiter verbessern lassen.
Die reproduzierbaren Messergebnisse zeigten, dass das entwickelte Biosensorkonzept erfolgreich umgesetzt werden konnte.

14.2 Ausblick

14.2.1 Verbesserung der Verkapselungstechnik für MEMS-Sensoren

Um den Aufbau des Sensormoduls weiter zu verbessern und die Haftung des Polyimid-Epoxy-Composites zu maximieren, sollten unterschiedliche Chipträger- bzw. Oberflächenmaterialien getestet werden. Ein Siliziumchipträger bietet die Möglichkeit, unterschiedliche Oberflächenpassivierungen zu testen, um die Haftung zu erhöhen. Ein erster Ansatz wurde in Kapitel 9.3 vorgestellt.

Neben der Variation der Siliziumchipträger-Oberfläche, wäre auch die Nutzung von einem anderen Wafermaterial möglich. Da Al_2O_3 durchaus als Chipträgermaterial in Frage kommen würde, wären Saphir-Wafer ein Lösungsansatz. Sie werden aus hochreinem, künstlich gezüchtetem einkristallinem Saphir geschnitten. Diese Wafer werden zum Beispiel in der LED- oder Laser-Technologie verwendet [191].

Eine weitere Option wäre die Nutzung eines flexiblen Chipträgermaterials. Die Ergebnisse erster Vorversuche mit flexiblen Polyimid Substraten sind in Abb. 14.1 dargestellt. Bei diesem Versuch wurde ein Signal-Post-Prozessor-ASIC auf einem flexiblen Polyimid PCB mit dem Polyimid-Epoxy-Composite aufgeklebt. Die Haftung des ASICs war auf dem flexiblen Substrat gegeben, aber die geringe Temperaturstabilität von kommerziell erhältlichen Polyimid PCBs muss hierbei berücksichtigt werden (vgl. Kapitel 4.3.8).

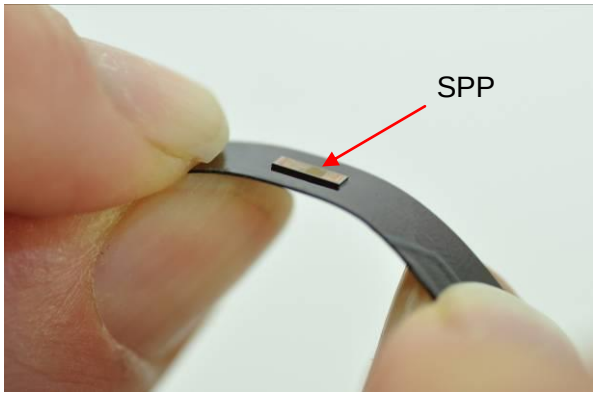


Abb. 14.1: Aufnahme eines mit Polyimid-Epoxy-Composite aufgeklebten Signal-Post-Prozessor-ASICs auf einem flexiblen Polyimid PCB

Außerdem sollte eine individuelle Durchführung für die Sensormodule hergestellt werden, um eine einfachere Herstellung zu ermöglichen. Eine Durchführung mit einem geringeren Außendurchmesser könnte beispielsweise vor dem Aufbringen der ASICs mit dem Chipträger verbunden werden, da dann das nachträgliche Drahtbonden mit Durchführung möglich wäre. Dies würde den Aufbau der Sensormodule vereinfachen. Die

Temperaturbelastung für den späteren Verguss wäre geringer, da dieser Arbeitsschritt im Vorfeld durchgeführt werden könnte. Auch die Öffnung in der Mitte der Durchführung sollte an den Chipträger angepasst werden, um ein geringeres Volumen mit dem Polyimid-Epoxy-Composite füllen zu müssen.

Eine weitere Möglichkeit die Sensormodule zu optimieren, wäre eine es alternative Sägetechnik zu nutzen. Bei dem hier vorgestellten Aufbau wurden ASICs verwendet, welche mit einer Wafersäge vereinzelt wurden. Die Sägekanten der Chips sind eine potentielle Schwachstelle der ALD-Passivierung (vgl. Kapitel 7.5.1). In dem hier vorgestellten Aufbau wurden die Sägekanten vor der ALD-Passivierung mit dem Polyimid-Epoxy-Composite vergossen. Alternativ könnte ein anderes Vereinzelungsverfahren genutzt werden. Ein geeignetes Verfahren wäre z.B. das DRIE (deep reactive ion etching), welches ein hoch anisotroper Trockenätzprozess ist und das Ätzen tiefer Gräben in das Silizium ermöglicht. Abb. 14.2 zeigt REM-Aufnahmen eines Wafers, welcher mit dem DRIE Verfahren bearbeitet wurde [192]. Für das abschließende Vereinzeln wird der Wafer nach dem Ätzen von der Rückseite mit einem Grinder gedünnt. Dieses Verfahren wird *etch before grind* genannt [193]. Diese Technik würde eine vorteilhafte Topografie für die ALD-Passivierung schaffen.

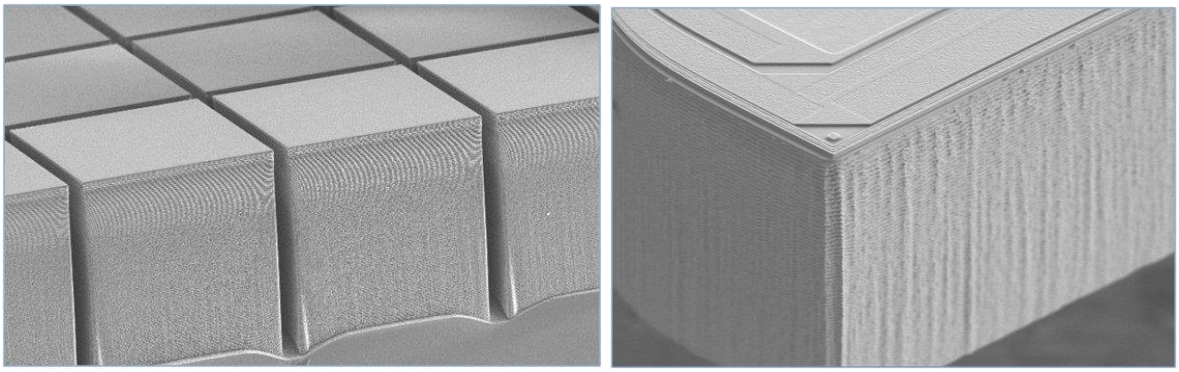


Abb. 14.2: REM Aufnahmen eines Wafers, welcher mit dem DRIE Verfahren vereinzelt wurde [192]

14.2.2 Verbesserung des Biosensors

Bezüglich des Biosensors muss noch weitere Entwicklungsarbeit geleistet werden, bis ein voll kalibrierter und implantierbarer Biosensor vorliegt.

Das Einfüllen der Testflüssigkeiten sollte automatisiert werden, um Dauermessungen zu ermöglichen.

Für die Optimierung des Biosensors müsste eine größere Stützgitterfläche geschaffen werden. Dies würde das Eindringen der Ionen beschleunigen und die Ansprechzeiten verkürzen. Im Idealfall wäre das komplette Sensormodul-Gehäuse durchlässig für die Testflüssigkeit, damit sie von allen Seiten in das Hydrogel eindringen könnte.

Eine zweite Maßnahme wäre die Reduzierung des Hydrogelvolumens, was ebenfalls die Ansprechzeiten verbessern würde.

15 Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung „Mikro- und Nanosysteme“ (MNS) am Fraunhofer-Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme (IMS) in Duisburg.

Ich möchte an dieser Stelle allen danken, die mich in dieser Zeit unterstützt haben und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Prof. Ph.D. Michael Kraft, dessen Tür für fachliche Diskussionen stets offen stand, danke ich besonders für seine Unterstützung und konstruktiven Vorschläge.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Holger Vogt für seine Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ich danke Prof. Dr. Hoc Khiem Trieu für die Bereitschaft zur Übernahme des Amtes als Gutachter.

Mein besonderer Dank gilt meinem Vorgesetzten Michael Görtz, der meine Promotion begleitet hat.

Ein großes Dankeschön an meine Kollegen der Drucksensorik - Gruppe, Michael Knier und Peter Fürst. Sie haben mich stets unterstützt und mir ein angenehmes Arbeitsumfeld bereitet. Dazu gehört auch mein ehemaliger Kollege Wolfgang Betz, der mich in der Anfangsphase meiner Dissertation unterstützt hat.

Recht herzlich danken möchte ich meinen Kollegen Martin Stühlmeyer, Andreas Jupe, Christian Walk, Jens Weidenmüller und Irini Tsiftsi, die mir nicht nur fachlich, sondern auch persönlich eine große Bereicherung waren.

Einen ganz besonderen Dank gilt meiner Kollegin Dorothee Dietz, die viel Freizeit für das Korrekturlesen meiner Arbeit geopfert hat.

Ich möchte auch meinen Mitstreitern Wolfgang Heiermann, Sarah Kißler, Jennifer Heß, Andreas Süss, Kim Burmester und Rebekka Jacobi für die konstruktiven Gespräche danken.

Ein besonderer Dank gilt den Kollegen Thomas Borrmann, Jürgen Zimmer und Dat Nho Truong, die mir geholfen haben meine Aufbauten zeitnah anzufertigen.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der ALD-Beschichtung möchte ich Yusuf Celik danken.

Herrn Dirk Schlotter von der Firma Polytec PT GmbH möchte ich für die materialtechnische Beratung danken.

Vielen Dank an meine Freunde Marcel Goldmann, Gerald Dumm und Jessica Teßner, die mir während der ganzen Zeit eine große Hilfe waren.

Recht herzlich danken möchte ich meiner gesamten Familie für ihre Unterstützung, Motivation und Aufmunterung.

Abschließend möchte ich meinen Eltern Klaus und Angelika Gembaczka sowie meiner Großmutter Helga Gembaczka herzlich danken für die Unterstützung während meiner gesamten wissenschaftlichen Ausbildung. Ohne sie wäre dies nicht möglich gewesen.

16 Literaturverzeichnis

[1] G. Gerlach and K. -F. Arndt: „Hydrogel Sensors and Actuators“, Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, vol. 6, 2009

[2] N. K. Sahu, P. S. Gils, D. Ray and P. K. Sahoo: „Biodegradable Hydrogels in Controlled Drug Delevery", Advances in Polymer Science and Technology, vol. 3, no. 2, pp. 22-30, 2013

[3] Y. Qiu and K. Park: „Environment-Sensitive hydrogels for Drug Delivery", Advanced Drug Delivery Reviews, no. 64, pp. 49-60, 2012

[4] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt and H.-J. P. Adler: „Review on Hydrogel-based pH Sensors and Microsensors“, Sensors, pp. 561-581, 2008

[5] D. Buenger, F. Topuz and J. Groll: „Hydrogels in Sensing Applications“, Progress in Polymer Science, vol. 37, no. 12, pp. 1678-1718, 2012

[6] Q. Wang: „Entwicklung eines MEMS Drucksensor-Prozessmoduls für die Post-CMOS Integration”, Doctoral dissertation, Faculty of Engineering, University Duisburg-Essen, 2012

[7] O. Machul: „Nichtlineare Approximationsmethoden zur Reduzierung nichtidealer Sensoreigenschaften in integrierten CMOS-Sensorsystemen“, Doctoral dissertation, Faculty of Electrical Engineering, Gerhard-Mercator-University - Gesamthochschule Duisburg, 1999

[8] E. Gassmann and A. Gries: „Elektronische Druckmesstechnik: Grundlagen, Anwendungen und Geräteauswahl“, Die Bibliothek der Technik, Band 323, 2009

[9] P. Gembaczka, M. Görtz, N. Kordas, R. Lerch, J. Müntjes, M. Kraft and W. Mokwa: „Kapazitive integrierte Drucksensoren für ein implantierbares System zur drahtlosen Druckmessung in der Pulmonalarterie“, Proceedings of Microsystemtechnik 2013 – Von Bauelementen zu Systemen, Aachen, Germany, 2013

[10] K. Bazaka and M. V. Jacob: „Implantable Devices: Issues and Challenges”, Electronics 2013, vol. 2, no. 1, pp. 1-34, 2013

[11] H. K. Trieu, M. Knier, O. Koster, H. Kappert, M. Schmidt and W. Mokwa: „Monolithic Integrated Surface Micromachined Pressure Sensors with Analog On-Chip Linearization and Temperature Compensation“, Proceedings of the Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS, Myataki, Japan, pp. 547-550, 2000

[12] S. Beeby, G. Ensell, M. Kraft and N. White: „MEMS mechanical sensors“, Artech House, 2004

[13] N. J. Cleven, J. A. Müntjes, H. Fassbender, U. Urban, M. Görtz, H. Vogt, M. Gräfe, T. Göttsche, T. Penzkofer, T. Schmitz-Rode and W. Mokwa: „A Novel Fully Implantable

Wireless Sensor System for Monitoring Hypertension Patients“, IEEE Transitions on Biomedical Engineering, vol. 59, no. 11, pp. 3124-3130, 2012

[14] M. Guenther, G. Gerlach and T. Wallmersperger: „Piezoresistive Chemical sensors Based on Hydrogels“, Proceedings of Smart Sensors, Actuators, and MEMS IV, Dresden, Germany, 2009

[15] Q.-T. Trinh, M. Guenther, J. Sorber and G. Gerlach: „Hydrogel-based Piezoresistive pH Sensors: Modeling, Simulation and Experimental Verification“, Proceedings of Electronics Systemintegration Technology Conference 2006, Dresden, Germany, vol. 2, pp. 1061-1070, 2006

[16] M. Guenther, G. Gerlach and T. Wallmersperger: „Non-linear Effects in Hydrogel-based Chemical Sensors: Experiment and Modeling“, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 00, pp. 1-14, 2009

[17] M. Guenther, G. Gerlach, T. Wallmersperger, F. Solzbacher, P. Tathireddy, J. J. Magda, G. Lin and M. P. Orthner: „Hydrogel-Based Biochemical Sensors“, Proceedings of Sensor+Test Conference, Nuremburg, Germany, 2011

[18] M. Guenther, G. Gerlach, T. Wallmersperger, M. N. Avula, S. H. Cho, X. Xie, B. V. Devener, F. Solzbacher, P. Tathireddy, J. J. Magda, C. Scholz, R. Obeid and T. Armstrong: „Smart Hydrogel-Based Biochemical Microsensor Array for Medical Diagnostics“, Advances in Science and Technology, vol. 85, no. 2, pp. 47-52, 2013

[19] C. Bellmann, R. Sarwar, A. Steinke, T. Frank, H. F. Schlaak and G. Gerlach: „Development of a Humidity Micro Switch Based on Humidity-Sensitive Polymers”, Proceedings of the 23rd Micromechanics and Microsystems Europe Workshop, Ilmenau, Germany, 2012

[20] M. P. Orthner, G. Lin, M. Avula, S. Buetefisch, J. Magda, L. W. Rieth and F. Solzbacher: „Hydrogel Based Sensor Arrays (2 × 2) with Perforated Piezoresistive Diaphragms for Metabolic Monitoring (in vitro)“, Sens Actuators B: Chemical, vol. 145, no. 2, pp. 807-816, 2010

[21] M. P. Orthner, S. Buetefisch, J. Magda, L. W. Rieth and F. Solzbacher: „Development, Fabrication, and Characterization of Hydrogel Based Piezoresistive Pressure Sensors with Perforated Diaphragms“, Sensors and Actuators: A Physical, vol. 161, no. 1-2, pp. 29–38, 2010

[22] M. nath Avula: „Hydrogel Based Multianalyte Microsensor Arrays for Metabolic Monitoring“, Master-Thesis, Department of Mechanical Engineering, University of Utah, 2010

[23] S. Herber, J. Bomer, W. Olthuis, P. Bergveld and A. van den Berg: „A Micro CO_2 Gas Sensor Based on Sensing of pH-Sensitive Hydrogel Swelling by Means of a Pressure

Sensor“, Proceedings of the 13th International Conference on Solid-state Sensors, Actuators and Microsystems, Seoul, Korea, vol. 2, pp. 1146-1149, 2005

[24] S. Herber, W. Olthuis, P. Bergveld and A. van den Berg: „Exploitation of a pH-Sensitive Hydrogel for CO_2 Detection“, Sensors and Actuators B, vol. 103, pp. 284-289, 2004

[25] S. Herber: „Development of a Hydrogel-Based Carbon Dioxide Sensor“, Doctoral dissertation, Faculty of Electrical Engineering, Mathematics and Computer Science, University of Twente, 2005

[26] M. Bee, H. K. Trieu and J. Müller: „Capacitive Transducers as Platform for Smart Hydrogels“, Biomedecial Engineering, vol. 58, no. 1, 2013

[27] Z. A. Strong, A. W. Wang and C. F. McConaghy: „Hydrogel-Actuated Capacitive Transducer for Wireless Biosensors“, Biomedical Microdevices, vol. 4, no. 2, pp. 97-103, 2002

[28] M. Lei, A. Baldi, E. Nuxoll, R. A. Siegel and B. Ziaie: „Hydrogel-Based Microsensors for Wireless Chemical Monitoring“, Biomedical Microdevices, vol. 11, no. 3, pp. 529-538, 2009

[29] M. Shaw, F. Ziglioli, C. Combi and L. Baldo: „Package Design of Pressure Sensors for High Volume Consumer Applications," Electronic Components and Technology Conference, 58th , pp. 834-840, 2008

[30] S.T. Moe, K. Schjølberg-Henriksen, D.T. Wang, E. Lund, J. Nysæther, L. Furuberg, M. Visser, T. Fallet and R.W. Bernstein: „Capacitive Differential Pressure Sensor for Harsh Environments”, Sensors and Actuators A: Physical, vol. 83, pp. 30-33, 2000

[31] BRONKHORST (UK) Ltd: „Pressure measurement“, http://www.bronkhorst.co.uk/en/products/theory/pressure_measurement/

[32] W. Betz: „Flexible mikroelektromechanische Implantate für den chronischen Einsatz: Verkapselungskonzepte und Testverfahren für die Materialcharakterisierung“, Doctoral dissertation, Faculty of Engineering, University Duisburg-Essen, 2011

[33] A. C. R. Grayson, R. S. Shawgo, A. M. Johnson, N. T. Flynn, Y. Li, M. J. Cima and R. Langer: „A BioMEMS Review: MEMS Technology for Physiologically Integrated Devices“, Proceedings of the IEEE, vol. 92, no. 1, pp. 6-21, 2004

[34] W. Mokwa: „Medical Implants Based on Microsystems“, Measurement Science and Technology, vol. 18, no. 5, 2007

[35] E. S. Eick, J. Wallys, B. Hofmann, A. van Ooyen, U. Schnakenberg, S. Ingebrandt and A. Offenhäusser: „Iridium Oxide Microelectrode Arrays for in Vitro Stimulation of Individual Rat Neurons from Dissociated Cultures“, Frontiers Neuroengineering, vol. 2, no. 16, 2009

[36] D. J. H. Tng, R. Hu, P. Song, I. Roy and K.-T. Yong: „Approaches and Challenges of Engineering Implantable Microelectromechanical Systems (MEMS) Drug Delivery

Systems for in Vitro and in Vivo Applications“, Micromachines, vol. 3, no. 4, pp. 615-631, 2012

[37] L. Sudakov-Boreysha, A. Morgenshtein, U. Dinnar and Y. Nemirovsky: „ISFET CMOS Compatible Design and Encapsulation Challenges“, Proceedings of the 2004 11th IEEE International Conference on Electronics, Circuits and Systems, pp. 535-538, 2004

[38] J. Park and R. S. Lakes: „Biomaterials: An Introduction“, Springer, 3rd ed., 2007

[39] G. E. Loeb: „Cochlear Prosthetics“, Annual Review of Neuroscience, vol. 13, pp. 357-371, 1990

[40] A. R. Rezai, D. Finelli, J. A. Nyenhuis, G. Hrdlicka, J. Tkach, A. Sharan, P. Rugieri, Paul H. Stypulkowski and F. G. Shellock: „Neurostimulation Systems for Deep Brain Stimulation: In Vitro Evaluation of Magnetic Resonance Imaging–Related Heating at 1.5 Tesla“, Journal of Magnetic Resonance Imaging, vol. 15, no. 3, pp. 241-250, 2002

[41] A. Az. Hamzah, J. Yunas, B. Yeop Majlis and I. Ahmad: „Sputtered Encapsulation as Wafer Level Packaging for Isolatable MEMS Devices: A Technique Demonstrated on a Capacitive Accelerometer“, Sensors, vol. 8, no. 11, pp. 7438-7452, 2008

[42] Y. Shimooka, M. Inoue, M. Endo, S. Obata, A. Kojima, T. Miyagi, Y. Sugizaki, I. Mori and H. Shibata: „Robust Hermetic Wafer Level Thin-Film Encapsulation Technology for Stacked MEMS / IC Package“, Proceedings of Electronic Components and Technology Conference, Lake Buena Vista, United States, pp. 824-828, 2008

[43] C. O’Mahony, M. Hill, Z. Olszewski and A. Blake: „Wafer-Level Thin-Film Encapsulation for MEMS“, Microelectronic Engineering, vol. 86, no. 4-6, pp. 1311-1313, 2009

[44] Q. Zhang, P.-V. Cicek, F. Nabki and M. El-Gamal: „Thin-Film Encapsulation Technology for Above-IC MEMS Wafer-Level Packaging“, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 23, no. 12, 2013

[45] B. Bradford, W. Krautschneider and D. Schröder: „Wireless Power and Data Transmission for a Pressure Sensing Medical Implant“, Proceedings of BMT 2010, Rostock-Warnemünde, Germany, 2010

[46] K. Stangel, S. Kolnsberg, D. Hammerschmidt, B. J. Hosticka, H. K. Trieu and W. Mokwa: „A Programmable Intraocular CMOS Pressure Sensor System Implant“, IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 36, no. 7, pp. 1094-1100, 2001

[47] M. Gräfe, T. Göttsche, P. Osypka, M. Görtz, K. Trieu, H. Fassbender, W. Mokwa, U. Urban, T. Schmitz-Rode, T. Hilbel, R. Becker, B.Bender, W. Coenen, M. Fähnle and R. Glocker: „HYPER-IMS: A Fully Implantable Blood Pressure Sensor for Hypertensive Patients“, Proceedings of SENSOR+TEST Conference, Nuremburg, Germany, 2009

[48] R. Schlierf, M. Gortz, T. Schmitz Rode, W. Mokwa, U. Schnakenberg, K. Trieu: „Pressure Sensor Capsule to Control the Treatment of Abdominal Aorta Aneurisms“, Proceedings of

the 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, vol. 2, pp. 1656-1659, 2005

[49] D. Ha, W. N. de Vries, S. W. M. John, P. P. Irazoqui and W. J. Chappell: „Polymer-Based Miniature Flexible Capacitive Pressure Sensor for Intraocular Pressure (IOP) Monitoring Inside a Mouse Eye“, Biomedical Microdevices, vol. 14, no. 1, pp 207-215, 2011

[50] P.-J. Chen, D. C. Rodger, S. Saati, M. S. Humayun and Yu-Chong Tai: „Microfabricated Implantable Parylene-Based Wireless Passive Intraocular Pressure Sensors“, Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 17, no. 6, pp. 1342-1351, 2008

[51] F. M. Fruhwald, B. Kjellström, W. Perthold, N. Watzinger, R. Maier, P. A. Grandjean and W. Klein: „Continuous Hemodynamic Monitoring in Pulmonary Hypertensive Patients Treated With Inhaled Iloprost“, Chest Journal, vol. 124, no. 1, pp. 351-359, 2003

[52] Medical Devices Today: „Is there a Market for Wireless Cardiac Monitoring Implants?“, http://www.medicaldevicestoday.com/2010/01/is-there-a-market-for-wireless-cardiac-monitoring-implants.html, January 28, 2010

[53] T. Bennett , B. Kjellstrom, R. Taepke and L. Ryden: „Development of Implantable Devices for Continuous Ambulatory Monitoring of Central Hemodynamic Values in Heart Failure Patients“, Pacing Clin Electrophysiol., vol. 28, no. 6, pp. 573-84, 2005

[54] J. Ritzema, I. C. Melton, A. M. Richards, I. G. Crozier, C. Frampton, R. N. Doughty, J. Whiting, S. Kar, N. Eigler, H. Krum, W. T. Abraham and R. W. Troughton: „Direct Left Atrial Pressure Monitoring in Ambulatory Heart Failure Patients: Initial Experience With a New Permanent Implantable Device“, Circulation, vol. 116, no. 25, pp. 2952-2959, 2007

[55] R. W. Troughton, J. Ritzema, N. L. Eigler, I. C. Melton, H. Krum, P. B. Adamson, S. Kar, P. K. Shah, J. S. W., J. T. Heywood, S. Rosero, J. P. Singh, L. Saxon, R. Matthews, I. G. Crozier, W. T. Abraham and the HOMEOSTASIS Investigators: „Direct Left Atrial Pressure Monitoring in Severe Heart Failure: Long-Term Sensor Performance“, Journal of Cardiovascular Translational Research, vol. 4, no.1, pp. 3-13, 2011

[56] J. Müntjes, S. Meine, E. Flach, M. Görtz, R. Hartmann, T. Schmitz-Rode, H. K. Trieu and W. Mokwa: „Assembly of a Pulmonary Artery Pressure Sensor System“, Acta Polytechnica, vol. 50, no. 4, pp. 56-59, 2010

[57] FDA Advisory Committee: „The CardioMEMS Champion® HF Monitoring System for Patients with NYHA Class III Heart Failure“, Briefing Document, FDA Advisory Committee Meeting, 2013

[58] G. Ostrovsky: „MEMS-Based Pressure Systems from ISSYS“, MedGadget, http://www.medgadget.com/2007/07/memsbased_pressure_systems_from_issys.html, 10.07.2007

[59] D. Sparks, S. Massoud-Ansari and N. Najafi: „Long-Term Evaluation of Hermetically Glass Frit Sealed Silicon to Pyrex Wafers with Feedthroughs“, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 15, no. 8, pp. 1560-1564, 2005

[60] D. Sparks, J. Trevino, S. Massoud-Ansari and N. Najafi: „An All-Glass Chip-Scale MEMS Package with Variable Cavity Pressure“, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 16, no. 11, pp. 2488-2491, 2006

[61] D. Prutchi: „Remon Medical's Implantable Pulmonary Pressure Sensor (1997-2007)“, implantable-device.com, http://www.implantable-device.com/2012/01/30/remon-medicals-implantable-pulmonary-pressure-sensor, 2012

[62] K. Birkelund, L. Nørgaard and E. V. Thomsen: „Enhanced Polymeric Encapsulation for MEMS Based Multi Sensors for Fisheries Research“, Sensors and Actuators, vol. 170, no. 1-2, pp. 196-201, 2011

[63] H. K. Trieu: „Surface Micromachined Pressure Sensors for Medical Applications“, Proceedings of SENSOR+TEST Conferences, 2011

[64] H. Dudaicevs, M. Kandler, Y. Manoli, W. Mokwa and E. Spiegel: „Surface Micromachined Pressure Sensors with Integrated CMOS Read-Out Electronics“, Sensors and Actuators A: Physical, vol. 43, no. 1-3, pp. 157-163, 1994

[65] M. Saikkonen: „Functional Thin Film Coatings by Atomic Layer Deposition (ALD)“, BENEQ – Thin Film Equipment, Presentation, Nanotekniikkaa Koneenrakentajille, 2011

[66] C. Pflitsch: „Funktionelle Beschichtungen hergestellt mit CVD- und Sol-Gel-Technik - neue Konzepte für die Oberflächentemperaturanalyse“, Professorial Dissertation, University Duisburg-Essen, 2009

[67] Picosun: „Atomic Layer Deposition: The Basic Principles, Film Materials and Applications“, Picosun - The ALD Powerhouse, Presentation, http://www.nano nouvelle.com.au/files/6613/2807/6248/Picosun_Atomic_Layer_Deposition.pdf

[68] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam and S. M. George: „Low-Temperature Al_2O_3 Atomic Layer Deposition“, Chemistry of Materials, vol. 16, no. 4, pp. 639-645, 2004

[69] G. Triani, J.A. Campbell, P.J. Evans, J. Davis, B.A. Latella and R.P. Burford: „Low Temperature Atomic Layer Deposition of Titania Thin Films“, Thin Solid Films, vol. 518, no. 12, pp. 3182-3189, 2010

[70] V. H. Dwivedi: „A Multiscale Model for an Atomic Layer Deposition Process“, Doctoral dissertation, Department of Chemical Engineering, University of Maryland, 2010

[71] X. Xie, L. Rieth, S. Merugu, P. Tathireddy and F. Solzbacher: „Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 and Parylene C Bilayerencapsulation for Chronic Implantable Electronics“, Applied Physics Letters, vol. 101, 2012

[72] N. D. Hoivika, J. W. Elamb, R. J. Lindermana, V. M. Brighta, S. M. Georgeb, Y.C. Lee: „Atomic Layer Deposited Protective Coatings for Micro-Electromechanical Systems“, Sensors and Actuators A: Physical, vol. 103, no. 1-2, pp. 100-108, 2003

[73] T. Hirvikorpi, M. Vähä-Nissi, J. Nikkola, A. Harlin and M. Karppinen: „Thin Al_2O_3 Barrier Coatings Onto Temperature-Sensitive Packaging Materials by Atomic Layer Deposition“, Surface and Coatings Technology, vol. 205, no. 21-22, pp. 5088-5092, 2011

[74] R. Matero, M. Ritala, M. Leskelä, T. Salo, J. Aromaa and O. Forsen, “Atomic Layer Deposited thin Films for Corrosion Protection”, Le Journal de Physique IV, vol. 9, no. 8, pp. 493-499, 1999

[75] B. G. Lee, S., J. Skarp, V. Malinen, L. Shuo, C. Sukgeun and H. M. Branz: „Excellent Passivation and Low Reflectivity Al_2O_3 /TiO_2 Bilayer Coatings for n-Wafer Silicon Solar Cells“, Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin TX, United States, pp. 1066-1068, 2012

[76] A. J. Haemmerli, J.C. Doll, J. Provine, R.T. Howe, D. Goldhaber-Gordon and B.L. Pruitt: „Ultra-Thin Atomic Layer Deposition Films for Corrorsion Resistance“, Proceedings of the 17th Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Barcelona, Spain, pp. 1931-1934, 2013

[77] E. Härkönen, B. Dìaz, J. Światowska, V. Maurice, A. Seyeux, M. Vehkamäki, T. Sajavaara, M. Fenker, P. Marcus and M. Ritala: „Corrosion Protection of Steel with Oxide Nanolaminates Grown by Atomic Layer Deposition“, Journal of The Electrochemical Society, vol. 158, no. 11, pp. 369-378, 2011

[78] N. Donkov, E. Mateev, A. Zykova, V. Safonov and V. Luk’yanchenko: „Biocompatibility of Dielectric Ta_2O_5 Coatings in In Vitro Tests“, Journal of Physics: Conference Series, vol. 223, no.1 2011

[79] O. Autzen: „Zur Photodesorptionsdynamik von Stickstoffdioxid an ultradünnen Silberfilmen auf Silizium“, Doctoral dissertation, Faculty of Chemistry, University Duisburg-Essen, 2005

[80] W. Heiermann: „Entwicklung mikroelektronischer Kontaktierungsmethoden für Hoch-temperatur-Anwendungen über 250 °C“, Doctoral dissertation, Faculty of Engineering, University Duisburg-Essen, 2013

[81] Delo Industrie Klebstoffe : „Klebstoffe zur Flip-Chip Kontaktierung“, Data Sheet, http://www.efco.ch/user_content/editor/files/I_Downloads_L/klebstoffe_zur_flip_chip_kontaktierung.pdf, 2009

[82] Schott AG : „Multilagen-Keramiktechnologie (HTCC und LTCC)“, http://www.schott.com/epackaging/german/overview/technologies/multi_ceramic.html

[83] L. J. Golonka: „Technology and applications of Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC) based sensors and microsystems“, Bulletin of the Polish Academy of Sciences, vol. 54, no. 2, pp. 221-231, 2006

[84] Y. Imanaka: „Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology“, Springer Science+Buisness, 2005

[85] K. Suhas: „Materials and Processes in 3D Structuration of Low Temperature cofired Ceramics for Meso-Scale Devices“, Industrial Ceramics, vol. 29, no. 3, 2009

[86] H. Yousef: „High Aspect Ratio Microstructures in Flexible Printed Circuit Boards“, Doctoral dissertation, Department of Engineering Sciences, University Uppsala, 2008

[87] C. Ranzinger: „Flexibel bleiben - eine Technologie für alle Fälle“, Presentation, Contag AG, CONDAY, 2011

[88] DuPont: „Summary of Properties for Kapton® Polyimide Films“, Product specifications

[89] G. R. Trott and A. Shorey: „Glass Wafer Mechanical Properites: A Comparison To Silicon“, Proceedings of the 6th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference, Taipei, China, pp. 359-362, 2011

[90] C.L. Beyler and M. M. Hirschler: „Thermal Decomposition of Polymers", Chapter in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Quincy, 3rd ed., 2001

[91] M. A. Boyle, C. J. Martin and J. D. Neuner: „Epoxy Resins”, ASM Handbook, Composites Compendium, vol. 21, pp. 78-89, 2001

[92] J. Cheng, J. Li, J. Y. Zhang: „Curing Behavior and Thermal Properties of Trifunctional Epoxy Resin Cured by 4, 4’-Diaminodiphenyl Sulfone”, eXPRESS Polymer Letters, vol. 3, no.8, pp. 501-509, 2009

[93] Polytec PT GmbH: „Duralco 4461”, Data Sheet, 2010

[94] Karger / Aremco: „Hochtemperatur-Kleber/Gießmassen-Systeme“, Produkt Datenblatt

[95] Aremco: „Procedure for Sealing Ceramic Adhesives“, Technical note

[96] T. Walewyns, N. Reckinger, S. Ryelandt, T. Pardoen, J.-P. Raskin and L. A. Francis: „Polyimide as a Versatile Enabling Material for Microsystems Fabrication: Surface Micromachining and Electrodeposited Nanowires Integration“, Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 23, no. 9, 2013

[97] K. O. Gaw and M. Kakimoto: „Polyimide-Epoxy Composites”, Progress in Polyimide Chemistry I, Advances in Polymer Science, vol. 140, pp. 107-136, 1999

[98] B. Mimoun, O. Gourhant and R. Dekker: „Mechanical Study of Silicon Nitride Layers on Thin Flexible Substrates Under Bending“, Proceedings of the 12th Workshop on Semiconductors Advances for Future Electronics and Sensors, Veldhoven, Netherlands, pp. 95-98, 2009

[99] M. E. Grady, P. H. Geubelle and N. R. Sottos: „Interfacial Adhesion of Photodefinable Polyimide Films on Passivated Silicon“, Thin Solid Films, vol. 552, pp. 116-123, 2014

[100] Informationszentrum Technische Keramik (IZTK): „Foliensatz Technische Keramik für Hochschulen“, Verband der Keramischen Industrie e.V., 2001

[101] Rauschert GmbH & Co. KG: „Technische Keramik Werkstoff Aluminiumoxid RAPOX“, Data Sheet

[102] Bürklin GmbH & Co. KG: „Aluminiumoxyd-Scheibe AOS 93“, Technisches Datenblatt

[103] Bürkert Fluid Control Systems: „Beständigkeitstabelle“

[104] Riba Edelstahl Handelsgesellschaft mbH : „Chemische Beständigkeit der nichtrostenden Stähle“, Technische Informationen

[105] C.-H. Rivard, S. Rhalmi and C. Coillard: „In Vivo Biocompatibility Testing of Peek Polymer for a Spinal Implant System: A Study in Rabbits“, Journal of Biomedical Materials Research, vol. 62, no. 4, pp. 488-98, 2002

[106] S. M. Kurtz and J. N. Devine: „PEEK Biomaterials in Trauma, Orthopedic, and Spinal Implants“, Biomaterials. 28(32), 4845-4869, 2007

[107] PolyQuick GmbH & Co. KG: „PEEK GF 30“, Data Sheet

[108] KHP Kunststofftechnik e. K.: „PEEK GF 30“, Data Sheet

[109] M. T. Bogert and R. R. Renshaw :„4-Amino-0-Phthalic Acid and Some of its Derivatives”, Journal of the American Chemical Society, vol. 30, no. 7, pp. 1135-1144, 1908

[110] F. Santoso: „Untersuchungen zur simultanen Aminierung und Porenöffnung von Polyetherimid-Membranen“, Doctoral dissertation, Faculty of Mathematics and Natural Science, Technische Universität Berlin, 2004

[111] J. B. Calderón: „Oberflächenmodifizierung und -analytik von Polyimid“, Doctoral dissertation, Faculty of Mathematics, RWTH Aachen, 2005

[112] H. A. Frank: „Synthesen von nanostrukturierten, hochtemperaturbeständigen Materialien“, Doctoral dissertation, Faculty of Natural Science, University Ulm, 2010

[113] R. Hoffmann: „Verfahren zur Kortex-Insertion von Polyimid-Mikroelektroden“, Doctoral dissertation, Faculty of Medicine, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., 2008

[114] A. Phongphanphanee, M. Mizutani, M. Nagata, O. Nakao, K. Ueda and A. Kurosaka: „Flexible Printed Circuit on Suspension of Hard Disk Drive“, Fujikura Technical Review, pp. 40-43, 2004

[115] K. Hirota and N. Nakazawa: „Polyimide Metal Laminate and Suspension for Hard Disk using same”, United States Patent Application Publication, Pub. No.: US 2008/0268266 A1, 2008

[116] M. Stockmann: „Mikromechanische Analyse der Wirkungsmechanismen elektrischer Dehnungsmessstreifen“, Habilitation Treatise, Faculty of Mechanical and Process Engineering, Technischen Universität Chemnitz, 1999

[117] U. Nolten: „Entwicklung und Charakterisierung dehnungsbasierter Kraft- und Momentensensoren für medizinische Anwendungen“, Doctoral dissertation, Faculty of Electronics and Information Technology, RWTH Aachen, 2013

[118] C. Hassler, T. Boretius and T. Stieglitz: „Polymers for Neural Implants”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 49, no. 1, pp. 18-33, 2011

[119] B. Rubehn and T. Stieglitz: „In Vitro Evaluation of the Long-Term Stability of Polyimide as a Material for Neural Implants”, Biomaterials, vol. 31, no. 13, pp. 3449-3458, 2010

[120] B. Rubehn, C. Bosman, R. Oostenveld, P. Fries and T. Stieglitz: „A MEMS-Based Flexible Multichannel ECoG-Electrode Array”, Journal of Neural Engineering, vol. 6, no. 3, 2009

[121] T. Stieglitz, W. Haberer, C. Lau and M. Görtz: „Development of an Inductively Coupled Epiretinal Vision Prosthesis”, Proceedings of the 26th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, San Francisco CA, United States, pp. 4178-4181, 2004

[122] X. Jiang, X. Sui, Y. Lu, Y. Yan, C. Zhou, L. Li, Q. Ren and X. Chai: „In Vitro and in Vivo Evaluation of a Photosensitive Polyimide Thin-Film Microelectrode Array Suitable for Epiretinal Stimulation”, Journal of NeuroEngineering and Rehabilitation, vol. 10, no. 1, pp. 48, 2013

[123] B. Hiebl, S. Bog, R. Mikut, C. Bauer, O. Gemeinhardt, F. Jung and T. Krüger: „In Vivo Assessment of Tissue Compatibility and Functionality of a Polyimide Cuff Electrode for Recording Afferent Peripheral Nerve Signals”, Applied Cardiopulmonary Pathophysiology, vol. 14, pp. 212-219, 2010

[124] K. C. Cheung, P. Renaud, H. Tanila, K. Djupsund: „Flexible Polyimide Microelectrode Array for In Vivo Recordings and Current Source Density Analysis”, Biosensors and Bioelectronics, vol. 22, vol. 8, pp. 1783-1790, 2007

[125] J.-M. Seo, S. J. Kim, H. Chung, E. T. Kim, H. G. Yu and Y. S. Yu: „Biocompatibility of Polyimide Microelectrode Array for Retinal Stimulation”, Materials Science and Engineering: C, vol. 24, no. 1-2, pp. 185-189, 2004

[126] A. Georgiev, D. Dimov, E. Spassova, J. Assa, P. Dineff and G. Danev: „Chemical and Physical Properties of Polyimides: Biomedical and Engineering Applications”, High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications, InTech ed., 2012

[127] T. Matsuura, S. Ando and S. Sasaki: „Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Polyimides for Optical Applications”, Fluropolymers 2, Springer US, pp. 305-350, 1999

[128] D. L. Dunson: „Synthesis and Characterization of Thermosetting Polymide Oligomers for Microelectronics Packaging”, Doctoral dissertation, Faculty of Chemistry, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000

[129] K.-W. Lee, S. P. Kowalczyk and J. M. Shaw: „Surface Modification of BPDA-PDA Polyimide", Langmuir, vol. 7, no. 11, pp. 2450-2453, 1991

[130] S. Diaham, M.-L. Locatelli and R. Khazaka: „BPDA-PDA Polyimide: Synthesis, Characterizations, Aging and Semiconductor Device Passivation", High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications, InTech ed., pp. 15-35, 2012

[131] V. Ratta: „Crystalisation, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides", Doctoral dissertation, Department of Chemical Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999

[132] M. P. Zussman, C. Milasincic, A. Rardin, S. Kirk and T. Itabashi: „Using Permanent and Temporary Polyimide Adhesives in 3D-TSV Processing to Avoid Thin Wafer Handling", Journal of Microelectronics and Electronic Packaging, vol. 7, no.4, pp. 214-219, 2010

[133] K. Zoschke, T. Fischer, M. Töpper, T. Fritzsch, O. Ehrmann, T. Itabashi, M. P. Zussman, M. Souter, H. Oppermann and K.-D. Lang: „Polyimide based Temporary Wafer Bonding Technology for High Temperature Compliant TSV Backside Processing and Thin Device Handling", Proceedings of the 62nd Electronic Components and Technology Conference (ECTC), San Diego, United States, pp. 1054-1061, 2012

[134] T. Itabashi and M. P. Zussman: „High Temperature Resistant Bonding Solutions Enabling Thin Wafer Processing (Characterization of Polyimide Base Temporary Bonding Adhesive for Thinned Wafer Handling)", Proceedings of the 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Las Vegas, United States, pp. 1877-1880, 2010

[135] F. Niklaus, P. Enoksson, E. Kälvesten and G. Stemme: „Low-Temperature Full Wafer Adhesive Bonding", Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 11, no.2, pp. 100-107, 2001

[136] K. Gaw, M. Kikei, M. Kakimoto and Y. Imai: „Preparation of Polyimide-Epoxy Composites", Reactive and Functional Polymers, vol. 30, no. 1-3, pp. 85-91, 1996

[137] T. Akhter, H. M. Siddiqi, Z. Akhter and M. S. Butt: „Synthesis and Characterization of some Polyimide-Epoxy Composites", e-Polymers, vol. 11, no. 1, pp. 244–256, 2013

[138] Polytec PT GmbH: „Polytec EP P-490", Data Sheet, 2011

[139] Polytec PT GmbH: „Polytec EP P-690", Data Sheet, 2011

[140] J. C. Bolger and C. T. Mooney: „Die Attach in Hi-Rel P-Dips: Polyimides or Low Chloride Epoxies?", IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, vol. 7, no. 4, pp. 394-398, 1984

[141] S.-J. Cho, J.-W. Choi, I.-S. Bae, T. Nguyen and J.-H. Boo: „Surface Plasma Treatment of Polyimide Film for Cu Metallization", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 50, no. 1S1, 2011

[142] J. B. Park, J. S. Oh, E. L. Gil, S. J. Kyoung, J. T. Lim and G. Y. Yeom: „Polyimide Surface Treatment by Atmospheric Pressure Plasma for Metal Adhesion", Journal of The Electrochemical Society, vol. 157, no. 12, pp. D614-D619, 2010

[143] J. H. Kim, Y. G. Seol and N.-E. Lee: „Adhesion Properties of Electroless-Plated Cu Layers on Polyimide Treated by Inductively Coupled Plasmas", Journal of the Korean Physical Society, vol. 51, no. 96, pp. 187-192, 2007

[144] O. Kyrylov: „Abscheidung und Charakterisierung von PECVD-Aluminiumoxid-schichten", Doctoral dissertation, RWTH Aachen, 2003

[145] A. Langner, M. Knez and U. Gösele: „Herstellung von Nanostrukturen mittels Atomlagenabscheidung", Chemie Ingenieur Technik, vol. 80, no. 11, pp. 1719-1724, 2008

[146] T. Suntola and J. Antson: „Method for Producing Compound Thin Films", US Patent 4058430 A, 1977

[147] Fraunhofer CNT: „Atomlagenabscheidung", Produktblatt

[148] J. Gluch: „Untersuchung von yttriumstabilisiertem Hafniumoxid als Isolatorschicht für DRAM-Kondensatoren", Doctoral dissertation, Faculty of Mechanical Engineering, TU Dresden, 2011

[149] R. L. Puurunen: „Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: A Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process", Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 12, 2005

[150] S. M. George: „Atomic Layer Deposition: An Overview", Chemical Reviews, vol. 110, no. 111-131, 2010

[151] F. Talkenberg: „Atomlagenabscheidung dünner transparenter leitfähiger Metall-oxidschichten und Anwendung in einer nanostrukturierten Halbleiter-Isolator-Halbleiter Solarzelle: Herstellung und Charakterisierung", Diploma thesis, Friedrich-Schiller-University Jena, 2011

[152] P. Laube: „Abscheidung » CVD-Verfahren", Halbleitertechnologie von A bis Z, http://www.halbleiter.org/

[153] J. Abke: „Verbesserung der Biokompatibilität metallischer Implantate durch kovalente Anbindung einer quervernetzten Kollagenschicht", Doctoral dissertation, Faculty of Natural Sciences IV – Chemistry and Pharmacy, University Regensburg, 2003

[154] Y.-S. Sun, J.-H. Chang and H.-H. Huang: „Corrosion Resistance and Biocompatibility of Titanium Surface Coated with Amorphous Tantalum Pentoxide", Proceedings of the 39th International Conference on Metallgurcial Coatings and Thin Solid Films, vol. 528, pp. 130-135, 2013

[155] OMT - Oberflächen- und Materialtechnologie GmbH: „Implantatsysteme, biocer® cerid® - medical surfaces", Zahnimplantologie, Product Sheet

[156] R. Gradinger and H. Gollwitzer: „Ossäre Integration" - Beschichtungen auf Implantaten, Springer Medizin Verlag, 2006

[157] F. Völklein and T. Zetterer: „Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen - Technologien - Anwendungen“, Vieweg+Teubner Verlag, 2nd ed., 2006

[158] D. A. Deen, D. F. Storm, R. Bass, D. J. Meyer, D. S. Katzer, S. C. Binari, J. W. Lacis and T. Gougousi: „Atomic Layer Deposited Ta_2O_5 Gate Insulation for Enhancing Breakdown Voltage of AlN/GaN High Electron Mobility Transistors“, Applied Physics Letters, no. 98, no. 2, 2011

[159] K. Forsgren: „CVD and ALD of Group IV- and V-Oxides for Dielectric Applications“, Doctoral dissertation, Department of Materials Chemistry, Uppsala University, 2001

[160] M. D. Groner, S. M. George: „High-k Dielectrics Grown by Atomic Layer Deposition: Capacitor and Gate Applications “, Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies, Elsevier, pp. 327-348, 2003

[161] R. Cooper, H. P. Upadhyaya, T. K. Minton, M. R. Berman, X. Du and S. M. George: „Protection of Polymer From Atomic-Oxygen Erosion Using Al_2O_3 Atomic Layer Deposition Coatings“, Thin Solid Films, vol. 516, no. 12, 2008

[162] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. D. Groner, A. A. Dameron and S. M. George: „Gas Diffusion Ultrabarriers on Polymer Substrates Using Al_2O_3 Atomic Layer Deposition and SiN Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition“, Journal of Applied Physics, vol. 106, no. 2, 2009

[163] C. A. Wilson, R. K. Grubbs and S. M. George: „Nucleation and Growth during Al_2O_3 Atomic Layer Deposition on Polymers“, Chemistry of Materials, vol. 17, no. 23 pp. 5625-5634, 2005

[164] S. M. George, B. Yoon and A. A. Dameron: „Surface Chemistry for Molecular Layer Deposition of Organic and Hybrid Organic-Inorganic Polymers“, Accounts of Chemical Research, vol. 42, no. 4, pp. 498-508, 2008

[165] S. M. George, B. H. Lee, B. Yoon and S. H. Jen: „Hybrid Organic-Inorganic Films Fabricated Using Atomic and Molecular Layer Deposition“, Prcoeedings of the 17th Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Barcelona, Spain, pp. 9-13, 2013

[166] M. Putkonen, J. Harjuoja, T. Sajavaara and L. Niinistö: „Atomic Layer Deposition of Polyimide Thin Films“, Journal of Material Chemistry, vol. 17, pp. 664-669, 2007

[167] L. D. Salmi, E. Puukilainen, M. Vehkamäki, M. Heikkilä, and M. Ritala: „Atomic Layer Deposition of Ta_2O_5/Polyimide Nanolaminates“,Chemical Vapor Deposition, vol. 15, no. 7-9, pp. 221-226, 2009

[168] Altera: „Plastic Package Reliability & Testing“, Application Note 113, 1999

[169] F. Bayle and A. Mettas: „Temperature Acceleration Models in Reliability Predictions: Justification & Improvements“, Proceedings of Reliability and Maintainability Symposium (RAMS), San Jose, United States, pp. 1-6, 2010

[170] L. A. Escobar and W. Q. Meeker: „A Review of Accelerated Test Models“, Statistical Science, vol. 21, no. 4, pp. 552-577, 2006

[171] D. Crowe and A. Feinberg: „Design for Reliability“, Electronics Handbook Series, CRC Press, 2001

[172] M. White, M. Cooper, Y. Chen and J. Bernstein: „Impact of Junction Temperature on Microelectronic Device Reliability and Considerations for Space Applications“, Proceedings of Integrated Reliability Workshop Final Report, Lake Tahoe, United States, IEEE International, pp. 133-136, 2003

[173] United States Military Standard, MIL-STD-883G: „Die Shear Strength“, METHOD 2019.7, 2003

[174] M. R. Dokmeci, J. A. Von Arx, and K. Najafi, „ Accelerated Testing Of Anodically Bonded Glass-Silicon Packages In Salt Water,” presented at the Transducers, pp. 283-286, 1997

[175] S. Lachhman, C.A. Zorman and W.H. Ko, „Multi-layered Poly-Dimethylsiloxane As A Non-Hermetic Packaging Material For Medical MEMS”, IEEE Eng Med Biol Soc., 2012

[176] S. Nayak and L. A. Lyon: „Weiche Nanotechnologie mit weichen Nanopartikeln“, Angewandte Chemie, vol. 117, no. 47, pp. 7862-7886, 2005

[177] T. Hennecke: „Leistung von Poren-gefüllten Hydrogel-Kompositmembranen unter Ultrafiltrations- und Diffusionsbedingungen“, Vertiefungsarbeit, Chemical Engineering II, University Duisburg-Essen, 2010

[178] T. Hennecke: „Molekulares Prägen stimuli-responsiver Hydrogele zur Protein-Wiedererkennung“, Master-Thesis, Chemical Engineering II, University Duisburg-Essen, 2010

[179] N. B. Adrus: „Stimuli-Responsive Hydrogels and Hydrogel Pore-Filled Composite Membranes“, Doctoral dissertation, Department of Chemistry, University Duisburg-Essen, 2012

[180] P. C. Nicolson and J. Vogt: „Soft Contact Lens Polymers: An Evolution“, Biomaterials, vol. 22, no. 24, pp. 3273-3283, 2001

[181] O. Ernst: „Entwicklung und Anwendung thermisch schaltbarer Polymere auf Oberflächen zur Beeinflussung der Zelladhäsion“, Doctoral dissertation, Faculty III Prozesswissenschaften, TU Berlin, 2010

[182] C. J. Flory: „Principles of Polymers Science”, Cornell University Press, 16th ed., 1995

[183] M. L. Huggins: „Solutions of Long Chain Compounds“, Journal of Chemical Physics, vol. 9, no. 440, 1941

[184] P. J. Flory: „Thermodynamics of High Polymer Solutions“, Journal Chemical Physics, vol. 10, no. 51, pp. 383-402, 1941

[185] K. Liu and H.-F. Jl: „Detection of Pb^{2+} Using a Hydrogel Swelling Microcantilever Sensor", Analytical Sciences, vol. 20, no. 1, pp. 9.12, 2004

[186] Y. Lil and T. Tanaka: „Phase Transitions of Gels", Annual Review Materials Science, vol. 22, no. 1, pp. 243-277, 1992

[187] F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani and E. Vasheghani-Farahani: „Theoretical Description of Hydrogel Swelling", Iranian Polymer Journal, vol. 19, no. 5, pp. 375-398, 2010

[188] Hua Li: „Smart Hydrogel Modelling", Springer, 2010

[189] K. J. Suthar, D. C. Mancini and M. K. Ghantasala: „The Swelling Responsiveness of pH-Sensitive Hydrogels in 3D Arbitrary Shaped Geometry", Proceedings of COMSOL Conference, Boston, United States, 2012

[190] I. S. Han, M.-H. Han, J. Kim, S. Lew, Y. J. Lee, F. Horkay and J. J. Magda: „Constant-Volume Hydrogel Osmometer: A New Device Concept for Miniature Biosensors", Biomacromolecules, vol. 3, no. 6, pp 1271-1275, 2002

[191] S. B. Phatak: „Sapphire Substrates Roadmap", Rubicon Technology Inc, 2009

[192] SPTS Technologies: „Wafer Dicing", http://www.spts.com/banners/wafer-dicing

[193] R. E. Paulsen, R. L. Koepp, Y. Ma, L. Morrell and A. E. Horch: „Etch before Grind for Semiconductor Die Singulation", Patent No.: US 7,482,251 B1, 2009

17 Eigene Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge im Zusammenhang mit dieser Dissertation

P. Gembaczka, M. Görtz, N. Kordas, R. Lerch, J. Müntjes, M. Kraft and W. Mokwa: „Kapazitive integrierte Drucksensoren für ein implantierbares System zur drahtlosen Druckmessung in der Pulmonalarterie“, Proceedings of Microsystemtechnik 2013 – Von Bauelementen zu Systemen, Aachen, Germany, 2013

P. Gembaczka, M. Görtz and M. Kraft: „Development of an Implantable Integrated MEMS Pressure Sensor using Polyimide Epoxy Composite and Atomic Layer Deposition for Encapsulation“, Proceedings of Biomedizinische Technik 59 , No.s1, pp. 1053-1054, 2014

Paper im Zusammenhang mit dieser Dissertation

P. Gembaczka, M. Görtz, Y. Celik, A. Jupe, M. Stühlmeyer, A. Goehlich, H. Vogt, W. Mokwa and M. Kraft: „Encapsulation of Implantable Integrated MEMS Pressure Sensors Using Polyimide Epoxy Composite and Atomic Layer Deposition“, Journal of Sensors and Sensor Systems (JSSS), No.3, pp. 335-347, 2014