

**CHARAKTERISIERUNG GESPUTTERTER
DÜNNSCHICHTELEKTRODEN AUF
KUNSTSTOFFOBERFLÄCHEN ZUM EINSATZ IN
MINIATURISIERTEN ANALYSENSYSTEMEN**

Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegte
Dissertation

von

Dipl.-Chem. Oliver Vogt

aus Dortmund

Referent: Prof. Dr. J.P. Pohl
Korreferent: Priv. Doz. Dr. Ing. J. Jörissen

Tag der mündlichen Prüfung:
4. August 2004

A b s t r a c t

The development of miniaturized analytical systems, so called *micro total analysis systems* (μ -TAS) or *Lab-on-a-chip*TM-systems, has reached a state, where first commercial systems are available. Especially detection methods, which are robust, cheap and easy to integrate in a microchip, are of growing interest. The use of sputtered thin film electrodes enables the integration of electrochemical detection on plastic microchips, which meets this demands.

The characterization of such sputtered thin film electrodes to be applied in miniaturized analytical devices was the aim of this work. The electrode systems were studied in terms of utilizability as high voltage and detection electrodes in capillary electrophoresis and isotachopheresis microchips. Special attention is turned to the adhesion layer of chromium under the noble metal electrodes of platinum and gold. The suitability of the sputtered gold thin film electrodes for long term measurements is studied using a new developed capillary electrophoresis microchip system.

The characterization of the thin film electrodes is mainly carried out by electrochemical investigation techniques, such as electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry. Additionally, imaging measurement techniques such as atomic force microscopy and white light interferometry were used to study surface properties, x-ray photoelectron-spectroscopy was used to characterize the chemical structure of the thin films.

Die Entwicklung von miniaturisierten Analysensystemen, den sogenannten *Micro Total Analysis Systems* (μ -TAS) bzw. *Lab-on-a-chip*TM-Systemen, hat mittlerweile ein Stadium erreicht, in dem erste kommerzielle Systeme verfügbar sind. Von steigendem Interesse bei solchen Systemen sind Detektionsmethoden, die einfach in einen Mikrochip integrierbar, robust in der Handhabung und preiswert herzustellen sind. Die Verwendung von gesputterten Dünnschichtelektroden ermöglicht die Integration elektrochemischer Detektionsverfahren auf Kunststoff-Mikrochips, die diese Anforderungen erfüllen können.

Die Charakterisierung solcher gesputterten Dünnschichtelektrodensysteme auf Kunststoffoberflächen zum Einsatz in miniaturisierten Analysensystemen war Ziel der vorliegenden Arbeit. Die Elektrodensysteme wurden im Hinblick auf ihre Einsatzmöglichkeiten als Leistungs- und Detektionselektroden in Kapillarelektrophorese- bzw. Isotachophorese-Mikrochips untersucht. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Chrom-Haftschrift gelegt, die zur besseren Adhäsion der Edelmetallelektroden aus Platin und Gold verwendet wurde. Die Einsatzfähigkeit der Elektroden für Langzeitmessungen wurde mit einem neu entwickelten Mikrochipssystem auf Basis kapillarelektrophoretischer Trennung untersucht.

Zur Charakterisierung der Dünnschichtelektroden wurden vor allem elektrochemische Untersuchungsmethoden wie die elektrochemische Impedanzspektroskopie, die Cyclovoltammetrie und die Linear Sweep Voltammetrie eingesetzt. Zusätzlich wurden bildgebende Oberflächentechniken wie die Rasterkraftmikroskopie und die Weißlichtinterferometrie, aber auch Röntgenphotoelektronenspektroskopie zur Charakterisierung des Schichtaufbaus dieser Elektroden eingesetzt.

INHALTSVERZEICHNIS

<i>Abstract</i>	<i>i</i>
<i>Kapitel 1</i>	<i>1</i>
1. Einleitung.....	1
<i>Kapitel 2</i>	<i>15</i>
2. Methoden und Grundlagen zur Charakterisierung von Mikrochips	15
2.1 Elektrochemie an Makro-, Mikro- und Dünnschichtelektroden.....	19
2.2 Grundlagen der elektrochemischen Untersuchungsmethoden	33
2.3 Grundlagen der Oberflächen- und Tiefenprofilmethoden.....	66
<i>Kapitel 3</i>	<i>75</i>
3. Charakterisierung der elektrochemischen Messsysteme.....	75
3.1 CV-Messungen	75
3.2 Impedanzmessungen.....	79
<i>Kapitel 4</i>	<i>83</i>
4. Voruntersuchungen	83
4.1 Qualitative Untersuchung der Schichtsysteme mit CV	84
<i>Kapitel 5</i>	<i>89</i>
5. Entwicklung einer Prüfmethode für Mikrochipelektroden.....	89
<i>Kapitel 6</i>	<i>93</i>
6. Untersuchung der Schichtsysteme.....	93
6.1 Kunststoffmaterialien und deren Einflüsse auf die Elektrodenstruktur.....	94
6.2 Untersuchungen an Platinsystemen	99
6.3 Untersuchungen an Goldsystemen.....	134
6.4 Optimierung des Sputterprozesses für reine Goldschichten.....	147
<i>Kapitel 7</i>	<i>151</i>
7. Einsatz der Gold-Elektroden auf CE-Mikrochips im Online- Analysensystem.....	151
<i>Kapitel 8</i>	<i>163</i>
8. Zusammenfassung und Ausblick.....	163
<i>Kapitel 9 : Anhang</i>	<i>167</i>
9.1 Grundlagen elektrophoretischer Trennmethoden.....	167
9.2 Chemikalien	175
9.3 Geräte.....	176
9.4 Zusätzliche Abbildungen.....	177
<i>Literaturverzeichnis</i>	<i>181</i>

Meinen Eltern

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. J. Pohl. Ohne seine Geduld und die fruchtbaren Diskussionen, bei denen ich jedesmal wieder dazugelernt habe, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Priv. Doz. Dr. Ing. J. Jörissen danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Dr. Hergenröder gilt mein Dank für seine motivierende Art, die Diskussionen und die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit am ISAS.

Dr. Weber danke ich herzlich für die zahlreichen wissenschaftlichen und privaten Diskussionen ebenso wie für die Durchsicht der Arbeit.

Danken möchte ich auch Priv. Doz. Dr. Joachim Franzke für seine besondere Unterstützung und ebenso für die Durchsicht dieser Arbeit.

Dr. Peter Jacob möchte ich vor allem für die gemeinsame Arbeit im Siemens-Projekt meinen Dank aussprechen. Unsere, teils etwas hitzigen Diskussionen fanden immer einen produktiven und kreativen Ausgang. Diese wirklich gute Zusammenarbeit werde ich vermissen.

Dr. Benedikt Graß danke ich für die Hilfe bei der ITP, Fr. Dr. Akiko Rasmussen für die Messungen mit dem AFM und Dr. Andre Kurowski und Fr. Silke Kittel für die Messungen am XPS.

Mein Dank gilt weiterhin Dipl.-Ing. Ulrich Marggraf für die Bereitstellung der Gold-Schichten und die Optimierung der Mikrochips für das Siemens Projekt. Unsere Diskussionen haben schließlich noch einiges ans „Licht“ gebracht.

Dr. Dirk Siepe möchte ich an dieser Stelle ebenfalls für seine Unterstützung danken. Durch den „kleinen Dienstweg“ haben wir Vieles unkompliziert bewerkstelligen können.

Stellvertretend für die gesamte Elektronik und Werkstatt möchte ich Rüdiger Wilberg und Pit Röper danken. Sie haben unsere meist kurzfristigen Wünsche und Änderungen immer schnellstens erledigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch Gudrun Kauenberg. Ohne Ihre Unterstützung wäre meine Arbeit sicherlich schwerer zu meistern gewesen.

Ebenfalls besonders danken möchte ich Kerstin Kunze für die gemeinsamen Rechenstunden und Diskussionen. Dr. Manuela Miclea danke ich für Ihren immerwährenden Optimismus. Markus Schubert für netten Diskussionen in den Pausen und seine schnelle Hilfe bei Rechnerproblemen.

Mein spezieller Dank gilt meinen Eltern und meiner Verlobten Susanne Rump. Ohne ihre großartige Unterstützung, finanziell wie privat, wäre mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

μ -TAS	Micro Total Analysis System
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
Bonding	Zusammenkleben von Deckel und Substrat bei der Mikrochipherstellung
CE	Kapillarelektrophorese (capillary electrophoresis)
COC	Cycloolefincopolymer
CPE	Constant Phase Element
CV	Cyclovoltammetrie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
end-column	hinter dem Mikrochip-Kanalsystem befindlich
EOF	Elektroosmotischer Fluss
GND	Ground, elektr. Erdung
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HV	Hochspannung (high voltage)
IEF	Isoelektrische Fokussierung
IR-Drop	Spannungsabfall über dem Elektrolyten
ITP	Isotachophorese (isotachophoresis)
LF	Leitfähigkeit
lift-off	Ablösung (Entwickeln) des Fotolacks bei der Mikrochipherstellung
MEKC	Mizellare elektrokinetische Chromatographie
OCP	Open Circuit Potential, Ruhepotential
on-column	im Mikrochipkanal befindlich
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
RDE	Rotierende Scheiben Elektrode (rotating disk electrode)
REM	Rasterelektronenmikroskop
rms	root mean square
SAM	self-assembled monolayer
WLI	Weißlichtinterferometrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Konstanten und Variablen

R	Allgemeine Gaskonstante $8,3144 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
F	Faraday-Konstante 96485 Cmol^{-1}
T	Temperatur in Kelvin
t	Zeit
A	Fläche
C	Kapazität
r	Radius
I	Strom
i_0, I_0	Austauschstromdichte, Austauschstrom
R	Widerstand
J	Teilchenfluss
j	Stromflussdichte
D	Diffusionskonstante
a	Aktivität
n	Anzahl übertragene Elektronen bzw. CPE-Exponent
n_e	umgesetzte Elektronen
z	Ladungszahl
η	Überspannung
E^θ	Standardelektrodenpotential
E	Elektrodenpotential
E_{eq}	Gleichgewichtspotential
c	Konzentration (Indices je nach Spezies und Ort)
α	Durchtrittsfaktor
k	Geschwindigkeitskonstante
R_{CT}	Durchtrittswiderstand
σ	Warburg-Koeffizient
φ	Phasenwinkel
ω	Winkelfrequenz $\omega = 2\pi f$ mit f = Frequenz
R_p	Polarisationswiderstand
Z	Impedanz
Z_F	Faraday-Impedanz
Z_W	Warburg-Impedanz

Kapitel 1

1. EINLEITUNG

Es ist leicht nachzuvollziehen, dass infolge des Fortschritts, insbesondere im Bereich der Lebenswissenschaften, immer komplexere Anforderungen an die Analytik gestellt werden. Die Anwender in diesen stark expandierenden Bereichen fordern immer schnellere, genauere, robustere und nicht zuletzt preiswertere Analysemethoden, unter anderem, um die Anforderungen des Gesetzgebers durch Qualitäts- und Prozesskontrollen (Zertifizierungen, Verordnungen z. B. zum Trinkwasser, zu Lebensmitteln) zu erfüllen. Andererseits hält die Analytik immer mehr Einzug ins tägliche Leben, wie – um nur die bekanntesten Beispiele zu nennen – bei Blutzuckermessungen [1] oder Alkoholtests in der Atemluft bei Verkehrskontrollen [2], wo elektrochemische Messzellen in batteriebetriebenen handlichen Geräten eingesetzt werden.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, müssen Analysengeräte und –methoden entwickelt werden, die einerseits schnelle, zuverlässige und genaue Ergebnisse liefern und andererseits möglichst klein sind, vollautomatisch arbeiten bzw. leicht zu bedienen sind. Diese Entwicklung führt fast zwangsläufig zur Miniaturisierung von Analysensystemen, die infolge ihrer kompakten Bauweise Analysen mit weniger Probenmaterial in immer kürzerer Zeit ermöglichen.

Eine konsequente Weiterführung des Miniaturisierungskonzeptes wurde 1990 als „Lab-on-a-chip™“ vorgestellt [3]. Dieses, auch als μ -TAS (*micro total analysis system*) bezeichnete, Konzept einer Kombination von Trenn- und Detektionstechniken auf einem nur wenige cm^2 großen Quarzträger (Mikrochip) hat einen gänzlich neuen Forschungsbereich eröffnet.

Der Trend zum Einsatz von μ -TAS spiegelt sich auch in Zeitschriften wieder, die entweder ausschließlich (Lab on a chip, Royal Society of Chemistry), oder zum größten Teil Arbeiten zum Thema μ -TAS publizieren (Sensors and Actuators B, Elsevier Science).

Seit der Einführung des „Lab-on-a-chip™“ sind die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in diesem Bereich soweit fortgeschritten, dass inzwischen miniaturisierte Analysensysteme auf der Basis von Mikrochips für den kommerziellen Einsatz verfügbar sind [4, 5].

Neben der Schnelligkeit der Analysen, die in Einzelfällen im Bereich von Millisekunden liegt [6], spielt der relativ geringe Preis für den zukünftigen Einsatz solcher Systeme eine wesentliche Rolle. Die Mikrochips können günstigstenfalls als Einwegartikel, deshalb unter Verzicht auf zeitraubende und kontaminationsgefährdende Reinigungsoperationen, nach der Messung problemlos entsorgt werden.

Die wesentlichen Vorteile der Miniaturisierung liegen zum einen in der Mikrostruktur selbst begründet, denn es ist möglich Probenführung, Trennung und Detektion auf einem Chip in Kanälen von wenigen bis einigen hundert μm [7] zu kombinieren (Abb. 1).

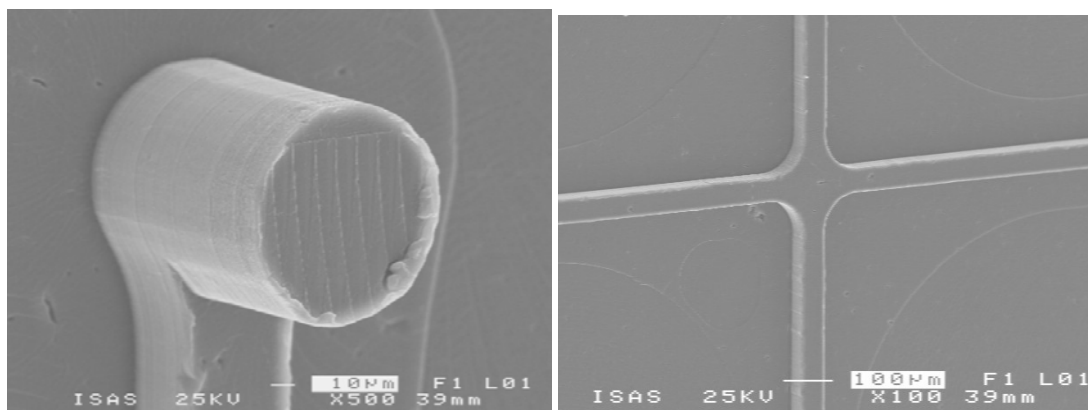


Abb.1: Links: 100 μm Bohrung zur Fluidikkontaktierung, rechts: 50x50 μm Kanalkreuz zur elektrokinetischen Injektion von Analyten für eine CE-Trennung. Zur besseren Darstellung wurden die Strukturen mit Polydimethylsiloxan (PDMS) abgeformt und von den negativen Strukturen REM-Aufnahmen angefertigt

Zum anderen wird der Transport und die Verteilung von Flüssigkeiten auf dem Chip nicht durch Pumpen und Ventile gewährleistet, sondern durch rein elektrische Schaltvorgänge und unter Ausnutzung elektrochemischer Phänomene (Elektrokinetik, Elektroosmose). Im Prinzip handelt es sich im Vergleich zu mechanischen Bauteilen um hochpräzise, verschleißfreie Prozesse. Nichtsdestoweniger sind immer noch umfangreiche Untersuchungen erforderlich, um Hochspannungselektroden (bis 3 kV) hinsichtlich Material, Design und Positionierung

(Integration) zu optimieren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen einige Aspekte hierzu erörtert werden.

Wie bereits erwähnt resultieren die eindrucksvollen Möglichkeiten mikrochipbasierter Analysensysteme aus der Kombination leistungsfähiger Trenntechniken wie Chromatographie [8,9], Kapillarelektrophorese (CE) [10,11,12], Isotachophorese (ITP) [13] und isoelektrische Fokussierung (IEF) [14] mit unterschiedlichen optischen und elektrochemischen Detektionsmethoden. Zur ersten Gruppe zählen laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [15], Refraktometrie [16], Lumineszenzemission [17], zur zweiten Methodengruppe zählen die Amperometrie [18], Konduktometrie (LF) [19] und Voltammetrie [20]. Die Einsatzmöglichkeiten der Trenn- und Detektionsmethoden auf Mikrochips werden noch erweitert durch die neu entwickelten Mikromischer [21], miniaturisierten Ventile [22], Pumpen [23] und Reaktionskammern, z. B. für „on-chip“-Synthesen [24].

Chipmaterial

Ein entscheidender Parameter für den Einsatz von Mikrochips ist die Wahl des Materials, sowohl was Herstellung und Bearbeitung betrifft, als auch hinsichtlich physiko-chemischer Eigenschaften, d.h. seiner analytischen Funktionalität. Zwar sind Glas-/Quarzchips wegen ihren gut charakterisierten und gut kontrollierbaren Eigenschaften noch bevorzugt im Einsatz und als Kombination von CE und LIF noch eine Art Leistungsstandard, in den letzten Jahren jedoch haben zunehmend Kunststoffe als Ausgangsmaterial zur Chipherstellung in die Entwicklung von Mikrochipssystemen Einzug gehalten.

Zum einen sprechen dafür die einfacheren, kostengünstigeren Produktions- und Bearbeitungsmethoden für die Einzelchipherstellung (Prototyping) wie Laserablation [25] und Heißprägeprozesse [26], oder Spritzgussverfahren für eine Massenherstellung, zum anderen die Vielfältigkeit der Kunststoffe hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die wichtigsten bisher eingesetzten Kunststoffe sind Cycloolefinopolymere (COC),

Polymethylmethacrylate (PMMA), Polymethacrylmethylimide (PMMI), Polyethylenterephthalate (PET), Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polycarbonate (PC) [27,28,29,30,31,32,33].

Detektionsmethoden

Zwar ist die Fluoreszenzdetektion hinsichtlich der Empfindlichkeit anderen Methoden überlegen und sogar ein Nachweis von Einzelmolekülen ist möglich [34], dies setzt jedoch einen relativ hohen apparativen Aufwand voraus. Darüber hinaus sind nur fluoreszenzfähige Moleküle direkt erfassbar. Andere Spezies müssen chemisch mit sogenannten Markermolekülen umgesetzt (gelabelt) werden, was nicht nur höheren experimentellen Aufwand bedeutet, sondern auch andere Nachteile (Fokussierung, Störanfälligkeit des Apparatur) mit sich bringt [35].

Elektrochemische Detektion

Der entscheidende Vorteil im Hinblick auf eine elektrochemische Detektion ist die Möglichkeit, Elektroden in einen Mikrochip zu integrieren. Durch geeignete Methoden lassen sich Dünnschicht-Metallelektroden in Mikrostrukturen reproduzierbar auf Kunststoffen implementieren [36]. Untersuchungen zu den Problemen bei der Herstellung, Verarbeitung und Nutzung bilden den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Von den elektrochemischen Detektionsmethoden erreicht nur die Amperometrie mit der Fluoreszenzdetektion vergleichbare Nachweisgrenzen [37], aber auch hier setzt die analytische Nutzbarkeit eine bestimmte Eigenschaft, nämlich eine elektrochemische Aktivität des Analyten, voraus. Mit der Leitfähigkeitsdetektion schließlich sind zwar günstigstenfalls Nachweisgrenzen von 10^{-7} mol/L [38] erreichbar, dafür lassen sich durch die Wahl eines geeigneten Puffers (oder Pufferzusätzen [39, 40]) praktisch alle Ionen aber auch neutrale Moleküle (MEKC, Mizellare elektrokinetische Chromatographie [41,42]) erfassen. Aufgrund dessen stellt sie eine interessante Alternative zu den bisherigen Detektionstechniken dar.

Eine zusätzliche Anforderung an die elektrochemischen Detektionsverfahren resultiert jedoch aus dem für die on-chip Analytik üblicherweise genutzten elektrophoretischen Trennverfahren, die das Anlegen eines hohen elektrischen Feldes von bis zu einigen 100 V/cm erfordert.

Unter diesen Bedingungen ist eine amperometrische Detektion schwierig und wird meist durch Messelektroden, die hinter der Hochspannungselektrode angeordnet sind, verwirklicht und zwar entweder am Ende des Chipauslasses (end-column [43]) oder gänzlich außerhalb des Chips [44]. Amperometrische on-chip-Messtechniken sind aufgrund ihrer aufwendigen Herstellung (Hochspannungsabtrennung durch sogenannte Decoupler z.B. aus Palladium [45]) weniger verbreitet. Im Gegensatz dazu werden amperometrische Detektoren häufig in mikrofluidischen Systemen eingesetzt, die nicht mit elektrophoretischen Trennungen arbeiten. Bei solchen Systemen werden die Elektroden oft zu sogenannten Mikroarrays zusammengefasst [46].

Bei der Leitfähigkeitsdetektion ist eine Abkopplung der Messelektronik von der Hochspannung weniger problematisch, da es sich um eine Wechselspannungstechnik handelt und die Messelektronik durch Spulen von der Hochspannungsseite abgetrennt werden kann. Deshalb haben sich grundsätzlich integrierte (on-chip) Leitfähigkeitselektroden für eine robuste vielseitige Analytik auf Mikrochips bewährt [47,48,49,50].

Chipherstellung

Für die Realisierung elektrochemischer Detektionsverfahren, in dieser Arbeit im speziellen für die Leitfähigkeitsdetektion, ist die Integration von Messelektroden in den Mikrochip unerlässlich. Bei den Mikrochipelektroden handelt es sich in der Regel um Metallfilm (Dünnschicht)-Elektroden, die durch Sputtern bzw. Aufdampfprozesse auf eine geeignete Oberfläche aufgebracht werden. Vor der näheren Beschreibung dieses Verfahrens sollen noch kurz die wesentlichen Schritte der Chipherstellung vorangestellt werden. Da Mikrochips fast immer aus zwei Teilen hergestellt werden, dem Substrat mit den (nach oben offenen) Fluidikkanälen und einer Deckplatte, müssen diese fest miteinander verbunden werden. Dieser sogenannte Bonding-Prozess geschieht bei

Glas/Silica-Chips zumeist durch thermisches Bonden, wobei bei Temperaturen größer 400-600 °C Deckel und Substrat miteinander verschmolzen werden. Dieser Prozess verhindert normalerweise das Aufbringen von gesputterten Elektrodenstrukturen wie sie für elektrochemische Detektionsverfahren notwendig sind, da diese unter den thermischen und mechanischen Belastungen brechen können. Da Kunststoffe einen sehr viel niedrigeren Erweichungspunkt besitzen ist die Belastung der Elektroden schon geringer, aber immer noch problematisch. Sind Substrat und der Elektrodendeckel aus Kunststoff, lassen sie sich jedoch auch durch Verkleben zusammenfügen (bonden) und es treten kaum mechanische oder thermische Belastungen auf.

Der Vorteil von gesputterten Dünnschichtelektroden besteht in der Variabilität der Strukturen. Mit geeigneten Techniken können Strukturen erzeugt werden, die nur wenige Nanometer breit sind [51]. Das Elektrodendesign kann exakt den Analysenbedingungen angepasst werden. Der Herstellungsprozess einer solchen Dünnschichtelektrodenstruktur auf PMMA ist in Abb. 2 gezeigt:

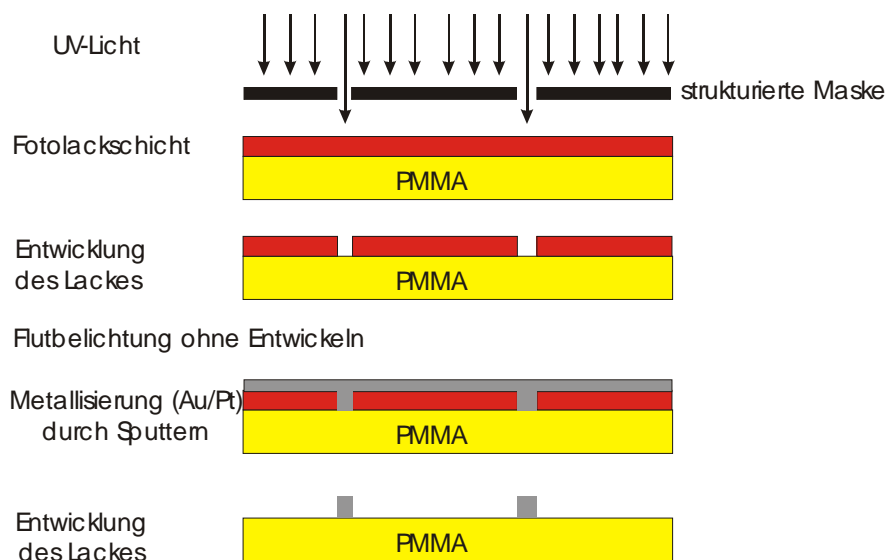


Abb.2: Schematische Veranschaulichung des Elektrodendeckel-Herstellungsprozesses

Der Herstellungsprozess beginnt mit dem Aufbringen von Fotolack auf einen PMMA-Deckel. Durch eine vorher angefertigte Maske aus chrombeschichtetem Quarzglas wird der Lack nur an

den Stellen belichtet, wo nachher die Elektrodenstrukturen aufgebracht werden. Nach dem Ablösen des belichteten Lackes mittels einer Entwicklerlösung wird der Deckel nochmals ohne Maske belichtet (Flutbelichtung), wobei der belichtete Lack jedoch auf dem Träger verbleibt. Der gesamte Deckel wird dann mit den gewünschten Elektrodenmaterialien (inklusive Haftschichten) metallisiert. Wird der Deckel nun entwickelt, löst sich der Rest des belichteten Fotolackes mit der aufgetragenen Metallschicht ab und nur die Elektrodenstrukturen (ca. 200nm dick) bleiben auf dem PMMA zurück [34].

Eigenschaften der Elektrodenstrukturen

Elektrodenstrukturen, die nach diesem Herstellungsprozess auf den Kunststoff aufgebracht werden, weisen jedoch wesentliche Unterschiede zu herkömmlichen, kommerziell erhältlichen Elektroden [52] nicht nur in der Oberflächenstruktur (Rauigkeit, Körnung), sondern auch in der Zusammensetzung auf. Herkömmliche Elektroden bestehen üblicherweise aus massiven, chemisch relativ inerten Edelmetallen wie Platin oder Gold, welche jedoch auf Kunststoff ein schlechtes Haftungsvermögen besitzen [53]. Aufgrund dessen werden üblicherweise Haftschichten aus Chrom oder Titan verwendet, die als Haftvermittler zwischen Kunststoffoberfläche und der gewünschten Edelmetallschicht dienen. Diese Haftschichten werden in einer Dicke von 10-50 nm aufgebracht und das gewünschte Elektrodenmaterial in Stärken zwischen 80 und 200 nm darübersputtert.

Betrachtet man den Einsatz solcher Dünnschichtelektroden als Detektions- oder Hochspannungselektroden, so ergeben sich unterschiedliche Anforderungen an deren Qualität, je nachdem welches Analysenverfahren eingesetzt wird. Wird der Chip nach einer Messung nicht weiter verwendet, ist nur ausschlaggebend, ob die Elektroden reproduzierbar von Chip zu Chip gleiche Funktionalität aufweisen und diese eine Messung ohne Veränderung überstehen. Sollen sie jedoch in einem kontinuierlichen System, z.B. einer Prozesskontrolle, eingesetzt werden, sind die Ansprüche an die Qualität solcher Mikroelektroden weitaus höher. Dort müssen sie über einen langen Zeitraum (Wochen bzw. Monate) kontinuierlich stabile und reproduzierbare Messergebnisse

liefern. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die Herstellungsparameter optimal auf die Anwendungsbereiche zugeschnitten sind.

Aufgrund der Tatsache, dass die Herstellung eines Mikrochips aus vielen Einzelschritten besteht, kommt es jedoch immer wieder zu Fehlerquellen, welche die Qualität eines Mikrochips beeinflussen. Typische Fehler, die bei einer Chipproduktion auftreten können sind vor allem:

Fehler	Ursache
in der Kanalstruktur	Fehler im Nickel-Master (Prägestempel)
durch Verstopfungen oder Undichtigkeiten	Klebefehler (Anpressdruck, Temperatur, Aushärtezeit)
an den Elektroden	Positionierung, Haftschicht, Sputterbedingungen, Belichtungszeiten

Tab. 1: Leicht erkennbare Produktionsfehler bei der Mikrochip-Herstellung

Solche Produktionsfehler können meistens durch eine relativ einfache optische Kontrolle der Chips mit einem Mikroskop festgestellt werden. Fehler in der Kanalstruktur zum Beispiel können durch Herstellung eines neuen Nickel-Stempels verhindert werden, Verstopfungen oder Undichtigkeiten der Kanalstruktur bedürfen einer Optimierung des Bonding-Prozesses. Fehler an den Dünnschichtelektroden jedoch können vielfältige Ursachen haben und sind nur dann bei der Produktion eines Mikrochips feststellbar, wenn die Elektroden schon unter den Herstellungsbedingungen Auflösungserscheinungen oder Brüche aufweisen wie in Abb. 3 gezeigt.

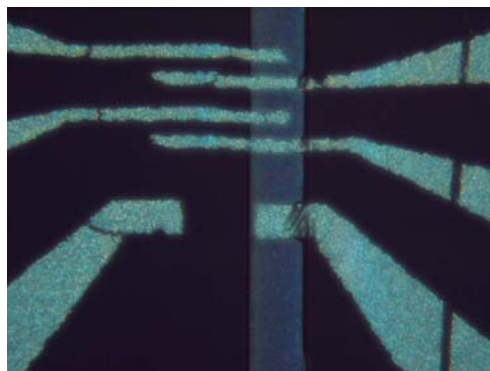


Abb.3: Foto einer Chipelektrodenstruktur, die Defekte aufweist. Die Elektroden sind dejustiert und besitzen keine gute Haftung. Dies führt zur Ausfransung der Elektrodenränder und Bruch der Elektrodenstrukturen durch geringe mechanische Belastung beim Verkleben.

Doch selbst wenn die Elektroden optisch einwandfrei aussehen, zeigt sich deren Qualität meist erst beim realen Einsatz. So können dort nach kurzer Nutzung Verschleißerscheinungen auftreten, die sich unreproduzierbaren Messergebnissen oder Auflösung der Elektroden zeigen, oder die Elektroden liefern schon zu Beginn stark unterschiedliche Messwerte der Leitfähigkeit von Chip zu Chip (Abb. 4).

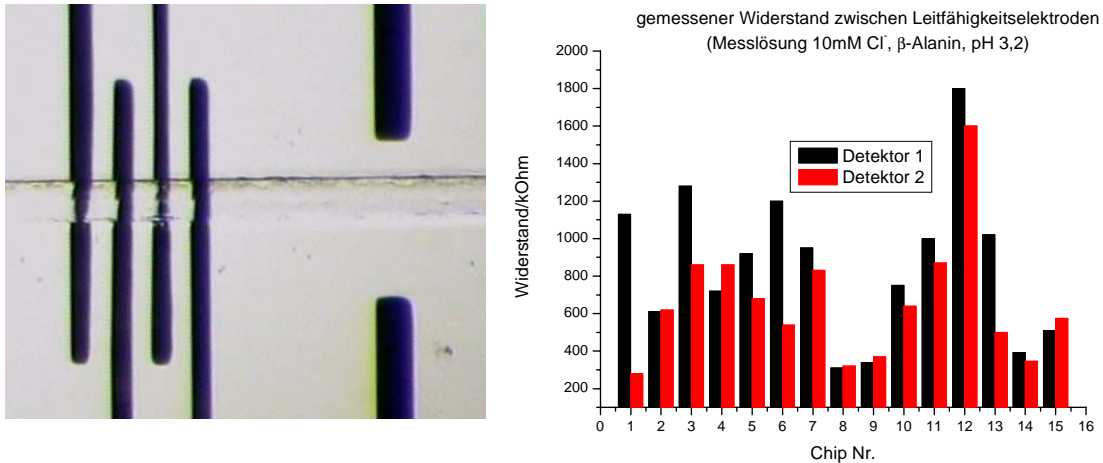


Abb.4: Links: Foto eines Mikrochips mit Verschleißerscheinungen an den Detektionselektroden (20 μm breit, Schichtdicke ca. 100 nmCr/Au); rechts: Widerstandswerte bei einer Serie von ITP-LF Chips (2 paare LF-Detektoren, Widerstand gemessen in ITP-Puffer: 10 mM KCl, β -Alanin pH 3,2)

Die Ursachen für solche, nicht sofort ersichtlichen, Fehler können vielfältig sein. Die gesputterten Elektrodenstrukturen sind in dem Mikrochip eingebettet in ein Schichtsystem aus verschiedenen Materialien, wie es in Abbildung 5 (Seite 11) schematisch dargestellt ist. Die Elektrodenschichten bestehen zwar aus inerten Metallen wie Platin oder Gold, sind aber, wie erwähnt, aufgrund ihrer schlechten Hafteigenschaften auf Kunststoffoberflächen mit einer Haftschiicht aus Chrom versehen. Die Haftvermittlungseigenschaften von Chrom beruhen auf der Bildung einer C-O-Cr-Bindung auf der Kunststoffoberfläche [54]. Die elektrochemischen Eigenschaften von Chrom sind zwar vor allem durch dessen Einsatz als Korrosionsschutzmittel bekannt [55], sein elektrochemisches Verhalten bei der Verwendung als Haftvermittler für Dünnschichtelektroden ist jedoch weitestgehend unbekannt. Da hier Chrom kein Legierungsbestandteil ist, sondern als

Schicht unterhalb der Edelmetallfilme vorliegt, kann das elektrochemische Verhalten von dem in Legierungen stark abweichen.

Es ist deswegen denkbar, dass z.B. an der Kante der Elektrodenstruktur (Haftschicht und Edelmetall werden durch die gleiche Maske gesputtert) das Chrom in direktem Kontakt zur Messlösung steht und elektrochemische Prozesse der Haftschicht ermöglicht. Des Weiteren kann die Edelmetalloberfläche durch das Sputtern selbst oder die anschließende Bearbeitung penetriert sein, so dass durch Risse oder kleine Löcher (Pinholes) Kontakt zwischen Lösung und Haftschicht zustande kommt (s. Abb. 5).

Neben den Problemen, die an der Grenzschicht beider Metalle oder der Haftschicht selbst auftreten können, kann es an zwei Stellen zu Oberflächeneffekten kommen, welche die Elektrodenstruktur beeinflussen können. Zum einen spielt dabei die Grenzschicht Haftschicht/Plastik eine wichtige Rolle. Sowohl die Kunststoffoberfläche als auch die Sputterbedingungen können hier Haftverschlechterungen zur Folge haben, was dazu führt, dass die aufgesputterte Elektrodenschicht durch leichte mechanische Beanspruchung abgelöst werden kann (siehe dazu auch Kapitel 6.3).

Der zweite Oberflächeneffekt, der eine Qualitätsverschlechterung der Elektroden zur Folge haben kann ist auf die Verwendung von Kleber als Haftvermittler beim Bonding-Prozess zurückzuführen. Da zur Verklebung UV-härtender Kleber eingesetzt wird, dessen Lösungsmittel beim Aushärten ausdunstet, können sich dünne Lösungsmittel- bzw. Klebefilme auf den Elektrodenstrukturen absetzen, welche die Elektroden beeinträchtigen können.

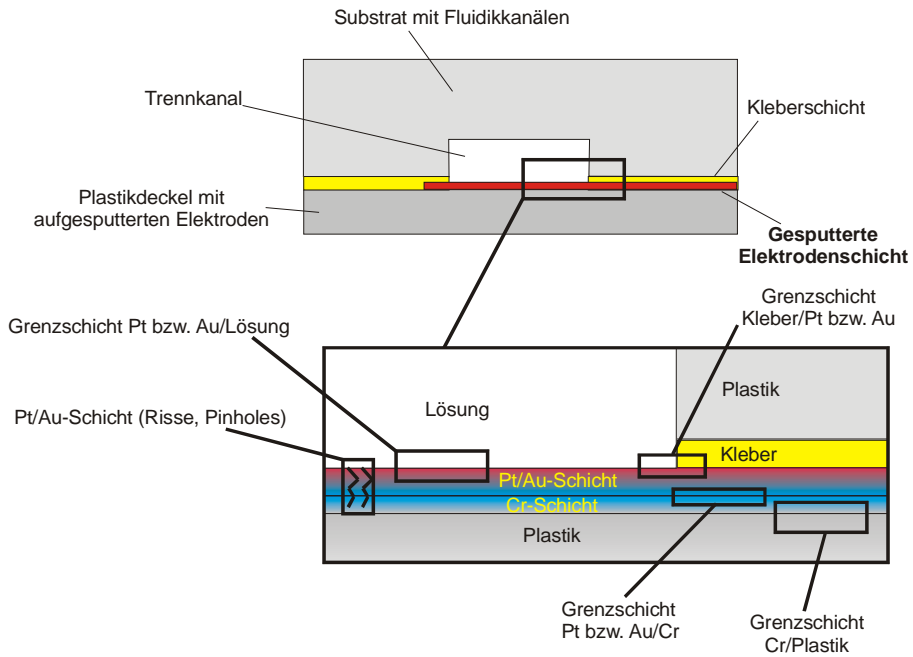


Abb.5: Schematische Zeichnung der Grenzschichtbereiche zwischen Elektrodenstruktur und Chipmaterialien mit möglichen Problemzonen

Nicht unerwähnt bleiben dürfen bei diesen möglichen Ursachen für Funktionsfehler aber auch die Kunststoffe selbst. So ist im Gegensatz zu anderen Materialien die genaue Zusammensetzung der Kunststoffe vielfältig und obwohl aus dem gleichen Kunststoff gefertigt, unterscheiden sie sich aufgrund ihres Anteils z.B. an Weichmachern stark in ihren Eigenschaften (siehe Tabelle 2).

Mechanische Eigenschaften	Plexiglas GS	Plexiglas XT	Plexiglas Resist 100	Maßeinheit
Wasseraufnahme (24h, 23°C, 60x60x2mm ³)	41	38	49	mg
Schlagzähigkeit	15	15	kein Bruch	kJ/m ²
Zugfestigkeit Bei 23°C	80	72	40	MPa
Erweichungstemperatur	115	103	97	°C

Tabelle 2: Eigenschaften von PMMA (Plexiglas), Auszug aus [56]

Messmethoden

Da für die Entwicklung von miniaturisierten Analysensystemen reproduzierbar herstellbare Mikrochips unerlässlich sind, ist es notwendig, die möglichen Ursachen der oben aufgeführten Phänomene näher zu untersuchen, was zur Motivation dieser Arbeit führte.

Da diese Eigenschaften nicht durch rein optische Messungen festgestellt werden können, muss die Charakterisierung der Chips auf anderem Wege erfolgen, um eine Produktionskontrolle durchführen, auftretende Fehler dokumentieren und Wege finden zu können, diese Fehler zu beheben. Dazu bedarf es Messmethoden, die imstande sind sowohl die Elektrodenoberflächen, als auch den Aufbau ihrer Schichten analysieren zu können.

Hinsichtlich der Oberfläche und des elektrochemischen Verhaltens der gesputterten Dünnschichtelektroden bieten sich die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und die Cyclovoltammetrie (CV) an. Bei beiden handelt es sich um etablierte Analysemethoden, die bereits erfolgreich zur Charakterisierung von Mikroelektroden [57, 58, 59], dünnen Schichten auf Elektroden [60,61] und Oberflächen [62,63] eingesetzt wurden. Des Weiteren wurde die Linear Sweep Voltammetrie (LSV) [64,65,66] eingesetzt, um das Korrosionsverhalten der Schichten zu untersuchen.

Unterstützend zu diesen elektrochemischen Methoden kann auf bildgebende Oberflächenmethoden wie Weißlichtinterferometrie und Rasterkraftmikroskopie (AFM) zurückgegriffen werden, um Störungen der Oberfläche zu identifizieren (Rauhigkeit, Löcher) [67,68,69]. Da nicht nur die Oberflächen, sondern der gesamte Aufbau der Elektrodenschichten von Interesse ist, wird zusätzlich noch eine Messmethode benötigt, die eine sehr empfindliche, tiefenaufgelöste Analyse der Zusammensetzung der Elektrodenschichten ermöglicht. Diese Anforderungen kann die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erfüllen [70,71,72].

Die Kombination dieser Messmethoden hat sich als besonders geeignet herausgestellt, um die Ursachen von Defekten und Qualitätsschwankungen bei der Herstellung von gesputterten Dünnschichtelektroden auf Mikrochips zu untersuchen.

In Mikrochips (Abb. 6) sind jedoch nicht alle Messungen direkt durchführbar. Zum einen sind vor allem die bildgebenden Techniken und die XPS nicht in der Lage, Messungen direkt im Chip durchführen zu können. Zum anderen erscheint es nicht sinnvoll alle Messungen innerhalb der Mikrochips durchzuführen, da sich dort mehrere Einflüsse gleichzeitig auf die Elektroden auswirken (z.B. Kleber und Haftschicht), so dass auftretenden Phänomene nicht unbedingt eindeutig auf ihre Ursachen zurückzuführen sind. Aufgrund dessen wurden vergleichende Messungen an Makro-Elektroden, gesputterten Schichten (der gleichen Zusammensetzung wie in den Mikrochips) und Mikrochipelektroden durchgeführt.

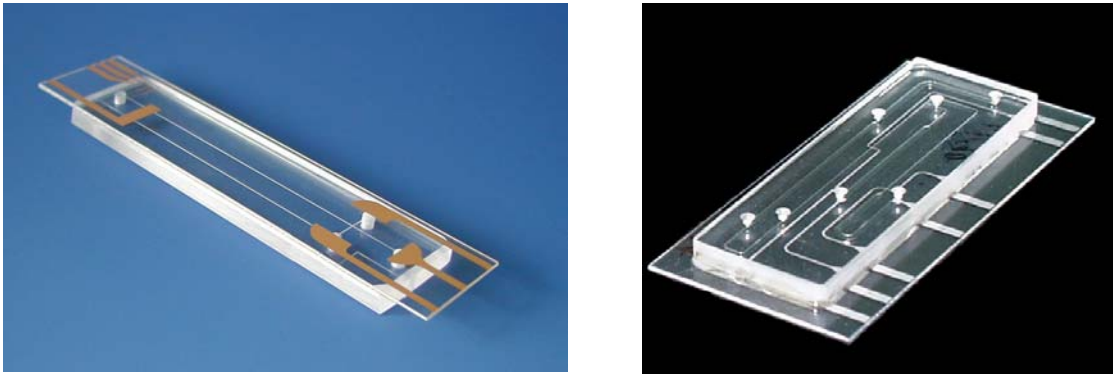


Abb.6: Links: CE-Mikrochip mit Goldelektroden für Hochspannung und elektrochemischer Detektion, rechts: ITP-Chip mit Platinelektroden zur elektrochemischen Detektion

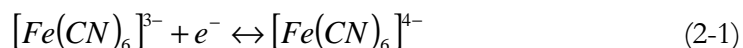
*Kapitel 2**2. METHODEN UND GRUNDLAGEN ZUR CHARAKTERISIERUNG VON MIKROCHIPS*

Die Eigenschaften von gesputterten Elektrodenstrukturen sollen im Hinblick auf Einsatzfähigkeit, Robustheit und Reproduzierbarkeit untersucht werden. Diese Eigenschaften sind nicht nur durch das verwendete Elektrodenmaterial bestimmt, sondern werden auch wesentlich von den, in der Messlösung vorliegenden, elektrochemisch aktiven Substanzen beeinflusst. Dünnschichtelektroden auf Mikrochips stellen aufgrund ihrer Schichtstruktur und des Herstellungsprozesses kein einfaches Elektrodensystem dar. Um die Elektrodeneigenschaften der Schichtelektroden selbst zu untersuchen, ist es notwendig, sich auf ein Redox-System zu beschränken, dessen Elektrochemie bekannt ist, um störende Einflüsse der elektrochemisch aktiven Substanzen wie z.B. komplexe Adsorptionsvorgänge zu vermeiden.

Eine wichtige Voraussetzung an ein solches Redox-System ist die Reversibilität der elektrochemischen Reaktion. Substanzen, die sich irreversibel umsetzen bilden an den Elektroden Reaktionsprodukte, welche die Elektrodenoberfläche „altern“ lassen, was man üblicherweise auch als „Elektroden-Fouling“ [73] bezeichnet. Bei makroskopischen Elektroden ist dieser Effekt relativ leicht durch mechanisches Reinigen (z.B. durch Schleifen mittels Al_2O_3 -Pulver geeigneter Körnung) und anschließendem elektrochemischen Aktivieren der Oberfläche durch Anlegen geeigneter positiver und negativer Spannungen [74] möglich. Gesputterte Elektroden bzw. Schichten jedoch sind aufgrund ihrer Schichtdicke und Zusammensetzung für Reinigungsprozeduren ungeeignet.

Das Modellsystem

Aufgrund der oben angesprochenen Aspekte wurden die Untersuchungen entweder in reinen elektrochemisch inerten Lösungen (KNO_3 , KCl) durchgeführt oder das Modellsystem Hexacyanoferrat (II)/(III) benutzt. Dieses Modellsystem ist gut charakterisiert [75,76,77] und folgt einer 1-Elektronenreaktion der Art:



Wie an späterer Stelle noch genauer diskutiert wird, kann die Reaktion als (quasi-)reversibel betrachtet werden. Im Gegensatz zu den hydratisierten Ionen ist ausserdem der Eisen-(II)-Komplex gegenüber Sauerstoffeinfluss einige Zeit stabil.

Als gute Charakterisierungsmöglichkeit für eine elektrochemische Messmethode kann der Diffusionskoeffizient des Hexacyanoferrats herangezogen werden. In der Literatur finden sich leicht unterschiedliche Werte für die Diffusionskoeffizienten [78,79], je nach verwendetem Elektroden- und Elektrolytssystem. Für das in dieser Arbeit üblicherweise verwendete Elektrolytssystem KCl (0,1 M) finden sich Werte zwischen $7,13$ und $8,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die oxidierte und zwischen $6,38$ und $7,17 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die reduzierte Form.

In der Regel werden zur Herstellung von Dünnschichtelektroden Metallisierungen von Kunststoffoberflächen mit edlen Metallen wie Platin oder Gold mit Hilfe von Haftschichten realisiert, auf deren Eigenschaften im folgenden kurz eingegangen werden soll.

Eigenschaften der Haftschicht

Bei den Elektrodenstrukturen und -schichten bestehen die Haftschichten aus einer zwischen 10 und 50 nm dicken Chromschicht, die in einem Sputterprozess vor der Edelmetallschicht auf den Kunststoff aufgebracht werden. Die elektrochemischen Eigenschaften von Chrom besonders in Bezug auf Korrosionsschutz durch Einsatz von Chromschichten sind weitestgehend bekannt [64,65], wobei das Chrom jedoch als Bestandteil von Stählen [80] oder als passivierende Chromschicht (Verchromung [81]) auf dem zu schützenden Metall eingesetzt wird. Die elektrochemischen Eigenschaften von Chromhaftsichten in Elektrolytssystemen sind jedoch

kaum untersucht, da sie bisher kaum Verwendung als Elektrodenbestandteil für Dünnschichtelektroden in analytischen Mikrochips gefunden haben.

Chrom ist ein unedles Metall, welches unter Lufteinfluss und/oder Kontakt mit wässrigen Lösungen wie die meisten Metalle eine Oxidschicht bildet, die das Metall vor weiteren äußeren Einflüssen schützt. Bei der Verwendung von Chrom als Haftschiicht für Mikrochipelektrodensysteme ist die Haftschiicht herstellungsbedingt teilweise in Kontakt mit dem Leitelektrolyten der CE oder ITP Trennung (siehe hierzu auch Kapitel 1 Abb.5). Abb. 7 zeigt das Pourbaix-Diagramm von Chrom im pH-Bereich von 6 bis 8, in dem üblicherweise CE-Trennungen auf Kunststoff-Mikrochips durchgeführt werden.

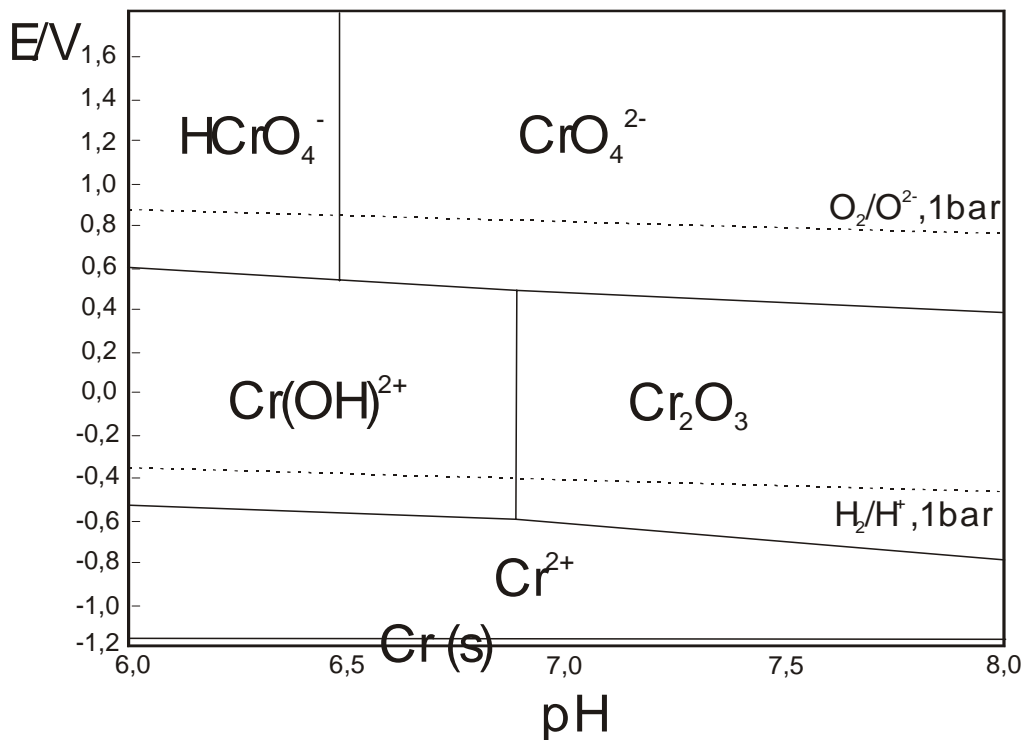


Abb.7: Pourbaix-Diagramm von Chrom im pH-Bereich 6-8 bei 298,15K

Das Pourbaix-Diagramm zeigt, dass die passivierende Oxid-Schicht des Chroms erst ab einem pH von ca. 6,9 stabil ist. Unterhalb dieses pH-Wertes löst sich das Chrom unter Bildung von Cr(OH)^{2+} auf. Entscheidend für die Stabilität der Chromoxidschicht ist auch der Potentialbereich, unterhalb von -0,6 V und oberhalb von +0,6 V ist die Oxidschicht ebenfalls nicht stabil. Auch im neutralen pH-Bereich liegt das Potential von Chrom unter dem der Sauerstoffelektrode bei

Luftpartialdruck und ist in der Lage das Chrom zu oxidieren. Reines Chrom erhält man daher nur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss, da es sonst sofort unter Bildung von Hydroxiden oder Oxiden passiviert.

Der Sputterprozess zur Herstellung der Mikrochipelektroden findet jedoch unter Luftausschluss statt. Nach dem Aufrauen der Oberfläche durch Rückputtern, wird der so vorbehandelte Kunststoff direkt mit Chrom besputtert. Anschließend wird die gewünschte Edelmetallschicht (Pt oder Au) direkt darübersputtert. Während des gesamten Prozesses herrschen in der Sputteranlage Argon-Drücke von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ mbar, so dass nur extrem geringe Sauerstoffpartialdrücke vorhanden sind, die Oxidationsvorgänge der Haftschiicht ermöglichen können.

Die so hergestellten Elektrodenstrukturen besitzen demnach eine Haftschiicht, die aus reinem Chrom besteht, welches sich an Luft unter Bildung einer Oxidschiicht passiviert, da an den Elektrodenkanten (siehe auch Abb. 8) das Chrom in Kontakt mit der Umgebung steht.

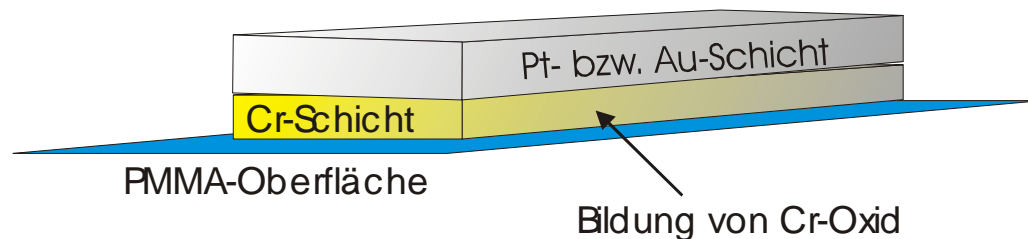


Abb.8: Schematische Seitenansicht einer gesputterten Dünnschichtelektrode. An den Kanten hat die Chromschicht Kontakt mit Luft bzw. Lösung und bildet Chromoxid

Neben Haftschiichten mit reinem Chrom wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Schichten und Elektrodenstrukturen untersucht, bei denen die Haftschiicht schon während des Sputterprozesses durch das Zusetzen von Sauerstoff zum Sputtergas ($0,2-0,4 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffpartialdruck) oxidiert wurde, was Veränderungen der Haftschiicht nach der Herstellung verhindern sollte.

Da die Untersuchung unter anderem an oben genannten Schichtsystemen hauptsächlich durch elektrochemische Untersuchungsmethoden geschieht, sollen im folgenden zunächst die elektrochemischen Grundlagen bei der Verwendung von Elektroden und anschließend die elektrochemischen Methoden selbst näher erläutert werden.

2.1 ELEKTROCHEMIE AN MAKRO-, MIKRO- UND DÜNNSCHICHTELEKTRODEN

Bei elektrochemischen Umsetzungen an Elektroden müssen elektroaktive Substanzen zur Elektrode transportiert werden. Dieser Transport kann auf drei unterschiedliche Arten stattfinden. Wird die Lösung gerührt, gelangen die elektroaktiven Substanzen aufgrund hydrodynamischer Transportvorgänge zur Elektrode. Diesen Vorgang bezeichnet man als Konvektion. Mit Migration bezeichnet man den Transport durch die Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Feld. Geschieht der Transport zur Elektrodenoberfläche aufgrund eines Konzentrationsgefälles, so wird er als Diffusion bezeichnet.

Für die im folgenden diskutierten Problemstellungen stellt die Diffusion den wichtigsten Transportprozess dar. Aufgrund dessen werden in dieser Arbeit hauptsächlich diffusive Prozesse betrachtet. Um dies zu erreichen, wurden die Lösungen bei den vorgenommenen Messungen zur Verhinderung von Konvektion nicht gerührt und Migrationsprozesse der elektrochemisch aktiven Spezies durch das Zusetzen einer hohen Leitsalzkonzentration minimiert.

Gelangt eine Substanz durch Diffusion zur Elektrodenoberfläche und soll dort elektrochemisch umgesetzt werden, muss ein Ladungstransfer zwischen Elektrode und Substanz stattfinden, auf dessen Grundlagen im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

2.1.1 Durchtritts-Strom-Spannungscharakteristik (Butler-Volmer-Gleichung)

Bei Redox-Elektroden findet ein Ladungstransfer vom Elektrolyten auf die Elektrode bzw. umgekehrt statt. Man bezeichnet diese Vorgänge als Oxidation (bei Elektronenabgabe) bzw. als Reduktion (bei Elektronenaufnahme).

Für die Untersuchung von Elektrodencharakteristiken ist es vorteilhaft ein einfaches Redox-System zu benutzen, um komplexere Einflüsse auf die Elektroden zu vermeiden. Ein solches System folgt der einfachen Beziehung



S_{ox} und S_{red} bezeichnen hierbei die oxidierte bzw. reduzierte Spezies, die durch Aufnahme bzw. Abgabe von n Elektronen ineinander überführt werden.

Die dabei auftretenden Ströme I werden FARADAY-Ströme genannt und für die transportierte Ladung Q gilt:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} |I| dt = n_e \cdot F \quad (2.1.1-2)$$

Sie berechnet sich aus der Stoffmenge an umgesetzten Elektronen n_e in der Zeit t_1 bis t_2 und der Faraday-Konstante (96485 C/mol).

Sollen Elektrodenreaktionen untersucht werden, so geschieht dies in einer elektrochemischen Messzelle, die aus einer sogenannten Arbeitselektrode und einer Bezugslektrode besteht. Zwischen Arbeits- und Bezugslektrode kann im stromlosen Fall ein Gleichgewichtspotential gemessen werden, das bei Verwendung der Normalwasserstoffelektrode als Bezugslektrode dem Halbzellenpotential der Arbeitselektrode entspricht.

Bei Kenntnis der Konzentrationen der elektrochemisch umsetzbaren Spezies kann das Gleichgewichtspotential E_{eq} über die NERNST-Gleichung berechnet werden [82].

$$E_{eq} = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.1.1-3)$$

E^θ wird als Standardpotential bezeichnet, welches die konzentrationsunabhängigen Eigenschaften der Reaktanden enthält. a_{ox} und a_{red} bezeichnen die Aktivitäten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies. Sie näherungsweise durch deren Konzentrationen ($c_{ox,red}$) ersetzt werden, falls diese klein sind. R ist die molare Gaskonstante ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T die absolute Temperatur in Kelvin, n die Anzahl der übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante (96485 Cmol^{-1}).

Kommt es zum Stromfluss durch die elektrochemische Zelle führt dieser zu einer Potentialänderung aufgrund des Spannungsabfalls über dem Elektrolyten. Dieser sogenannte IR-Drop wird gewöhnlich dadurch auf ein Minimum herabgesetzt, indem man der zu untersuchenden Lösung mit den Reaktanden ein Leitsalz (z.B. KCl oder KNO_3) in relativ hoher Konzentration (0,1 bis 1 M) zusetzt [83]. Dieses Leitsalz setzt den Widerstand der Messlösung stark herab, so dass in der Regel der IR-Drop vernachlässigt werden kann.

Der Stromfluss führt darüber hinaus zu einer Änderung des Potentials an der Arbeitselektrode E , das sich stark von E_{eq} unterscheiden kann. Die Differenz zwischen E und E_{eq} wird als Überspannung η bezeichnet.

Die Überspannung kann ihren Ursachen nach in verschiedene Anteile unterteilt werden, die sich zur Gesamtüberspannung addieren.

$$\eta = E - E_{eq} = \eta_D + \eta_C (+\eta_R) \quad (2.1.1-4)$$

η_D hat ihre Ursache in einem gehemmten Ladungsdurchtritt der Elektronen vom Elektrolyten zur Elektrode bzw. umgekehrt und wird deswegen als Durchtrittsüberspannung bezeichnet. η_C bezeichnet die Konzentrationsüberspannung an der Elektrodenoberfläche.

Als Reaktionsüberspannung η_R bezeichnet man den Potentialunterschied, der aufgrund vor- oder nachgelagerter chemischer Reaktionen der an der Elektrode umgesetzten Spezies auftritt.

In eine elektrochemische Reaktion an einer Elektrode sind mehrere Schritte involviert.

1. der Transport des Reaktanden vom Elektrolytinneren zur Elektrodenoberfläche bzw. umgekehrt
2. der Ladungstransfer
3. andere Prozesse wie z.B. Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge an der Elektrode

Die beiden Prozesse des Ladungstransfers und der Diffusion, die bei den in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen ausschlaggebend sind, sollen im folgenden näher betrachtet werden.

Ladungstransfer

An der Elektrode selbst finden Redoxprozesse generell in beiden Richtungen statt. Betrachtet man beispielsweise eine Oxidationsreaktion mit den Oberflächenkonzentrationen c_{ox}^s und c_{red}^s der oxidierten bzw. reduzierten Spezies aus kinetischer Sicht, so ergeben sich für die Geschwindigkeiten der Hin- (Oxidations-) und Rückreaktion (Reduktion) mit den Geschwindigkeitskonstanten $v(hin)$ bzw. $v(rück)$ folgende Beziehungen.

$$v(hin) = k_{hin} c_{red}^s, \quad v(rück) = k_{rück} c_{ox}^s \quad (2.1.1-5)$$

und für die Gesamtgeschwindigkeit $v(ges.)$ der Reaktion gilt:

$$v(ges.) = v(hin) - v(rück) \quad (2.1.1-6)$$

Mit der Elektrodenfläche A ergibt sich damit für den resultierenden Strom:

$$I = |z|FA(k_{hin}c_{red}^s - k_{rück}c_{ox}^s) \quad (2.1.1-7)$$

$|z|$ ist hier die Ladungszahl des durchtretenden Teilchens. k_{hin} und $k_{rück}$ sind die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen und setzen sich zusammen aus:

$$k_{hin} = k_{hin}^0 \exp\left\{\frac{\alpha|z|F}{RT}(E - E_0)\right\} \quad (2.1.1-8)$$

$$k_{rück} = k_{rück}^0 \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)|z|F}{RT}(E - E_0)\right\} \quad (2.1.1-9)$$

Wählt man das Referenzpotential E_0 zu E^θ , dann gilt $k_{hin}^0 = k_{rück}^0 = k_0$ und die Gleichungen 2.1.1.-8 und 2.1.1-9 nehmen folgende Formen an:

$$k_{hin} = k_0 \exp\left\{\frac{\alpha|z|F}{RT}(E - E^\theta)\right\} \quad (2.1.1-10)$$

$$k_{rück} = k_0 \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)|z|F}{RT}(E - E^\theta)\right\} \quad (2.1.1-11)$$

k_0 ist die Standardgeschwindigkeitskonstante des Ladungsdurchtritts. α wird Symmetriefaktor genannt und nimmt Werte zwischen 0 und 1 an. Durch Einsetzen von (2.1.1-10) und (2.1.1-11) in Gleichung (2.1.1-7) erhält man die Butler-Volmer-Gleichung [84]:

$$I = nFAk^0 \left[c_{red}^s \cdot \exp\left\{\frac{\alpha nF}{RT}(E - E^\theta)\right\} - c_{ox}^s \cdot \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}(E - E^\theta)\right\} \right] \quad (2.1.1-12)$$

Über k^0 kann eine grobe Einteilung der Art der Elektrodenreaktion bezüglich ihrer Reversibilität im elektrochemischen Sinne gemacht werden. Große Geschwindigkeitskonstanten ($>10^{-1}$ cm/s) zeigen einen schnellen Ladungsaustausch an, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch den Massentransport bestimmt wird. Eine solche Reaktion wird als reversibel bezeichnet. Ist die Geschwindigkeitskonstante sehr klein ($<10^{-5}$ cm/s), so ist die Reaktion irreversibel (Durchtrittskontrolle). Bei Werten zwischen diesen Extremen bestimmen beide Prozesse, Diffusion und Ladungstransfer, den Stromfluss und die Reaktion wird als quasireversibel bezeichnet.

Auch im Gleichgewicht finden an der Elektrode Oxidation und Reduktion mit gleicher Geschwindigkeit statt, aufgrund der entgegengesetzten Stromrichtung ist der Nettostrom jedoch Null. Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht. Da kein Nettostrom fließt sind die Oberflächenkonzentrationen der Reaktanden gleich denen im Elektrolytinneren ($c_{ox,red}^*$). Der Potentialterm aus Gleichung 2.1.1-12 ($E - E^\theta$) kann wie folgt aufgeteilt werden:

$$(E - E^\theta) = (E - E^*) + (E^* - E^\theta) \quad (2.1.1-13)$$

Wobei E^* das Potential bei $c_{ox,red}^*$ im Elektrolytinneren ist. Im Gleichgewicht gilt dann $E - E^* = 0$ und der Term $(E^* - E^\theta)$ lässt sich durch die NERNST-Gleichung ausdrücken.

$$I_{anod.} = I_0 = |z|FAk^0 c_{red}^s \cdot \exp\left\{\frac{\alpha|z|F}{RT} \cdot \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c_{ox}^*}{c_{red}^*}\right\} = |z|FAk^0 c_{red}^s \left[\frac{c_{ox}^*}{c_{red}^*}\right]^\alpha \quad (2.1.1-14)$$

$$I_{kath.} = -I_0 = -|z|FAk^0 c_{ox}^s \cdot \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)|z|F}{RT} \cdot \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c_{ox}^*}{c_{red}^*}\right\} = |z|FAk^0 c_{ox}^s \left[\frac{c_{red}^*}{c_{ox}^*}\right]^{1-\alpha}$$

Der Betrag jedes der beiden Teilströme im Gleichgewicht bezeichnet man als Austauschstrom I_0 .

Im Gleichgewicht gilt weiterhin $c_{ox,red}^s = c_{ox,red}^*$ und wegen

$$c_{red} \left[\frac{c_{ox}^*}{c_{red}^*}\right]^\alpha = c_{ox} \left[\frac{c_{red}^*}{c_{ox}^*}\right]^{(1-\alpha)} = c_{ox}^\alpha \cdot c_{red}^{(1-\alpha)} \quad (2.1.1-15)$$

ergibt sich für die Austauschstromdichte

$$I_0 = nFAk_0 c_{ox}^{*\alpha} c_{red}^{*(1-\alpha)}. \quad (2.1.1-16)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.1.-12) erhält man die folgende Form der Butler-Vollmer-Gleichung, die in Abb. 9 graphisch dargestellt ist:

$$I = I_0 \left[\frac{c_{red}^s}{c_{red}^*} \cdot \exp\left\{\frac{\alpha|z|F}{RT} \eta\right\} - \frac{c_{ox}^s}{c_{ox}^*} \cdot \exp\left\{\frac{-(1-\alpha)|z|F}{RT} \eta\right\} \right] \quad (2.1.1-17)$$

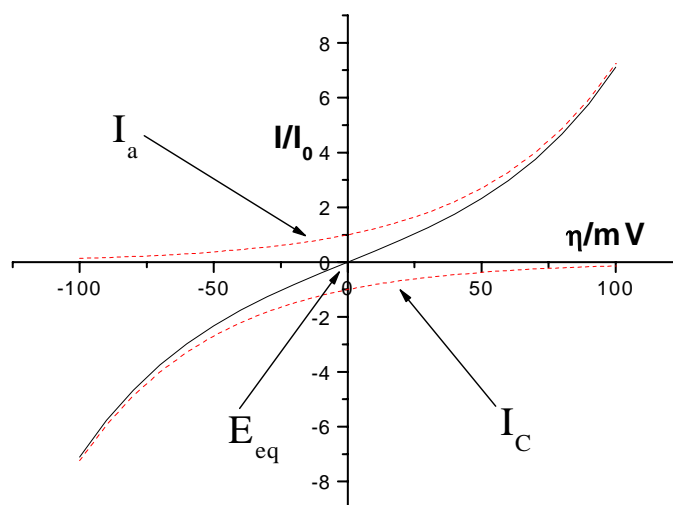


Abb.9: Verlauf der Strom-Spannungskurve nach Butler-Volmer für einen Symmetriefaktor von $\alpha = 0,5$. I_C und I_A bezeichnen den kathodischen bzw. anodischen Ast der Teilströme (gestrichelte Linien) aus dem sich der Nettostrom zusammensetzt.

Der Gesamtstrom I kann im Falle relativ großer negativer bzw. positiver Überspannungen durch die kathodischen bzw. anodischen Teilströme angenähert werden. Während der Gesamtstrom für sehr kleine Überspannungen im Bereich des Gleichgewichts einen linearen Verlauf zeigt, so scheint der Strom bei großen Überspannungen gegen unendlich zu gehen. Die Butler-Volmer-Gleichung berücksichtigt jedoch nicht die Limitierung des Stromes durch den langsamen Massentransport zur Elektrode, so dass in der Praxis der Verlauf wieder abflacht und sich asymptotisch den konstanten Grenzströmen $I_{C,lim}$ und $I_{A,lim}$ annähert.

2.1.2 Diffusion

Die Butler-Volmer-Gleichung behandelt den Ladungstransfer und dessen Hemmung. Der Transport elektrochemisch umsetzbarer Spezies zur Elektrode und damit eine Begrenzung des Stromflusses bei hohen Überspannungen geschieht durch Diffusion.

Bei der Diffusion erfolgt der Transport von Teilchensorte k (Stoffmengenfluss J in mol/s) entlang eines Konzentrationsgradienten in allen Raumrichtungen und es gilt das erste FICK'sche Gesetz [85].

$$\vec{J}_k = -\underline{\underline{D}} \nabla c_k \quad (2.1.2-1)$$

Der gerichtete Teilchenfluss \vec{J}_k wird bestimmt durch den Tensor $\underline{\underline{D}}$ und dem Konzentrationsgradienten ∇c_k . In isotropen Medien wird der Tensor zur richtungsunabhängigen Diffusionskonstante D . Unterliegt die Konzentration einer zeitlichen Änderung, so gilt für diese

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\operatorname{div} \underline{J} \quad (2.1.2-2)$$

was eingesetzt in Gleichung (2.1.2-1) das zweite FICK'sche Gesetz ergibt:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D \Delta c_k \quad (2.1.2-3)$$

Betrachtet man eine Spezies i , die an einer Elektrode elektrochemisch unter Abgabe bzw. Aufnahme von n Elektronen umgesetzt wird, so ergibt sich aus dem Teilchenfluss unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche eine Stromflussdichte über die Beziehung:

$$j = nFJ \quad (2.1.2-4)$$

Betrachtet man eine Reduktion wie in Gleichung (2.1.1-1), so ist die Konzentration der oxidierten Spezies im Inneren des Elektrolyten c_{ox}^* im stromlosen Fall und räumlichem Gleichgewicht konstant. Nach Einschalten des Stromes sinkt die Konzentration an der Elektrodenoberfläche auf einen Wert c_{ox}^s ab, was zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten führt. Als Maß für die Dicke der Lösungsschicht, in der sich der Konzentrationsgradient merklich ändert, wird die NERNST'sche Diffusionsschichtdicke δ_N benutzt. Nach Einschalten des Stroms wächst diese Schicht rein mathematisch betrachtet stetig in die Lösung hinein. In der Praxis jedoch ist die Dicke der Schicht auch in ruhenden Lösungen begrenzt, da sich aufgrund des Konzentrationsgefälles Dichteunterschiede ergeben, die Mikroströmungen verursachen. Die Dicke der Diffusionsschicht kann jedoch auch künstlich durch Konvektion der Lösung, wie beispielsweise bei der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) reduziert werden.

Aus den allgemeingültigen Gleichungen für das 1. und 2. FICK'sche Gesetz lassen sich die Konzentrationsverläufe für verschiedene Elektrodengeometrien ableiten.

Der einfachste Fall ist der einer planaren, unendlich ausgedehnten Elektrodenoberfläche, da hier eine eindimensionale Betrachtungsweise ausreichend ist. Legt man die x -Koordinate senkrecht zur Elektrodenoberfläche so ergibt sich mit dem Abstand x und unter Annahme einer Reduktion für das 1. FICK'sche Gesetz

$$J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.1.2-5)$$

und für den Strom:

$$I = nFAD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.1.2-6)$$

Betrachtet man einen Konzentrationssprung an der Stelle $x = 0$ zum Zeitpunkt $t = 0$ und den Fall einer semi-infiniten Diffusion kann das 2. FICK'sche Gesetz mit den Anfangs- und Randbedingungen

$$\text{für } t > 0 \quad c(x=0, t) = c_{ox}^s \quad (2.1.2-7a)$$

$$\text{für } 0 < x < \infty \quad c(x, t=0) = c_{ox}^* \quad (2.1.2-7b)$$

$$t > 0 \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c_{ox}^* \quad (2.1.2-7c)$$

gelöst werden. Randbedingung 2.1.2-7a beschreibt die Konzentration an der Elektrodenoberfläche nach dem Einschalten der Spannung. Die Konzentration der umsetzbaren Spezies zum Zeitpunkt $t = 0$ ist im gesamten System gleich (2.1.2-7b). Die dritte Bedingung beschreibt die semi-infinite Diffusion, d.h. in unendlicher Entfernung zur Elektrodenoberfläche ist zu jedem Zeitpunkt die Konzentration konstant (2.1.2-7c).

Mit Hilfe dieser Bedingungen ergibt sich das Konzentrations-Zeit-Profil [86]:

$$c_{ox}(x, t) = c_{ox}^s + (c_{ox}^* - c_{ox}^s) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D_{ox}t}} \right] \right\} \quad (2.1.2-8).$$

erf steht hier für die Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy$ mit $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. Die Reihenentwicklung

der Funktion ergibt $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[z - \frac{z^3}{3 \cdot 1!} + \frac{z^5}{5 \cdot 2!} - \frac{z^7}{7 \cdot 3!} \dots \right]$. Für große Zeiten t und/oder sehr

kleine x ist $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \ll 1$ und schon der zweite Term wird gegenüber dem ersten

vernachlässigbar klein. In dem Fall kann die Reihenentwicklung bereits nach dem linearen Glied abgebrochen werden.

Als Ergebnis der Näherung erhält man einfach $\frac{x}{\sqrt{\pi D t}}$ und Gleichung (2.1.2-8) vereinfacht sich zu

$$c_{ox}(x, t) = c_{ox}^s + (c_{ox}^* - c_{ox}^s) \left[1 - \frac{x}{\sqrt{\pi D_{ox}t}} \right] \quad (2.1.2-9)$$

Aus Gleichung (2.1.2-9) ist leicht ersichtlich, dass die Bedingung $c_{ox}^s = c^*$ nicht erst in unendlicher Entfernung zur Elektrode, sondern schon nach $x = \sqrt{\pi D_{ox} t}$ erreicht wird, was als NERNST'sche Diffusionsschicht δ_N bezeichnet wird.

$$\delta_N = \sqrt{\pi D_{ox} t} \quad (2.1.2-10)$$

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 10 der Konzentrationsverlauf zu verschiedenen Zeitpunkten t in Abhängigkeit des Abstands von der Elektrodenfläche abgebildet, wobei die blau gestrichelte Linie den Verlauf der Näherung (Gl. 2.1.2-9 für t_1) andeutet.

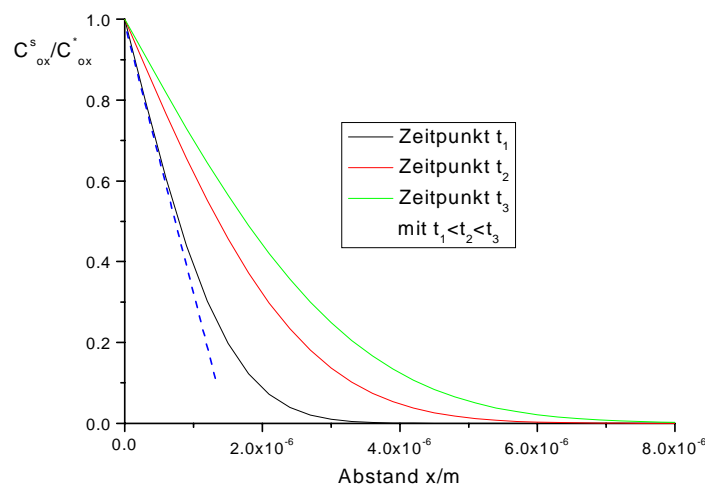


Abb.10: Abhängigkeit des Konzentrationsverlaufs in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand x

Nimmt man nun an, dass für eine rein diffusionskontrollierte Reaktion, bei der die Durchtrittsreaktion sehr schnell abläuft, die Oberflächenkonzentration c_{ox}^s gleich Null ist, so ergibt sich aus den Gleichungen (2.1.2-6) und (2.1.2-9) die sogenannte COTTRELL-Gleichung [87] mit der Grenzstromdichte $I_{ox,lim}$:

$$I_{ox,lim} = \sqrt{\frac{D_{ox}}{\pi}} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot c_{ox}^* \quad (2.1.2-11)$$

Obige Betrachtungen gelten streng genommen nur für planare, unendlich ausgedehnte Elektroden. Bei realen Elektroden trifft dies nicht zu, wie Abb. 11 veranschaulicht.

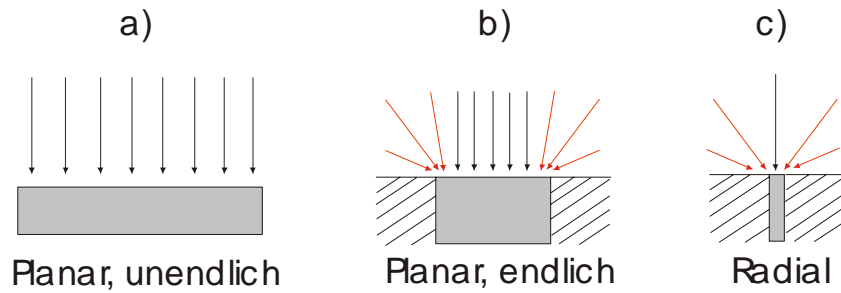


Abb.11: Schematische Darstellung der Diffusion an verschiedenen Elektrodengeometrien. a) Planare, unendliche Elektrode, b) Planare, endliche Elektrode mit radialem Diffusionsanteil, c) Mikroelektrode, bei der die Diffusion hauptsächlich radiale Anteile enthält.

Geht man vom Idealfall der planaren, unendlich ausgedehnten Elektrode weg zu realen Elektrodenoberflächen, so kommt bei immer kleineren Geometrien ein wachsender Anteil radialer Diffusion hinzu und die weiter oben aufgeführten Berechnungen müssen um einen radialen Anteil ergänzt werden. Bei radialer Betrachtung wird die Elektrode als Halbkugel angesehen und Kugelkoordinaten anstatt kartesischer Koordinaten benutzt. Danach ergibt sich für das 2. FICK'sche Gesetz [88]:

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \left[\frac{\partial^2 c_{ox}(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{ox}(r,t)}{\partial r} \right] \quad (2.1.2-12)$$

Mit dem Radius r ergibt sich mit den Randbedingungen (2.1.2-7a,b,c), wenn man x durch $r-r_0$ ersetzt (mit r_0 als Radius der Halbkugel), für das Konzentrations-Zeit-Profil:

$$c_{ox}(r,t) = c_{ox}^s + (c_{ox}^* - c_{ox}^s) \left\{ 1 - \frac{r}{r_0} \operatorname{erfc} \left[\frac{r-r_0}{\sqrt{4D_{ox}t}} \right] \right\} \quad (2.1.2-13)$$

Hier ist $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ die komplementäre Fehlerfunktion. Neben der Fehlerfunktion unterscheidet sich obige Gleichung von Gleichung (2.1.2-8) nur im Faktor r/r_0 . Daher ergibt sich für den Strom analog:

$$I_{ox} = nF\pi r_0^2 D_{ox} (c_{ox}^* - c_{ox}^s) \cdot \left[\frac{1}{\sqrt{\pi D_{ox}t}} + \frac{1}{r_0} \right] \quad (2.1.2-14)$$

Während für kleine t der erste Term dominierend ist (die Elektrode verhält sich wie eine Makro-Elektrode), so wird für größere Zeiten der Strom näherungsweise unabhängig von der Zeit. Die

Zeit, die vergehen muss, bis der Term $\frac{1}{r_0}$ 90% des Stromflusses ausmacht ergibt sich aus (2.1.2-14)

zu:

$$t \geq \frac{100r_0^2}{\pi D_{ox}} \quad (2.1.2-15)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung ergibt für hohe Überspannungen einen exponentiellen Anstieg des Stromes. In der Realität setzt sich dieser Anstieg jedoch nicht unendlich fort, sondern der Verlauf flacht zu hohen Überspannungen ab und erreicht aufgrund der endlichen Geschwindigkeit des Massentransports einen Grenzwert, der als Diffusionsgrenzstrom bezeichnet wird.

Für den Diffusionsgrenzstrom ergibt sich aus (2.1.2-14) durch die Randbedingungen $c_{ox}^s = 0$ und

unter der Annahme, dass $\frac{1}{\sqrt{\pi D_{ox} t}}$ vernachlässigbar klein gegenüber $\frac{1}{r_0}$ ist, für sphärische

Mikroelektroden:

$$I_{ox,lim} = nF\pi r_0^2 D_{ox} \frac{c_{ox}^*}{r_0} \quad (2.1.2-16)$$

Da (2.1.2-16) nur für sphärische Elektroden gilt, kann sie für planare Systeme nicht ohne weiteres angewendet werden und muss gegebenenfalls modifiziert werden [89,90,91].

Dünnschichtelektroden, wie sie auf Mikrochips verwendet werden, fallen in einen Größenbereich, der als Übergang zwischen Makro- und Mikroelektrode angesehen werden kann.

Wenn „echte“ Mikroelektroden in Chipsystemen durch Sputtern hergestellt werden können, haben diese abgesehen von der leichten Integrierbarkeit einige wesentliche Vorteile gegenüber normalen Makro-Elektroden. Durch den geringen Stromfluss zwischen den Elektroden (z.B. bei amperometrischen Messungen) ist der IR-Drop sehr viel geringer und die Einstellung des stationären Zustandes geht sehr schnell. Weiterhin steigt der gemessene Strom aufgrund des erhöhten Massentransports (s.o.) und man erhält nicht zuletzt ein erhöhtes Signal-Rausch-Verhältnis [91].

Die Elektrodenbeispiele aus Abb. 10 sind Elektroden von Chipsystemen, die in dieser Arbeit Verwendung finden. Sie bestehen aus planaren Elektrodenflächen, die entweder quer über den gesamten Kanalbereich reichen oder sich gegenüberstehen.

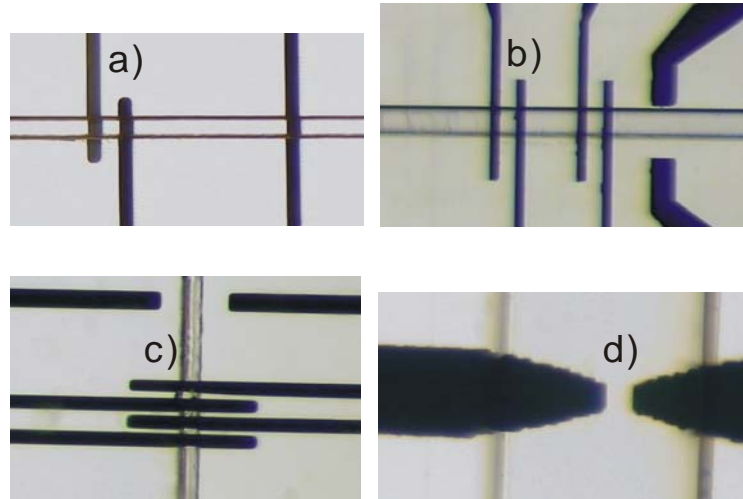


Abb.10: Vier Beispiele von Elektrodengeometrien auf Mikrochips: a) 50 μm LF-Elektroden Elektrodenabstand 50 μm b) vier 20 μm Elektroden Elektrodenabstand 50 μm (ein kontaktloses Paar), c) vier 20 μm Elektroden mit Elektrodenabstand 10 μm und d) gegenüberliegende konisch zulaufende Elektroden (Spitze 30 μm breit, Elektrodenabstand 50 μm)

Diese Elektrodenstrukturen sind planar und genügen deswegen nicht unbedingt den Berechnungen die für sphärische Mikroelektroden, für die weiter oben der Diffusionsgrenzstrom berechnet wurde. Mit ihren Abmessungen von 7-100 μm Breite sind sie außerdem in einem Übergangsbereich zwischen „Makro“- und Mikroelektrode, der in der Literatur mit Abmessungen im Bereich zwischen 0,1 und 100 μm Durchmesser angegeben wird [92, 93].

Für eine Mikroelektrode, die über den gesamten Kanal verläuft (Abb. 10b) ergeben sich die zwei unten aufgeführten möglichen Grenzfälle für Diffusionsvorgänge.

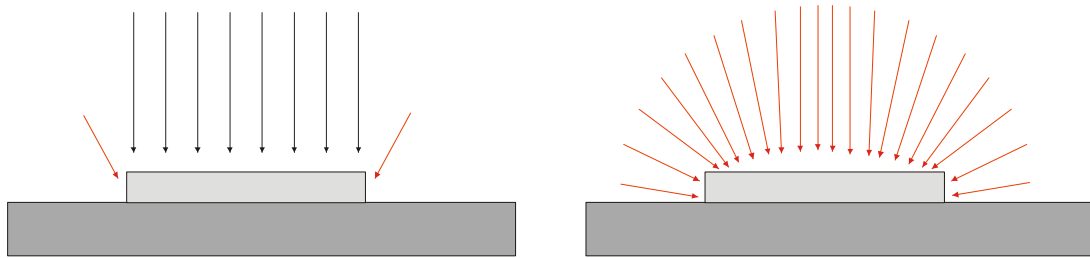


Abb.11: Vergleich der zwei möglichen Grenzfälle für Diffusionsvorgänge an Mikrochipelektroden: a) (fast) nur 1 dimensionale Diffusion (COTTRELL), b) ausschließlich sphärische Diffusion.

Wie in Abbildung 11 gezeigt, überwiegt bei Fall 1 die planare Diffusion, die einen Grenzstrom ergibt, wie er in der COTTRELL-Gleichung (2.1.2-11) angegeben ist. Rechts besteht die Diffusion hauptsächlich aus einem radialen Anteil, wie er für (sphärische) Mikroelektroden über Gleichung (2.1.2-16) berechnet werden kann.

In der Regel werden Dünnschichtelektroden ein Verhalten zwischen diesen beiden Extremen annehmen und es muss von Fall zu Fall entschieden werden, welches Modell angewendet werden kann und ob Korrekturen z.B. für planare Elektroden notwendig sind.

2.2 GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Im letzten Kapitel wurde das Konzentrations-Zeit-Verhalten für die verschiedenen Elektroden näher betrachtet. In diesem Kapitel wird auf die notwendigen Grundlagen der elektrochemischen Messmethoden eingegangen, die schwerpunktmäßig in dieser Arbeit verwendet werden.

2.2.1 Grundlagen der Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) ist eine der elektrochemischen Messmethoden, die für die Funktionskontrolle der Dünnschichtelektroden auf Mikrochips eingesetzt wird. Bei der CV handelt es sich um eine Messmethode, die mit FARADAY'scher Umsetzung an einer, in einen ruhenden Elektrolyten tauchenden, Arbeitselektrode arbeitet. Dies bedeutet, dass elektrochemisch aktive Substanzen in der Elektrolytlösung an der Elektrode unter Abgabe (Oxidation) oder Aufnahme (Reduktion) von Elektronen umgesetzt werden. Im Gegensatz zu amperometrischen Messverfahren, wo in der Regel ein konstantes Potential an der Elektrode angelegt und der resultierende Stromfluss erfasst wird, ist die CV ein Messverfahren, das mit einem variierenden Potential gemäss Abb. 12 arbeitet.

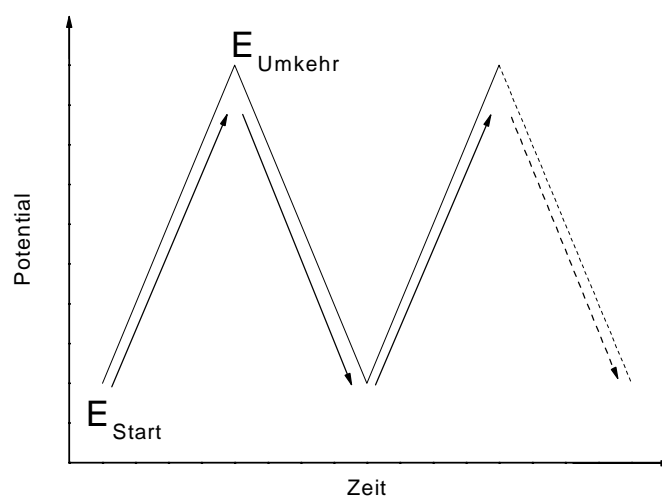


Abb.12: Potential-Zeit-Verlauf bei einer cyclovoltammetrischen Messung

Das Aussehen eines Cyclovoltammogramms hängt nicht nur von der Art der Elektrodenreaktion ab, sondern ist im Wesentlichen auch durch die Art der Diffusionsvorgänge geprägt [94].

Ist in der untersuchten wässrigen Messlösung keine elektrochemisch aktive Substanz vorhanden, die an der Elektrode umgesetzt werden kann, sind auftretende Ströme auf die Bildung von Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Chemiesorptionsschichten und Umladung der Doppelschicht (siehe auch Kapitel 2.2.3) zurückzuführen und man bezeichnet das resultierende Cyclovoltammogramm als Deckschichtdiagramm wie es in Abb. 13 beispielhaft dargestellt ist.

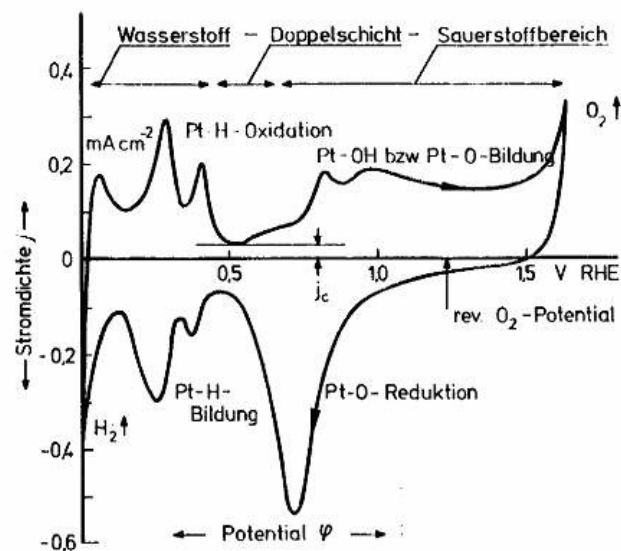


Abb.13: Deckschichtdiagramm von Platin in 1M KOH-Lösung bei 20°C und einer Scanrate von 100mV/s [84]

Der Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemiesorptionsschichten hängt nur wenig von der Art des wässrigen Elektrolyten ab, ist jedoch für das Elektrodenmaterial charakteristisch. Aufgrund dessen lassen sich mittels Deckschichtdiagramm qualitative und unter bestimmten Voraussetzungen auch quantitative Aussagen über die Elektrodenoberfläche treffen. Peaks, wie sie in Abb. 13 im Wasserstoffbereich zu sehen sind, sind nur bei extrem sauberen Elektrodenoberflächen zu erhalten. Sie kommen durch die Belegung der Elektrode mit einer monoatomaren Schicht Wasserstoff zustande. Aus den Peaks kann auf die reale Fläche der Elektrode zurückgeschlossen werden, in dem die, durch Integration erhaltene, Ladung Q auf die

Stoffmenge umgerechnet und über den Flächenbedarf eines Wasserstoffs die reale Fläche berechnet wird [95].

Während bei Platinelektroden eine solche Bestimmung in der Praxis jedoch schwierig ist, ist diese bei Gold leichter, da sich im entsprechenden Potentialbereich eine Monoschicht Sauerstoff bildet. Bei Platin kann diese Sauerstoffschicht jedoch nicht genutzt werden, da zusätzlich zur Monoschicht das Platin oxidiert wird. Bei Gold kann die Berechnung der realen Fläche über die Auswertung des einzelnen Reduktionspeaks erfolgen, der leichter auszuwerten ist (Abb. 14).

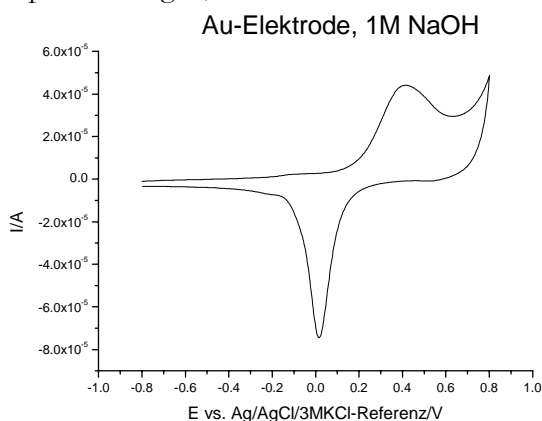


Abb.14: Cyclovoltammogramm einer Au-Makro-Elektrode in 1M NaOH, Scanrate 100mV/s

Bei Anwesenheit elektrochemisch umsetzbarer Spezies in der Messlösung nimmt der Verlauf eines Cyclovoltammogramms im einfachsten Fall einer reversiblen (Ladungsdurchtritt ist ungehemmt), 1-Elektronen-Reaktion mit gleicher Ausgangskonzentration der von oxidierten und reduzierter Spezies die folgende Form an.

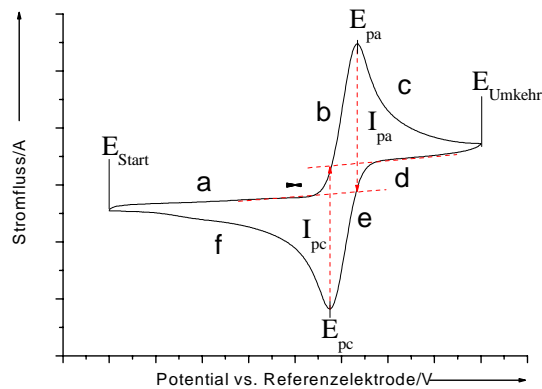


Abb.15: Verlauf des Stromes bei einer reversiblen 1-Elektronen-Reaktion an einer inerten Makro-Edelmetallelektrode. E_{Start} und E_{Umkehr} bezeichnen Start- und Umkehrpunkt, E_{pa} und E_{pc} sind das anodische bzw. das kathodische Peakpotential (a-f siehe Text)

Der Verlauf eines Cyclovoltammogramms wird bestimmt durch die Änderung des Konzentrationsgradienten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies. Diese Konzentrationsgradienten werden zwar durch die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies mitbestimmt, ausschlaggebend für den resultierenden Stromfluss ist jedoch der Konzentrationsgradient.

Abbildung 16 zeigt den Konzentrationsverlauf der oxidierten und reduzierten Spezies einer reversiblen 1-Elektronenreaktion an der Elektrodenoberfläche im Bereich um das Gleichgewichtspotential (hier zu Null gesetzt).

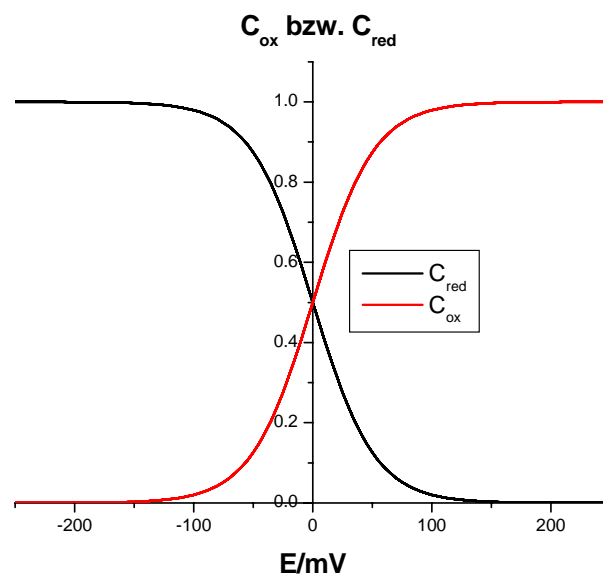


Abb.16: Konzentrationsverlauf der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche als Funktion des Elektrodenpotentials

Die Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies ändern sich nur in einem Potentialbereich von ± 100 mV um das Gleichgewichtspotential merklich. Weiter entfernt vom Gleichgewichtspotential liegen praktisch nur noch oxidierte bzw. reduzierte Spezies vor, die andere Konzentration ist praktisch Null.

Bezogen auf das Cyclovoltammogramm in Abb. 15 bedeutet dies, dass bei Start der Messung zunächst keine merkliche Änderung des Konzentrationsgradienten und somit des Gesamtstroms auftritt(a). Ab ca. 100 mV vor dem Gleichgewichtspotential ändert sich aufgrund der Oxidationsprozesse der Konzentrationsgradient und der Stromfluss steigt an (b). Der maximale Stromfluss I_{pa} wird jedoch nicht am Gleichgewichtspotential selbst, sondern erst ca. 50 mV nach

dem Gleichgewichtspotential erreicht, da zu diesem Zeitpunkt der Konzentrationsgradient seinen steilsten Anstieg hat. Anschließend folgt ein $t^{1/2}$ -Abfall des Stroms aufgrund der endlichen Andiffusion reduzierter Spezies zur Elektrode (c). Beim Umkehrpotential E_{Umkehr} wird die Scanrichtung umgekehrt, nach wie vor ist jedoch das Potential positiv und der Strom fällt weiterhin mit $t^{1/2}$ ab (d). Bei ca. 50 mV vor Gleichgewichtspotential nimmt die Konzentration der reduzierten Spezies jedoch zu und der Konzentrationsgradient vermindert Stromfluss zusätzlich (e). Der Konzentrationsverlauf der reduzierten Spezies als Funktion des Abstands zur Elektrodenfläche ist für 3 verschiedene Potentiale in Abbildung 17 veranschaulicht.

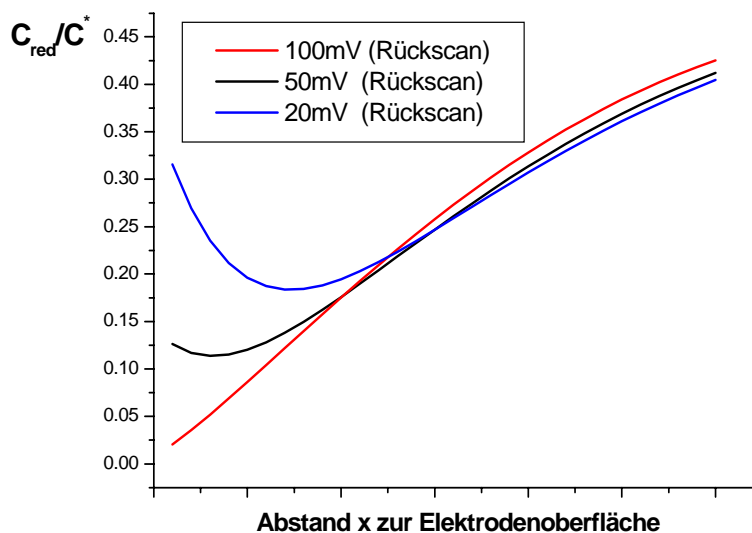


Abb.17: Konzentration der reduzierten Spezies als Funktion des Elektrodenabstandes bei den Potentialen 100, 50 und 20 mV (Rückscan)

Trotz des noch positiven Potentials nimmt die Konzentration der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche zu, was dazu führt, dass der Strom schon im positiven Potentialbereich negativ wird.

Der größte Konzentrationsgradient und somit der größte kathodische Strom wird wie schon beim Scan in anodische Richtung erst nach dem Gleichgewichtspotential erreicht (I_{pc}, E_{pc} in Abb. 15). Es folgt dann ein „ $t^{1/2}$ -Abfall“ des kathodischen (negativen) Stromes.

Für solche reversible Reaktionen, wie in Abb. 15 gezeigt, lassen sich durch Rechnungen folgende Beziehungen zeigen [96]:

$$I_p \propto v^{1/2} \quad (2.2.1-1)$$

$$E_p \text{ ist unabhängig von } v \quad (2.2.1-2)$$

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{56,6}{n} \text{ mV} \quad (2.2.1-3)$$

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{57,0}{n} \text{ mV} \quad (2.2.1-4)$$

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (2.2.1-5)$$

Hier ist I_p der Strom beim Peakpotential E_p , E_{pa} und E_{pc} die anodischen und kathodischen Peakpotentiale mit den anodischen Peakströmen I_{pa} und I_{pc} . $E_{p/2}$ ist das Potential auf halber Höhe der Peakflanke in Scanrichtung und v die Scanrate.

Die Werte aus Gleichungen 2.2.1-3 und 2.2.1-4 werden jedoch im Realfall selten erreicht; typischerweise liegen sie zwischen 60 und 70 mV (bei Raumtemperatur). Die Ursache für die Aufweitung liegt im Spannungsabfall über dem Elektrolyten und dem Spannungsabfall aufgrund eventueller Durchtrittshemmung, so dass nur ein Teil der Spannung für die Umsetzung nach NERNST zu Verfügung steht.

Die Beziehung 2.2.1-1 beschreibt die Abhängigkeit der Spitzenströme von der Scanrate, die durch die RANDLES-SEVCIK-Gleichung ausgedrückt wird [97]:

$$I_{pa} = \lambda_{red} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c_{red}^* \sqrt{v \cdot D_{red}} \quad (2.2.1-6)$$

$$I_{pc} = \lambda_{ox} \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c_{ox}^* \sqrt{v \cdot D_{ox}} \quad (2.2.1-7)$$

λ_{ox} bzw. λ_{red} werden RANDLES-SEVCIK-Konstanten genannt. Sie sind temperaturabhängig und nehmen bei 25 °C den Wert $2,69 \cdot 10^5$ an.

Das Aussehen eines Cyclovoltammogramms wie in Abb. 15 und die oben aufgeführten Berechnungen gelten prinzipiell nur für planare Elektroden. Bei sehr hohen Scangeschwindigkeiten (>10 V/s) zeigen auch Mikroelektroden, deren radiales Diffusionsfeld stark vom planaren abweicht, einen ähnlichen Verlauf wie Makroelektroden. Geht man jedoch zu kleinen Scanraten, wo der sphärische Anteil der Diffusion an Bedeutung gewinnt, erhält man näherungsweise den in Abb. 18 gezeigten Verlauf.

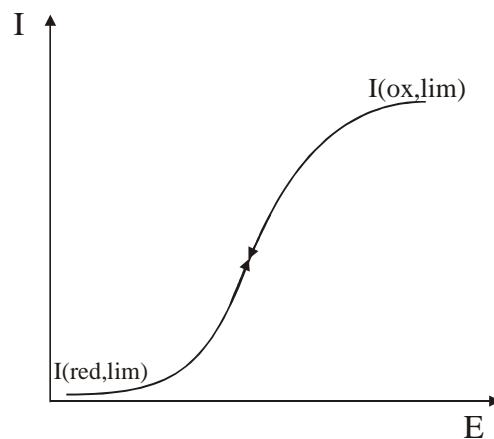


Abb.18: Verlauf eines Cyclovoltammogramms bei einer reversiblen 1-Elektronen-Reaktion an einer Mikroelektrode bei relativ niedrigen Scanraten

Ursache für die unterschiedlichen Verläufe bei Verwendung einer Mikroelektrode ist die Dicke der Elektrolytschicht vor der Elektrode. Bei hohen Scanraten ist diese klein gegenüber dem Radius der Elektrode und sie verhält sich wie eine planare Elektrode. Bei kleinen Scanraten ist die Dicke der Elektrolytschicht größer und der radiale Anteil der Diffusion führt zu einer schnellen Einstellung quasistationärer Bedingungen.

An Mikroelektroden können aufgrund der radialen Diffusion sehr hohe Stromdichten im Vergleich zu Makroelektroden auftreten. Der aus der sphärischen Diffusion resultierende Strom ist unabhängig von der Scanrate und dominiert den Verlauf des Cyclovoltammogramms bei niedrigen

Scanraten. Aufgrund der niedrigen absoluten Ströme ist der Einfluss kapazitiver Ströme geringer, weswegen mit Mikroelektroden ein größerer Bereich von Geschwindigkeitskonstanten zugänglich ist [83].

2.2.2 Kapazitive Ströme

Bei elektrochemischen Messmethoden, die mit sich zeitlich ändernden Potentialen arbeiten, treten zusätzlich zu den FARADAY'schen Strömen auch überlagerte kapazitive Stromanteile auf. Sie haben ihre Ursache in der sich ändernden Ladung der Doppelschicht an der Elektrode. Der gemessene Strom I setzt sich also aus dem FARADAY'schen Strom I_F und dem kapazitiven Strom I_C zusammen.

$$I = I_C + I_F = C_d \frac{dE}{dt} + I_F = v \cdot C_d + I_F \quad (2.2.2-1)$$

Es ist leicht ersichtlich, dass der kapazitive Anteil durch die Doppelschichtkapazität C_d (siehe auch Kapitel 2.2.3) direkt proportional zur Scangeschwindigkeit v ist. Im Gegensatz dazu ist der FARADAY'sche Strom (Gleichung 2.2.1-6) proportional zur Wurzel der Scangeschwindigkeit. Das Zustandekommen dieser Doppelschichtkapazität wird im folgenden Abschnitt kurz erläutert.

2.2.3 Die Doppelschicht

Taucht eine Elektrode (Elektronenleiter) in einen Elektrolyten (Ionenleiter), bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt aus [98]. Dieser Potentialdifferenz entspricht einer bestimmten Anordnung von Überschussladungen auf Seiten des Elektronenleiters und auf Seiten des Ionenleiters (Abb. 19). Diese Anordnung wird elektrolytische bzw. elektrische Doppelschicht genannt.

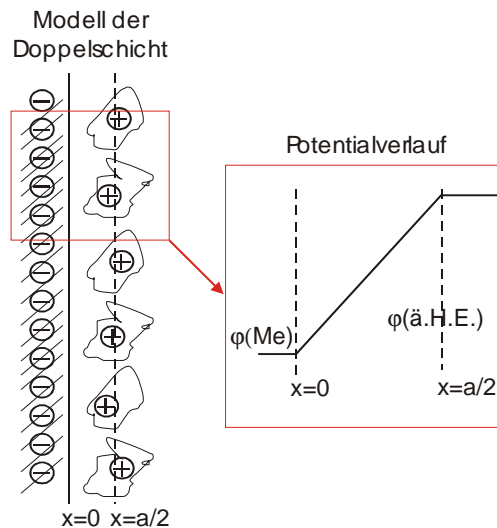


Abb.19: Schematisches Modell der elektrolytischen Doppelschicht nach Helmholtz [84].

Entsprechend dem einfachsten Modell, dem sogenannten Helmholtz-Modell, ist die elektrolytische Doppelschicht mit einem Plattenkondensator vergleichbar. Die Überschussladungen auf Seiten des Metalls (in diesem Fall Elektronen) sind auf der Metalloberfläche angeordnet; die Überschussladungen auf Seiten des Elektrolyten (in diesem Fall Kationen) sind in der sogenannten äußeren Helmholtzebene (ä.H.E.) lokalisiert. Der Abstand $a/2$ bezeichnet den halben Durchmesser der solvatisierten Überschussionen. Das Potential innerhalb dieser sogenannten starren Doppelschicht nimmt näherungsweise linear vom Metall ($\varphi(\text{Me})$) zum Elektrolyten ($\varphi(\text{ä.H.E.})$) hin zu.

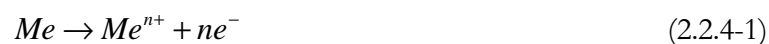
Das Modell der starren Doppelschicht ist zwar nur sehr einfach und kann durch verschiedene andere Modelle (Gouy-Chapman, Stern, Grahame, Bockris [83]) ergänzt werden, die insbesondere berücksichtigen, dass sich hinter der starren Doppelschicht ein diffuser Bereich ionaler Überschussladungen ausbildet, ist aber für die Betrachtung der Elektrodensysteme, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ausreichend. Da die Doppelschicht als Kondensator angesehen werden kann, kann ihr eine Kapazität zugeordnet werden. Die Messung dieser Doppelschichtkapazität kann z.B. mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt werden (siehe dazu auch Kapitel 2.2.5).

2.2.4 Messung von Polarisationskurven

Da Chrom als Haftvermittler zwischen der Kunststoff-Oberfläche und der Edelmetallschicht aus Platin oder Gold eingesetzt wird, kann es unter bestimmten Voraussetzungen zur Korrosion dieser Haftsicht und somit zur Verschlechterung des Haftvermögens der Dünnschichtelektroden kommen.

Da es sich bei Korrosionsvorgängen um elektrochemische Prozesse handelt eignen sich besonders elektrochemische Messmethoden wie die Impedanzspektroskopie und die Messung von Polarisationskurven zur Untersuchung solcher Prozesse [99,100,101]. Die Messung von Polarisationskurven ist wohl die einfachste, jedoch am weitesten verbreitete Methode zur Untersuchung von Korrosionsvorgängen, wie sie hier kurz beschrieben werden sollen.

Die meisten Metalle korrodieren an Luft und umgeben sich mit einer Oxid-Schicht. Taucht ein solches Metall in eine wässrige Lösung, so kann sich diese Oxidschicht in Abhängigkeit vom pH-Wert auflösen. Metallionen der darunter liegenden Metallschicht können – zunächst an Korngrenzen oder Stellen, die von einer dünneren Oxidschicht umgeben waren - unter Zurücklassen der Elektronen in Lösung gehen. Dieser Prozess wird durch die Reaktionsgleichung



beschrieben, für den die NERNST-Gleichung

$$E_{Me/Me^{n+}} = E_{Me/Me^{n+}}^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Me^{n+})}{a(Me)} \quad (2.2.4-2)$$

gilt. a sind hierbei die Aktivitäten der an der Reaktion teilnehmenden Spezies. Handelt es sich um reine Metalle, so haben diese die Aktivität 1.

Ist thermodynamisch und kinetisch ein weiterer Vorgang möglich, der die bei der Metallauflösung entstehenden Elektronen verbraucht, so erreicht das Elektrodenpotential nicht immer den Gleichgewichtszustand, da die zurückbleibenden Elektronen abtransportiert oder durch alternative Elektrodenreaktionen (Wasserstoffentwicklung in saurer Lösung, Sauerstoffreduktion in neutraler Lösung) verbraucht werden können, was zu einer stetigen Metallauflösung führen kann. Nimmt man den einfachsten Fall an, dass die Reaktionen rein durchtrittskontrolliert sind und beide Prozesse über die BUTLER-VOLMER-Kinetik beschrieben werden können, so ergibt sich der Strom-Spannungsverlauf bei der Korrosion durch die Kombination zweier Teilprozesse, wie er in Abb. 20 gezeigt ist.

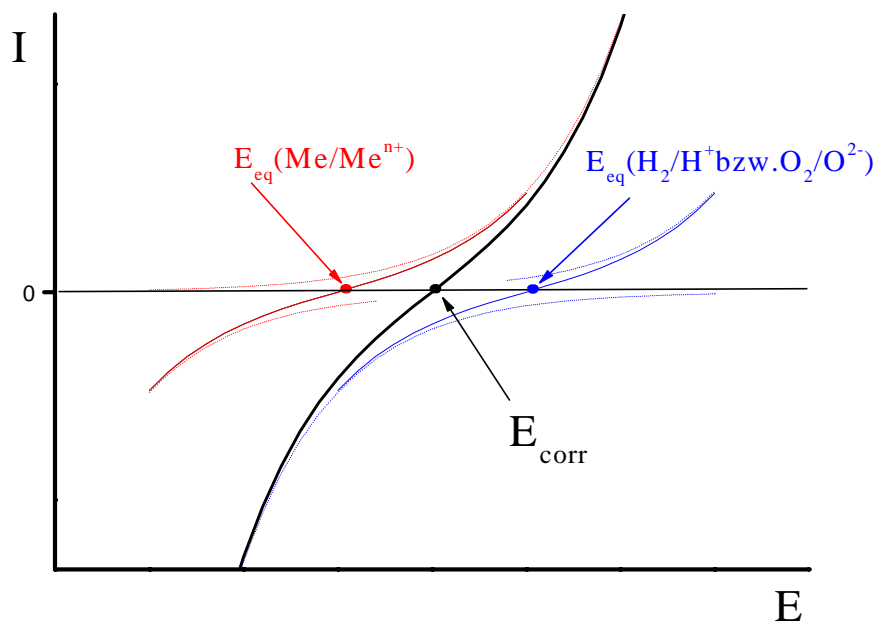


Abb.20: Strom-Spannungsverlauf eines Korrosionsprozesses

Das sich einstellende Potential ist gegeben durch den stationären Zustand der Metallauflösung und Umsetzung von Wasserstoff bzw. Sauerstoff und wird als Korrosionspotential E_{corr} bezeichnet. Der Betrag eines der beiden Teilströme beim Potential E_{corr} wird (analog der Austauschstromdichte bei der Butler-Volmer-Gleichung einer Teilreaktion) als Korrosionsstromdichte i_{corr} bezeichnet (siehe auch Abb. 21).

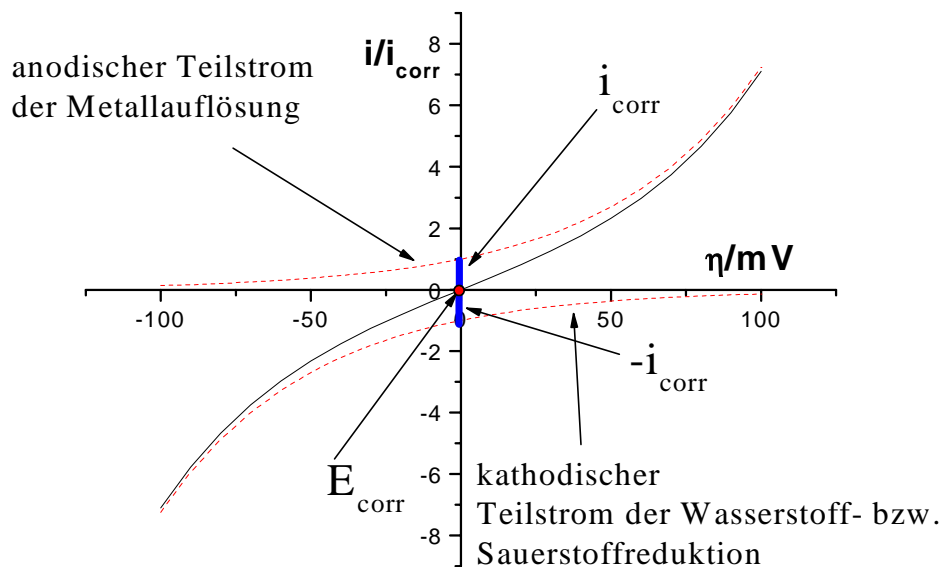


Abb.21: Korrosionsbereich der Strom-Spannungskurve aus Abb. 20

Für die Stromdichte i gilt nach BUTLER-VOLMER:

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left[\frac{(E - E_{corr})}{b_{Me}} \right] - \exp \left[- \frac{(E - E_{corr})}{a_H (bzw. a_O)} \right] \right\} \quad (2.2.4-3)$$

mit $\frac{1}{b_{Me}} = \frac{\alpha_{Me} nF}{RT}$ und $\frac{1}{a_H (bzw. a_O)} = \frac{(1 - \alpha_H (bzw. \alpha_O)) nF}{RT}$.

Für den Fall, dass das Potential nur geringfügig vom Korrosionspotential wegbewegt wird, ergibt sich ein näherungsweise linearer Verlauf. Die Exponenten in Gleichung 2.2.4-3 sind hinreichend klein und die Entwicklung der Exponentialfunktion kann nach dem zweiten Glied abgebrochen werden ($e^x = 1 + x$ für kleine x). Dann gilt nach Gleichung 2.2.4-3 mit der Annahme, dass

$$\alpha_{Me} = a_H \text{ bzw. } a_O:$$

$$i = i_{corr} \frac{nF}{RT} (E - E_{corr}) \quad (2.2.4-4)$$

Die Steigung der Geradengleichung (2.2.5-4) wird als Polarisationswiderstand R_p bezeichnet.

$$\frac{\partial(E - E_{corr})}{\partial i} = \frac{1}{i_{corr}} \frac{RT}{nF} = R_p \quad (2.2.4-5)$$

Wird das Potential weiter ($>10\text{mV}$) vom Korrosionspotential wegbewegt, so überwiegt ein Teilprozess und der andere wird vernachlässigbar.

Für den anodischen Ast erhält man

$$i = i_{corr} \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}(E - E_{corr})\right], \quad (2.2.4-4)$$

was mit $(E - E_{corr}) = \eta$ nach Umformung und Logarithmierung

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha n F} \lg i_{corr} + \frac{2,3RT}{\alpha n F} \lg i = A_a + B_a \lg i \quad (2.2.4-5)$$

ergibt und es gilt äquivalent für den kathodischen Ast:

$$i = -i_{corr} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_{corr})\right] \quad (2.2.4-6)$$

$$\eta = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \lg i_{corr} + \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF} \lg i = A_c + B_c \lg i \quad (2.2.4-7)$$

Bei der Messung von Polarisationskurven wird das Potential (häufig in positiver) Richtung mit einer sehr niedrigen Scangeschwindigkeit ($<1 \text{ mV/s}$) durchgescannt, der resultierende Strom aufgezeichnet und in einem halblogarithmischen Diagramm (Tafel-Diagramm [102]) dargestellt (Abb. 22).

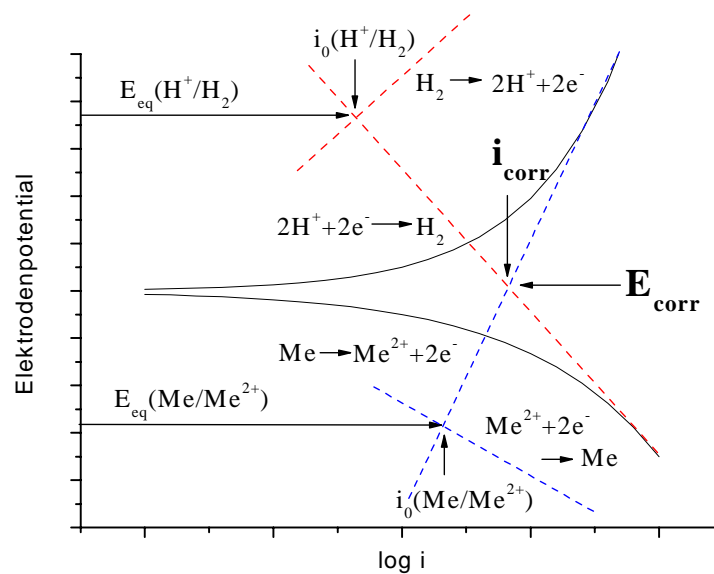


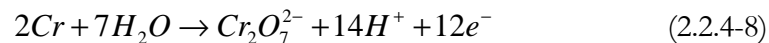
Abb.22: Tafel-Diagramm eines korrodierenden Metalls in saurer Lösung

Die sehr niedrigen Scanraten sind deswegen notwendig, um dem System genug Zeit zu geben, einen stationären Zustand zu erreichen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Elektrodensysteme auf Mikrochips sind Schichtsysteme aus einer Chromhaftschiicht und einer der beiden Edelmetalle Platin bzw. Gold. Während die Edelmetalle korrosionsbeständig sind, ist das unedle Chrom leicht oxidierbar und liegt normalerweise passiviert vor. Das passivierte Chrom ist bei pH-Werten von 6,8 bis 8 und einem Potentialbereich zwischen $-0,6$ V bis $+0,6$ V in Lösung stabil, da die Oxidschicht es vor weiterer Auflösung schützt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass

- das Chrom nicht vollständig als Oxid vorliegt (siehe hierzu auch Anfang Kapitel 2) und reines Chrom Kontakt mit der Lösung hat
- die Oxidschicht durch Potentialschwankungen an den Elektroden (z.B. Einfluss des Hochspannungsfeldes bei Trennungen auf Mikrochips) zerstört wird
- sogenannter Lochfraß in Anwesenheit halogenidhaltiger Lösungen auftritt.

Während im ersten Fall das Chrom einfach durch Bildung von Chromoxid das Haftvermögen der Edelmetallschichten negativ beeinflussen kann, ist der zweite Fall schwieriger zu erfassen. Da Analysen auf Mikrochips meistens durch elektrophoretische Trennverfahren realisiert werden, liegen die Elektroden innerhalb eines Gleichspannungsfeldes mit Feldstärken von bis zu einigen 100 V/cm. Da die Elektroden herstellungsbedingt meist hintereinander (Abstand 20-50 µm) quer über den Trennkanal verlaufen, können zwischen ihnen Potentialdifferenzen im Voltbereich auftreten. Zwar werden bei Detektionsverfahren innerhalb eines solchen Hochspannungsfeldes Messgeräte verwendet, bei denen Hochspannungsseite und Geräteseite durch Spulen getrennt werden, jedoch lassen sich Einflüsse, z.B. durch Kriechströme oder Spannungsspitzen, durch Einschaltvorgänge nicht ausschließen. Im Gegensatz zu vielen anderen Metallen setzt bei stark positiven Potentialen an den chromhaltigen Elektroden keine Sauerstoffentwicklung ein, sondern bei Potentialen >0,6 V wird das Chrom selbst unter Bildung von Dichromat nach der Reaktionsgleichung:



aufgelöst. Stark negative Potentiale führen zur Bildung von Wasserstoff, welches ebenfalls die Oxidschicht des Chroms zerstört.

Der dritte Fall betrifft die Zusammensetzung der Lösung. Halogenidhaltige Lösungen verstärken Korrosionseffekte durch Bildung von löslichen Metallhalogenkomplexen. Diese, meist punktförmig startende Korrosion an Metallschichten wird als Lochfraß bezeichnet [103,104].

Aufgrund der Anwesenheit von Chrom in den Dünnschichtelektroden wurden Polarisationsmessungen an den unterschiedlichen Elektrodenschichten vorgenommen, um das Korrosionsverhalten der Schichten zu charakterisieren. Dabei wurden die Elektrodenschichten unter annähernd realen Bedingungen, d.h. im neutralen pH-Bereich in halogenidhaltigen und

halogenidfreien Lösungen und zum Vergleich auch reine Edelmetallschichten ohne Chrom in diesen Lösungen untersucht.

2.2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Das Messprinzip der EIS beruht in der Regel auf einer sehr kleinen Störung des stationären Zustandes bei einem bestimmten Gleichspannungspotential durch Überlagerung einer sinusförmigen Potentialänderung mit einer Amplitude im Millivoltbereich [105]. Aufgrund dieser sehr kleinen Amplitude ist das gemessene Antwortsignal ein ebenfalls sinusförmiger Strom, welcher sich in Phase und Amplitude vom Ausgangssignal unterscheiden kann (Abb. 23) und Rückschlüsse auf die an der Elektrode stattfindenden Prozesse erlaubt.

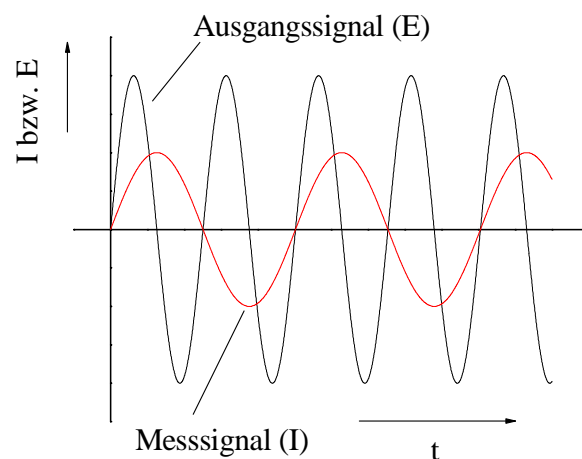


Abb.23: Mess- und Antwortsignal bei der EIS

Mit der Spannungsamplitude U_0 , der (Winkel-)Frequenz ω , der Zeit t und der Phasenverschiebung φ_U ergibt sich für die Wechselspannung U der Ausdruck:

$$U = U_0 \cos(\omega t + \varphi_U) \quad (2.2.5-1)$$

und für das Antwortsignal des Stroms I :

$$I = I_0 \cos(\omega t + \varphi_I) \quad (2.2.5-2)$$

mit der Stromamplitude I_0 und der Phasenverschiebung φ_I .

Aus der Wechselspannung und dem resultierenden Wechselstrom lässt sich die frequenzabhängige Impedanz Z berechnen.

$$Z = \frac{U}{I} \quad (2.2.5-3)$$

Die Impedanz lässt sich mit $i = \sqrt{-1}$ in einen Realteil (Z' bzw. Re) und einen Imaginärteil (Z'' bzw. Im) aufteilen:

$$Z = \text{Re} + \text{Im} \cdot i = Z' + iZ'' \quad (2.2.5-4)$$

Für die Spannung und analog für den Strom ergeben sich durch Aufteilung in Real- und Imaginärteil die folgenden beiden Ausdrücke

$$U = U_0 \{ \cos(\omega t + \varphi_U) + i \sin(\omega t + \varphi_U) \} \quad \text{und} \quad (2.2.5-5)$$

$$I = I_0 \{ \cos(\omega t + \varphi_I) + i \sin(\omega t + \varphi_I) \},$$

die eingesetzt in Gleichung (2.2.5-3) die Beziehung

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \{ \cos(\varphi_U - \varphi_I) + i \sin(\varphi_U - \varphi_I) \} = |Z| \{ \cos \varphi + i \sin \varphi \}, \quad (2.2.5-6)$$

ergeben, wobei $\varphi = \varphi_U - \varphi_I$ gilt.

Da verschiedene Prozesse einer elektrochemischen Zelle bzw. Halbzelle unterschiedlich auf Frequenzänderungen reagieren, kann eine frequenzabhängige Messung Aufschlüsse über verschiedene Teilprozesse in der Zelle geben. Hierzu wird versucht, die unterschiedlichen

Teilprozesse durch einfache elektrische Elemente zu beschreiben, die in dem beobachteten Frequenzbereich das gleiche Frequenzverhalten zeigen [106,107].

Der Elektrolytwiderstand

Zur Beschreibung einer elektrochemischen Zelle im Sinne einer elektrischen Schaltung benötigt man elektrische Analoga für alle Prozesse, die zu einer Änderung des Stromflusses (bzw. Spannungsabfall) innerhalb der Zelle beitragen. Zunächst sorgt der Elektrolyt einer elektrochemischen Zelle für einen Spannungsabfall. Daher wird die Elektrolytlösung als OHM'scher Widerstand R_{sol} betrachtet, der keine Frequenzabhängigkeit besitzt, d.h. $\varphi = \varphi_U - \varphi_I = 0$. Aus Gleichung (2.2.5-6) ergibt sich dann

$$Z = R_{sol} \{ \cos(0) + i \sin(0) \} = R_{sol} \quad (2.2.5-7)$$

Da der Elektrolytwiderstand keinen imaginären Impedanzanteil besitzt tritt er bei der Darstellung einer elektrochemischen Zelle immer als rein additives Element auf.

Der Elektrolytwiderstand allein reicht jedoch nicht aus, um eine einfache elektrochemische Zelle zu beschreiben, denn sobald Elektroden in die Lösung eintauchen, kommt es zur Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt.

Die elektrolytische Doppelschicht

Nach dem einfachsten Modell einer elektrolytischen Doppelschicht, sind Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens von Elektrode und Elektrolyt nur durch die Hydrathülle der Überschussionen voneinander getrennt. Ein elektrisches Analogon, das sich zur Beschreibung der Doppelschicht eignet, ist ein Kondensator mit der Kapazität C .

Für eine reine Kapazität gilt die Beziehung:

$$I = C \frac{dU}{dt} \quad (2.2.5-8)$$

Für den Strom und die Spannung gelten bei Wechselspannung jedoch die Gleichungen (2.2.5-1) und (2.2.5-2) und somit ist Gleichung (2.2.5-8) nur erfüllt, wenn der Strom der Spannung um $\frac{\pi}{2}$ vorausseilt. Für die Impedanz eines Kondensators gilt dann:

$$Z = \frac{U}{I} = |Z| \left\{ \cos\left(-\frac{\pi}{2}\right) + i \sin\left(-\frac{\pi}{2}\right) \right\} = \frac{1}{\omega C} (-i) = \frac{1}{i\omega C} \quad (2.2.5-9)$$

Kombiniert man Gleichung (2.2.5-9) und (2.2.5-7), so erhält man die Impedanz der einfachsten denkbaren elektrochemischen Zelle, bei der z.B. ein inertes Metall in einen inerten Elektrolyten eintaucht.

$$Z_{Zelle} = R_{sol} + \frac{1}{i\omega C} \quad (2.2.5-10)$$

Bei Anwesenheit elektrochemisch umsetzbarer Spezies reicht diese Beschreibung jedoch nicht mehr aus. Findet in der Zelle ein FARADAY'scher Prozess statt, sind zusätzlich noch Durchtritts- und Diffusionsprozesse zu beachten.

Durchtrittsreaktion bei Gleichgewichtspotential

Betrachtet man zunächst den einfachsten Fall einer ausschließlich durchtrittskontrollierten Reaktion, so lässt sich das Strom-Spannungsverhalten über die BUTLER-VOLMER-Gleichung beschreiben. Nimmt man der Einfachheit halber an, man befindet sich am Gleichgewichtspotential der Reaktion und es finden nur sehr kleine Störungen des Gleichgewichtspotentials statt, hat die Strom-Spannungskurve einen linearen Verlauf (s. Abb. 24).

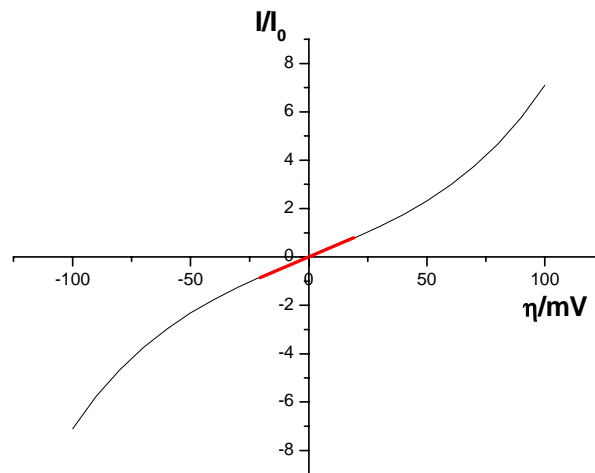


Abb. 24: Linearer Verlauf der Strom-Spannungskurve

Aus der Steigung der Strom-Spannungskurve lässt sich dann über

$$\frac{d\eta_D}{di_D} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_0} = R_{ct} \quad (2.2.5-11)$$

mit der Austauschstromdichte i_0 der Durchtrittswiderstand R_{ct} (charge-transfer-Widerstand) berechnen [84]. Im betrachteten Bereich ist der Durchtrittswiderstand eine Konstante (und somit frequenzunabhängig). In diesem Fall tritt neben dem Elektrolytwiderstand und der Doppelschichtkapazität C_{dl} der Durchtrittswiderstand als additives Element auf. Für die Beschreibung der Impedanz einer solchen elektrochemischen Zelle mit Durchtrittsreaktion wird üblicherweise das folgende Ersatzschaltbild verwendet (Abb. 25).

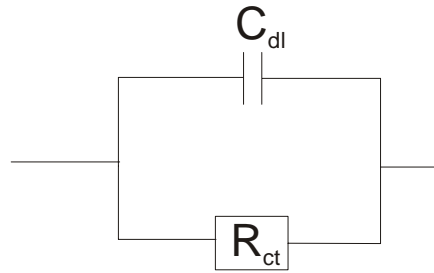


Abb. 25: Ersatzschaltbild für eine ausschließlich durchtrittskontrollierte Reaktion

Unter Vernachlässigung des Elektrolytwiderstandes ergibt für sich die Impedanz somit:

$$\frac{1}{Z_D} = \frac{1}{Z_{R_{ct}}} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R_{ct}} + i\omega C \quad (2.2.5-12)$$

$$Z_D = \frac{R_{ct} + i\omega R_{ct}^2 C}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C^2} \quad (2.2.5-13)$$

Die mathematische Beschreibung einer elektrochemischen Zelle mit Elektrolytwiderstand ergibt:

$$Z_{Zelle} = \frac{R_{ct} + i\omega R_{ct}^2 C}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C^2} + R_{sol} \quad (2.2.5-14)$$

Stellt man diesen Zusammenhang in einem NYQUIST-Diagramm dar, so ergibt sich ein Halbkreis, wie er in Abb. 26 dargestellt ist.

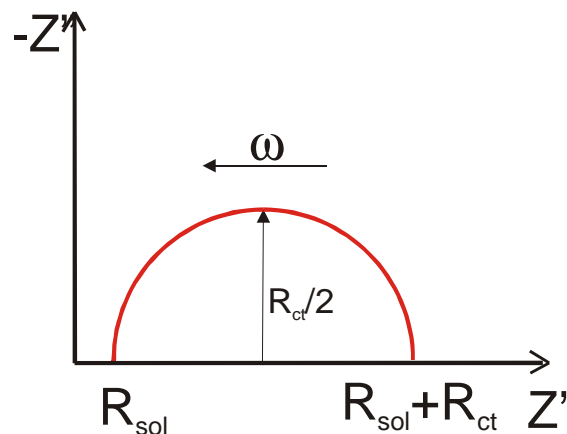


Abb. 26: Verlauf des NYQUIST-Diagramms für eine ausschließlich durchtrittskontrollierte Reaktion

Die bisherige Betrachtung ging davon aus, dass man sich am Gleichgewichtspotential der Reaktion befindet. Wird das Gleichspannungspotential weiter vom Gleichgewichtspotential wegbewegt, so bleibt zwar der qualitative Verlauf des NYQUIST-Diagramms gleich, der Durchtrittswiderstand ist dann jedoch keine Konstante mehr.

Durchtrittswiderstand außerhalb des Gleichgewichtspotentials

Befindet man sich nicht am Gleichgewichtspotential, so kann der Strom-Spannungsverlauf nicht mehr durch eine Gerade angenähert werden (Abb. 27). Einen Ausdruck für den Durchtrittswiderstand erhält man in diesem Fall durch Differenzieren der BUTLER-VOLLMER-Gleichung an der Stelle $E(DC)$ (Abb. 27).

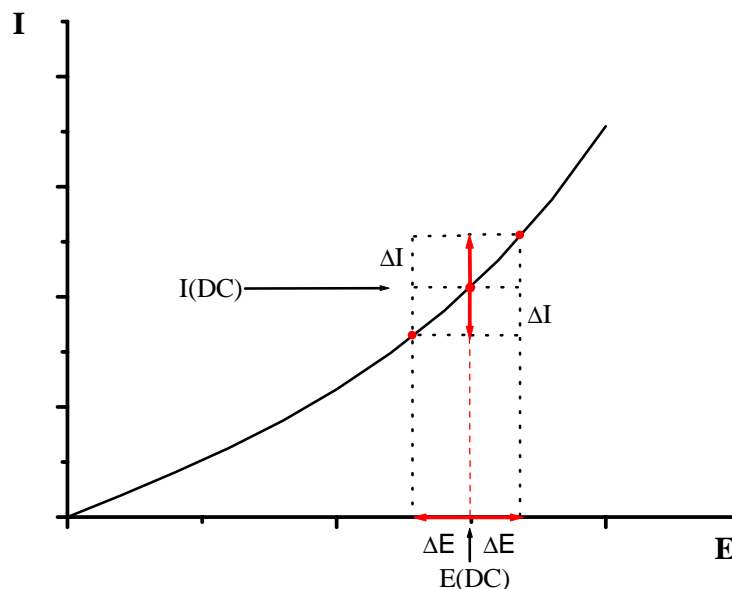


Abb. 27: Auswirkungen einer Wechsellspannungsamplitude außerhalb des Gleichgewichtspotentials

Für die Stromänderung ΔI erhält man aus der Differenzierung der BUTLER-VOLLMER-Gleichung:

$$\Delta I = -nFAk^0 \left[\frac{-cnF}{RT} \cdot c_{ox}^* \cdot \exp\left(-\frac{cnF}{RT}(E_{DC} - E^\theta)\right) + \frac{-(1-\alpha)nF}{RT} c_{red}^* \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_{DC} - E^\theta)\right) \right] \cdot \Delta E \quad (2.2.5-15)$$

$$+ nFAk^0 \left[\Delta c_{ox}^s \cdot \exp\left(-\frac{cnF}{RT}(E_{DC} - E^\theta)\right) - \Delta c_{red}^s \cdot \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_{DC} - E^\theta)\right) \right]$$

Der Ausdruck lässt sich nach $\frac{\Delta U}{\Delta I} = R_{ct}$ umformen und man erhält für den Durchtrittswiderstand den Ausdruck:

$$R_{ct} = \frac{RT / (n^2 F^2 k^0 A)}{\left[\alpha \cdot c_{ox}^* \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E_{DC} - E^\theta)\right) - (1 - \alpha) c_{red}^* \cdot \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} (E_{DC} - E^\theta)\right) \right]} \quad (2.2.5-16)$$

Die bisherigen mathematischen Ausdrücke können zwar eine Durchtrittsreaktion beschreiben, jedoch finden in realen elektrochemischen Zellen zusätzlich Transportprozesse statt. Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln soll hier nur der Stofftransport durch Diffusion näher betrachtet werden.

Diffusion - die Warburg-Impedanz

Um Diffusionsvorgänge unter Wechselspannungsbedingungen beschreiben zu können, geht man zunächst von der Annahme aus, dass für kleine Spannungsintervalle ein linearer Zusammenhang zwischen der Spannung und der Konzentration besteht, so dass eine sinusförmige Spannungsänderung eine ebenfalls sinusförmige Konzentrationsänderung zur Folge hat.

Unter Annahme einer unendlich ausgedehnten Elektrodenfläche und semi-infiniten Diffusion kann dann das 2. FICK'sche Gesetz mit den folgenden Randbedingungen gelöst werden, um einen Ausdruck für die Konzentrationsänderungen zu erhalten.

$$t = 0, x \geq 0 \quad c = c^* \text{ (Ausgangskonzentration)} \quad (2.2.5-17)$$

$$t > 0, x = 0 \quad c = c^* + \Delta c \quad (2.2.5-18)$$

mit $\Delta c = \Delta c_{\max} \cdot \cos(\omega t)$ und Δc_{\max} = maximale Amplitude.

Als Ergebnis erhält man für die Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von x und t :

$$\Delta c = \Delta c_{\max} \exp\left\{-x \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right\} \cos\left\{\omega t - x \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D}}\right\} + (\text{Einschwingterm}) \quad (2.2.5-19)$$

Während der erste Exponentialterm die Abnahme der Amplitude mit wachsendem Elektrodenabstand darstellt, beschreibt der Kosinusterm den periodischen Verlauf der Konzentrationsschwankungen und die ortsabhängige Phasenverschiebung des Stromes. Diese vergrößert sich mit zunehmendem Abstand zur Elektrodenoberfläche und verschwindet für $x = 0$.

Über das 1. FICK'sche Gesetz

$$I(t) = -nFAD \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.2.5-20)$$

erhält man den zeitlichen Verlauf des Stroms $I(t)$. Durch Differenziation von Gleichung (2.2.5-19) nach der Ortskoordinate x erhält man:

$$\left(\frac{dc}{dx} \right) = \Delta c_{\max} \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \cdot \exp \left\{ -x \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \right\} \cdot (-\sqrt{2}) \cdot \cos \left\{ \omega t - x \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D}} + \frac{\pi}{4} \right\}, \quad (2.2.5-21)$$

was eingesetzt in Gleichung (2.2.5-20) für $x = 0$.

$$I(t) = -n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot \Delta c_{\max} \cdot \sqrt{\frac{\omega}{2D}} \cdot (-\sqrt{2}) \cdot \cos \left\{ \omega t + \frac{\pi}{4} \right\} \quad (2.2.5-22)$$

liefert. Mit Hilfe des Ausdrucks für den zeitabhängigen Strom $I(t)$ kann über $Z = UI^{-1}$ die konzentrationsabhängige Warburg-Impedanz Z_W berechnet werden. Es fehlt jedoch noch ein Zusammenhang zwischen der Spannung und der Konzentration, welcher über die NERNST-Gleichung erhalten werden kann.

Aus der NERNST-Gleichung ergibt sich am Standardpotential durch Umformen der differentielle Ausdruck:

$$(dE)_{E^\theta} = \frac{RT}{nF} d \ln c = \frac{RT}{nFc^*} (dc)_c^* \quad (2.2.5.23)$$

Für eine größere Änderung der Spannung, die jedoch immer noch klein gegenüber 59 mV ist, kann als Näherung

$$\underbrace{(\Delta E)_{E^{\theta}}}_{U_0} = \frac{RT}{nFc^*} (\Delta c)_c \quad (2.2.5.24)$$

verwendet werden. Für die konzentrationsabhängige Warburg-Impedanz Z_W erhält man aus Gleichung (2.2.5-22) und (2.2.5-24) den folgenden Ausdruck:

$$Z_W = \frac{U_0}{I_0} \left\{ \cos\left(-\frac{\pi}{4}\right) + i \sin\left(-\frac{\pi}{4}\right) \right\} = \frac{RT}{c^* AD \sqrt{\frac{\omega}{2D}} (-\sqrt{2})} \left\{ \cos\left(-\frac{\pi}{4}\right) + i \sin\left(-\frac{\pi}{4}\right) \right\} \quad (2.2.5.25)$$

Man erkennt leicht, dass Real- und Imaginärteil betragsgleich sind und sich somit im Nyquist-Plot eine Gerade mit der Steigung 1 ergibt (Abb. 28). Bei sehr hohen Frequenzen geht die Warburg-Impedanz gegen Null.

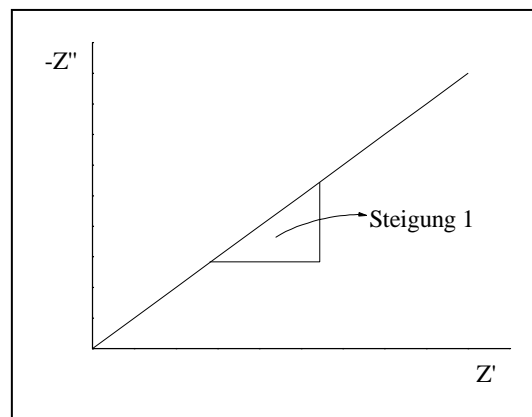


Abb.28: Darstellung der Warburg-Impedanz im NYQUIST-Diagramm

Die Faraday-Impedanz

Treten sowohl Diffusionsprozesse als auch Durchtrittshemmung bei einer elektrochemischen Reaktion auf, so müssen zur Berechnung der Impedanz der Durchtrittswiderstand und die Warburg-Impedanz kombiniert werden. Beide Prozesse sind jedoch nicht unabhängig voneinander, so dass der Durchtrittswiderstand nicht wie der Elektrolytwiderstand als einfaches additives Element auftritt, sondern sich sein Wert gegenüber einer ausschließlich durchtrittskontrollierten Reaktion ändert.

Nimmt man zur Vereinfachung an, dass die Impedanz der elektrochemischen Reaktion am Standardpotential gemessen wird und neben semi-infiniten Diffusion eine planare Elektrodenoberfläche vorliegt, so lässt sich die Faraday-Impedanz mit der Definition von R_{ct} aus Gleichung (2.2.5-11) zu

$$Z_F = R_{ct} + Z_W = \left(R_{ct} + \frac{\sigma_{ox} + \sigma_{red}}{\sqrt{\omega}} (1-i) \right) \quad (2.2.5-26)$$

umformen. σ_{ox} und σ_{red} werden als Warburg-Koeffizienten der oxidierten und reduzierten Spezies bezeichnet und haben die Form:

$$\sigma_{ox} = \frac{RT}{n^2 F^2 A (\sqrt{2})} \frac{1/\sqrt{D_{ox}}}{\alpha c_{ox} + (1-\alpha) c_{red} \exp\{nF/RT (E - E^\theta)\}} \quad (2.2.5-27)$$

$$\sigma_{red} = \frac{RT}{n^2 F^2 A (\sqrt{2})} \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{D_{red}}} \right) \exp\{nF/RT (E - E^\theta)\}}{\alpha c_{ox} + (1-\alpha) c_{red} \exp\{nF/RT (E - E^\theta)\}} \quad (2.2.5-28)$$

Unter Annahme gleicher Konzentration c von oxidierten und reduzierten Form und einem Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,5$ vereinfachen sich die Gleichungen (2.2.5-27) und (2.2.5-28) zu:

$$\sigma_{ox} + \sigma_{red} = \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A c^* \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{red}}} \right) \quad (2.2.5-30)$$

Für die Faraday-Impedanz Z_F ergibt sich dann der Ausdruck:

$$Z_F = R_{ct} + Z_W = \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1-i) \right) \quad (2.2.5-30)$$

In Anlehnung an Abschnitt 2.2.3 entspricht der Durchtrittswiderstand im Falle eines korrodierenden Metalls dem Polarisationswiderstand R_p . Somit können Impedanzmessungen auch zur Charakterisierung von Korrosionsprozessen eingesetzt werden. Zwar stellt die EIS höhere Anforderungen an die Messapparatur, sie hat jedoch den Vorteil, dass Korrosionsparameter wie der Polarisationswiderstand zerstörungsfrei zugänglich sind, da die Messungen durch kleine Variationen der Spannung bei Gleichgewichtspotential stattfinden.

Zur Behandlung einer realen elektrochemischen Zelle muss die Faraday-Impedanz zusätzlich noch mit der Doppelschichtkapazität (und dem rein OHM'schen Elektrolytwiderstand) kombiniert werden. Wie oben bereits gezeigt, lassen sich anschauliche mathematische Zusammenhänge schon bei der Behandlung der Faraday-Impedanz nur über Näherungen und Vereinfachungen darstellen. Durch die Kombination der Doppelschichtkapazität, die ebenfalls einen komplexen Anteil enthält, wird die mathematische Behandlung zusätzlich erschwert, weswegen an dieser Stelle auf sie verzichtet wird und die für die Interpretation der Impedanzspektren wichtigen Aspekte graphisch dargestellt und nur Grenzfälle betrachtet werden. Eingehende Berechnungen zur Gesamtimpedanz finden sich in [83].

Impedanzverhalten einer elektrochemischen Zelle

Eine reale elektrochemische (Halb-) Zelle lässt sich als Ersatzschaltbild durch die Kombination der bisher beschriebenen Elemente durch ein Ersatzschaltbild, wie es in Abbildung 29 dargestellt ist, vollständig beschreiben.

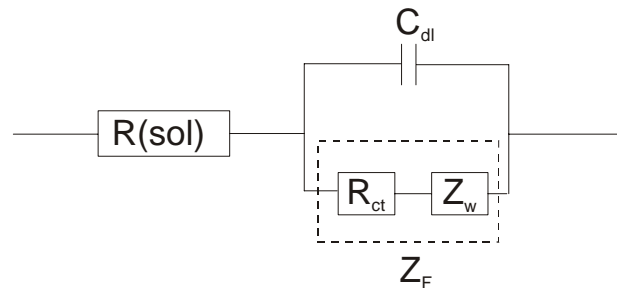


Abb.29: Ersatzschaltbild für eine einfache Elektrodenreaktion, $Z_F = \text{FARADAY-Impedanz}$

Betrachtet man den Verlauf eines Impedanzspektrums einer solchen Zelle, so läßt sich für die Grenzfälle sehr hoher und sehr niedriger Frequenzen die Impedanz der Zelle mathematisch anschaulich beschreiben. Im Falle der hoher Messfrequenzen ist der Diffusionsanteil an der Gesamt-Impedanz gering und der Term $\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}$ aus Gleichung (2.2.5-30) vernachlässigbar klein gegenüber R_{ct} . In diesem Fall lässt sich die Elektrodenimpedanz als Kreisgleichung darstellen [83]:

$$\left(Z' - R_{sol} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (2.2.5-30)$$

Physikalisch gesehen ist der Wechsel der Spannungsänderung so schnell, dass sich keine merklichen Konzentrationsgradienten an der Elektrode ausbilden können und es ergibt sich ein Verlauf wie bei der Parallelschaltung von Doppelschichtkapazität und Durchtrittswiderstand (vergl. Abb. 26).

Der andere Grenzfall tritt auf, wenn die Messfrequenz sehr niedrig ist. Die Elektrodenreaktion wird dann durch die An- und Abdiffusion der umsetzbaren Spezies bestimmt und es ergibt sich eine Warburg-Gerade mit der Geradengleichung:

$$-Z'' = Z' - [R_{ct} + R_{sol} - 2\sigma^2 \cdot C_{dl}] \quad (2.2.5-31)$$

Bei einer Impedanzmessung wird üblicherweise ein größerer Frequenzbereich (typischerweise 10kHz bis 0,1Hz) erfasst, so dass sowohl die oberen beiden Grenzfälle, als auch der Übergang zwischen diesen beiden erfasst wird.

Für ein solches Impedanzspektrum gibt es mehrere Darstellungsweisen, die wohl verbreitetste ist die Auftragung $-Z''$ vs. Z' , welche auch als „Complex-Plane“ oder „Nyquist“- Diagramm bezeichnet wird [83].

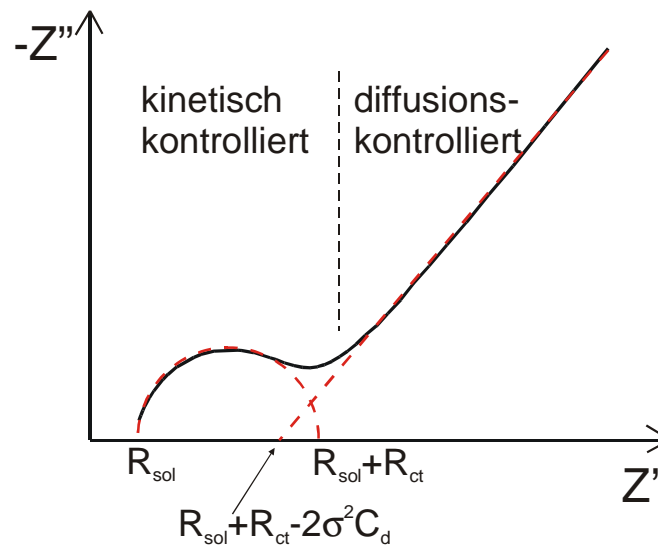


Abb.30: Nyquist Diagramm einer einfachen Redoxreaktion $Ox + ne^- \rightarrow Red$

Betrachtet man die Grenzfälle mathematisch, so erhält man für sehr kleine Frequenzen nach Gleichung (2.2.4-31) eine Gerade (---) mit der Steigung eins. Auf die Realteilachse verlängert ergibt die Gerade ein Achsenabschnitt von $R_{ct} + R_{sol} - 2\sigma^2 \cdot C_{dl}$. Bei genügend kleinen Frequenzen erstrecken sich die Konzentrationsänderungen, d.h. die Abweichungen der Konzentrationswerte von denen im Elektrolytinneren, relativ weit in den Elektrolyten. Damit sind die Konzentrationsgradienten an der Elektrode relativ klein, die Gesamtreaktion ist diffusionsbestimmt und die Impedanz entspricht der Warburg-Impedanz.

Bei hohen Frequenzen sind demgegenüber die Konzentrationsprofile an der Elektrode extrem steil, es findet ein schneller Ab- und Antransport umsetzbarer Spezies statt, so dass die Diffusion nicht mehr bestimmend für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist. Die Reaktion ist nur noch durch den endlichen Ladungstransfer zur Elektrode bestimmt, die Warburgimpedanz wird vernachlässigbar klein und die Reaktion ist kinetisch kontrolliert. Der auftretende RANDLES-Halbkreis mit dem Radius $\frac{R_{ct}}{2}$ schneidet bei sehr hohen Frequenzen die Realteilachse beim Wert des Elektrolytwiderstand R_{sol} , er endet beim Achsenabschnitt $R_{sol} + R_{ct}$.

Ein Impedanzspektrum wie in Abb. 30 erhält man normalerweise jedoch nur unter idealen Bedingungen und bei einfachen Reaktionen. Die Impedanz wird im Falle von Festelektroden stark von deren Oberflächeneigenschaften beeinflusst und ermöglicht die Untersuchung von Korrosionsphänomenen, blockierten Oberflächen und Transporteigenschaften durch Membranen [63,108,109]. Ein Impedanzexperiment wird generell nach dem folgenden Schema durchgeführt (Abb. 31).

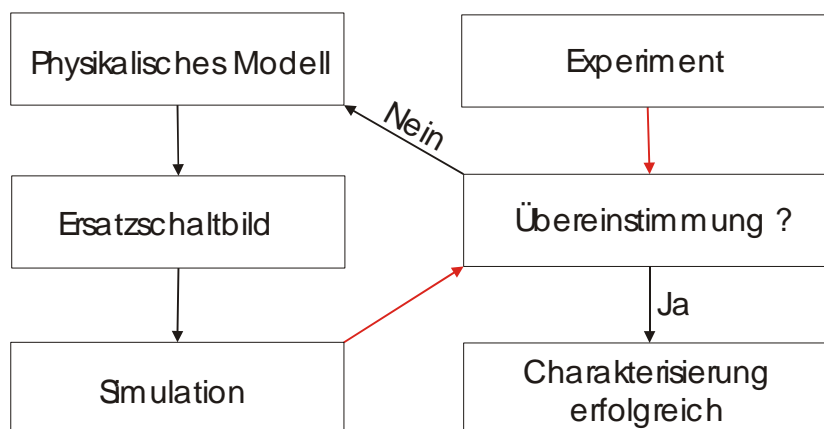


Abb.31: Ablaufschema eines EIS-Experiments

Grundlage einer Impedanzmessung stellt immer ein physikalisches Modell einer erwarteten Elektrodenreaktion dar. Das zugehörige Ersatzschaltbild kann mit geeigneter Software (im Falle dieser Arbeit FRA2, Autolab Instruments, Ecochemie, Niederlande) simuliert und auf Übereinstimmung mit den experimentellen Daten überprüft werden. Stimmen Experiment und

simulierte Daten überein, können für die einzelnen Teile des elektrochemischen Systems (Doppelschichtkapazität, Warburg-Impedanz, Charge-Transfer-Widerstand etc.) die physikalischen Daten ermittelt werden.

In dieser Arbeit wurde die EIS benutzt um die Elektrodeneigenschaften von Dünnschichtelektroden zu charakterisieren. Wie bereits erläutert können an den Elektroden sowohl Korrosionsphänomene, als auch Belegungen durch nichtleitende Filme (Kleberreste, Oxidschichten) auftreten. Bisher wurde jedoch nicht auf die Elektrodenoberfläche selbst eingegangen, die auf mikroskopischer Ebene ebenfalls einen starken Einfluss auf die Elektrodenimpedanz haben kann. Bei den bisherigen Grundlagen wurde davon ausgegangen, dass eine glatte Elektrodenoberfläche (Rauigkeiten im Bereich weniger nm) vorliegt. Dies trifft streng genommen nur auf Oberflächen von kommerziellen, massiven Elektroden zu und kann nicht ohne weiteres auf gesputterte Dünnschichtelektroden, wie sie in Mikrochips verwendet werden, übertragen werden. Durch den Sputterprozess ist der Kunststoff während der Herstellung starken thermischen und kinetischen Effekten durch auftreffende Metall- und Argon-Teilchen ausgesetzt. Außerdem werden die Schichten teilweise bei Anwesenheit von Sauerstoff hergestellt, welcher beim Sputterprozess chemisch mit der Kunststoffoberfläche reagieren kann [110]. Unter diesen Bedingungen können die hergestellten Schichten starke Oberflächenrauigkeiten bzw. Porositäten aufweisen, welche die Elektrodenimpedanz beeinflussen können. Dieser Einfluss äußert sich häufig - aber nicht nur - im diffusionskontrollierten Bereich eines Impedanzspektrums durch eine Steigung kleiner 1 relativ zur Realteilachse, wie sie für die Warburg-Impedanz üblich ist. Zusätzlich dazu kommt es meist zu einer Depression des RANDLES-Halbkreises, weswegen für solche nichtidealen Fälle das sogenannte „Constant Phase Element“ (CPE) eingeführt wurde.

Das Constant Phase Element (CPE)

Die Impedanz Z_{CPE} eines solchen CPE lässt sich über die Gleichung

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(i\omega)^n} \quad (2.2.5-32)$$

berechnen. Die Impedanz des CPE ähnelt der einer Kapazität und entspricht dieser, wenn $n = 1$ ist. Werte für n liegen im Bereich 0,5 für raue Elektroden und 1 für ideal glatte Elektroden.

Veränderungen der Elektrodenoberfläche durch Korrosion oder Rauigkeit betreffen also den nichtfaraday'schen Anteil der Elektrodenimpedanz und sind durch das Auftreten eines CPE gekennzeichnet. Eine interessante Darstellung liefert de Levie in [111].

Nichtleitende Filme auf den Mikrochip-Elektroden, wie sie z.B. durch Kleberreste oder Oxidschichten auftreten können sind nur durch komplexere Ersatzschaltbilder, wie beispielweise in Abb. 32 dargestellt, erfassbar.

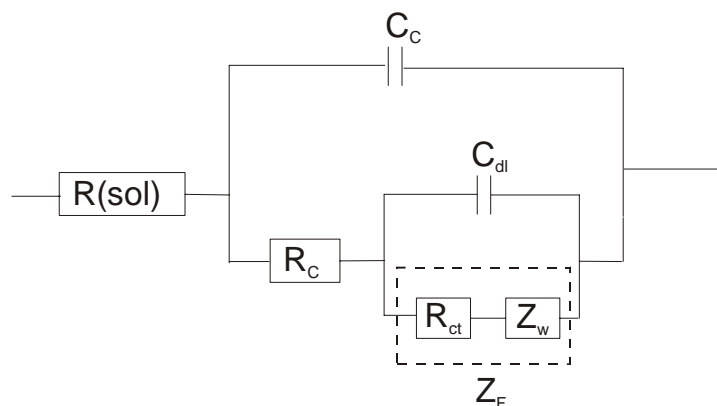


Abb. 32: Ersatzschaltbild für eine (poröse) nichtleitende Beschichtung auf einer Elektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten [61].

Die zusätzlichen Elemente C_c und R_c stellen eine zusätzliche Kapazität (Coating Capacitance) der organischen Schicht und einen zusätzlichen Widerstand (Poren-Widerstand) dar. C_c ist hier die Kapazität der intakten Beschichtung, im Falle der Mikrochipelektroden also einen Bereich

vollständiger Bedeckung mit Kleber. Diese Kapazität sollte sehr viel kleiner sein als die Doppelschichtkapazität und im Bereich von pF oder nF liegen. R_C wäre in diesem Fall der Gesamtwiderstand von ionenleitenden Pfaden durch die organische Schicht.

Dieses Ersatzschaltbild gilt natürlich nur, falls die Elektrode komplett mit einer Kleberschicht bedeckt sein sollte, welche an einigen Stellen „Löcher“ aufweist, die eine Elektrodenreaktion ermöglichen. Solche Elektroden sollten sich bei einer einfachen Leitfähigkeitsmessung durch einen sehr hohen Widerstand bemerkbar machen.

Zusätzlich zu den elektrochemischen Untersuchungsmethoden wurden zur Charakterisierung der Elektroden bzw. Elektrodenschichten auch bildgebende und Tiefenprofil-Analysenmethoden eingesetzt, auf deren Messprinzipien im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

2.3 GRUNDLAGEN DER OBERFLÄCHEN- UND TIEFENPROFILMETHODEN

Elektrochemische Untersuchungsmethoden eignen sich zwar sehr gut, um Oberflächenphänomene von Dünnschichtelektroden zu untersuchen, die erhaltenen Ergebnisse sind jedoch auf die gesamte, der Lösung ausgesetzte Elektrodenoberfläche bezogen. Randeffekte, wie sie durch die Herstellungsbedingungen der Schichtstrukturen entstehen können, sind zwar auch elektrochemisch erfassbar, sie können jedoch nicht einem bestimmten Bereich der Dünnschichtelektroden zugeordnet werden. Aus diesem Grund wurden unterstützend zu den elektrochemischen Methoden zum einen bildgebende Oberflächenmethoden wie die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) und die Weißlichtinterferometrie (WLI) und zum anderen die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt, um Informationen über die Morphologie und die tiefenaufgelöste Zusammensetzung der Dünnschichtelektroden zu erhalten. Die bildgebenden Oberflächenmethoden wurden vor allem zur Charakterisierung der Oberflächenrauigkeit und dem eventuellen Vorhandensein von Oberflächendefekten (Risse, Löcher) auf den gesputterten Dünnschichtelektroden eingesetzt. Die XPS ermöglicht eine tiefenaufgelöste Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der Schichtsysteme und wurde deswegen zur Ergänzung der Oberflächenmethoden eingesetzt.

2.3.1 Die Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht die bildliche Darstellung der Topographie einer Oberfläche im Nanometerbereich. Hierzu wird mit einer sehr feinen Messspitze eine Oberfläche im Rasterverfahren Zeile für Zeile abgetastet. Die Messspitze tritt lokal mit der Oberfläche in Wechselwirkung und die aufgenommenen Messdaten werden Punkt für Punkt von einem Rechner erfasst und farblich dargestellt. Da die Wechselwirkung von Cantilever und Oberfläche nur bei sehr geringen Abstand erfassbar ist, muss die Spitze sehr nah (non-contact mode) über oder in Kontakt (contact mode) mit der Oberfläche gehalten werden, was durch Piezo-Elemente realisiert wird.

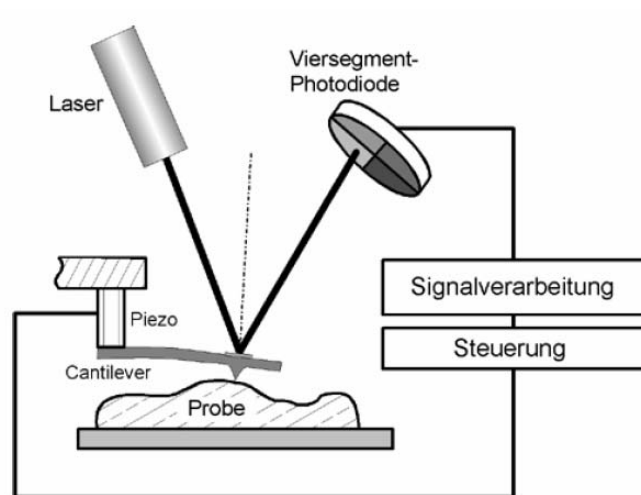


Abb. 33: Schematischer Aufbau eines AFM [112]

Der Cantilever wird durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche gekrümmt. Die Messung dieser Auslenkung geschieht durch einen Laserstrahl, der von der Rückseite des Cantilevers auf eine Photodiode reflektiert wird. Ändert sich die Auslenkung des Cantilevers durch Oberflächenunterschiede wird der Laserstrahl von der Mitte der Viersegment-Photodiode abgelenkt und der entsprechende Messwert erfasst (Lichtzeigermethode). Die Photodiode besteht aus vier Segmenten, um nicht nur die Auf- bzw. Abwärtsbewegung des Cantilevers, sondern auch laterale Auslenkungen durch Reibungskräfte bestimmen zu können (contact mode).

Die Wechselwirkungen zwischen Cantilever und Oberfläche sind im wesentlichen COULOMB- und VAN-DER-WAALS-Kräfte, für deren Gesamtpotential $\varphi(r)$ für den Abstand r zur Oberfläche gilt [82]:

$$\varphi(r) = \underbrace{\frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{Coulomb}} - \underbrace{\frac{K_1}{r^6}}_{\text{Van-der-Waals}} \quad (2.3.1-1)$$

q_1 und q_2 stellen Ladungen auf der Probe bzw. Spitze dar, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und K_1 eine Materialkonstante. Sind Oberfläche und Cantilever geerdet und somit elektrisch neutral so treten keine COULOMB-Wechselwirkungen auf und der COULOMB-Term verschwindet. Wird das AFM im Kontaktmodus betrieben, so können abstoßende Kräfte auf die Spitze des Cantilevers wirken, die ihre Ursache in der Wechselwirkung mit den Elektronenorbitalen haben. Zusammen mit der Van-der-Waals-Wechselwirkung erhält man mit der Konstante K_2 einen Potentialverlauf nach Lenard-Jones [82]:

$$\varphi(r) = -K_2 \left(\frac{1}{r^6} - \frac{1}{r^{12}} \right) \quad (2.3.1-2)$$

Da die AFM in dieser Arbeit nur zur morphologischen Untersuchung der gesputterten Dünnschichtelektroden eingesetzt wurde, soll hier auf weitere Grundlagen verzichtet werden. Für weiterführende Informationen sei auf [113,114] verwiesen.

Die Rasterkraftmikroskopie wurde bei der Untersuchung der Dünnschichtelektroden vor allem deswegen eingesetzt, da mit ihr sehr gute laterale Auflösungen im Nanometerbereich (wie in Abb. 34 gezeigt) erreicht werden können.

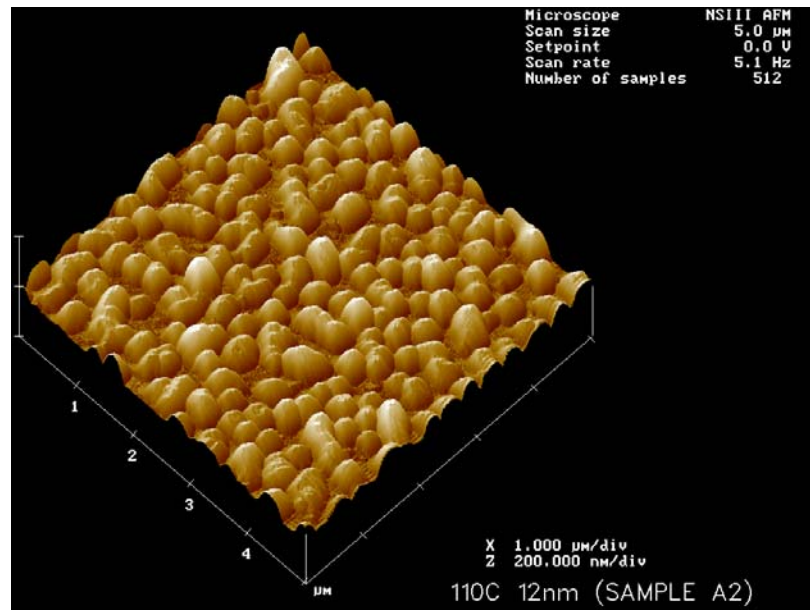


Abb. 34: Beispiel einer AFM-Aufnahme an einer CuCl-Schicht, Scanbereich 5µm [115]

Da die untersuchten Elektrodensysteme Schichtsysteme aus Chrom und Platin bzw. Gold bestehen, ist eine Charakterisierung ihrer Oberfläche wichtig, um Oberflächendefekte wie Risse oder Löcher festzustellen. An diesen Stellen kann nämlich die unter der Edelmetallschicht liegende Haftsicht in direkten Kontakt zur Lösung treten und lokale Angriffsstellen für Korrosionsprozesse bilden.

Der Nachteil der AFM ist die Beschränkung auf eine sehr kleine Scanfläche und ihre Empfindlichkeit gegenüber sehr rauen bzw. unebenen Oberflächen. Bei diesen muss ein größerer Abstand zwischen Oberfläche und Cantilever gewählt werden, damit der Messkopf nicht durch Anstoßen an Erhebungen (z.B. an den Elektrodenkanten der Schichtelektroden) beschädigt wird. Der größere Abstand führt jedoch zu einer Verschlechterung der Auflösung.

Aufgrund dieser Einschränkungen wurde eine weitere bildgebende Oberflächenmethode eingesetzt, die einen schnellen Zugriff auf die Morphologie der Elektrodenschichten (mit einem größeren Scanbereich) ermöglicht.

2.3.2 Weißlichtinterferometrie (WLI)

Die WLI ist ein abbildendes Messverfahren, welches sich die optischen Eigenschaften einer (rauen) Oberfläche zunutze macht. Durch ein optisches Mikroskop wird ein Oberflächenausschnitt auf einem CCD-Aufnehmer abgebildet und mit einem durch Interferenzobjektive erzeugten Bild einer Referenzfläche im gleichen Maßstab überlagert, so dass Bild und Referenz interferieren [113]. Die Struktur der Oberfläche ruft dann Modulationen dieser Interferenz hervor, die zur Rekonstruktion der Oberfläche genutzt werden. Der schematische Messaufbau eines Interferometers ist in Abb. 35 dargestellt:

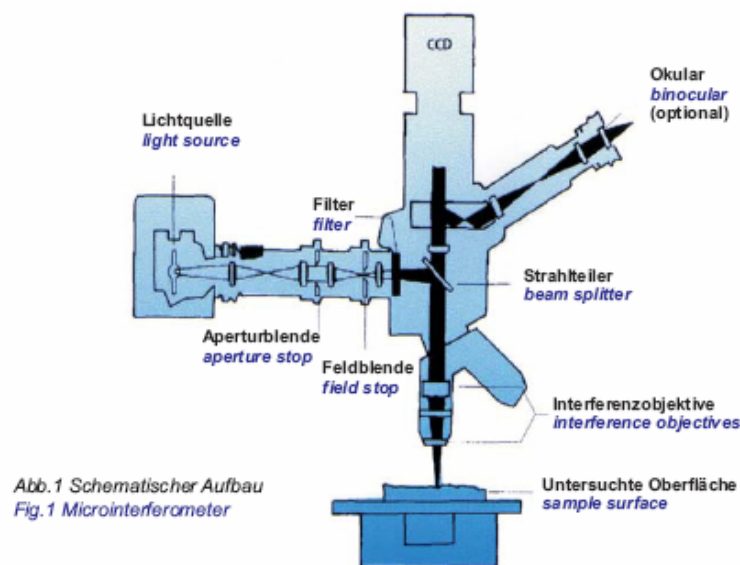


Abb.35: Schematischer Aufbau eines Weißlichtinterferometers [116]

Durch schrittweise Veränderungen des Abstandes zwischen Interferenzobjektiv und Probe werden nach und nach an jedem Punkt der Oberfläche die Interferenzbedingungen erfüllt und es kann ein sehr genaues Höhenprofil der Oberfläche bis in den Subnanometerbereich erhalten werden.

2.3.3 Grundlagen der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die bisher angesprochenen Untersuchungsmethoden eignen sich vor allem zur Charakterisierung der Elektrodenoberfläche der dünnen Schichten, sagen aber wenig über die chemische Zusammensetzung der Schichtsysteme aus. Um festzustellen, wie die einzelnen Schichten chemisch zusammengesetzt sind, ob Chrom oder Chromoxid mit der Edelmetallschicht durch den Sputterprozess vermischt wird, oder in welcher Oxidationsstufe das Chrom in der Haftschicht vorliegt wurde eine Messmethode verwendet, die eine tiefenaufgelöste Analyse der Schichtstrukturen ermöglicht, die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, kurz XPS (*X-ray-photoelectron-spectroscopy*).

Die XPS ist eine der zur Zeit am häufigsten eingesetzten Methode zur Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Schichten. Mit ihr lassen sich die Elementzusammensetzungen verschiedenster Materialien wie Metalllegierungen, Keramiken, Polymere und biologische Proben sehr empfindlich bestimmen [117,118]. Im folgenden soll kurz auf die wesentlichen Grundlagen der XPS eingegangen werden, als weiterführende Literatur sei auf [119,120] verwiesen.

Das Messprinzip der XPS beruht auf dem Photoeffekt, bei dem durch Anregung mit Photonen aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektronen herausgeschlagen und deren kinetische Energie bestimmt wird (Abb. 36) [121].

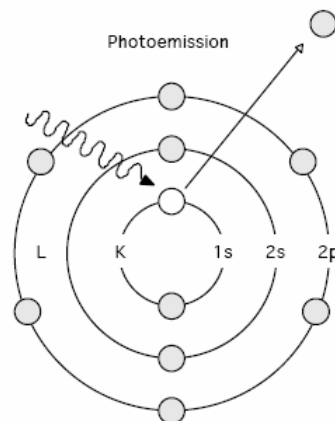


Abb.36: Prinzipdarstellung des Photoeffektes

Zur Anregung des Photoeffektes wird, wie der Name XPS schon andeutet, Röntgenstrahlung der Energie $h \cdot \nu$ verwendet, die in der Lage ist, Rumpfelektronen von Atomen herauszuschlagen. Die austretenden Elektronen, sogenannte Photoelektronen, besitzen die charakteristische Energie $E_{\text{Elektron}}^{\text{kin}}$, die sich durch die Gleichung [122]:

$$E_{\text{Elektron}}^{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_B(k) - e\Phi \quad (2.3.3-1)$$

beschreiben lässt. Die dem Elektron noch inne wohnende kinetische Energie entspricht der Energie der Röntgenstrahlung abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons im k-ten Energiezustand $E_B(k)$ und der Austrittsarbeit $e\phi$. $e\phi$ beinhaltet hier die Energie, die benötigt wird, um das Elektron vom Fermi-Niveau der Probe auf das Vakuumniveau anzuheben. In der Praxis werden in den Term für die Austrittsarbeit zusätzlich noch gerätespezifische Terme mit einbezogen, die z.B. die Beschleunigung des Elektrons aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Probe und Analysator berücksichtigen.

Die Messung dieser Energien erlaubt eine Zuordnung der Elektronen zu bestimmten Elementen und somit zur Zusammensetzung der untersuchten Oberflächen. Die berechneten Bindungsenergien der Elektronen stimmen nicht immer mit denen der reinen Atome überein, sondern sind durch die chemische Umgebung leicht verschoben, so dass nicht nur Aussagen über das Element, sondern auch über die Bindungsart bzw. den Bindungspartner getroffen werden können.

Die XPS ist normalerweise auf die Analyse der Oberfläche beschränkt. Die Röntgenstrahlen dringen zwar tiefer in die Probe ein, die erzeugten Photoelektronen können jedoch nur wenige Nanometer fester Materie durchdringen, so dass kompaktere Proben nicht ohne weiteres analysiert werden können [82].

Mit einem geeigneten Messaufbau ist es jedoch möglich, abwechselnd XPS-Messungen durchzuführen und anschließend die Oberfläche schichtweise abzusputtern, so dass tiefenaufgelöste Messungen vorgenommen werden können. Diese Art der Analyse wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, um den Schichtaufbau der gesputterten Dünnschichtelektroden zu untersuchen. Hierzu wurden flächig gesputterte Schichten von der Edelmetalloberfläche bis zur Kunststoffoberfläche schichtweise (in Schritten von ca. 5-10 nm) untersucht.

*Kapitel 3**3. CHARAKTERISIERUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN MESSSYSTEME*

Die durchgeführten elektrochemischen Messungen wurden alle mittels des Autolab Instruments PGSTAT 20 Potentiostaten/Galvanostaten der Firma Ecochemie (Niederlande) durchgeführt. Dieses modular aufgebaute Messgerät ermöglicht computergestützte voltammetrische und impedanzspektroskopische Messungen an kommerziellen Makro- und Mikroelektroden. Es ist kompatibel mit dem voltammetrischen Messstand VA 663 der Fa. Metrohm (siehe auch Anhang S. 180 unten) und bietet auch die Anschlussmöglichkeit an Mikrochipinterfaces (siehe Anhang S.178 oben) , wie sie zur Messung an den Mikrochipelektroden verwendet wurden. Zur Charakterisierung des Messsystems wurden Versuche an kommerziellen Makroelektroden durchgeführt und mit Literaturwerten verglichen.

3.1 CV-MESSUNGEN

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden im VA-Stand 663 der Firma Metrohm mit einer Drei-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Hierbei diente eine Au-Scheibenelektrode (\varnothing 3mm) als Arbeitselektrode, eine Pt-Stiftelektrode bzw. Glassy- Carbon-Elektrode (GCE) als Gegenelektrode und eine Ag/AgCl/3M KCl-Elektrode als Referenzelektrodensystem.

Um das Messsystem zu validieren, können aus Messungen an einem bekannten elektrochemischen System, wie es z.B. das Hexacyanoferratsystem darstellt, die charakteristischen Messgrößen wie Peakpotentiale, Peakpotentialdifferenzen und Peakstrom-Verhältnisse mit den theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Das elektrochemische Modellsystem Hexacyanoferrat (II/III) ist ein reversibles 1-Elektronensystem. Aufgrund dessen sollten für dieses System die Beziehungen (2.2.1-1) bis (2.2.1-5) erfüllt sein. Abbildung 37 zeigt mit dem oben genannten Messsystem

aufgenommene Cyclovoltammogramme von Hexacyanoferrat (II) bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

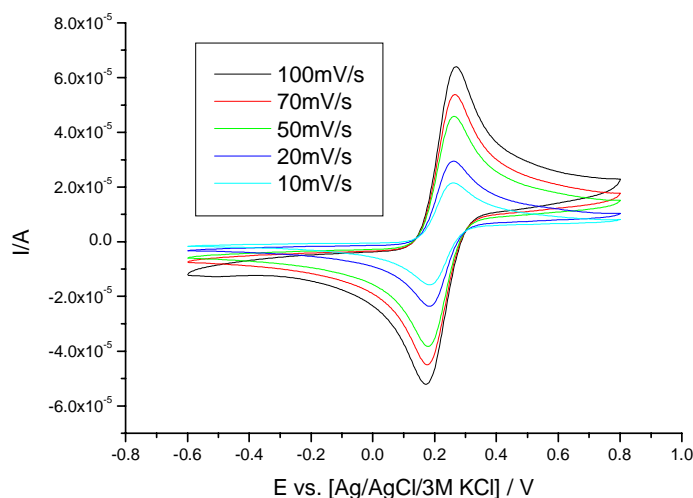


Abb.37: Cyclovoltammogramme von 5mmol/L Hexacyanoferrat (II) in 0,1mol/L KCl als Leitelektrolyt bei versch. Scanraten an einer Au-Makroelektrode ($A=0,071\text{cm}^2$)

Aus der RANDLES-SEVCIK Gleichung (2.2.1-6) wird ersichtlich, dass die Peakströme proportional zur Wurzel der Scanrate sind. In Abbildung 38 sind die Peakströme für I_p gegen die Wurzel der Scanrate $v^{1/2}$ aufgetragen.

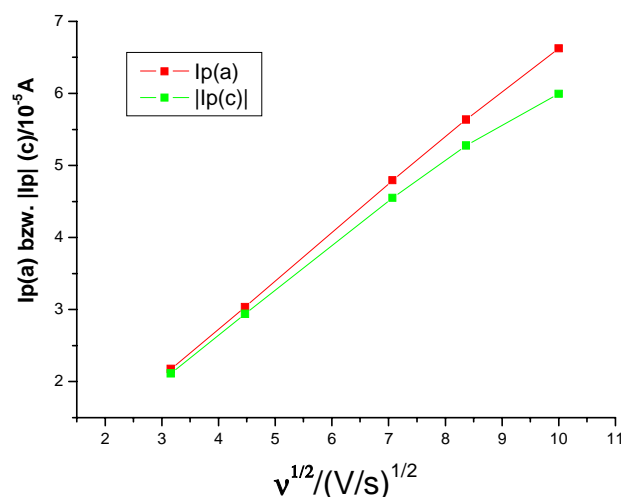


Abb.38: Abhängigkeit der Peakströme für den anodischen (a) und kathodischen Ast (b) von der Wurzel der Scanrate

In Übereinstimmung mit der RANDLES-SEVCIK Gleichung findet sich für beide Peakströme ein linearer Zusammenhang. Ausnahme bildet lediglich der bei 100mV/s gefundene Wert für den kathodischen Peakstrom (siehe dazu auch weiter unten). Lineare Regression für Scanraten von 10-

70mV/s liefert für beide Peakströme Korrelationskoeffizienten von 0,9998. Aus der Auftragung ist zudem ersichtlich, dass ein weiterer Zusammenhang, nämlich der Wert 1 für $I_p(a)/I_p(c)$ nicht ganz erfüllt wird. Hier zeigt sich eine stärker werdende Abweichung vom Wert 1 mit steigender Scanrate. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 39 noch einmal veranschaulicht.

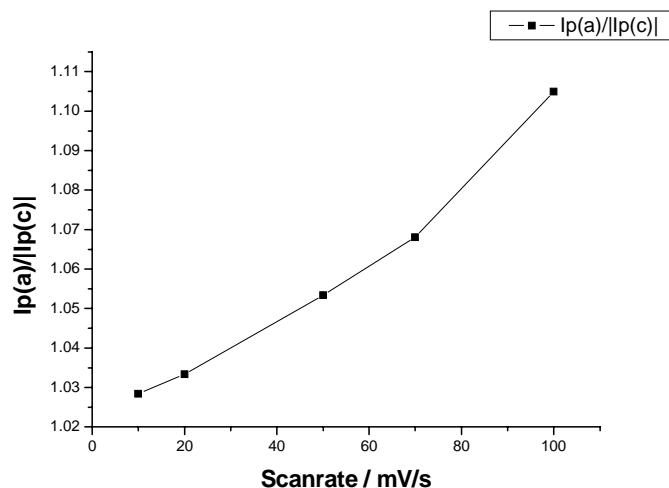


Abb. 39: Quotient der Peakströme als Funktion der Scanrate

Die steigende Abweichung hat ihre Ursache jedoch nicht in den gemessenen Cyclovoltammogrammen, sondern ist durch die Messsoftware des PGStat 20 Potentiostaten bedingt. Die Bestimmung von $I_p(c)$ wird durch ungenaue Festlegung der Basislinie verfälscht.

Verwendet man die empirische Näherungsformel von Nicholson [123]:

$$\frac{I_p(c)}{I_p(a)} = \frac{I_p(c,0)}{I_p(a)} + \frac{0,485 \cdot I_U}{I_p(a)} + 0,086, \quad (3.1-1)$$

in der $I_p(c,0)$ den kathodischen Peakstrom bezogen auf die Nulllinie ($I=0$) darstellt und I_U den Strom beim positiven Umkehrpotential, so erhält man bei 100mV/s Scanrate, welche die größte Abweichung der in Abb. 39 dargestellten Werte zeigt, einen Quotienten von 1,04 anstatt der durch die Software ermittelten 1,10. Die von der Auswertesoftware des Autolab PGStat 20 ermittelten Werte für die Peakströme müssen demnach vor allem bei höheren Scangeschwindigkeiten angepasst bzw. korrigiert werden.

Neben der korrekten Erfassung der Ströme ist bei der Cyclovoltammetrie eine genaue Potentialkontrolle erforderlich. So sollte bei der Verwendung von Hexacyanoferrat die Lage des

Ruhepotentials, der Peakpotentiale und die Differenz $|E_p - E_{p/2}|$ (siehe Gleichung 2.2.1-3) unabhängig von der Scanrate sein.

Vorschubgeschw.	E^*/mV	$E_p(a)$	$E_p(c)$	$E_p - E_{p/2}(a)$	$E_p - E_{p/2}(c)$
100	223,5	269	174	62	-67
70	223,1	267	179	60	-64
50	222,6	262	179	59	-64
20	222,7	259	184	58	-60
10	222,6	259	184	58	-58
Standardabw. (%)	0.4	4.6	4.2	1.7	3.6

Tabelle 2: Charakteristische Potentialwerte der Cyclovoltammogramme

Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, ist das Formalpotential bei allen Messungen mit einer Abweichung $\pm 0,8$ mV konstant. In der Literatur findet sich für das Ruhepotential im vorliegenden Elektrolytsystem 216mV [124], was sehr gut mit den gefundenen Werten übereinstimmt.

Im betrachteten Bereich sind die Abweichungen der Potentialwerte kleiner ± 13 mV, so dass das Modellsystem in guter Näherung als reversibel angesehen werden kann. Zu höheren Scanraten zeigen sich erste Anzeichen für ein quasireversibles Verhalten, was sich in einer langsam wachsenden Abhängigkeit der Potentiale von der Scanrate bemerkbar macht.

Da sich in der Literatur sehr unterschiedliche Werte zwischen $6,38 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ bis $8,42 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2$ für die Diffusionskoeffizienten des Hexacyanoferratsystems finden (siehe auch S. 16), wurden diese aus cyclovoltammetrischen Messungen von je 5mM Hexacyanoferrat (II)/(III)-Lösungen mit 0,1M KCl als Leitelektrolyt unter Verwendung des Autolab PGStat20 neu bestimmt.

Aus den erhaltenen Cyclovoltammogrammen errechnen sich die Diffusionskoeffizienten der reduzierten und oxidierten Form zu den in Tabelle 3 angegebenen Werten:

$D(Fe(CN)_6^{4-})$	$5.13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$
$D(Fe(CN)_6^{3-})$	$8.43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$
gemittelter Diffusionskoeffizient \tilde{D}	$6.78 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$

Tabelle 3: Errechnete Diffusionskoeffizienten für das Hexacyanoferratsystem

Die errechneten Werte liegen etwas unter bzw. über den in der Literatur gefundenen Werten, der gemittelte Diffusionskoeffizient stimmt jedoch sehr gut mit den Literaturwerten ($\tilde{D} = 6.97 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$) überein [125].

Da zur Charakterisierung der on-chip-Elektroden auf Mikrochips neben der Cyclovoltammetrie auch die Impedanzspektroskopie eingesetzt wird, wurden mit dem Messsystem auch Impedanzmessungen am Hexacyanoferratsystem durchgeführt.

3.2 IMPEDANZMESSUNGEN

Unabhängig von der Reversibilität des Hexacyanoferratsystems kann das Impedanzverhalten durch das folgende Ersatzschaltbild beschrieben werden..

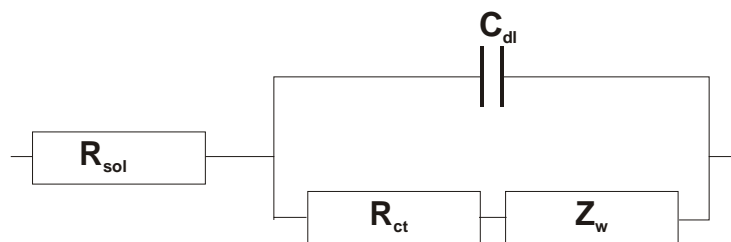


Abb.40: Ersatzschaltbild für einen einfachen reversiblen Redoxprozess an einer Elektrode

Das Ergebnis der Messung an einer Au-Makroelektrode ($d=3\text{mm}$) ist in Abbildung 41 dargestellt. Hierzu wurde eine Hexacyanoferrat-Lsg. mit den Konzentrationen 10mmol/L Hexacyanoferrat (II) und 10mmol/L Hexacyanoferrat (III) in $0,1\text{M}$ KCl als Leitelektrolyt verwendet. Die Messung wurde im VA-Stand 663 mit einer Ag/AgCl/3M KCl-Lsg. durchgeführt.

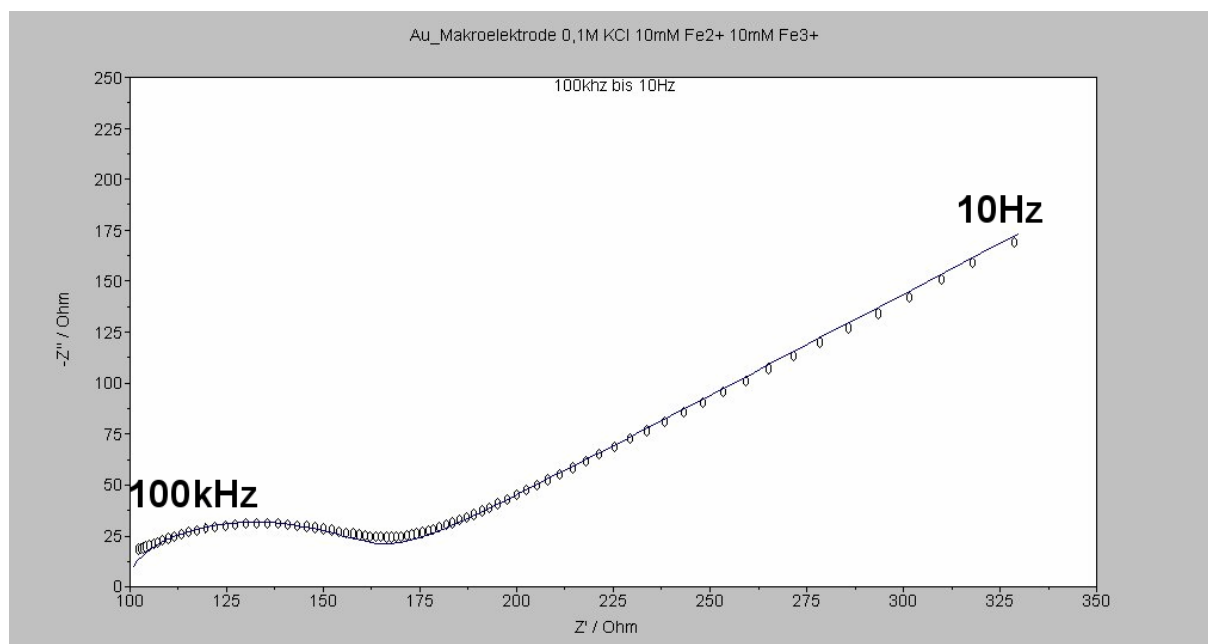


Abb.41: Impedanzspektrum (Nyquist-Plot) von 10mmol/L $Fe(CN)_6^{3-}$ und 10mmol/L $Fe(CN)_6^{4-}$ in 0,1M KCl-Lsg. an einer Au-Makroelektrode bei OCP, 4 mV Amplitude

Das gemessene Impedanzspektrum (Kreise) wurde mittels der Autolab-Software (Fra2) unter Verwendung des Ersatzschaltbildes in Abb. 40 angepasst (blaue Linie) und die Widerstandswerte der Teilelemente entsprechend Abb. 40 bestimmt.

Das angefüttete Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem realen Verlauf des Impedanzspektrums und zeigt damit, dass das angenommene Ersatzschaltbild für das Modellsystem den Verlauf korrekt wiedergibt.

Aus dem gefitteten Verlauf des Impedanzspektrums erhält man für die Widerstandswerte des Ersatzschaltbildes die in Tabelle 4 abgelegten Ergebnisse.

$R_{sol} / \text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$	$R_{CT} / \text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl} / \mu\text{F} / \text{cm}^2$	Steigung Z_w
7,01	4,12	22,80	0,967

Tabelle 4: Ergebnisse des gefitteten Impedanzspektrums (auf Elektrodenfläche umgerechnet)

Der Charge-Transfer-Widerstand R_{CT} von 4,12 $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ist wie erwartet sehr niedrig. Da sich in der Literatur keine Werte für das oben verwendete System finden (Charge-Transfer-Widerstand ist

konzentrationsabhängig und wird von Oberflächeneffekten beeinflusst) ist ein direkter Vergleich nicht möglich, der Wert passt jedoch gut zu den in der Literatur gefundenen Widerständen [126].

Für den hier vorliegenden Fall $c_{ox}^* = c_{red}^* = c^*$ lässt sich aus dem Charge-Transfer-Widerstand die Geschwindigkeitskonstante des Ladungsübergangs k über die Beziehung

$$k = \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{1}{R_{ct} \cdot c^*} \quad (3.2.-1)$$

berechnen. Es ergibt sich für k ein Wert $3,73 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$, der im Bereich der Literaturwerte liegt [59]. Betrachtet man den diffusionskontrollierten Bereich des Impedanzspektrums, zeigt die Steigung von 0,97, die sehr nah an dem erwarteten Wert von 1 liegt, einen diffusionskontrollierten Elektrodenvorgang an.

Aufgrund der Ergebnisse kann demnach davon ausgegangen werden, dass sowohl der Messaufbau, als auch das verwendete Auswertungsprogramm FRA2 zuverlässige Daten liefert.

Kapitel 4

4. VORUNTERSUCHUNGEN

Bevor Mikrochips für analytische Zwecke verwendet werden, werden die Elektroden für die Leitfähigkeitsdetektion standardmäßig einer kurzen Leitfähigkeitsmessung, wie in Abb. 4 bereits gezeigt, unterworfen. Aufgrund der auftretenden Messwertschwankungen wurden zunächst einige Voruntersuchungen unternommen, um die Ursachen dieser Schwankungen festzustellen.

Hierzu wurden Messungen während verschiedener Herstellungsschritte durchgeführt. Die CV-Messungen dienten zum qualitativen Vergleich der Mikrochipelektroden mit massiven Pt-Elektroden und Platin-Vergleichsschichten. Die Vergleichsschichten wurden auf die gleiche Weise hergestellt wie die on-chip-Elektroden (siehe Abb. 2 Seite 6), waren jedoch dem *Lift-Off*- und *Bonding*-Prozess nicht unterworfen. Durch die Vergleichsmessungen sollten qualitative Unterschiede zwischen massiven Elektroden und Dünnschichtelektroden festgestellt werden. Die CV-Messungen wurden jeweils mit einer Drei-Elektrodenanordnung unter Verwendung einer Ag/AgCl/3M KCl-Referenzelektrode durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit zwischen der massiven Elektrode, den Vergleichsschichten und den on-chip-Elektroden zu gewährleisten. Bei den on-chip-Messungen wurde eine Minireferenzelektrode benutzt, die in der Ausgangsöffnung des Mikrochips angebracht wurde (siehe hierzu auch Kapitel 9.4 Anhang S. 180).

4.1 QUALITATIVE UNTERSUCHUNG DER SCHICHTSYSTEME MIT CV

Um einen qualitativen Überblick über die Oberflächeneigenschaften der Mikrochips zu bekommen wurden zunächst von gesputterten Chrom- und Chromoxidvergleichsschichten Deckschichtdiagramme (siehe auch S. 33) aufgenommen. Die Messungen dienten dazu, die elektrochemischen Eigenschaften der Chromhaftschiicht unter den Edelmetallschichten auf den Mikrochips qualitativ beurteilen zu können. Die verwendeten Vergleichsschichten wurden ebenso wie die Mikrochipstrukturen auf PMMA gesputtert. Einmal wurde eine reine Chromschicht ohne Zugabe von Sauerstoff zum Sputtergas aufgebracht und einmal mit Zugabe von Sauerstoff ($0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffpartialdruck) beim Sputterprozess, entsprechend den Standardbedingungen bei der Herstellung der Mikrochips. Durch Sauerstoffzugabe wird das Chrom der Haftschiicht zum Teil oxidiert, weswegen diese Schichten im folgenden als Chromoxidschichten bezeichnet werden.

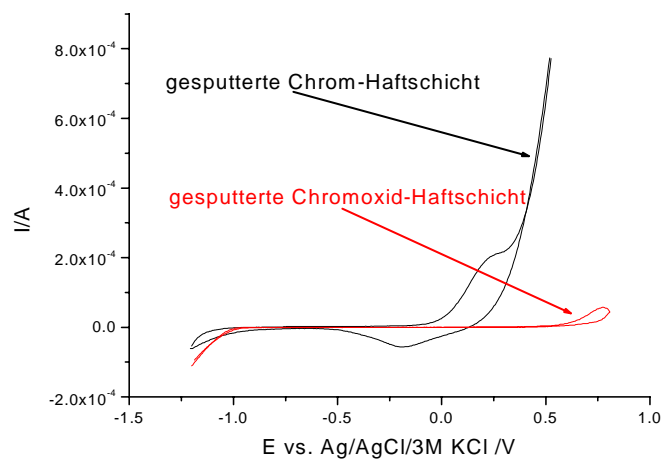


Abb.42: Deckschichtdiagramm der gesputterten Cr-Haftschiicht mit und ohne Sauerstoffzugabe, Elektrolyt 0,1M NaOH, Scanrate 100mV/s

Wie der Vergleich der gesputterten Chromschichten in Abb. 42 zeigt, ist die elektrochemische Aktivität der Chromoxidschiicht auf ein Minimum reduziert. Im Vergleich zur reinen Chromschicht finden an der Chromoxidschiicht kaum Oxidations- bzw. Reduktionsvorgänge statt. Die unter Sauerstoffzufuhr gesputterte Schicht verbessert demnach nicht nur das Haftvermögen des Platins,

sondern die durch das Sputtern gebildete Oxidschicht nimmt einen weitestgehend inerten Zustand an. Um abzuschätzen, ob diese Beständigkeit auch beim Standardsputterprozess der kompletten Elektrodenschicht erhalten bleibt, wurden Vergleichsmessungen einer massiven Platinelektrode und gesputterten on-Chip-Elektroden durchgeführt. Hierzu wurde der zu untersuchende Mikrochip befüllt, die on-chip-Elektroden über Federbeine elektrisch kontaktiert und eine Minireferenzelektrode (siehe Kapitel 9.4, S. 180) im Chipauslass angebracht. Als Hilfselektrode diente ebenfalls eine on-chip-Dünnschichtelektrode. Für die Messung wurde jedoch eine Hochspannungselektrode verwendet, um eine größere Elektrodenfläche und somit ein höheres Messsignal zu erhalten ($A \approx 0,016\text{cm}^2$). Die Messungen an den on-chip-Elektroden fanden innerhalb eines FARADAY-Käfigs (siehe Anhang S. 180) statt.

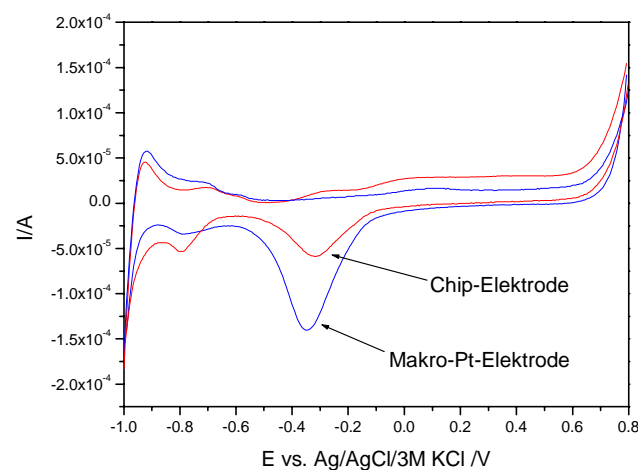


Abb.43: Vergleich der Deckschichtdiagramme einer Chromoxid-Platin-Mikrochipelektrode mit einer Pt-Makroelektrode ($A=0,032\text{cm}^2$), Vorschub 100mV/s , Elektrolyt $0,1\text{M NaOH}$

Wie der Abbildung 43 zu entnehmen ist, sind die Deckschichtdiagramme ähnlich. Der Wasserstoffdeckschichtbereich und der Bereich der Pt-O-Reduktion und Pt-O-Bildung zeigen nur leichte Abweichungen. Die relativ gute Übereinstimmung der Vergleichsmessungen zeigt, dass wie bei den Chromvergleichsschichten keine elektrochemische Reaktion, die auf das Chrom zurückzuführen ist. Einschränkend muss jedoch gesagt werden, dass eventuell auftretende Ströme einer solchen Reaktion sehr gering sind, da die Haftschrift weniger als ein Viertel der Schichtdicke der Dünnschichtelektrode ausmacht und neben der Bedeckung durch die Edelmetallschicht zum

größten Teil oxidiert vorliegt. Die hierzu notwendigen Untersuchungen wurden jedoch nicht im Rahmen der Voruntersuchungen durchgeführt und werden in Kapitel 6.2 näher ausgeführt.

Das oben beschriebene Verhalten wurde nicht bei allen Mikrochipelektroden festgestellt. Im folgenden wird zwischen idealen und nicht-idealen Elektroden unterschieden. Als ideale Mikrochipelektrode werden Elektroden bezeichnet, die gleiches elektrochemisches Verhalten wie Makroelektroden zeigen. Abweichungen von diesem Verhalten, die bei einigen Mikrochipelektroden auftreten, wie beispielsweise in Abb. 44 gezeigt, werden im folgenden als nicht-ideal bezeichnet.

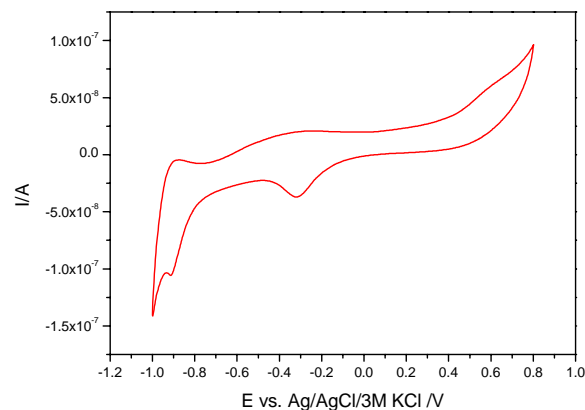


Abb.44: Deckschichtdiagramm einer nicht-idealen on-Chip-Elektrode, Scanrate 100mV/s, Elektrolyt 0,1M NaOH

Bei dem gezeigten Cyclovoltammogramm zeigen sich deutliche Unterschiede zu den vorher gezeigten Deckschichtdiagrammen. Vor allem im Bereich der Wasserstoffdeckschicht ist zu erkennen, dass die Elektrodenoberfläche vom Verhalten einer Pt-Makroelektrode abweicht. Bei einer glatten und sauberen Oberfläche sind die Deckschichten viel stärker ausgeprägt, was im Falle dieser Elektrode auf eine Belegung der Oberfläche mit z.B. Kleber- oder Lösungsmittelresten schließen lässt. Aber auch im Bereich der Sauerstoffdeckschichten um 0,6V zeigt das Cyclovoltammogramm einen abweichenden Verlauf, der dem des reinen Chroms ähnelt, was auf eine elektrochemische Aktivität der Chromhaftschrift schließen lässt. Da die erhaltenen Voltammogramme bei unterschiedlichen Mikrochips nicht immer den gleichen Verlauf zeigen, muss davon ausgegangen werden, dass Varianzen im Herstellungsprozess vorliegen. Die

Leistungsfähigkeit eines miniaturisierten Analysensystems hängt jedoch wesentlich von der Reproduzierbarkeit des Kernstücks, des Mikrochips selbst ab, weswegen solche Varianzen unerwünscht sind. Sie sollen entweder vermieden, oder durch eine geeignete Klassifizierung der Mikrochips eingegrenzt werden. Es war daher erforderlich eine Routinemethode zu entwickeln, um eine unkomplizierte, zerstörungsfreie Eingangskontrolle der Mikrochips durchführen zu können. Die Cyclovoltammetrie erwies sich als ungeeignet, da eine qualitative Einordnung der Mikrochips aufgrund von Deckschichtdiagrammen schwierig ist und außerdem die Verwendung von Basen oder Säuren erfordert, welche die Kunststoffoberfläche bzw. die Verklebung beeinträchtigen können. Ebenso sollte auf die Verwendung elektrochemisch aktiver Substanzen verzichtet werden, die den Mikrochip durch Adsorption an den Kanalwänden oder an den Elektroden kontaminieren können. Aufgrund dieser Anforderungen wurde die EIS als mögliche Prüfmethode zur Qualitätskontrolle getestet [127].

Kapitel 5

5. ENTWICKLUNG EINER PRÜFMETHODE FÜR MIKROCHIPELEKTRODEN

Die Impedanzspektroskopie erwies sich als adäquate Methode, eine Klassifizierung der Mikrochips durchzuführen. Zum einen erlaubt sie es, Messungen am Ruhepotential durchzuführen, d.h. die Elektroden werden nur wenig elektrochemisch beansprucht. Ausserdem erfordert die Impedanzspektroskopie nicht unbedingt den Einsatz elektrochemisch aktiver Substanzen, um Aussagen über das Elektrodenverhalten zu ermöglichen. Sind in der Elektrolytlösung keine elektrochemisch umsetzbaren Reaktanden vorhanden, bestimmen reine Elektrodeneigenschaften den Verlauf eines Impedanzspektrums, die FARADAY'schen Anteile der Impedanz entfallen und im einfachsten Fall ergibt sich für das Ersatzschaltbild:



Abb.45: Einfaches Ersatzschaltbild einer Elektrode bei Abwesenheit von elektrochemisch aktiven Substanzen

Die hier nur mit C bezeichnete Kapazität (oder auch CPE nach Gl. 2.2.4-17) wird nicht nur durch die Art der Elektrodenoberfläche beeinflusst (Rauhigkeit), sondern auch durch Filme, die sich beim Bonding-Prozess auf den Elektroden ablagern können (Klebefilme).

Bei einer Elektrode, die sich absolut ideal verhält, ergäben sich nach diesem einfachen Ersatzschaltbild folgende Impedanzspektren:

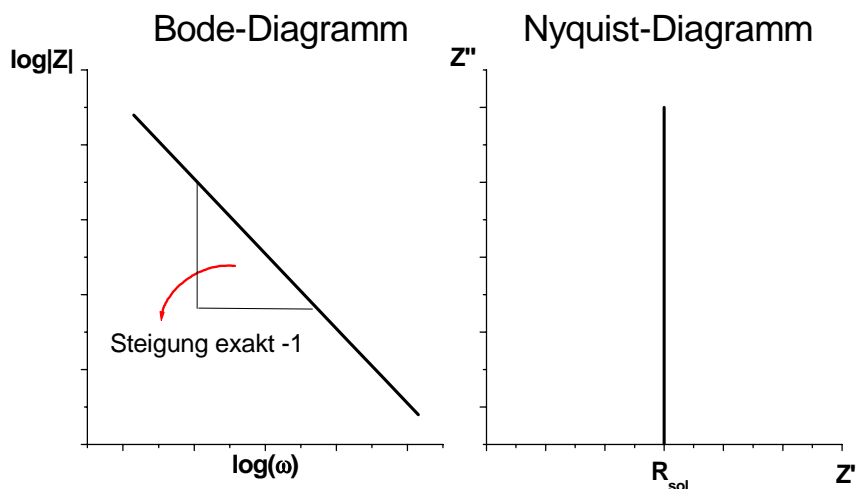


Abb. 46: Theoretischer Verlauf der Impedanzspektren für einen einfachen RC-Kreis

Der Wert -1 für die Steigung der Gerade im Bodediagramm wird von realen Elektroden nicht erreicht, da reale Elektroden immer Abweichungen in der Oberflächenbeschaffenheit aufweisen, so dass Werte zwischen $-0,8$ und $-0,9$ schon als optimale Elektroden angesehen werden können. Werte zwischen $-0,9$ und $-1,0$ treten in der Regel nur dann auf, wenn eine Elektrode (fast) vollständig mit einer nichtleitenden Schicht überzogen ist und somit die Kapazität sehr große Werte annimmt.

Aufbauend auf diese Zusammenhänge wurde ein Prüfverfahren auf Basis impedanzspektroskopischer Messungen entwickelt und auf seine Anwendbarkeit bei der Klassifizierung von Mikrochips getestet.

Die Messungen erfolgten an einer Serie von 57 ITP-Chips in einer $0,1\text{M KNO}_3$ -Lsg. bei OCP (Open-Circuit-Potential) mit einer Amplitude von 10mV im Bereich von 100kHz bis $0,1\text{Hz}$. Die erhaltenen Messdaten wurden in Bode-Diagrammen ($\log |Z|$ vs. $\log \omega$) dargestellt und die Steigungen der Geraden bestimmt. Abbildung 47 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der Messungen an zwei ITP-Chips aus der Layout-Serie 1.2_b. Chips einer Layout-Serie werden fortlaufend durchnummeriert (Design = 1.2 (zweite Designmodifikation) + b=Elektrodenänderung + Chipnummer).

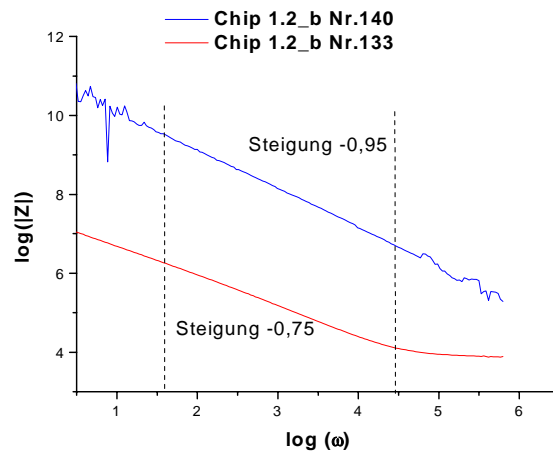


Abb.47: Bode-Diagramme zweier ITP-Mikrochips der Serie mit dazugehörigen Steigungen des linearen Bereichs

Bei Chip Nr. 140 handelt es sich um einen nicht funktionsfähigen Chip, dessen Oberfläche mit einer nichtleitenden Schicht bedeckt ist, Chip 133 ist voll funktionsfähig. Bei sehr hohen und sehr niedrigen Frequenzen verliefen die Messwerte teilweise nicht mehr linear oder waren verrauscht, weswegen zur Berechnung der Steigungen nur die linearen Bereiche (15 Hz-15 kHz) der Diagramme verwendet werden.

Da die erhaltenen Steigungswerte stark variierten, wurde anhand einer Häufigkeitsverteilung eine Übersicht (Abb. 4 8) über die herstellungsbedingten Streuungen (im folgenden Varianzen genannt) der Chipserie erstellt, bei der die Häufigkeit der einzelnen Steigungen gegen den Steigungswert aufgetragen wurde.

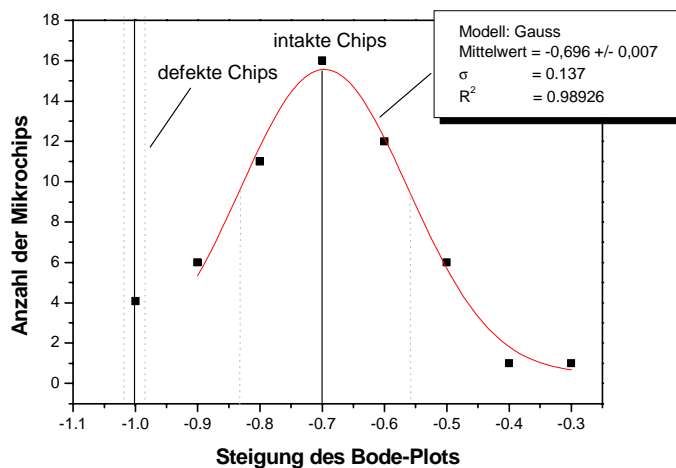


Abb.48: Häufigkeitsverteilung der Steigungen der Bode-Diagramme der ITP-Serie

Wie der Abbildung 48 zu entnehmen ist folgt die Häufigkeit der auftretenden Steigungen in guter Näherung einer Gauß-Verteilung. 68% der getesteten Mikrochips weisen Steigungen zwischen -0,8 und -0,6 auf. Alle Mikrochips mit diesen Steigungen waren voll funktionsfähig und für analytische Zwecke nutzbar. Steigungen in diesem Bereich können deswegen als ein Qualitätsfenster bzw. Herstellungsstandard angesehen werden. Des weiteren lässt sich gut erkennen, dass 8 der 57 getesteten Mikrochips Steigungen aufweisen, die kleiner sind als -0,6 was auf eine starke Veränderungen der Elektrodenoberfläche hinweist. Die Chips sind nur mit Einschränkungen analytisch nutzbar. Vier der getesteten Mikrochips der ITP-Serie hatten Steigungen von annähernd -1 und waren für analytische Zwecke (z.B. direkte Leitfähigkeitsdetektion) unbrauchbar. Die Oberflächen der Elektroden sind mit nichtleitenden Schichten bedeckt und nicht für direkte Messmethoden nutzbar. Wie die Messungen an der ITP-Serie gezeigt haben, eignet sich die Impedanzspektroskopie sehr gut zur Klassifizierung der Mikrochips. Ein weiterer Vorteil dieses Prüfverfahrens ist eine problemlose Automatisierung des Messverfahrens. Die Mikrochips müssen hierzu nur mit der Messlösung befüllt und über Taster kontaktiert werden. Problematisch ist bei einem vollständigen Messzyklus allerdings die Messdauer. Für die Messungen an der ITP-Serie wurden jeweils 1000 Frequenzen gemessen, was Messzeiten von 20-30 Minuten pro Chip erfordert. Da sich allerdings bei allen getesteten Mikrochips ein linearer Verlauf im markierten Messbereich (gestrichelte Linien in Abb. 47) ergab, kann die Anzahl der zu messenden Frequenzen auf ein Minimum reduziert werden, in dem im markierten Bereich nur einige Frequenzen gemessen und für die Berechnung der Steigung herangezogen werden. So verkürzen sich beispielsweise die Messzeiten bei nur 10 Frequenzen auf teilweise unter 1 Minute (je nach ausgewählter Frequenz), was für eine schnelle Kontrolle ausreichend ist. Durch die einfache Art der Kontaktierung lässt sich der Prozess automatisieren und eine Qualitätskontrolle von Chipserien durchführen.

Kapitel 6

6. UNTERSUCHUNG DER SCHICHTSYSTEME

Das entwickelte Prüfverfahren eignet sich zwar sehr gut zur Eingangskontrolle und anschließender Klassifizierung der Mikrochips, es lässt aber nur bedingt Rückschlüsse auf die Ursachen der herstellungsbedingten Streuungen zu. Hierzu waren weitergehende Untersuchungen notwendig, auf die in diesem Kapitel näher eingegangen werden soll.

Die Elektroden auf Mikrochips unterliegen mehreren Einflüssen gleichzeitig. Dies sind zum einen Einflüsse der Schichtsysteme selbst (Haftschicht) und zum anderen Einflüsse durch den Bonding-Prozess. Aufgrund dessen ist es schwierig auftretende Merkmale solcher Mikrochipelektroden bei Messungen eindeutig auf ihre Ursachen (Haftschicht, Bondingprozess) zurückzuführen. Es wurden deshalb nicht nur vergleichende Messungen an Makroelektroden vorgenommen, sondern die gesputterten Schichten außerhalb eines Mikrochips untersucht. Die hierzu verwendeten Schichten wurden zwar auf die gleiche Weise auf den Kunststoff aufgebracht, unterlagen aber weder einem Lift-off noch einem Bonding-Prozess. An diesen Schichtsystemen auftretende Auffälligkeiten sind also direkt dem Schichtsystem selbst zuzuordnen und können bei Untersuchungen von Elektrodensystemen innerhalb eines Mikrochips berücksichtigt werden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung solcher Vergleichsschichten ist die variable Elektrodenfläche. Bei Mikrochips ist man auf eine sehr kleine Elektrodenfläche (in der Regel in der Größenordnung 10^{-5} cm^2) festgelegt, die durch die Elektrodenanordnung auf dem Mikrochip vorgegeben ist. Bei den Vergleichsschichten ist es jedoch möglich, zunächst eine Elektrodenschicht aufzubringen, eine definierte Elektrodenfläche abzukleben und dann die Messungen vorzunehmen. Es kann somit in einem üblichen Messstand (VA-Stand 663 Fa. Metrohm) gearbeitet werden, während Untersuchungen auf Mikrochips grundsätzlich innerhalb eines Faraday-Käfigs durchgeführt werden müssen, da aufgrund der geringen Elektrodenfläche nur Ströme im Nanoampere-Bereich auftreten. Die Vergleichsschichten

(Abb. 49) dienen außerdem zur Charakterisierung des Schichtaufbaus (mit XPS) und der Morphologie der Oberfläche (durch AFM, WLI).

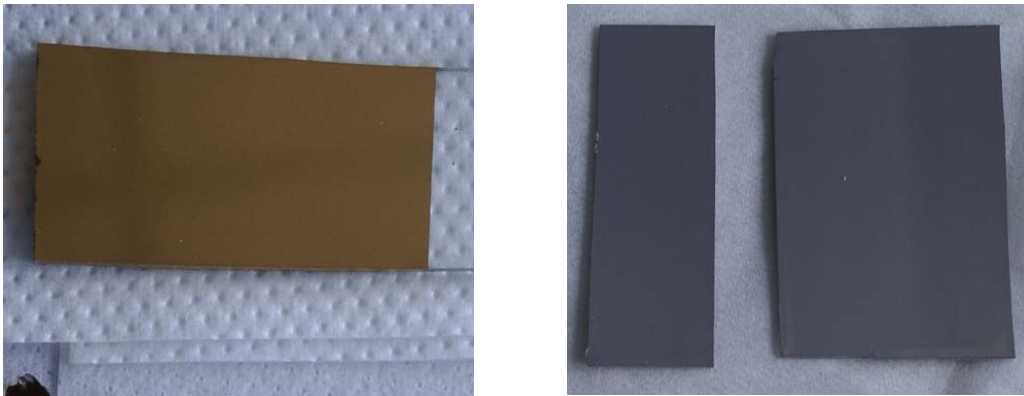


Abb.49: Links: Foto einer Chrom-Gold-Schicht (auf PMMA 3mm Dicke), rechts Foto einer Chrom-Platin-Schicht (auf PMMA 0,75mm Dicke)

Für Untersuchungen an solchen Vergleichsschichten wurde jeweils die PMMA-Dicke gewählt, die auch für die Mikrochip-Elektrodendeckel verwendet wurde. Im Falle von Platin war dies 0,75 mm und im Falle von Gold 3mm. Die Vergleichsschichten wurden für die Untersuchungen zurechtgeschnitten bzw. gesägt und die gewünschte Elektrodenfläche so abgeklebt, dass nach Möglichkeit Randeffekte und Phasengrenzeneffekte (Elektrode/Elektrolyt/Luft) vermieden werden.

6.1 KUNSTSTOFFMATERIALEN UND DEREN EINFLÜSSE AUF DIE ELEKTRODENSTRUKTUR

Im Laufe der praktischen Arbeiten wurden verschiedene Kunststoffmaterialien und Herstellungsverfahren für Mikrochipelektroden getestet. Da sich die Hafteigenschaften der Elektrodenstrukturen je nach verwendetem Kunststoffmaterial teilweise stark unterscheiden, soll im folgenden auf die einzelnen Herstellungsweisen und deren Auswirkung auf die Elektrodenstrukturen eingegangen werden.

Für die Auswahl des Mikrochipmaterials sind zunächst die chemische Beständigkeit und die Bearbeitbarkeit des Materials ausschlaggebend. Von großer Bedeutung sind weiterhin auch die chemischen Eigenschaften der Oberfläche im Hinblick auf die Generierung eines elektroosmotischen Flusses. Bei den Mikrochipentwicklungen handelt es sich um Prototypenentwicklung, welche von Einzelstücken bis hin zu Kleinserien von einigen hundert Mikrochips reicht. Die beiden Herstellungsverfahren für Mikrochips, die in dieser Arbeit verwendet wurden sind die Lithographie und die Laserablation. Während die Laserablation nur für sehr kleine Stückzahlen geeignet ist, können mit lithographischen Techniken auch Kleinserien produziert werden.

6.1.1 Mikrochips aus Polymethylmethacrylat (PMMA)

PMMA eignet sich als Chipmaterial aufgrund seiner Materialeigenschaften sehr gut. An der Phasengrenze PMMA/Elektrolyt entsteht eine genügend große Potentialdifferenz, um im elektrischen Feld einen genügend hohen elektroosmotischen Fluss zu erzeugen (siehe hierzu Anhang S. 167) und es ist aufgrund seines niedrigen Erweichungspunktes von ca. 70°C (je nach Hersteller) leicht zu bearbeiten.

Der Nachteil des PMMAs, seine chemische Unbeständigkeit gegen konzentrierte Laugen und organischen Lösungsmittel, kann durch geeignete Wahl des Trennmediums in der CE und ITP umgangen werden.

Wie sich im Laufe der Arbeit herausstellte, zeigen die PMMA-Substrate unterschiedlicher Materialstärken stark unterschiedliche Oberflächeneigenschaften und daraus folgend unterschiedliches Haftungsvermögen bei der Metallisierung. Abbildung 50 zeigt Interferometer-Aufnahmen zweier PMMA-Substrate unterschiedlicher Dicke.

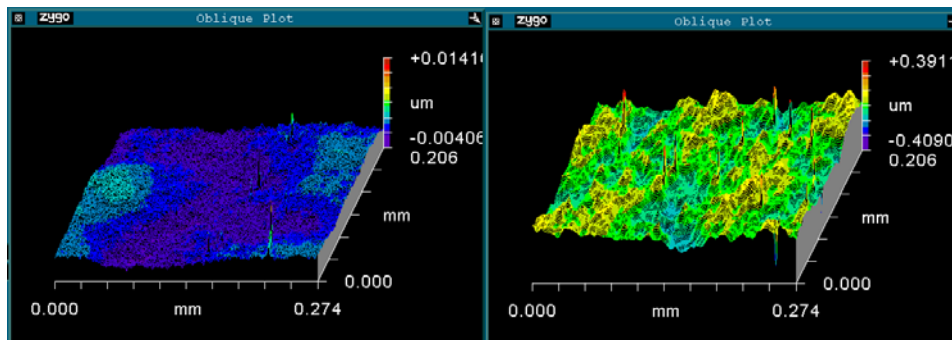


Abb. 50: Interferometer-Aufnahmen von PMMA Substraten: links 3mm, rechts 750 μ m Stärke

Bei den Substraten handelt es sich um extrudierte Platten, d.h. durch Pressen der hochviskosen Schmelze in entsprechende Formen gebrachter Kunststoff. Die beiden PMMA-Substrate unterscheiden sich schon durch die Herstellung deutlich in der Oberflächenrauigkeit. Während das 3 mm starke Substrat lediglich eine Oberflächenrauigkeit von 0,99 nm (rms = root mean square) aufweist, hat das 750 μ m-Substrat eine Oberflächenrauigkeit von 49,86 nm (rms). Diese Oberflächenrauigkeit hat jedoch direkten Einfluss auf das Haftungsvermögen der Metallschichten. Unter sonst gleichen Bedingungen ist auf den rauhen 750 μ m-Substraten das Haftungsvermögen wesentlich höher als auf den 3mm starken PMMA-Substraten. Daher muss darauf geachtet werden, dass Optimierungen hinsichtlich des Haftvermögens der Elektrodenstrukturen nur auf Materialien gleicher Stärke vergleichbar sind.

6.1.2 Mikrochips aus Polycarbonat (PC)

Da die Entwicklung von Mikrochip-Analysengeräten und -Applikationen eine häufige Designänderung der Mikrochips erforderlich macht, ist eine schnelle Methode für die Herstellung von Prototypen wünschenswert. Daher wurde die Laserablation als schnelle Herstellungsmethode für Mikrochips getestet, da sie gegenüber photolithografischen Techniken ohne Stempelherstellung, Belackungsvorgänge und Lift-off-Prozesse auskommt. Die Prototypen eines CE-Mikrochips mit Gold-Elektroden wurden von der Fa. Bartels Mikrotechnik (Dortmund) aus Polycarbonat hergestellt, da sich PMMA aufgrund der optischen Durchlässigkeit nicht für die Strukturierung

eignet. Bei dieser Strukturierungsmethode werden sowohl die Trennkanäle eines Mikrochips, als auch die Elektroden mittels eines Excimer-Lasers (KrF 248nm) hergestellt. Während bei den Kanalstrukturen der Kunststoff direkt durch eine Maske ablatiert wird, wird für die Herstellung der Elektrodendeckel zunächst ein Teil des Deckels komplett mit Gold besputtert. Anschließend werden die Elektrodenstrukturen durch selektives Ablatieren der nicht benötigten Goldschicht hergestellt.

Diese Art der Herstellung bringt jedoch verschiedene Nachteile mit sich. Neben den optischen Anforderungen an das Kunststoffmaterial verursacht der Laserbeschuss eine Veränderung der Oberfläche [128], was sich direkt auf die analytische Leistungsfähigkeit des Mikrochips auswirkt. Ein weiterer kritischer Punkt bei der Herstellung sind die Elektrodenstrukturen.

Nachdem der gesamte Elektrodenbereich mit dem Elektrodenmaterial besputtert ist, muss die gewünschte Elektrodenstruktur sozusagen „herausgelasert“ werden. Um zu verhindern, dass Metallreste auf der Oberfläche Kurzschlüsse zwischen den einzelnen Elektroden verbleiben, muss jedoch ein Teil der Kunststoffoberfläche mit abgetragen werden. Die sich daraus ergebenden Elektrodenstrukturen sind in Abb. 51 in einer Interferometer-Aufnahme dargestellt.

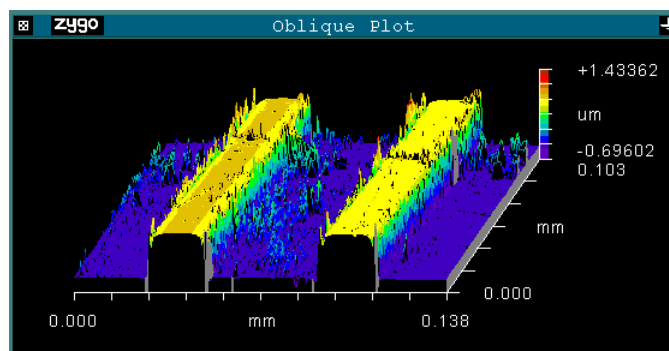


Abb. 51: Interferometer-Aufnahme des Elektrodenbereichs eines laserablatierten Elektrodendeckels

Das Interferometerbild des Elektrodenbereichs zeigt deutlich, dass die Elektrodenstruktur ca. 700 nm hoch ist. Da die eigentliche Goldschicht nur 150 nm dick ist, ist zusätzlich ca. 550 nm Polycarbonat abgetragen worden.

Durch dieses Hervorstehen ergeben sich aufgrund des großen Aspektverhältnisses (Verhältnis Breite zu Höhe) unerwünschte Folgen für den Bonding Prozess, wie sie beispielhaft in Abbildung 52 zu sehen sind.

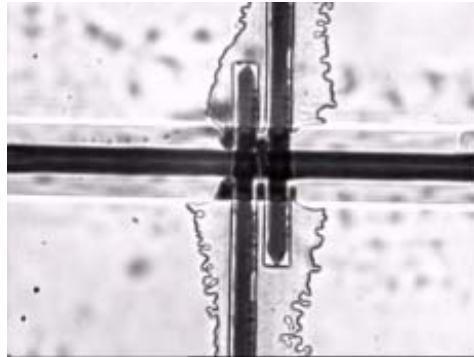


Abb. 52: Foto eines Verklebungsdefektes der LF-Elektroden

Durch das Herausragen der Strukturen ist die Verklebung im Bereich der Elektroden fehlerhaft. Da die Elektrodenfläche durch den Defekt nicht definiert ist und ein Einsickern der Messlösung in die Zwischenräume zu einem starken Memory-Effekt bei der Detektion führt, kann ein solcher Mikrochip für Analysen nicht verwendet werden.

Des Weiteren ist aus dem Interferometerbild (s. Abb. 51) gut zu erkennen, dass sich am Rand und zwischen den Elektroden immer noch nichtablatierte Reste des Kunststoffes und somit auch der Goldschicht befinden. Es kam daher häufig zu Kurzschlüssen aufgrund mangelnder Abtrennung der zwei Leitfähigkeitselektroden untereinander.

Aufgrund dieser Nachteile und der hohen Ausschussrate wurde die Herstellung und Verwendung laserablatierter Mikrochips nach der Testphase eingestellt.

6.2 UNTERSUCHUNGEN AN PLATINSYSTEMEN

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen an den Platin-IITP-Mikrochips zeigten Hinweise auf eine große Oberflächenrauigkeit der Elektrodenschichten. Da die Schichtstruktur der Elektroden nur ca. 200 nm beträgt, können große Oberflächenrauigkeiten dazu führen, dass Teile der Haftschicht nicht nur an den Elektrodenkanten, sondern auch durch die eigentliche Elektrodenoberfläche hindurch in Kontakt mit den Messlösungen stehen. Das Chrom kann unter gewissen Voraussetzungen dann die Platinschicht „durchstoßen“. Aufgrund dessen wurden Vergleichsschichten der gleichen Zusammensetzung elektrochemisch untersucht. Kanteneffekte wurden durch Abkleben der Elektrodenschichten verhindert, so dass eventuell auftretende elektrochemische Aktivität der Haftschicht nur durch die Elektrodenschicht hindurch stattfinden kann.

6.2.1 Polarisationsmessungen an Platinschichten

Um den Einfluss der Chromhaftschrift auf die elektrochemische Beständigkeit der Platin-Schichtsysteme zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen von reinem Chrom-Metall, einer massiven Pt-Elektrode und Pt-Cr_xO_y-Schichten (50 nm Cr_xO_y (0,2 mbar O₂-Partialdruck beim Sputtern), 150 nm Platin) vorgenommen. Als Messlösung diente eine entgaste 0,1M KCl Lösung, die vor jeder Messung nochmals 5 Minuten mit Stickstoff gespült wurde. Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Abb. 53 graphisch dargestellt.

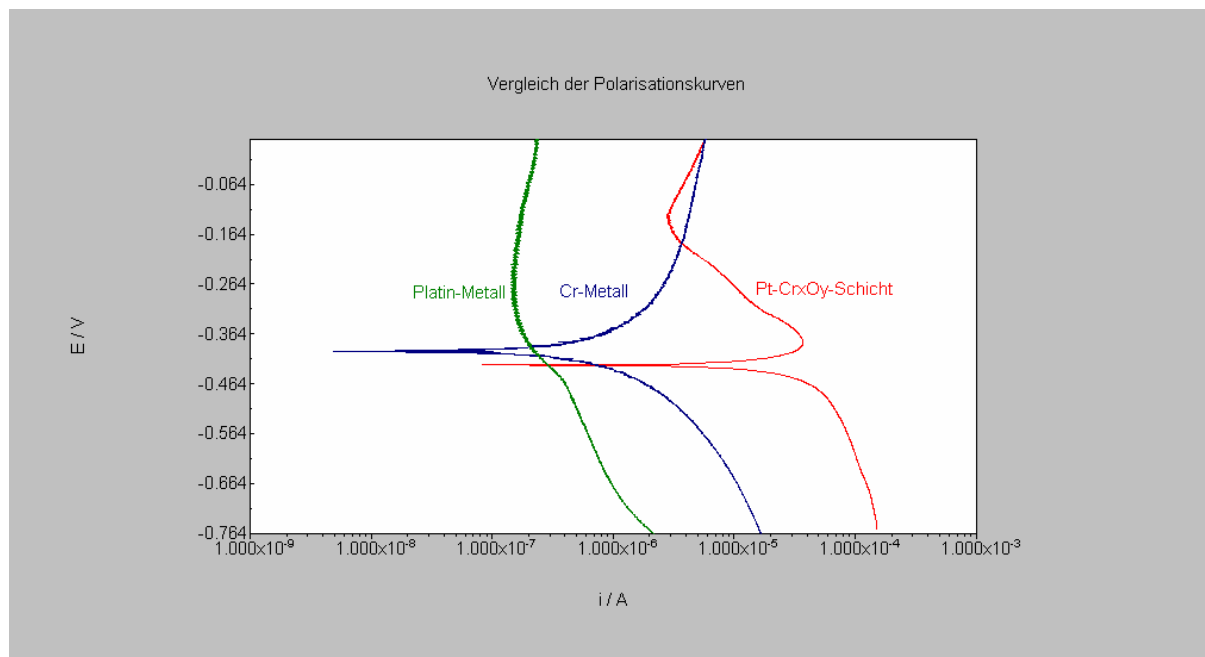


Abb.53: Vergleich der Polarisationsmessung von Cr-Metall (blau), massiver Pt-Elektrode (grün) und einer Pt-Cr_xO_y-Schicht (rot) in 0,1M KCl im Potentialbereich um E_{corr}(Cr) (vs. Ag/AgCl/3 M KCl) und einem Potentialvorschub von 0,1 mV/s, Scan in positive Richtung

Die massive Platinelektrode zeigt im betrachteten Potentialbereich elektrochemisch inertes Verhalten, während bei -0,4V das massive Chrom sein Korrosionspotential erreicht. Eine Elektrodenschicht für die Verwendung auf Mikrochips sollte idealerweise den gleichen Verlauf wie eine massive Platinelektrode aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall wie der Verlauf für die Pt-Cr_xO_y-Schicht zeigt. Es tritt ebenfalls ein Stromminimum im gleichen Potentialbereich auf, wie es beim Chrom-Metall der Fall ist. Es ist also eine elektrochemische Aktivität der Chromhaftschrift vorhanden. Da die Ränder der untersuchten Pt-Cr_xO_y-Schicht vor der Messung abgeklebt wurden, um Kanteneffekte zu vermeiden, kann der Kontakt zur Chromschicht nur durch die Elektrodenfläche erfolgen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn die darüber liegende Platinschicht Löcher, Risse oder andere Strukturdefekte aufweist, so dass Teile der Haftschrift in direktem Kontakt zur Lösung stehen. Aufgrund dieser Annahme wurden morphologische Untersuchungsmethoden angewandt, um die Oberflächenstruktur der Elektroden aufzuklären. Da die Methoden nicht direkt in einem Mikrochip ausgeführt werden können, wurden sowohl die Vergleichsschichten, als auch gesputterte Elektrodendeckel (vor dem Bonding-Prozess) untersucht.

6.2.2 Weisslichtinterferometeraufnahmen der Platinstrukturen

Eine relativ unkomplizierte, schnelle Methode einen Überblick über die Oberflächenstrukturen von Mikrochips zu bekommen bietet die WLI.

Abbildung 54 zeigt den Vergleich zwischen einer gesputterten Vergleichsschicht (oben) und der Oberfläche einer Platin-Mikrochip-Elektrode (unten).

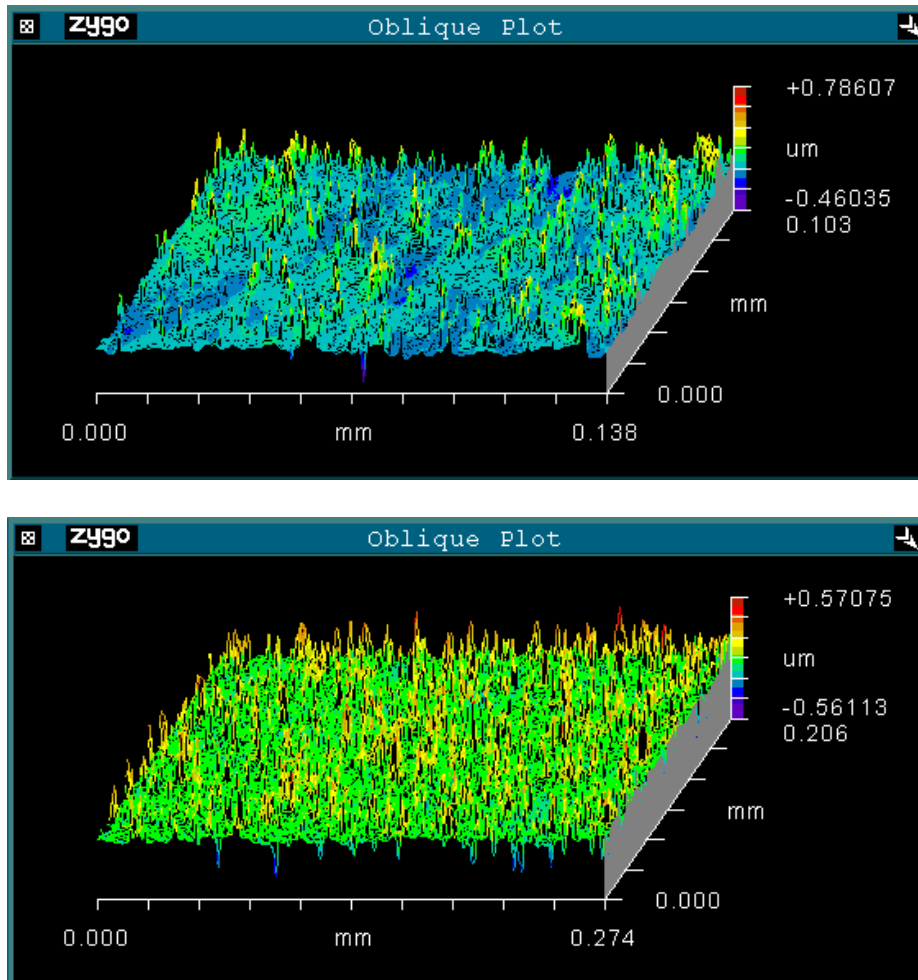


Abb.54: Vergleich der gesputterten Pt-Cr_xO_y-Elektrodenschichten der Vergleichsschicht (oben) und der Mikrochipelektrode (unten)

Die Aufnahmen der Elektroden bestätigen die bereits in Kapitel 5 gemachten Annahmen über die Oberflächenrauigkeit der Elektrodenschichten.

Die gemittelten Oberflächenrauigkeiten ergeben für die Vergleichsschicht 74,52 nm (rms) und für die Mikrochipelektrode 83,3 nm und sind somit annähernd gleich, da lokale Rauigkeitsunterschiede der verwendeten 0,75 mm dicken PMMA-Substrate im Bereich von 5-20

nm rms liegen. Abgesehen von dieser ermittelten Gesamtrauhigkeit der betrachteten Oberflächen zeigen beide „Flächen“ an einigen Stellen Höhenunterschiede, die im Größenbereich der gesamten Schichtdicke der Elektrode liegen, so dass Teile der Haftschrift relativ problemlos in Kontakt mit der Lösung treten können. Dies stimmt mit der beobachteten elektrochemischen Aktivität des Chroms (siehe Seite 100) überein. Die Ursache für diese raue Oberfläche liegt jedoch nicht im Kunststoff selbst, da dieser eine relativ geringe Oberflächenrauhigkeit (5-20 nm rms) besitzt, sondern vielmehr ist der Herstellungsprozess für diese Rauigkeit verantwortlich (Abb. 54).

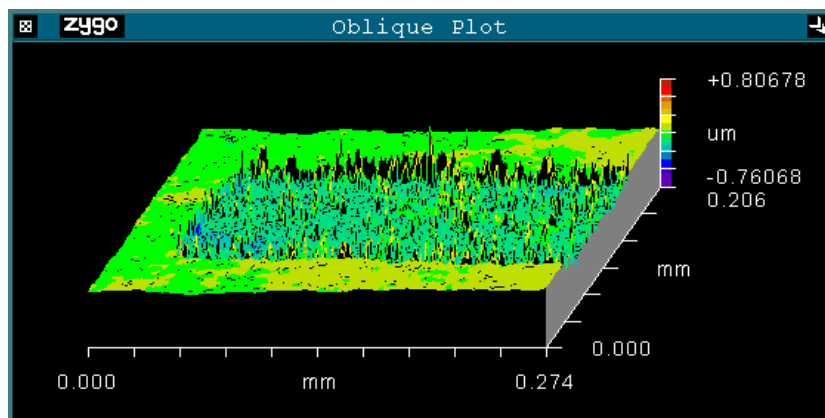


Abb. 54: WLI-Aufnahme einer Pt-Cr_xO_y-Mikrochipelektrode auf PMMA

Abbildung 54 zeigt deutlich den Unterschied in der Oberflächenrauhigkeit des Kunststoffs und der Elektrodenschicht. Die gesputterte Elektrodenschicht weist eine sehr viel höhere Rauigkeit als das umliegende unbesputterte PMMA auf, welches beim Sputterprozess durch die Fotolackschicht geschützt ist. Es treten im Elektrodenbereich Höhenunterschiede von ca. 100-200 nm auf. Es ist also davon auszugehen, dass Teile der Haftschrift direkt auch durch die Elektrodenschicht in Kontakt mit der Lösung stehen, was die Ergebnisse der Polarisationsmessungen stützt.

6.2.3 AFM-Aufnahmen der Platinstrukturen

Die AFM ist aufgrund ihrer besseren lateralen Auflösung in der Lage die Oberflächenstrukturen im Nanometerbereich abzubilden. Es wurden deswegen an den Platin-Vergleichsschichten und den Pt-Mikrochipelektroden Messungen durchgeführt, die in Abbildung 55 dargestellt sind.

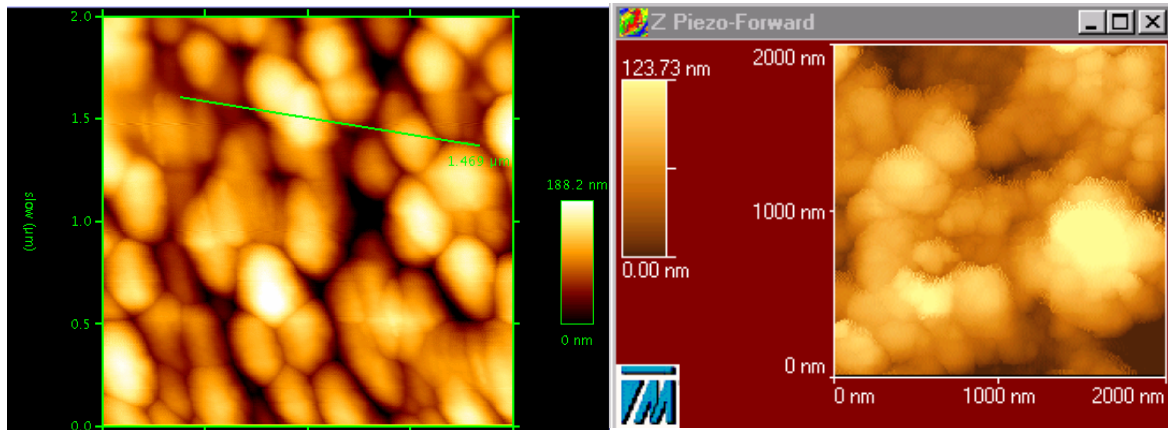


Abb.55: Vergleich der Oberflächenstrukturen der Vergleichsschicht (links) und der Mikrochipelektrode (Ausschnitt jeweils $4\mu\text{m}^2$)

Die AFM-Aufnahmen der Vergleichsschicht und der Mikrochipelektrode zeigen deutlich die Höhenunterschiede der Schichtsysteme. Im abgebildeten Bereich zeigen sich bei der Platin-Vergleichsschicht Höhenunterschiede von 188nm, bei der Mikrochipelektrode „nur“ 123nm. Die Mikrochipelektrode weist eine etwas gröbere Körnung auf, die aufgrund der gleichen Sputterbedingungen von Vergleichsschicht und Chipelektrode auf die nachfolgende Behandlung des Elektrodendeckels (Lift-off) zurückzuführen ist.

Die erhaltenen Resultate aus den WLI und AFM-Messungen stimmen gut mit Feststellungen aus den Polarisationsmessungen der Schichtstrukturen überein. Bei den gesputterten Chrom-Platin-Schichten liegt eine sehr große Rauigkeit vor, durch die Teile der Chromschicht nicht nur an den Rändern der Elektroden, sondern auch durch die Platinoberfläche hindurch in Kontakt mit der Lösung kommen. Wie bereits bei den Voruntersuchungen zu erkennen war, führt der Kontakt der Haftschrift mit Elektrolyten nicht unbedingt zur Auflösung der Haftschrift, solange diese Haftschrift keine Anteile elementaren Chroms enthält. Eine nicht penetrierte Oxidschicht kann eine elektrochemische Reaktion zuverlässig verhindern, solange das angelegte Potential gewisse

Grenzen nicht übersteigt und nicht in aggressiven Medien, wie stark chloridhaltigen Lösungen, gearbeitet wird.

6.2.4 XPS-Messungen an Platinstrukturen

Um festzustellen, wie die Chrom-Platin-Schichten auf der PMMA-Oberfläche aufgebaut sind, wurden an den Vergleichsschichten XPS-Messungen vorgenommen. Als Vergleich dienten eine reine Chromschicht, eine Chromoxidschicht (Standardbedingungen mit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar O_2 -Zufuhr) und eine Standard-Chromoxid-Platin-Schicht. In Abbildung 56 ist der Gehalt von Chrom, Sauerstoff und Kohlenstoff gegen die Tiefe aufgetragen, wobei die Elektrodenoberfläche als 0 gesetzt wurde.

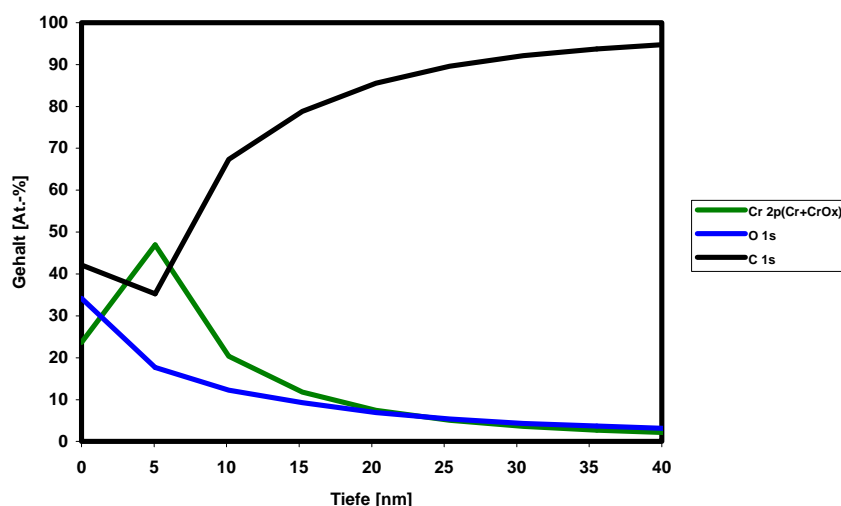


Abb.56: XPS-Tiefenprofil einer gesputterten Chromschicht ohne Sauerstoffzugabe

Das Tiefenprofil der reinen Chromschicht (4min Sputterzeit, keine Sauerstoffzugabe) zeigt direkt auf der Oberfläche die üblichen Verunreinigungen, weshalb der Kohlenstoffanteil bei Messbeginn recht hoch ist. Obwohl die Chromschicht ohne Sauerstoffzugabe hergestellt wurde, zeigt sich besonders an der Oberfläche, aber auch bis in die Schicht hinein, dass sich bereits wenige Stunden nach der Herstellung Chromoxid gebildet hat. Nach dieser kurzen Zeit entspricht das Sauerstoff:Chrom-Verhältnis an der Oberfläche ungefähr 1:1 und nimmt bis zur Mitte der Schicht auf ca. 2:5 ab. Die Grenze zwischen Chrom und PMMA ist hier bei ca. 10 nm zu ziehen, obwohl sich

merkliche Anteile von Chrom auch in größeren Tiefen finden. Dieser Verlauf ergibt sich zum einen aufgrund der Vermischung der Schichten durch die Erwärmung beim Absputtern im XPS und zum anderen durch die starke Rauigkeit der Schichten.

Aus den Voruntersuchungen mittels CV ergab sich für die Chromoxidschicht keine merkliche elektrochemische Aktivität. Die XPS-Messungen an dieser Schicht (6min Sputterzeit, $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar O_2 -Zugabe) ergaben folgendes Tiefenprofil (Abb.57).

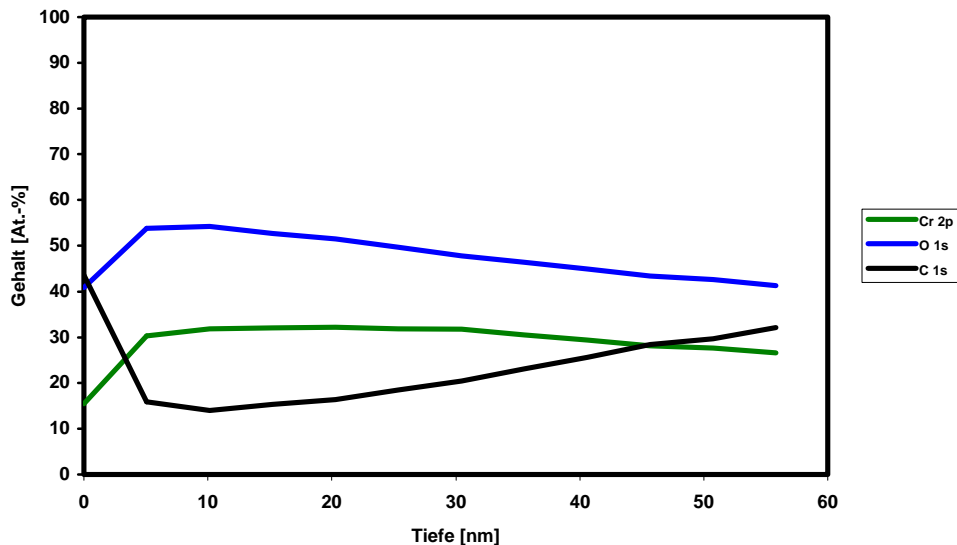


Abb. 57: XPS-Tiefenprofil einer gesputterten Chromoxid-Schicht

Sieht man von den Verunreinigungen auf der Oberfläche ab, so ist das Verhältnis Chrom zu Sauerstoff über die gesamte Schichtdicke nahezu konstant bei 1:1,6 und entspricht damit fast genau der Zusammensetzung Cr_2O_3 . Die Schicht ist demnach vollständig durchoxidiert und hat sogar einen leichten Sauerstoffüberschuss. Sie sollte folglich relativ inert sein und kaum elektrochemische Aktivität zeigen. Da es sich in diesem Fall aber um eine reine Chromoxid-Schicht handelt sind Unterschiede zu einer Chromoxid-Platin-Schichtelektrode nicht auszuschließen.

Um zu überprüfen, ob die Zusammensetzung der Oxidschicht auch für die Haftschiicht Mikrochip-Elektroden gilt, wurde die Messung an einer Chromoxid-Platin-Schicht (6min Cr mit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar O_2 , 6min Pt) wiederholt.

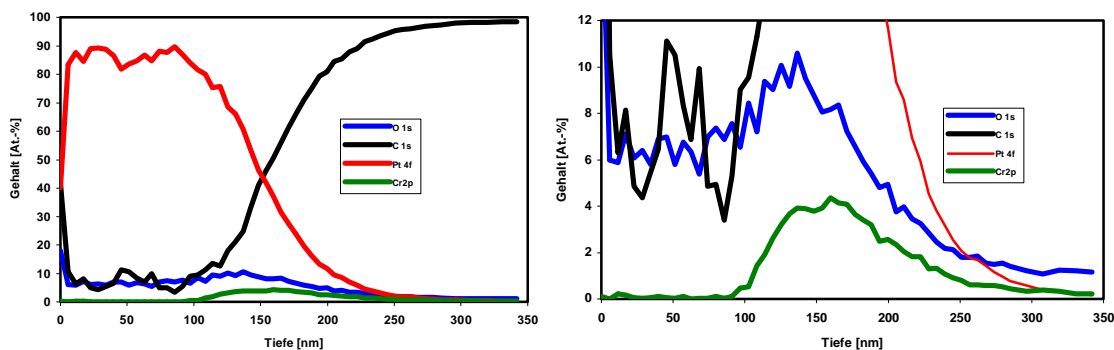


Abb.58: XPS-Tiefenprofil einer Chromoxid-Platin-Schicht: Links: Übersicht, rechts: Ausschnittsvergrößerung

Das Tiefenprofil zeigt im Bereich der Haftschicht einen sehr breiten Verlauf für das Chromsignal. Auch hier macht sich die Oberflächenrauigkeit und der Einfluss des Sputtern bei der Messung bemerkbar. Auffällig ist der hohe Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff von je ca. 6%, der bereits in der Platinschicht vorhanden ist. Der Sauerstoffanteil fällt erst direkt im Bereich der Chromhaftschicht ab. Im Bereich der Grenzschrift zwischen Chrom und PMMA sinkt das Verhältnis von Chrom:Sauerstoff auf 1:2 ab. Für die Haftschrift bedeutet dies, dass sie ebenfalls als $\text{Cr}_2\text{O}_{3+x}$ vorliegt und eigentlich elektrochemisch nicht aktiv werden sollte. Die elektrochemische Aktivität der Haftschrift, die bei den Polarisationsmessungen auftrat, ist demnach auf eine Zerstörung der Oxidschicht zurückzuführen, die bei der Chromoxidschicht so nicht auftritt. Der wesentliche Unterschied zwischen einer reinen Chrom(oxid)schicht und dem Platin-Schichtsystem ist die Schichtstruktur. Während sich bei einer reinen Chromschicht eine dicke, durchgängige Oxidschicht bilden kann, ist dies bei den Platinschichtsystemen durch die lokalen Höhenunterschiede und die aufliegende Platinschicht ohne weiteres nicht möglich.

Die oben aufgeführten Ergebnisse decken sich sehr gut mit Beobachtungen, die während verschiedener Analysen auf Platin-Mikrochips vorgefunden wurden. So wird bei CE- und ITP-Trennung mit Hochspannung gearbeitet (siehe hierzu auch Kapitel 9.1), die im Falle der Mikrochips ebenso wie die Detektion ebenfalls über on-Chip-Elektroden realisiert werden kann. Das Design eines solchen Mikrochips ist in Abbildung 59 dargestellt.



Abb.59: Photo eines CE-Mikrochips mit Dünnschichtelektroden als Leistungselektroden für die Hochspannungsversorgung

Der rot markierte Bereich zeigt eine Hochspannungselektrode, die in diesem Fall zwar aus Gold besteht, aber mit gleichem Design auch für die Platin-Chips verwendet wurde. Diese Hochspannungselektroden befinden sich am Boden eines Reservoirs (Chip ist zur besseren Kennzeichnung der Elektroden umgedreht), in das entweder Probe oder Leitelektrolyt eingefüllt wird. Bei Analysen in solchen Chips trat nach kurzer Zeit immer eine Auflösung der Leistungselektroden auf (Abb. 60).



Abb.60: Foto der Leistungselektroden zweier Platin-CE-Mikrochips: links vor Benutzung, rechts nach mehreren Analysen

Unter Berücksichtigung der aus den Untersuchungen der Platin-Schichtsysteme erhaltenen Ergebnisse sind die Veränderungen der Leistungselektroden verständlich. Da an den Elektroden Hochspannungen von mehreren 100V anliegen, treten elektrochemische Effekte auf, die zur Auflösung der Elektroden führen. Wird eine solche Elektrode als Gegenelektrode eingesetzt, so entsteht bei Anlegen der Hochspannung Wasserstoff, der die Chromoxidschicht vor allem an den Rändern der Elektrode, aber auch durch die Elektrodenschicht hindurch zerstört und das Haftvermögen der darüber liegenden Platinschicht geht verloren. Ein ähnlicher Prozess kann auch

auf der Hochspannungsseite (Elektrode, die nicht auf Erde gelegt ist) auftreten. Durch die hohen Spannungen wird der Bereich der Transpassivität des Chroms erreicht, das Chromoxid zu Chromat oxidiert, welches unter Ablösung des darüber liegenden Platins und somit unter Zerstörung der Elektrode in Lösung geht.

Aufgrund der Ergebnisse der weiter oben beschriebenen Messungen wurde das Mikrochip-Design sowohl der CE-Chips, als auch der ITP-Chips dahingehend verändert, dass auf Dünnschichtleistungselektroden verzichtet wurde und die Mikrochips mittels Platindrähten bzw. Röhrchen (für online-Messungen) kontaktiert wurden.

In den bisherigen Untersuchungen wurde spezielles Augenmerk auf den strukturellen Aufbau und die chemische Zusammensetzung der Dünnschichtelektroden gelegt. Das folgende Kapitel befasst sich näher mit den elektrochemischen Wechselwirkungen der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt. Hierzu wurden einzelne ITP- und CE-Mikrochips gezielt unter Verwendung von reinen Elektrolytsystemen und des Hexacyanoferrat-Modellsystems untersucht.

6.2.5 Eigenschaften ausgesuchter Platin-Mikrochips

Die Dünnschichtelektroden der Mikrochips sind in der Regel zwischen 7 und 50 μm breit und je nach Chipdesign zwischen 20 und 100 μm lang. Mit diesen Abmessungen liegen die Mikrochipelektroden in einem Größenbereich, der einen Übergang zwischen Makro- und Mikroelektrodenverhalten darstellt. Es ist daher zunächst wichtig herauszufinden, ob bei den Mikrochipelektroden vornehmlich lineare Diffusion oder schon radiale Diffusionsanteile berücksichtigt werden müssen.

Diffusionsverhalten der Mikrochipelektroden

Um herauszufinden, ob und ab wann sich die Dünnschichtelektroden wie Mikroelektroden verhalten wurden mit dem Modellsystem Hexacyanoferrat Cyclovoltammogramme von on-chip-Elektroden bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten aufgenommen.

Die verwendeten Platin-Mikrochips haben generell zwei unterschiedliche Elektrodendesigns, welche hier gesondert betrachtet werden sollen.

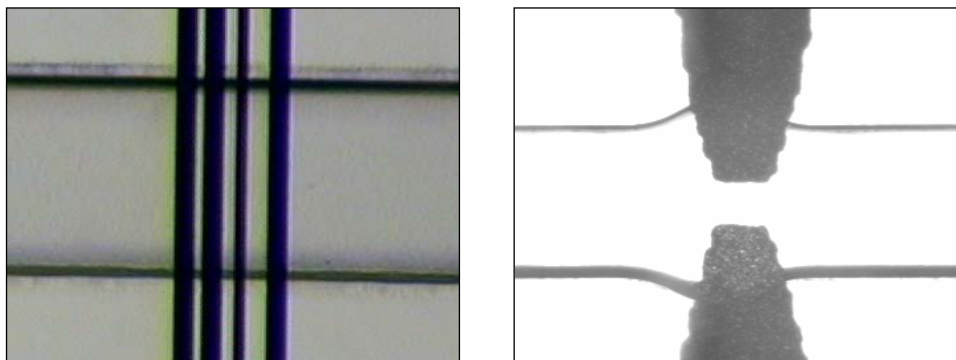


Abb. 61: Fotos der unterschiedlichen Elektrodenstrukturen auf ITP-Mikrochips, links „Band“-Elektrode (ITP Design 1.1), rechts sich gegenüberstehende „Trapez“-Elektroden (ITP-Design 1.2b)

Im Falle der quer über dem Kanal liegenden Elektroden wurden die beiden linken Elektroden als Gegen- und Arbeitselektrode verwendet (Breite 16 μm , Länge 124 μm) und im Chipauslass eine Ag/AgCl/3MKCl-Minireferenzelektrode platziert. Anschließend wurde der Mikrochip mit einer

Lösung befüllt, die 0,1M KCl als Leitelektrolyt und $Fe(CN)_6^{3-}$ und $Fe(CN)_6^{4-}$ in den Konzentrationen 10mMol/L enthält. Als Vergleichselektrode diente eine kommerzielle Pt-Mikroelektrode der Fa. Metrohm ($d=10\mu m$), die unter sonst gleichen Bedingungen im VA-Stand gegen eine herkömmliche Ag/AgCl/3M KCl-Referenzelektrode gemessen wurde.

Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse der Cyclovoltammogramme für die beiden Elektroden bei einer Scanrate von 70 mV/s.

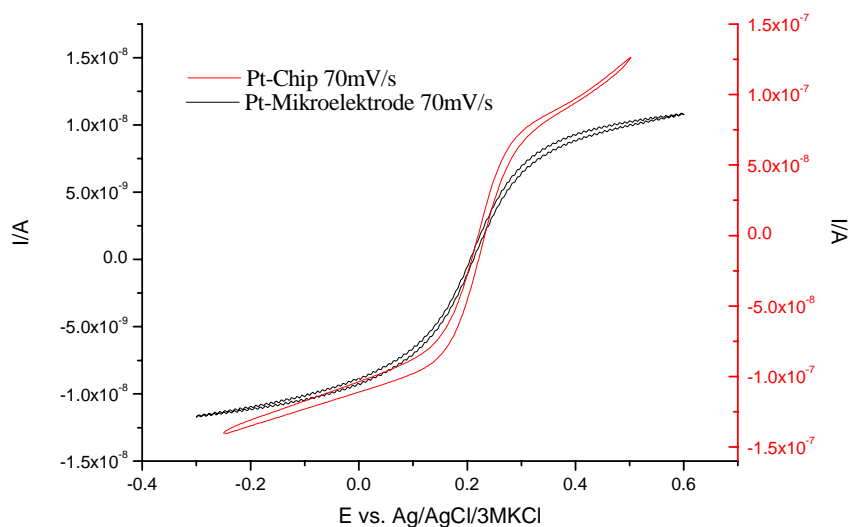


Abb.62: Vergleich der Cyclovoltammogramme einer kommerziellen Pt-Mikroelektrode und einer Pt-on-chip-Elektrode, Scanrate 70mV/s, je 10mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ in 0,1M KCl-Lsg.

Die beiden Cyclovoltammogramme zeigen beide den üblichen Verlauf für eine Mikroelektrode. Die Formalpotentiale von 0,22V stimmen für beide Elektroden sehr gut überein. Auch der Verlauf im kathodischen Potentialbereich zeigt nur geringe Abweichungen. Lediglich im Bereich zwischen 0,3 und 0,5 V zeigt das Cyclovoltammogramm der Pt-on-chip-Elektrode Abweichungen gegenüber dem typischen Verlauf, wie er bei der Mikroelektrode zu sehen ist. Hierfür kommen zwei Ursachen in Frage. Zum einen ist es möglich, dass durch die hohe Oberflächenrauigkeit der Elektrode lokal in Bezug auf Diffusionsverhalten und Elektrolytwiderstand besonders günstige Verhältnisse vorliegen und dadurch bereits bei niedrigeren Potentialen eine Sauerstoffentwicklung beginnt. Zum anderen ist eine Reaktion des Chroms in der Haftschrift denkbar, das durch beginnende Auflösung den wieder ansteigenden Strom verursacht. Die Vergleichsmessung zeigt weiterhin, dass trotz der

eher ungünstigen Platzierung der Minireferenz im Chipauslass gute Messergebnisse erhalten werden.

Im Falle der oben verwendeten Scanrate von 70mV/s verhält sich die on-chip-Elektrode wie eine Mikroelektrode, es überwiegt der radiale Anteil der Diffusion. Geht man zu höheren Scanraten über, so gewinnt der planare Anteil der Diffusion an Bedeutung. Dieser ist abhängig von der Scanrate und man erhält somit das Verhalten einer Makroelektrode. Bei kommerziellen Mikroelektroden erreicht man dieses Verhalten erst bei Scangeschwindigkeiten von mehreren Volt/s. Für die on-chip-Elektrode erhält man ein Verhalten ähnlich dem einer Makroelektrode schon bei Scanraten >500mV/s (aus Übersichtlichkeitsgründen sind nur die Messwerte für 100, 500 und 1000mV/s dargestellt).

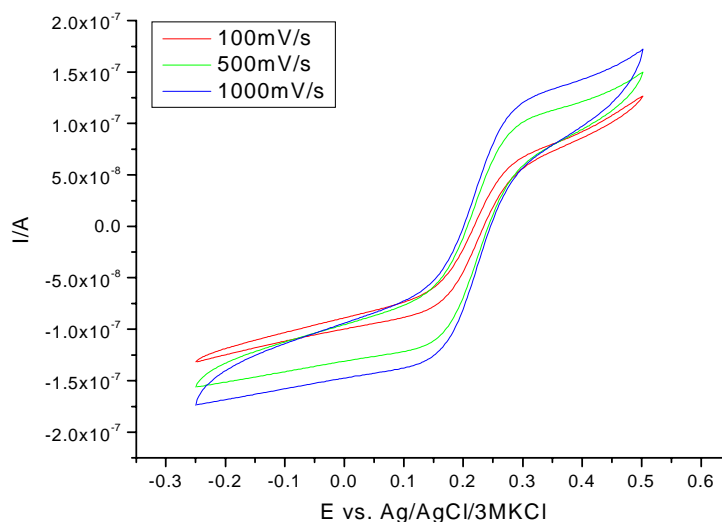


Abb.63: Cyclovoltammogramme einer „Band“-on-chip-Elektrode bei unterschiedlichen Scanraten, je 10mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ in 0,1M KCl-Lsg.

Wie der Abbildung 63 zu entnehmen ist, zeigen sich bei Scanraten von 500 und 1000mV/s schon deutliche Anzeichen einer Aufweitung der Cyclovoltammogramme. Bei Scangeschwindigkeiten unter 150mV/s ändert sich der Verlauf nur unerheblich und ähnelt dem des dargestellten Cyclovoltammogramms bei 100mV/s (rote Linie).

Im Vergleich dazu zeigen die sich gegenüberstehenden Elektroden (siehe Abb. 61 rechts) aufgrund ihrer Größe schon viel eher eine Veränderung im Verlauf der Cyclovoltammogramme. Sie haben

zwar bei niedrigen Scangeschwindigkeiten keinen typisch „makroskopischen“ Verlauf, jedoch ändert sich die Form der Cyclovoltammogramme schon bei Scanraten zwischen 10 und 70mV/s merklich.

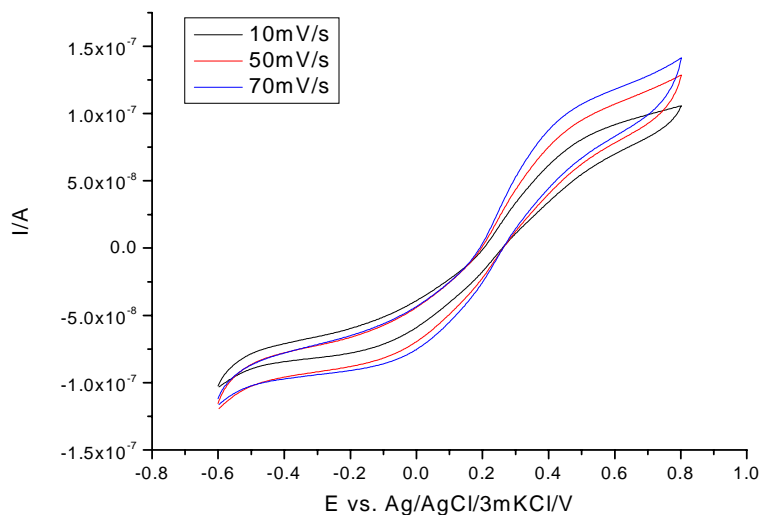


Abb.64: Cyclovoltammogramme eines sich gegenüberstehenden Trapez-on-chip-Elektrodenpaares bei unterschiedlichen Scanraten, je 10mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ in 0,1M KCl-Lsg.

Wie erwartet zeigt sich bei den einander gegenüberstehenden Elektroden schon bei kleineren Scanraten eine Aufweitung der Cyclovoltammogramme aufgrund der größeren Fläche der Elektrode gegenüber den Band-Elektroden (Größenverhältnis Band- zu Trapez-Elektrode (je nach Chip ca. 1:4)).

Bei den Bandedelektroden überwiegt der radiale Anteil Diffusion, bei den „Trapez“-Elektroden zeigen sich jedoch schon deutlich steigende Anteile linearer Diffusion.

Für den Einsatz als Detektionselektroden in Mikrochips ergeben sich je nach verwendeter Detektionsmethode unterschiedliche Konsequenzen. Werden die Detektionselektroden für eine Leitfähigkeitsdetektion genutzt, so spielen die Diffusionsprozesse eine untergeordnete Rolle, da die Messfrequenz beim verwendeten Leitfähigkeitsdetektor 2 kHz beträgt. In einem solchen Fall sind für die Leistungsfähigkeit die kapazitiven Eigenschaften der Dünnschichtelektroden ausschlaggebend, auf die später noch eingegangen wird.

Für die Verwendung von on-chip-Elektroden für elektrochemische Detektionsverfahren mit FARADAY'scher Umsetzung an den Elektroden, wie sie für spätere Einsatzbereiche wie die

Fließinjektionsanalyse (FIA) vorgesehen sind, sind die obigen Ergebnisse jedoch von besonderer Bedeutung. Dort hängt die Leistungsfähigkeit der Detektion wesentlich von den Transportprozessen zur Elektrode ab. Die Vorteile von Mikroelektroden liegen vor allem im schnellen Erreichen der sogenannten „steady-state“-Bedingungen. Ein weiterer Vorteil der Mikroelektroden liegt in den niedrigen absoluten Strömen bei einer sehr hohen Stromdichte an den Elektroden. Dadurch kann auch in „hochohmigen“ Lösungen gemessen werden, da der IR-Drop aufgrund des geringen Stromflusses vernachlässigbar klein wird.

Für elektrochemische Detektionsverfahren mit FARADAY'scher Umsetzung eignen sich deswegen die Bandedelektroden von der Geometrie her gesehen besser als die sich gegenüberstehenden Trapez-Elektroden. Ein weiterer Vorteil dieser Elektrodenstruktur ist die einfachere Herstellung. Da der Elektrodendeckel mit dem Substrat verklebt werden muss, ist eine Positionierung der on-chip-Elektroden relativ zum Kanal schwierig. Leichte Abweichungen führen bei den Trapez-Elektroden dazu, dass eine Elektrode neben dem Trennkanal liegt und somit keinen Kontakt zur Messlösung hat. Eine derartige Dejustierung hat auf die Band-Elektroden jedoch nur geringen Einfluss, da diese über den gesamten Kanal reichen.

6.2.5.1 Elektrochemische Messungen an ausgewählten Platin-Mikrochips

Bei der Entwicklung des Prüfverfahrens auf Basis der Impedanzspektroskopie ergaben sich starke Varianzen hinsichtlich der Beschaffenheit der Elektroden. Aufgrund dieser Schwankungen wurde die Elektrodenqualität durch Vergleichsmessungen an massiven Pt-Elektroden, gesputterten Vergleichsschichten und ausgewählten ITP-Mikrochip aus der Kleinserie näher untersucht.

Die Mikrochipelektroden unterscheiden sich in wesentlichen Punkten von herkömmlichen massiven Platinelektroden.

- Die Kontaktierung der Mikrochipelektroden erfolgt horizontal über die Bandedelektrode des Mikrochips.
- Die Platinschicht ist durch eine Haftschrift mit dem PMMA verbunden.
- Die Oberflächenrauigkeit der Mikrochipelektroden ist wesentlich höher.

Kontaktierung der Mikrochips

Die elektrische Kontaktierung der on-chip-Elektroden erfolgt bei den verwendeten Mikrochips durch Federkontakte, die auf den Bandedelektroden am Rand des Mikrochips aufliegen. Die Kontaktierung hat zur Folge, dass die elektrische Leitung über eine Strecke von ca. 1-4cm (je nach Elektrodendesign) horizontal durch die aufgesputterte Elektrodenschicht erfolgt. Es wurde daher eine massive Platinelektrode (in diesem Fall eine RDE) mit einer Platinschicht besputtert und impedanzspektroskopisch und cyclovoltammetrisch untersucht. Durch Vergleich dieser Messung mit Mikrochipmessungen können daraus Rückschlüsse auf den Einfluss der horizontalen Kontaktierung gezogen werden. Für die Messung wurde eine herkömmliche RDE-Elektrode bis auf die Elektrodenfläche abgeklebt und mit den gleichen Sputterparametern (1 kV, $2 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar-Druck) wie die Mikrochips 150 nm Platin aufgebracht, jedoch ohne Chromhaftschrift.

Mit der besputterten Pt-Elektrode wurde zunächst eine Impedanzmessung bei OCP mit je 10 mM Hexacyanoferrat(II)/(III) in 0,1M KCl-Lsg. vorgenommen und mit den Ergebnissen einer unbesputterten Pt-Makroelektrode verglichen.

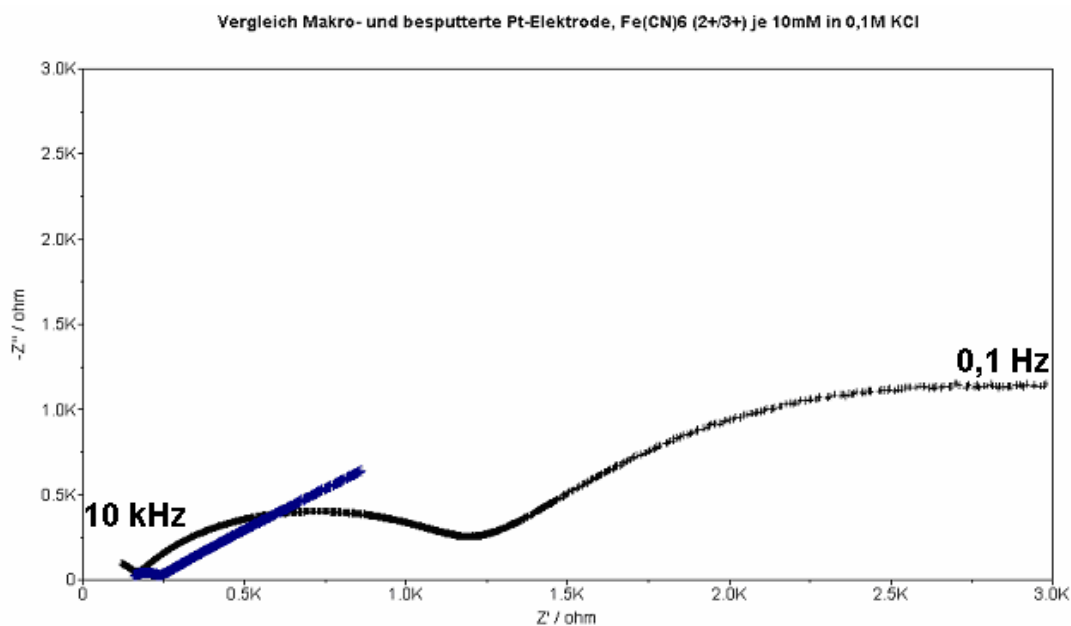


Abb.65: Vergleich der Impedanzspektren einer „normalen“ (blau) und einer Pt-besputterten Pt-Elektrode (schwarz), je 10mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ in 0,1M KCl-Lsg., 10 kHz - 0,1 Hz, 4 mV Amplitude, OCP

Die beiden Makro-Elektroden (Abb. 65) zeigen stark voneinander abweichendes Verhalten. Bei der unbehandelten zeigt sich das typische Impedanzspektrum einer reversiblen 1-Elektronen Reaktion an einer inerten Elektrode. Der diffusionskontrollierte Bereich beginnt im Frequenzbereich von ca. 175 Hz und zeigt die für die Warburg-Impedanz fast ideale Steigung von 0,99. Bei der besputterten Elektrode hingegen zeigt sich ein sehr viel größerer kinetisch kontrollierter Bereich. Erst ab Frequenzen kleiner 1 Hz zeigt sich anfangs ein linearer Anstieg, wie er bei der semi-infiniten Diffusion erwartet wird. Die Steigung liegt mit 0,94 etwas unter der von der unbehandelten Elektrode. Auffällig ist, dass zu noch kleineren Frequenzen der Verlauf des Impedanzspektrums immer mehr abflacht und der Verlauf zunehmend einem zweiten kapazitiven Halbkreis ähnelt. Da beide Elektroden ausschließlich aus Platin bestehen, ist der Unterschied der Verläufe in der Oberflächenstruktur der besputterten Platinschicht zu suchen. Die Beschaffenheit der Elektrode führt neben einer Hemmung des Ladungsdurchtritts ($R_{ct} = 1200 \text{ Ohm}$) gegenüber der unbehandelten Pt-Elektrode ($R_{ct} = 99 \text{ Ohm}$) zu einer „Hemmung“ des Diffusionsprozesses bei niedrigen Frequenzen. Während bei der „normalen“ Platinelektrode bei kleinen Frequenzen eine

semi-infinite Diffusion vorliegt, die sich im Nyquist-Plot durch die Warburg-Impedanz mit einer Steigung von 45° äußert, gilt dies für die besputterte Platinelektrode nicht. Zur Identifizierung des wahrscheinlichsten Transportphänomens wurden verschiedene Modelle aufgestellt und mit Hilfe des Simulationsprogramms FRA2 an die Messdaten angefitet. Abbildung 66 zeigen die simulierten Ergebnisse mit der besten Übereinstimmung mit den Messdaten.

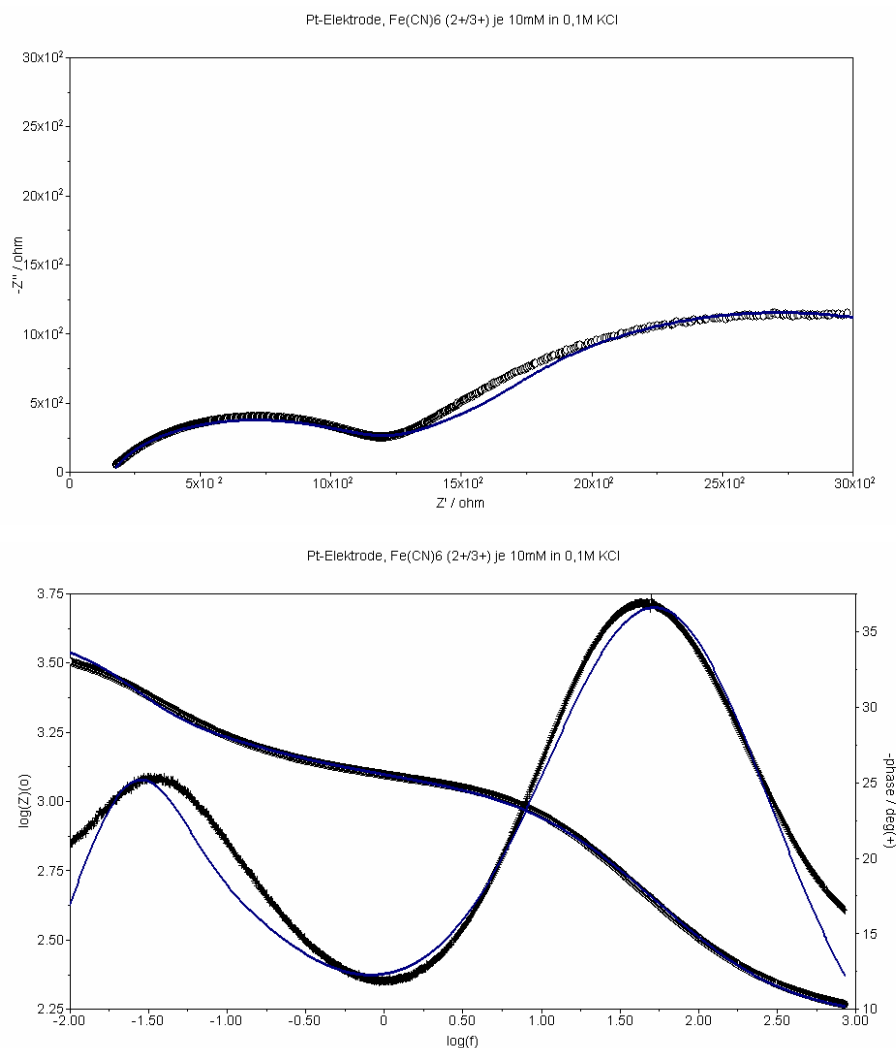


Abb.66: Übereinstimmung der Simulationen (blau) mit den Messdaten (schwarz), oben Nyquist-Plot, unten Bode-Plot

Als bestes Modell, um die gemessenen Daten anzufitten, erwies sich folgendes Ersatzschaltbild:

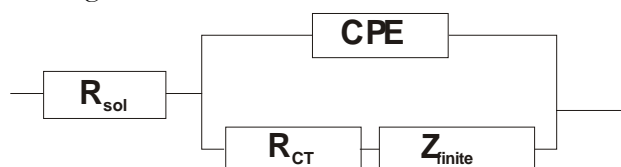


Abb. 67: Ersatzschaltbild für eine besputterte Platin-Makroelektrode

Bei hohen Frequenzen ähnelt das Impedanzspektrum vom Verlauf her dem der unbehandelten Elektrode. Abgesehen von den unterschiedlichen Charge-Transfer-Widerständen zeigt die besputterte Elektrode einen abgeflachten Randles-Halbkreis, was auf eine erhöhte Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Diesem Verlauf wird im Ersatzschaltbild durch das Einfügen des CPEs Rechnung getragen, welches Inhomogenitäten der Doppelschicht durch die Oberflächenmorphologie berücksichtigt. Parallel zum CPE enthält das Ersatzschaltbild als Faraday-Impedanz in Reihe geschaltet noch den Charge-Transfer-Widerstand und die Warburg-Impedanz. Für die Warburg-Impedanz wurde hier jedoch keine semi-infinite, sondern eine finite Diffusion angenommen. Physikalisch lässt sich diese durch die endliche Diffusion durch eine poröse Schicht erklären. Bei der finiten Diffusion geht man davon aus, dass nach einer endlichen Entfernung von der Elektrode die Konzentration der elektrochemisch aktiven Substanzen konstant ist. Dies trifft normalerweise nicht auf die Platinelektrode zu, da bei den Versuchen die Messlösung nicht gerührt wurde. Es ist daher anzunehmen, dass durch die geringe Gleichgewichtsstörung der Impedanzmessung ($4\text{mV } E_{AC}$) innerhalb der porösen Schicht keine merkliche Änderung der Konzentrationen vor der porösen Schicht im Elektrolyten auftritt, so dass die Grenze Elektrolyt/poröse Schicht als Diffusionsgrenze angesehen werden kann. Im niedrigen Frequenzbereich, bei beispielsweise 10 Hz, kann die Eindringtiefe der Konzentrationswelle bei Kenntnis des Diffusionskoeffizienten zu $\sqrt{D\tau} \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ abgeschätzt werden. Dies liegt weit über der aufgesputterten Schichtdicke von 150nm. Aufgrund dessen wurde von der besputterten Elektrode Oberflächenaufnahmen mit dem Interferometer angefertigt.

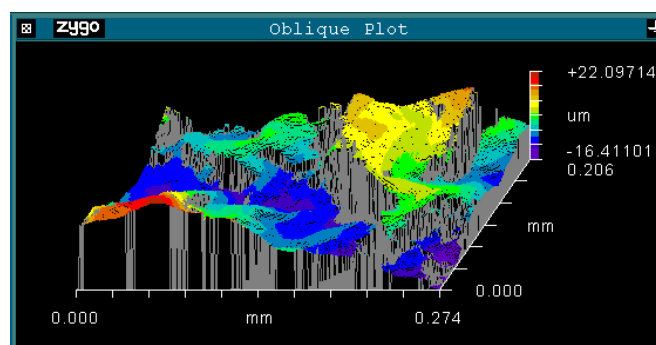


Abb. 68: Interferometer-Aufnahme der besputterten Platinelektrode.

Aus der Interferometer-Aufnahme (Abb. 68) wird ersichtlich, dass die Oberfläche Rauigkeiten im Mikrometerbereich aufweist. Die aufgesputterte Platinschicht ist zwar mechanisch stabil, haftet jedoch schlecht auf der Platinoberfläche der Elektrode und bildet Risse und Kavitäten. Aufgrund der Ausdehnung der Platinschicht kann die Annahme einer finiten Diffusion bei der Simulation als zutreffend angesehen werden.

Cyclovoltammogramme der besputterten Elektrode zeigen ebenso wie die Impedanzmessungen Abweichungen von den Messungen der unbehandelten Platinelektrode. Die Reaktion des Hexacyanoferrats an der besputterten Elektrode zeigt deutlich quasireversibles Verhalten mit Peakpotentialdifferenzen $\Delta E_p > 200\text{mV}$. In Abbildung 69 sind Cyclovoltammogramme der besputterten Elektrode bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten dargestellt.

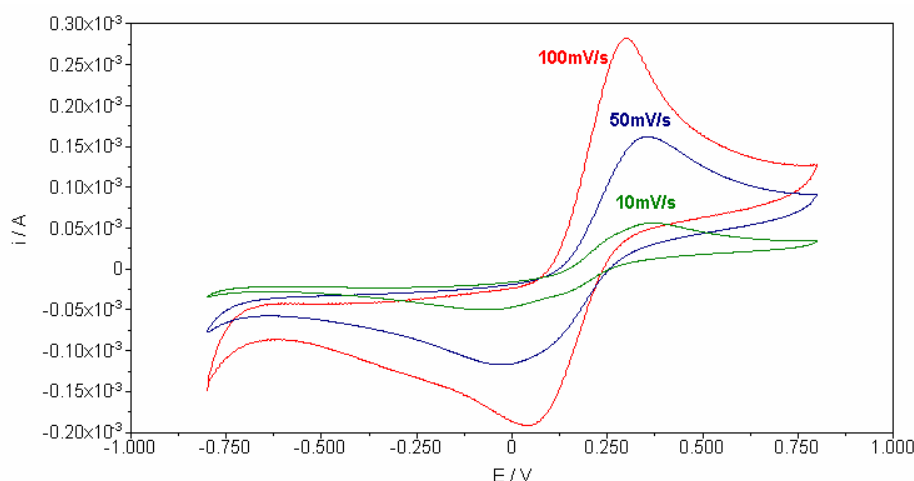


Abb.69: Cyclovoltammogramm von je 10mM Hexacyanoferrat (II)/(III) an einer Pt-besputterten Pt-RDE-Elektrode bei versch. Scanraten

Die Messungen an der besputterten Elektrode zeigen sehr gut den Grenzfall extrem rauher Oberflächen und können deswegen gut als Vergleich für die folgenden Untersuchungen an den on-chip-Elektroden herangezogen werden. Bei diesen sollten sich Oberflächeneffekte jedoch nur in stark verringertem Maße zeigen, da die Rauigkeit der Elektroden sehr viel geringer ist.

Vergleichbare Messungen wie die der besputterten Platinelektrode wurden an Vergleichsschichten, Elektrodendeckeln (Mikrochipelektroden vor der Verklebung) und an on-chip-Elektroden verschiedener ITP-Mikrochips durchgeführt. Im Vordergrund der Untersuchungen standen zum einen mögliche Reaktionen der Haftschrift und zum anderen das elektrochemische Verhalten der Elektroden bei Anwesenheit elektrochemisch aktiver Substanzen. Die Messungen an den Vergleichsschichten und Elektrodendeckeln wurden im VA-Stand 663 der Firma Metrohm ausgeführt. Für die on-chip Messungen auf den ITP-Mikrochips, wurde eine selbst konstruierte Chiphalterung benutzt (siehe auch Anhang S. 180). Da die Messungen teilweise in einer Drei-Elektroden-Anordnung vorgenommen werden sollten, wurde bei den ausgesuchten Mikrochips der Chipauslass durch ein aufgeklebtes Plastikvorratsgefäß für eine Minireferenzelektrode erweitert (siehe Kapitel 9.4 Seite 180) und die Messungen an verschiedenen on-chip-Elektroden vorgenommen, wobei jeweils eine der on-chip-Elektrode als Arbeits- und eine als Gegenelektrode verwendet wurden.

Haftschrifteffekte an on-chip-Elektroden

In Kapitel 5 wurde bereits die Entwicklung der Prüfmethode für Mikrochipelektroden beschrieben. Auf einige der Resultate soll hier jedoch noch näher eingegangen werden. Bei den Impedanzuntersuchungen wurde als Elektrolyt 0,1M KNO_3 eingesetzt, um die Mikrochips möglichst wenig hinsichtlich ihrer Eigenschaften für spätere Analysen zu beeinflussen. Bei den Impedanzuntersuchungen sollten daher die kapazitiven Eigenschaften der Elektroden ausschlaggebend sein, die durch die physikalische Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden beeinflusst werden. Der erwartete Verlauf für ein Impedanzspektrum (Nyquist-Plot) sollte also im untersuchten Frequenzbereich eine Gerade ergeben. Dieses Verhalten lässt sich bei den Mikrochips zwar wiederfinden, jedoch zeigten viele der untersuchten Chips auch im niedrigen Frequenzbereich Abweichungen vom linearen Verlauf (Abb. 70).

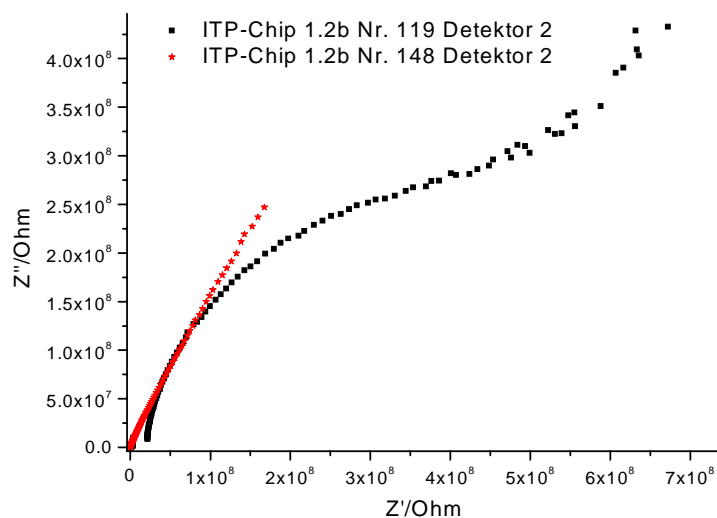


Abb. 70: Nyquist-Plots zweier ITP-Mikrochips in 0,1M KNO₃, Frequenzbereich 100 kHz-0,1 Hz, 10 mV Amplitude, Messung bei OCP

Der Verlauf der beiden Impedanzspektren weicht stark voneinander ab. Der ITP-Chip 119 zeigt die beginnende Ausbildung eines Randles-Halbkreises, was auf Reaktionen des Chroms in der Haftschrift zurückzuführen ist. Chip 148 hingegen zeigt den typischen Verlauf einer inerten Elektrode. Bei den Untersuchungen der ITP-Serie zeigten mehr als die Hälfte der untersuchten Mikrochips Abweichungen vom linearen Verlauf, wenn auch meistens nicht so stark ausgeprägt wie bei Chip Nr. 148. Bei diesen Mikrochips findet demnach auch in neutraler Lösung bei inerten Elektrolytlösungen Reaktionen der Chromhaftschrift auf. Da außer der Wechselspannungsamplitude kein zusätzliches Gleichspannungspotential angelegt wurde und bei den XPS-Messungen der Chrom-Platin-Schichten Chrom nur in Form von Chromoxid gefunden wurde, kann diese Reaktion nur durch die teilweise Auflösung der Chromoxidschicht erklärt werden. Diese Reaktion wurde vor allem bei Mikrochips beobachtet, die einen sehr hohen Widerstand zeigten. Ein hoher Widerstand ist jedoch gleichbedeutend mit einer inaktiven Oberfläche, die z.B. durch eine Oxidschicht zustande kommen kann. Ein Beispiel für eine Impedanzmessung an einer solchen Mikrochipelektrode ist in Abbildung 71 dargestellt.

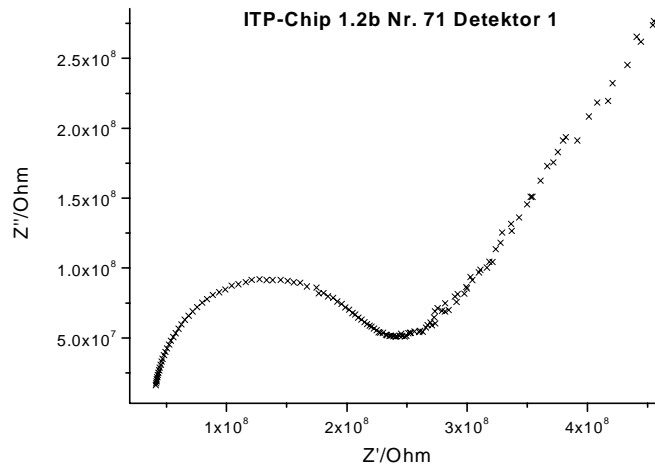


Abb.71: Impedanzmessung an einer stark abweichenden ITP-Mikrochipelektrode

Hier zeigt der Verlauf deutlich das typisches Spektrum einer FARADAY'schen Umsetzung an der Elektrode. Als umsetzbare Spezies kommt aufgrund der Wahl des Elektrolyten jedoch nur das Elektrodenmaterial, demnach in Lösung gehendes Chrom, in Frage. Da das Platin im betrachteten Potentialbereich als inert angesehen werden kann, muss die Reaktion auf das Chrom in der Haftschrift zurückzuführen sein und sollte mit steigendem Potential deutlicher ausgeprägt sein.

Bei den Impedanzmessungen an der ITP-Chipserie wurde ein Elektrodensystem benutzt, bei dem beide on-chip Elektroden eines Detektors als Arbeits- bzw. Referenzelektrode verwendet wurden. Diese Art der Kontaktierung ist für eine Chipkontrolle zwar ausreichend, bringt jedoch auch Nachteile mit sich. Der wichtigste Nachteil ist, dass als Gegen- und Referenzelektrode ebenfalls eine on-chip-Elektrode verwendet wird, die den gleichen Herstellungsbedingungen wie die Arbeitslektrode unterliegt. Um störende Einflüsse der als „Quasireferenz“ dienenden on-chip-Elektrode auszuschalten wurden die, für die folgenden Messungen ausgewählten Mikrochips durch Erweiterung des Chipauslasses so modifiziert, dass der Einsatz einer Minireferenzelektrode möglich war.

Der Einfluss steigenden Potentials auf das Elektrodenverhalten in Abwesenheit elektrochemisch umsetzbarer Spezies wurde durch Impedanzmessungen an einer on-chip-Elektrode (im Mikrochip) untersucht. Hierbei wurde ausgehend vom OCP (207mV vs. Mini-Ag/AgCl/3M KCl-Elektrode)

die Spannung schrittweise erhöht und ein Impedanzspektrum im Frequenzbereich von 10 kHz bis 0,1 Hz (4 mV Amplitude) aufgenommen.

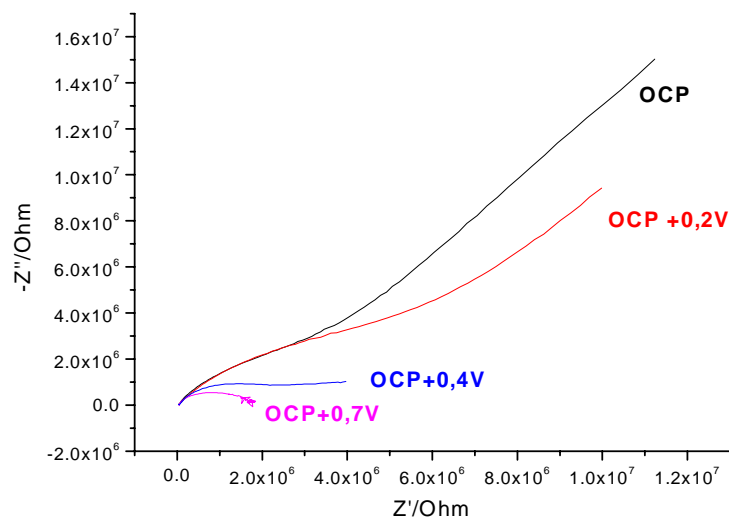


Abb. 72: Impedanzmessungen an einer ITP-Mikrochip-Elektrode bei versch. Gleichspannungen

Dieses Verhalten zeigt die Problematik auf, die bei der Verwendung der Elektroden bei Anliegen eines Gleichspannungspotentials auftreten, wie es z.B. bei amperometrischen Detektionsverfahren verwendet wird.

Bei der Erhöhung der Spannung bildet sich ein Randles-Halbkreis aus, der auf die steigende Umsetzung des Chroms zurückzuführen ist. Die Reaktion des Chroms führt nach einiger Zeit auch zur sichtbaren Beschädigung der Elektrode.

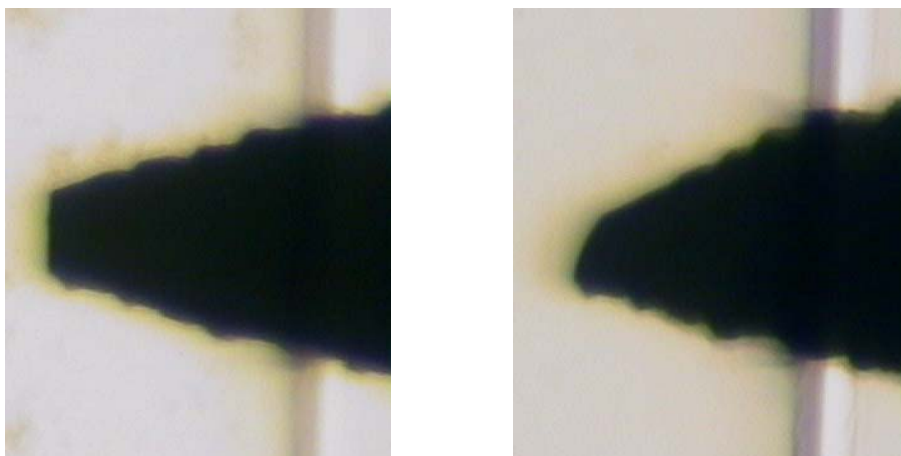


Abb.73: Foto der ITP-Mikrochip-Elektrode vor den Impedanzmessungen (links) und nach den Impedanzmessungen bei verschiedenen Gleichspannungspotentialen (rechts)

Die Messungen in inerten Elektrolyten zeigen zwar Einflüsse der Haftsichten auf die Elektroden, sagen jedoch wenig darüber aus, wie sich die Elektroden bei Anwesenheit elektrochemisch aktiver

Substanzen verhalten. Daher wurden an Vergleichsschichten und ITP-Mikrochips sowohl Impedanzmessungen, als auch cyclovoltammetrische Messungen vorgenommen.

On-chip-Elektroden in Anwesenheit von Hexacyanoferrat

Als Vergleichsgrundlage für die on-chip-Messungen an den ITP-Mikrochips in Anwesenheit elektrochemisch aktiver Substanzen wurden zunächst Impedanzmessungen an einer massiven Platinelektrode (Fa. Metrohm) vorgenommen und mit entsprechenden Messungen an einer gesputterten Chrom-Platinelektrode (Standardbedingungen $1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar, $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar O₂) vor dem Bonding verglichen. Abbildung 74 zeigt das Impedanzspektrum der massiven Platinelektrode bei Anwesenheit von je 10mM Hexacyanoferrat (II)/(III).

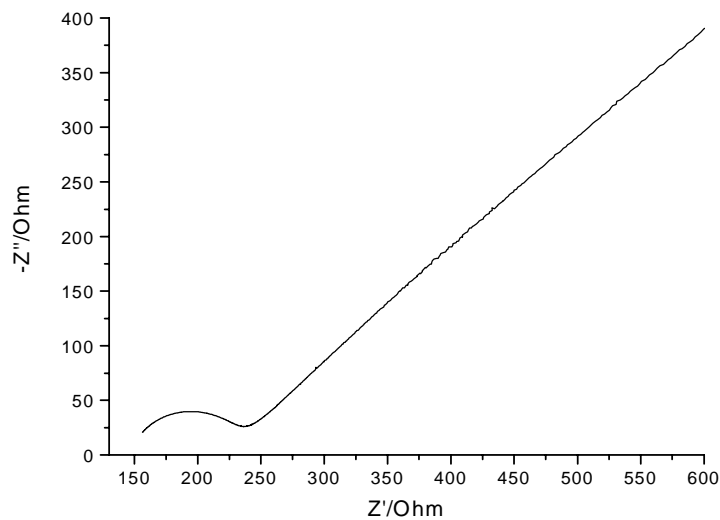


Abb.74: Impedanzspektrum von je 10 mM Hexacyanoferrat (II)/(III), Frequenzbereich 10 kHz-0,1 Hz, 4 mV Amplitude, OCP

Wie bei einer massiven inerten Elektrode zu erwarten ist, zeigt das Impedanzspektrum den gleichen Verlauf wie er in Kapitel 3.2 schon für die Goldelektrode gezeigt wurde. Die Warburgimpedanz zeigt einen nahezu idealen linearen Verlauf mit einer Steigung von $1,002 \pm 0,001$. Mit Hilfe der Simulationssoftware FRA2 wurde das Impedanzspektrum simuliert, wobei zwei Modelle ausgewählt wurden, die sich nur durch das CPE bzw. die Doppelschichtkapazität unterscheiden.

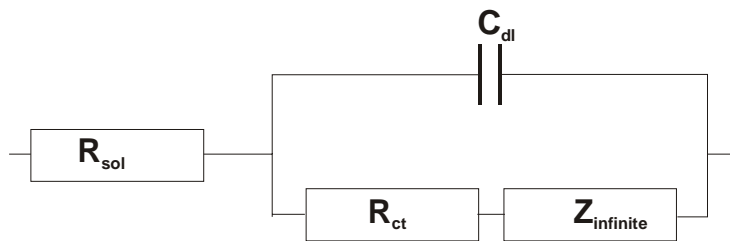


Abb. 75: Gewählte Ersatzschaltbilder für die massive Platinelektrode in Anwesenheit von Hexacyanoferrat

Beide Modelle ergeben für die Platinelektrode gute Fitergebnisse, die in Abb. 76 dargestellt sind.

Die Unterschiede der Fitergebnisse sind im Nyquist-Plot nicht zu erkennen, weswegen die Fits in Bode-Diagrammen dargestellt sind.

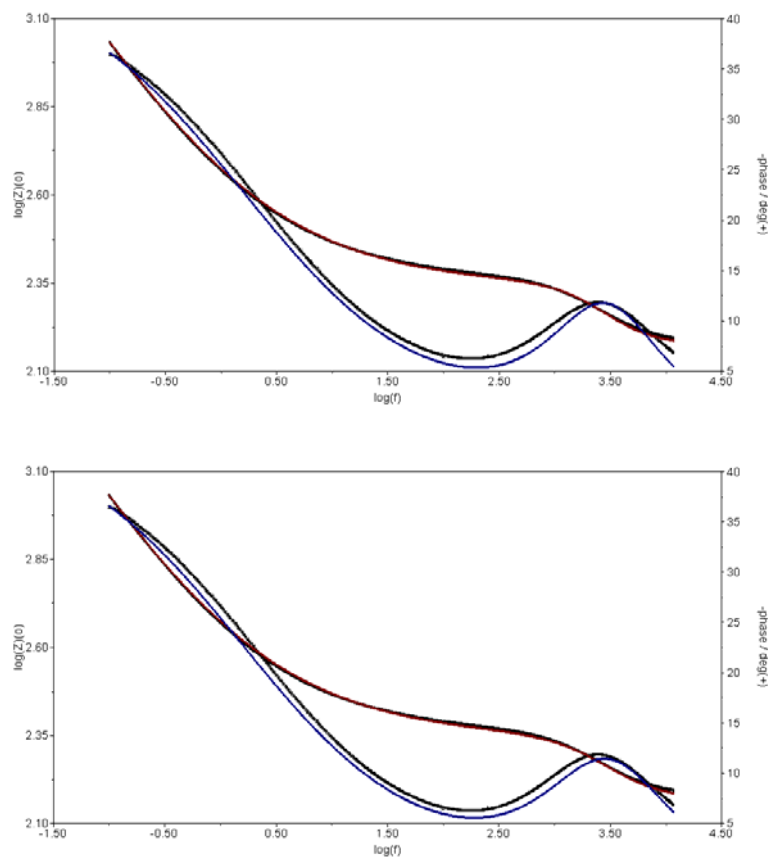


Abb.76: gefittete Bode-Diagramme: oben: Modell mit Doppelschichtkapazität, unten: Modell mit CPE (blau und rot: Fits für Phase und Modulus)

Selbst im Bode-Diagramm sind die Unterschiede der angefitzten Kurven marginal. Die gefitteten Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst (Fehler=Abweichung vom Fitmodell):

Element des Ersatzschaltbildes	Modell ohne CPE (Fehler in %)	Modell mit CPE(Fehler in %)
R_{sol}/Ohm	150,4 (0,180)	147,5 (0,296)
$R_{CT}/\text{Ohm cm}^2$	9,18 (0,406)	7,72 (0,748)
$C_{dl}/\mu\text{F}$	0,876 (0,980)	--
Warburg-Impedanz/ $\frac{\Omega}{s^{-1/2}}$	$0,1390 \cdot 10^{-6}$ (0,148)	$0,1394 \cdot 10^{-6}$ (0,148)
CPE : Y_0/F	--	$0,6472 \cdot 10^{-6}$ (4,186)
n	--	0,9434 (0,698)

Tabelle 5: Fitwerte für die Pt-Makroelektrode (je 10mM Hexacyanoferrat (II)/(III) in 0,1MKCl-Lsg.)

Wie der Tabelle zu entnehmen ist sind die größten auftretenden Fehler bei der Doppelschichtkapazität bzw. dem CPE zu finden. Da jedoch die Fehler generell bei dem Modell mit der Doppelschichtkapazität niedriger sind, ist davon auszugehen, dass dieses Modell „zutreffender“ ist. Die Ergebnisse der Fits zeigen jedoch deutlich, dass eine eindeutige Zuordnung bei realen Messungen schwierig ist.

Für den direkten Vergleich mit der massiven Platinelektrode wurde die gleiche Messung an einer gesputterten Chrom-Platin-Mikrochipelektrode wiederholt. Hierzu wurde aus einem Elektrodendeckel die Hochspannungselektrode ausgeschnitten, eine definierte Fläche ($0,175\text{cm}^2$) abgeklebt, über eine Klemme im VA-Stand fixiert und mit der herkömmlichen Elektrodenanordnung gemessen. Abbildung 77 zeigt das Impedanzspektrum dieser Dünnschichtelektrode.

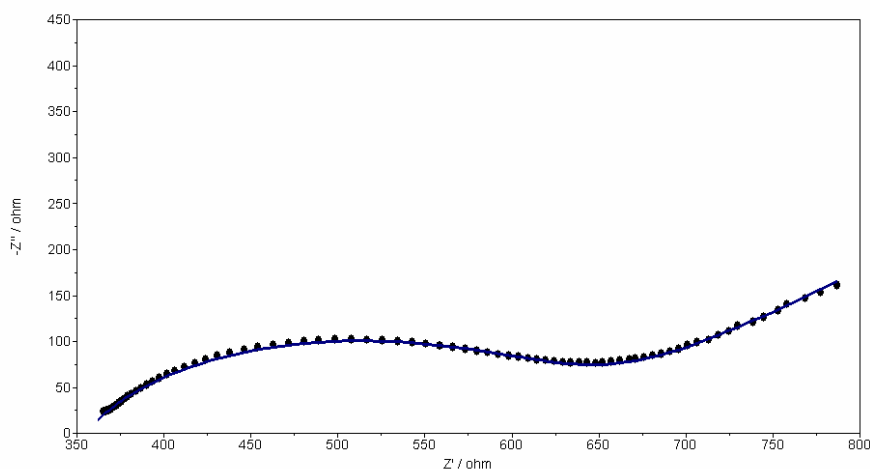


Abb.77: Impedanzspektrum an einer Pt-Mikrochipelektrode (vor dem Bonding), 10 kHz-0,1 Hz, 4 mV Amplitude, OCP

Bei der Mikrochipelektrode zeigen sich deutliche Abweichungen zur massiven Platinelektrode. Der gefittete Verlauf entspricht dem Modell in Abb. 75 mit CPE. Die aus der Simulation erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6. aufgelistet.

Element	Wert	Fehler in %
$R_{ct} / \text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$	66,7	0,807
CPE Y_0	$0,3839 \cdot 10^{-5}$	6,467
n	0,748	0,822
Warburg Impedanz/ $\frac{\Omega}{s^{-1/2}}$	$0.5623 \cdot 10^{-2}$	1,142

Tabelle 6: Ergebnisse des Fits für die Pt-Mikrochipelektrode

Der Charge-Transfer-Widerstand ist im Gegensatz zur Platin-Makroelektrode um den Faktor 6 größer. Es liegt demnach eine deutliche Hemmung der Durchtrittsreaktion vor. Noch deutlicher zeigt sich die Abweichung im Aussehen des Randles-Halbkreises, der sichtlich abgeflacht ist. Solche Abweichungen kommen aufgrund von Oberflächenunregelmäßigkeiten zustande und wurden von de Levie ausführlich beschrieben [108]. Dieses Modell lässt sich sehr gut mit den Ergebnissen in Einklang bringen, die aus den Interferometer-, AFM-Aufnahmen und Impedanzspektren erhalten wurden. Der Sputterprozess der Chrom-Platinschichten führt zu einer starken Oberflächenrauigkeit, die neben einer inhomogenen Doppelschicht zu einer Hemmung des Ladungstransfers führt. Betrachtet man beim CPE den Exponenten n , so nimmt dieser für rauhe Oberflächen den Wert 0,5 und für ideal glatte Elektroden den Wert 1 an. Verwendet man bei der Makroelektrode das Ersatzschaltbild mit CPE, so erhält man für den Exponenten den Wert 0,94 und liegt damit sehr nah am Idealwert von 1. Aufgrund dieser Eigenschaften kann die Makroelektrode auch mit einer Doppelschichtkapazität als Element sehr gut angefitet werden. Bei der Chipelektrode liegt der Exponent mit 0,74 deutlich unter dem der Makroelektrode. Das Impedanzspektrum lässt nicht ohne große Abweichungen unter Verwendung einer Doppelschichtkapazität anfiten.

Bei der Mikrochipelektrode machen sich zwar schon deutliche Abweichungen zu massiven Elektroden bemerkbar, die Eigenschaften einer on-chip-Elektrode können jedoch durch den

Bonding-Prozess noch weiter verändert werden, weswegen die Messungen auch an on-Chip-Elektroden auf ITP-Mikrochips wiederholt wurden.

Es stellte sich jedoch bei den Untersuchungen heraus, dass die Eigenschaften der Mikrochips starken Schwankungen unterlagen, so dass nur schwer generelle Aussagen über das Elektrodenverhalten getroffen werden konnten. Aufgrund dessen soll hier auf einige typische Beispiele eingegangen werden.

Einige der on-chip Elektroden zeigten ein ähnliches Verhalten wie Pt-Makroelektroden, wie in Abbildung 78 für den ITP-Chip 85, Leitfähigkeitsdetektor 2 (unten) gezeigt. Der Verlauf des Impedanzspektrums lässt sich abgesehen vom niedrigen Frequenzbereich (Warburg-Impedanz) recht gut anfitten. Das angefittete Spektrum entspricht dem in Abbildung 75 mit Doppelschichtkapazität.

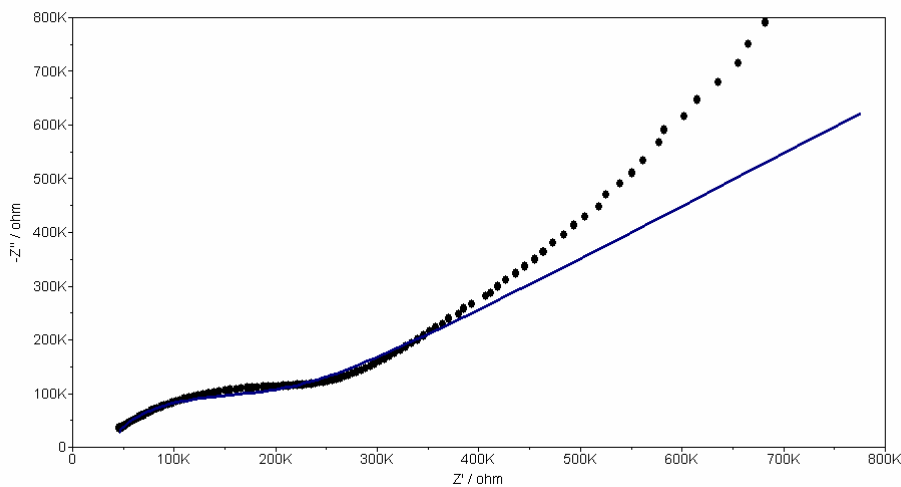


Abb.78: Impedanzmessung an ITP-Chip 85, Detektor 2 unten, 10kHz-0,1Hz, 4mV Amplitude, OCP

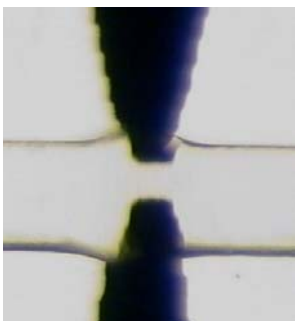


Abb. 79: LF-Elektroden

Da die Werte der Doppelschichtkapazität und des Charge-Transfer-Widerstandes nur über die Einbeziehung der tatsächlichen Elektrodenfläche möglich ist, ist ein direkter Vergleich mit Makro-Elektroden schwierig, da die Bestimmung der Elektrodenflächen auf Mikrochips sehr fehlerbehaftet ist. Die Bestimmung der Fläche

der on-Chip-Elektroden erfolgt mit optischen Mikroskopen durch den PMMA-Deckel hindurch. Die Trapez-Elektroden auf den Mikrochips besitzen jedoch genau an der Kante des Kanals ihren größten Flächenanteil. Die genaue Position der Kante ist jedoch in Lichtmikroskopen schwierig zu bestimmen, wie in Abb. 79 veranschaulicht. Die Unschärfe kommt durch die optischen Eigenschaften des PMMA zustande. Der Schattenwurf an der Kanalkante macht eine genaue Flächenbestimmung schwierig.

Berücksichtigt man diese Einschränkungen, kommt man bei obigem Chip auf einen ähnlichen Charge-Transfer-Widerstand wie bei der Pt-Makroelektrode ($R_{CT} = 3,1 \text{ Ohm}$). Die Doppelschichtkapazität ist jedoch mit $1,44 \cdot 10^{-4} \text{ F/cm}^2$ weitaus höher als bei der Pt-Makroelektrode ($6,97 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$).

Während der oben beschriebene Mikrochip zumindest vom Verlauf des Impedanzspektrums noch ähnliche Eigenschaften wie eine Makroelektrode hat, zeigen andere Mikrochipelektroden ein ganz anderes Verhalten, wie es in Abbildung 80 für den ITP-Mikrochip 1.2_b 103, Leitfähigkeitsdetektor 2 (unten) gezeigt ist.

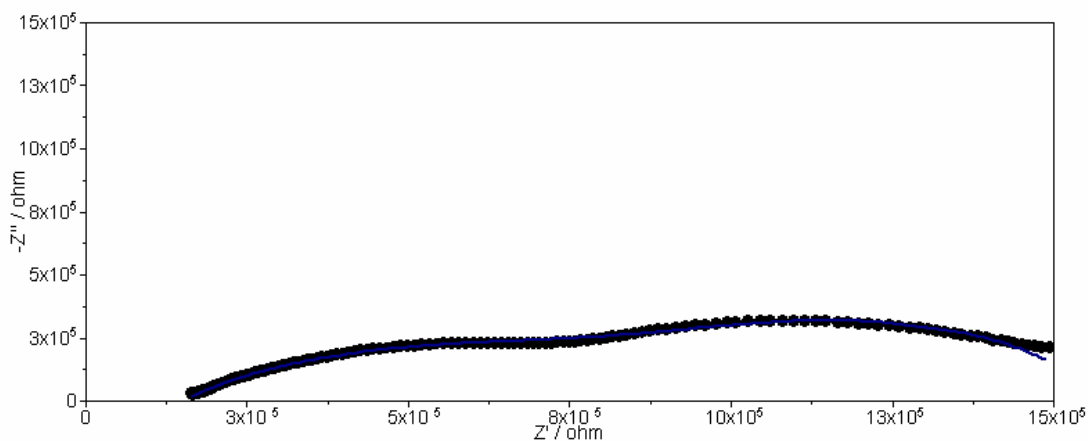


Abb.80: Impedanzmessung an ITP-Mikrochip 1.2_b 103, Detektor 2 (unten), 10kHz-0,1Hz, 4mV Amplitude, OCP

Das Impedanzspektrum zeigt hier keinen typischen Anstieg für die Warburg-Impedanz, sondern es tritt ein zweiter Halbkreis bei niedrigen Frequenzen auf. Im Unterschied zur ersten Mikrochipelektrode findet hier ein anderer Diffusionsprozess statt. Um abschätzen zu können, auf

welchen Prozessen diese Abweichung beruht, wurde dem Modell in Abbildung 75 als zusätzliche Elemente ein Widerstand und eine weitere Kapazität hinzugefügt, so dass sich ein Schaltbild ergibt, wie es in Abb. 81 dargestellt ist:

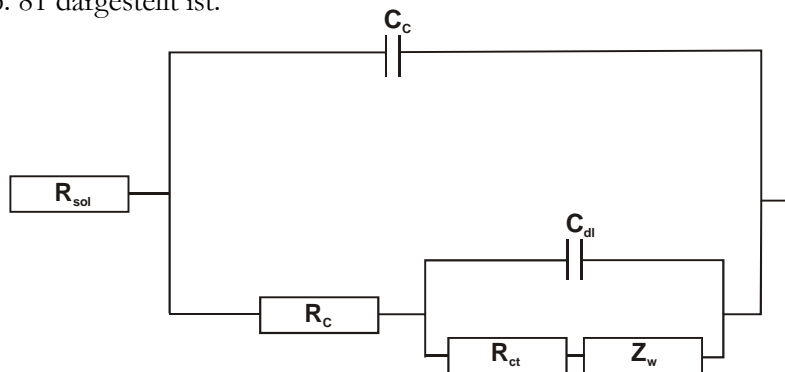


Abb. 81: Ersatzschaltbild für den Elektrodenprozess bei ITP-Chip 1.2_b 103, Detektor 2 unten

Der physikalische Hintergrund der beiden zusätzlichen Elemente ist die Annahme, dass die Elektrodenoberfläche mit einer nichtleitenden Schicht bedeckt ist, die Poren aufweist. Diese haben eine zusätzliche Kapazität (Coating Capacitance, C_C) und einen Elektrolytwiderstand in den Poren R_C zur Folge. Durch dieses Modell war es möglich, die Impedanzmessung an der on-chip-Elektrode anzufitten (siehe blaue Linie in Abb. 80).

Erwartungsgemäß ergab sich eine sehr kleine Kapazität für die nichtleitende Belegung der Elektrode (183,3 nF). Für die Poren ergab sich ein Elektrolytwiderstand von 1,4 MOhm.

Wie bereits in der Einleitung vorausgesagt, sollte ein solcher Mikrochip bei der Routinemessung der Leitfähigkeit mit ITP-Puffer sehr hohe Widerstände zeigen. Der gemessene Widerstandswert zeigte mit 1,03 MOhm ungefähr den 3-4fachen Wert der sonstigen Mikrochips.

Bei diesem Mikrochip ist demnach davon auszugehen, dass sich entweder beim Bonding-Prozess Klebersubstanz auf der Elektrode niedergeschlagen hat oder sich durch die extrem rauhe Oberfläche eine Chromoxidschicht gebildet hat, welche die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode derart verändert, als sei die Platinschicht praktisch vollständig mit Chromoxid überdeckt.

6.2.6 Beurteilung der Chrom-Platin-Dünnschichtelektroden

Aus den Messungen ergeben sich für die on-chip-Elektroden drei wesentliche Aspekte:

- Die Mikrochipelektroden derselben Serie zeigen bei den Messungen stark variierendes Verhalten
- Die Haftschrift ist teilweise selbst in nicht aggressiven Medien und ohne größere Potentialänderungen nicht inert
- Beeinträchtigung der Mikrochips treten durch Justierschwankungen beim Verkleben „mit Hand“, Belegung mit nichtleitenden Materialien (Chromoxid bzw. Kleber) und rauhe Oberflächen auf

Die Messungen an der ITP-Mikrochipserie konnten zeigen, dass trotz der prinzipiell gleichen Herstellungsweise starke Schwankungen hinsichtlich der Qualität der Elektroden auf den Mikrochips auftreten.

Die auftretenden Schwankungen haben mehrere Ursachen. Die Impedanzmessungen in inertem Elektrolyten (0,1M KNO_3) zeigte bei einem Teil der untersuchten Mikrochips elektrochemische Aktivität, die nur durch eine Reaktion der Haftschrift erklärt werden kann. Da die XPS-Messungen an den Chrom-Platin-Schichtsystemen kein Vorliegen von elementarem Chrom, sondern nur Chromoxid ergaben, sind für die elektrochemische Aktivität des Chroms nur zwei Prozesse möglich. Zum einen ist es aufgrund der lateralen Auflösung des XPS möglich, dass lokal elementares Chrom vorliegt, welches nur durch eine sehr dünne Oxidschicht geschützt ist, die sich in Lösung hydratisiert und von der Elektrode ablöst, so dass elementares Chrom direkten Kontakt zur Lösung bekommt. Zum anderen ist es möglich, dass der Sauerstoffanteil in der Schicht nicht homogen verteilt ist, so dass in einzelnen Bereichen Suboxide des Chroms vorliegen, die elektrochemisch weiterreagieren können.

Der zweite Grund für die Qualitätsschwankungen ist die Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche. Die AFM- und Interferometermessungen ergaben für die Chromoxid-Platinschichten extrem rauhe

Oberflächen. Die Rauigkeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die Schichtdicke der gesamten Elektrodenstruktur. Dies hat zur Konsequenz, dass die Elektrodenoberfläche nicht aus einer Schicht Platin besteht, sondern aus einer Mischung Chromoxid/Platin. Dies ist wahrscheinlich auch die Ursache für die starke Variation der Elektrodeneigenschaften. Je nach Oberflächenbeschaffenheit wird ein Teil der Platinschicht von Chromoxid verdeckt, so dass weniger aktive Elektrodenfläche vorhanden ist. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von Impedanzmessungen an „schlechten“ Elektroden, die bei den Impedanzuntersuchungen mit Hexacyanoferrat nur durch Poren-Modelle angefüttelt werden konnten.

Für den Einsatz in Mikrochips ergeben sich aus den Untersuchungen Einschränkungen hinsichtlich der Verwendbarkeit von Chrom(oxid)-Platin-Dünnschichtelektroden.

Die Elektroden werden bei elektrophoretischen Trennmethode zum einen als Leistungselektroden für die Hochspannungsversorgung eingesetzt, zum anderen dienen sie als Detektionselektroden.

Für den Einsatz als Leistungselektroden kann eine Verwendbarkeit von Dünnschichtelektroden mit Chromhaftsichten generell ausgeschlossen werden. Bedingt durch das anliegende Potential von mehreren hundert Volt ist eine Auflösung der Haftsicht durch Oxidation zu Chromat nicht zu verhindern. Die einzige Möglichkeit, eine solche Reaktion zu unterdrücken, wäre eine vollständige Bedeckung des Chroms mit einer durchgehenden Platinschicht. Diese kann einerseits unter den gegebenen Sputterbedingungen, andererseits durch die Herstellungsart (für beide Sputtervorgänge wird die gleiche Fotolackschicht verwendet) jedoch nicht gewährleistet werden.

Als Detektionselektroden hingegen können Chrom-Platin-Dünnschichtelektroden unter bestimmten Bedingungen verwendet werden. Hier ist grundsätzlich zwischen den Detektionsarten mit und ohne FARADAY'sche Umsetzung an der Elektrode zu unterscheiden.

Für die Leitfähigkeitsdetektion, wie sie üblicherweise auf den ITP-Mikrochips eingesetzt wird, ist die Haltbarkeit der Elektroden ausreichend. Mit einem solchen Chip sind bis zu 200 Einzelmessungen möglich, wie in Abbildung 82 am Beispiel einer Trennung von 4 Ribonukleotiden, Adenosin-5'-Monophosphat (AMP), Cytosin-5'-Monophosphat (CMP), Guanosin-5'-

Monophosphat (GMP) und Uridin-5'-Monophosphat (UMP) mit Konzentrationen von jeweils 25 $\mu\text{mol/L}$ gezeigt ist.

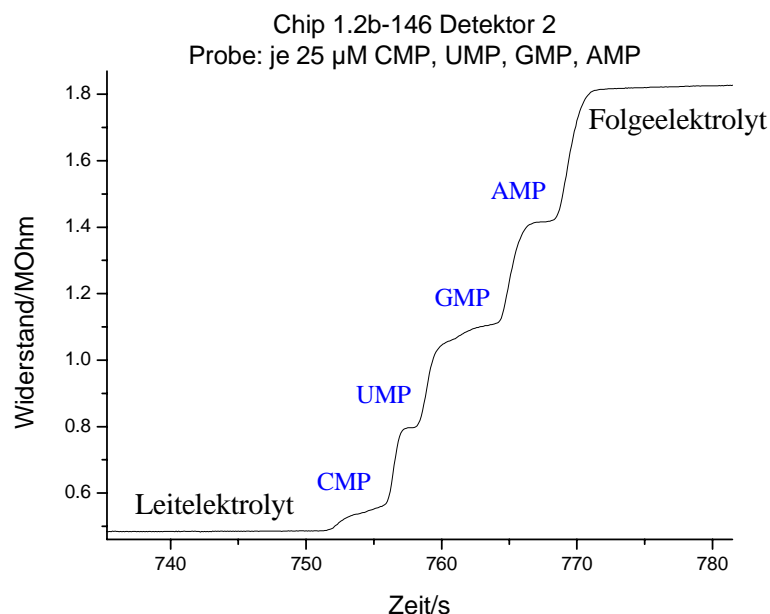


Abb. 82: Messung von Nucleinsäurefragmenten mit Isotachophorese und Leitfähigkeitsdetektion auf einem PMMA-IITP-Mikrochip der untersuchten Serie 1.2b (Chip 146), Leitelektrolyt LE A2, Folgeelektrolyt TE A2 (Bezeichnungen siehe Kapitel 9.4, Chemikalien), Strom $10\mu\text{A}$

Bei der Isotachophorese (eine kurze Einführung ist in Kapitel 9.1 zu finden) trennen sich die unterschiedlichen Analyten aufgrund ihrer unterschiedlichen Mobilität und bilden konkrete Zonen, die am Detektor vorbeiwandern. Diese ergeben im Verlauf der Analyse ein Stufendiagramm wie in Abb. 82.

Unter Verwendung der entwickelten Prüfmethode können demnach Mikrochips ausgewählt werden, die geeignete Elektroden Eigenschaften besitzen. Der Ausschuss ist bei der gegebenen Herstellungsweise jedoch sehr groß, so dass bei einer Serienproduktion vor allem eine weitere Verbesserung des Sputterprozesses vorgenommen werden muss.

Wählt man im Gegensatz zur Leitfähigkeitsdetektion Detektionsarten mit FARADAY'scher Umsetzung, so sind die Chrom-Platin-Mikrochipelektroden prinzipiell weniger gut geeignet. Durch anliegende Gleichspannungspotentiale, wie z.B. bei der Amperometrie, zeigen die Elektroden schon nach wenigen Messungen aufgrund der Oxidation der Haftschrift Auflösungserscheinungen, welche die Elektroden unbrauchbar machen. Sollen gesputterte

Dünnschichtelektroden für solche Zwecke eingesetzt werden, so ist dies entweder nur durch Weglassen der Haftsicht oder nur einen sehr kurzzeitigen Einsatz der Elektroden möglich („Einmalchips“). Ohne die Chromschicht ist die Haftung der Platin-Elektroden auf Kunststoffoberflächen jedoch sehr schlecht, so dass es bei der Herstellung zu hohen Ausschussraten kommt, welche die Kosten des Herstellungsprozess stark erhöhen.

Im Laufe der Arbeit wurde neben Platin auch Gold als Elektrodenmaterial eingesetzt. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung und Optimierung gesputterter Goldschichtsysteme zum Einsatz als on-chip-Detektionselektroden, welche erfolgreich in einem online-Analysensystem eingesetzt wurden, welches im anschließenden Kapitel 7 beschrieben wird.

6.3 UNTERSUCHUNGEN AN GOLDSYSTEMEN

Neben Platin bildet Gold eine weitere interessante Alternative als Elektrodenmaterial auf Mikrochips. Zum einen ist Gold gegenüber Platin preiswerter (Sputtertarget Gold ca. 20000€, Platin ca. 35000€). Bei der Produktion von geringen Mengen an Mikrochips, wie es beim Prototyping der Fall ist, macht sich der erhöhte Preis des Platins umgerechnet auf die Kosten pro Mikrochip stark bemerkbar. Zum anderen lässt sich eine Goldoberfläche mit geeigneten Verbindungen (z.B. Thiolen) modifizieren (SAM = self assembled monolayers), was für spätere Anwendungen auf Mikrochips im Bereich Life Science von steigendem Interesse ist [74]. Aufgrund dieser Vorteile wurden neben den Platinsystemen auch Goldsysteme charakterisiert.

Das erste Mikrochipdesign wurde vom Forschungszentrum Karlsruhe verwirklicht. Bei diesem Design wurden die Goldelektroden mit einer Haftschrift aus reinem Chrom auf das PMMA aufgedampft.

Schon bei den ersten CE-Analysen zeigten sich nach kurzer Zeit jedoch Auflösungserscheinungen an den Elektroden, wie sie in Abb. 83 gezeigt sind.

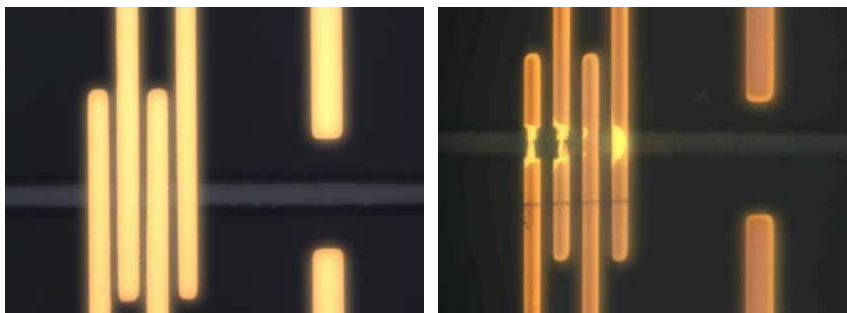


Abb. 83: Foto der Gold-Detektionselektroden bei Inbetriebnahme (links) und nach 8h Laufzeit (rechts)

Im vorliegenden Fall waren während des Betriebs nur die linken beiden Elektroden (die anderen dienen als Ersatzelektroden) für die Leitfähigkeitsdetektion beschaltet, die auch die größten Auflösungserscheinungen zeigen. Ursache für die schnellere Auflösung gegenüber den anderen Elektroden ist in diesem Fall die elektrische Kontaktierung. Geht man davon aus, dass an der

Chromhaftschiicht elektrochemische Oxidationsreaktionen stattfinden, so entstehen bei der Reaktion von Chrom zu Chromoxid/Chromat Elektronen, die – wie sich gezeigt hat – durch die elektrische Kontaktierung abfließen können.

Der Abfluss von Elektronen sollte normalerweise durch den Leitfähigkeitsdetektor verhindert werden, da dieser durch seine integrierten Spulen keinen direkten elektrischen Kontakt zur Messerfassungsseite haben sollte. Da die Auflösungserscheinungen trotzdem verstärkt an den beschalteten Elektrodenpaaren auftraten, wurde ein zusätzlicher Kondensator in den Leitfähigkeitsdetektor eingebaut, der eine noch bessere elektrische Abtrennung gewährleisten sollte. Zwar trat der oben beschriebene Effekt weiterhin auf, war jedoch sehr stark vermindert, so dass die Messzeiten von wenigen Stunden auf 4-5 Tage ausgedehnt werden konnten.

Bei den nicht beschalteten Elektroden traten zwar ebenfalls Auflösungserscheinungen auf, jedoch in wesentlich geringerem Maße, da bei ihnen durch Faraday-Prozesse entstehende Elektronen durch Reduktionspartner in der Lösung verbraucht werden müssen und diese Reaktionen wesentlich langsamer ablaufen.

Da diese Gold-Mikrochips vorwiegend für die Entwicklung eines online-Analysensystems vorgesehen sind, sind solche Elektrodenphänomene vor allem aus zwei Gründen unerwünscht. Im Vordergrund steht zunächst die Betriebsdauer eines Mikrochips. In einem online-System wird der Mikrochip nicht nach wenigen Messungen ausgetauscht, sondern soll über einen Zeitraum von mehreren Wochen funktionsfähig bleiben. Neben dieser Bedingung ist jedoch auch die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse während der Betriebsdauer entscheidend. Durch die kontinuierliche Auflösung der Elektroden steigt der gemessene Widerstand während der Analysen kontinuierlich an und das Signal-Rausch-Verhältnis wird schlechter. Die Qualität der Analyseergebnisse wird dadurch stark beeinträchtigt, da einerseits auf einem immer höheren Grundwiderstand kleinste Widerstandsänderungen gemessen werden müssen und andererseits das erhöhte Rauschen zu schlechteren Nachweisgrenzen führt.

Es wurden daher Untersuchungen durchgeführt, um die Goldelektroden für den Einsatz in einem online-Analysensystemen zu optimieren.

6.3.1 Polarisationsmessungen an Goldschichten

Ebenso wie bei den Platinschichten wurden an den Goldschichten Polarisationsmessungen vorgenommen, um Einflüsse der Chromhaftschiicht durch die Elektrodenfläche zu untersuchen. Im Gegensatz zu den Platinschichtelektroden, die schon hinsichtlich ihres optimalen Haftvermögens auf PMMA optimiert und daher unter vorgegebenen Sputterbedingungen ($1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar, $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffzugabe) hergestellt wurden, fand dieser Optimierungsprozess für die Goldschichten im Laufe dieser Arbeit statt. Es wurden Dünnschichtstrukturen unter Verwendung verschiedener Sputterparameter hergestellt und die hergestellten Schichten Untersuchungen hinsichtlich ihres Haftvermögens und ihrer elektrochemischen Eigenschaften unterzogen. Bei den Polarisationsmessungen erwiesen sich jedoch alle Schichtstrukturen bei Verwendung von KCl-Lösung als wenig stabil und lösten sich im Gegensatz zu den Platinstrukturen teilweise während der Messungen von der Kunststoffoberfläche. Da in chloridhaltigen Lösungen Gold bei Potentialen deutlich negativer als das Standardpotential Au/Au^{3+} als Chlorokomplex in Lösung gehen kann, kann dies zur Auflösung der Schichten führen. Die Auflösungserscheinungen traten jedoch erst bei Spannungen $>0,8\text{V}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ auf, also im transpassiven Bereich des Chroms. Weiterhin zeigten Aufnahmen mit Hilfe eines optischen Mikroskops eine Auflösung der Haftschiicht unter der Goldschicht, wie in Abbildung 84 gezeigt.

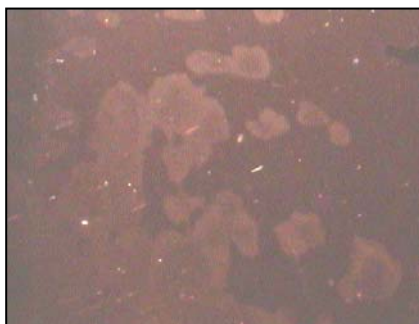


Abb.84:
Foto einer $\text{Au-Cr}_x\text{O}_y$ -Schicht nach einer Polarisationsmessung (durch die Rückseite der Kunststoffoberfläche hindurch aufgenommen)

Das Foto zeigt die Rückseite der Elektrodenschicht, wo sich deutliche Anzeichen von Auflösungsprozessen der Haftschrift zeigen (helle Bereiche). Da diese meist in kleinen abgeschlossenen Bereichen lokalisiert sind ist davon auszugehen, dass an diesen Stellen die darüber liegende Goldschicht beschädigt bzw. verändert ist.

Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an den Gold-Chromoxidschichten (Abb. 85) zeigen ein anderes elektrochemisches Verhalten als die an den Chromoxid-Platinschichten.

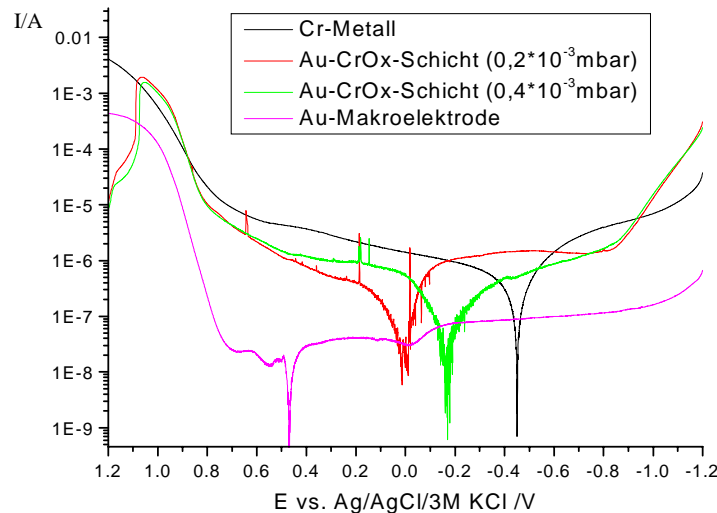


Abb.85: Vergleich der Polarisationsmessungen unterschiedlicher Gold-Chrom-Schichten, 0,1M KCl, Vorschub 1mV/s

Im Gegensatz zu den Platinstrukturen zeigen die Goldschichten keine zusätzlichen Stromminima im Bereich des E_{corr} von Chrom. Man beobachtet Korrosionspotentiale der Schichtsysteme, die zwischen denen von Gold und Chrom liegen. Die Erhöhung des Sauerstoffanteils beim Sputtern der Gold-Chromschichten von 0,2 auf $0,4 \cdot 10^{-3}$ mbar hatte zwar eine leichte mechanische Haftverbesserung zur Folge (siehe auch Kapitel 6.3.6), der erwartete Schutzeffekt durch stärkere Oxidierung der Chromschicht bei höherem Sauerstoffanteil blieb jedoch aus. Bei beiden Gold-Chrom-Schichten ist ein Zusammenbruch der Oxid-Schicht des Chroms bei Spannungen größer 0,8V zu erkennen (Oxidation des Chroms zu Chromat, Transpassivität). Zerstörungen der Chromoxidschichten zeigten sich auch bei Spannungen kleiner $-0,9$ V, wo die beginnende Wasserstoffentwicklung die Oxidschicht zu beeinträchtigen scheint.

Die Gold-Chrom-Schichten verhalten sich völlig anders als die Platin-Chrom-Schichten. Während bei letzteren eindeutig die Korrosionspotentiale des Chroms zu erkennen waren, macht sich das Chrom im Falle der Gold-Chrom-Schichten nur durch eine Verschiebung des Korrosionspotentials bemerkbar. Im Unterschied zur reinen Chromoxid-Schicht, die im untersuchten Bereich keine Transpassivität zeigte, wird bei den Gold-Chrom-Schichten die Oxidschicht bei Spannungen $>0,8V$ zerstört.

6.3.2 WLI-Messungen an Goldschichten

Um die morphologischen Unterschiede zwischen den Platin- und Gold-Chromschichten aufzuklären wurden auch bei den Gold-Chrom-Schichten Interferometer- und AFM-Aufnahmen angefertigt.

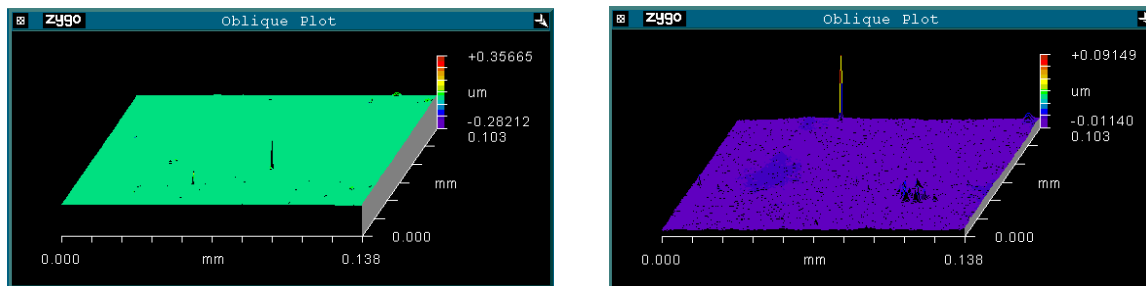


Abb.86: Interferometer-Aufnahme der Au-Cr_xO_y-Schichten: links $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar O₂-Partialdruck, rechts $0,4 \cdot 10^{-3}$ mbar O₂-Partialdruck

Beide Gold-Chrom-Schichten sind extrem glatt. Die Oberflächenrauigkeiten der Schichten betragen für die sauerstoffärmere Schicht 4,5 nm (rms) und für die sauerstoffreichere 1,5 nm (rms), was beides ungefähr der Rauigkeit des Untergrundes, also der PMMA-Oberfläche entspricht. Von großem Einfluss ist auch der Unterschied der Oberflächenrauigkeiten der unterschiedlichen PMMA-Substrate, die bei den Platin und Goldmikrochips verwendet wurden.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist klar ersichtlich, warum die Ergebnisse der Polarisationsmessungen der Platin- und Gold-Chromschichten stark voneinander abweichen. Während die Rauigkeit bei den Platin-Chromschichten im Bereich der Schichtdicke liegen, und somit Teile der Chromschicht direkt in Kontakt mit der Lösung kommen können, ist die Gold-Chromschicht sehr glatt und eine

elektrochemische Reaktion des Chroms durch die Goldschicht hindurch ist erschwert. Wie die Polarisationsmessungen jedoch zeigten ist eine Reaktion, in Anwesenheit von Chlorid, oder bei Vorhandensein von Mikrorissen bzw. Löchern, möglich. Da zwischen Chrom-Platin- und Chrom-Gold-Schichten wesentliche Unterschiede festgestellt wurden, wurde die Schichtzusammensetzung mit Hilfe der XPS untersucht.

6.3.3 XPS-Messungen an den Gold-Schichtsystemen

Da sich die Dünnschichtelektroden mit reinem Chrom als Haftschrift schon bei den ersten Messungen als unbrauchbar erwiesen (siehe Seite 134), wurde zur Optimierung der Schichten der Sauerstoffgehalt während des Sputterprozesses auf $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar bzw. $0,4 \cdot 10^{-3}$ mbar erhöht und eine Tiefenprofilanalyse beider Schichten durchgeführt. Abbildung 87 zeigt das Tiefenprofil der Schicht mit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffzufuhr.

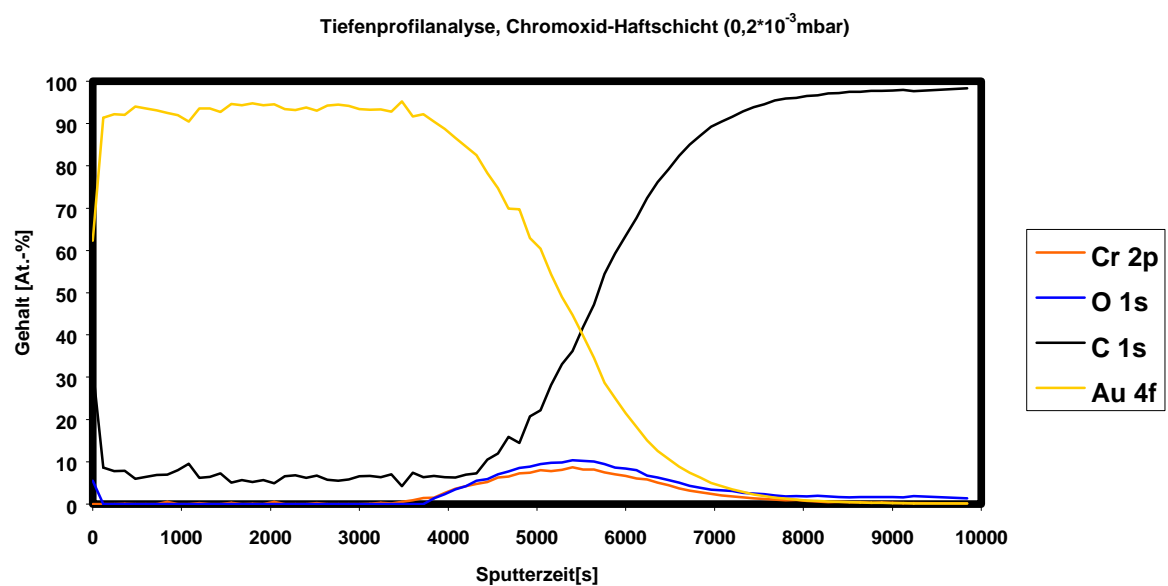


Abb. 87: Tiefenprofil der Chrom-Gold-Schicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar

Im Gegensatz zur Chrom-Platinschicht ist im Bereich der Goldschicht kein merklicher Anteil Sauerstoff vorhanden. Erst nach 4000 s Sputterzeit (entspricht einer Tiefe von 140 nm) findet man Anteile Chrom und Sauerstoff, die sich jedoch merklich von denen bei den Chrom-Platinschichten unterscheiden. Der Sauerstoffanteil im Bereich der Haftschrift ist sehr viel niedriger und ergibt ein

Chrom:Sauerstoff-Verhältnis von ungefähr 1:1. Es liegt also definitiv kein Cr_2O_3 vor, wie es aufgrund Chrom:Sauerstoff-Verhältnisses bei den Platinschichten der Fall ist. Überraschenderweise finden sich trotz sonst identischer Sputterbedingungen im Gegensatz zu den Chrom-Platinschichten merkliche Anteile von ca. 8% elementarem Chroms (rote Linie in Abb. 88) in der Haftschiicht.

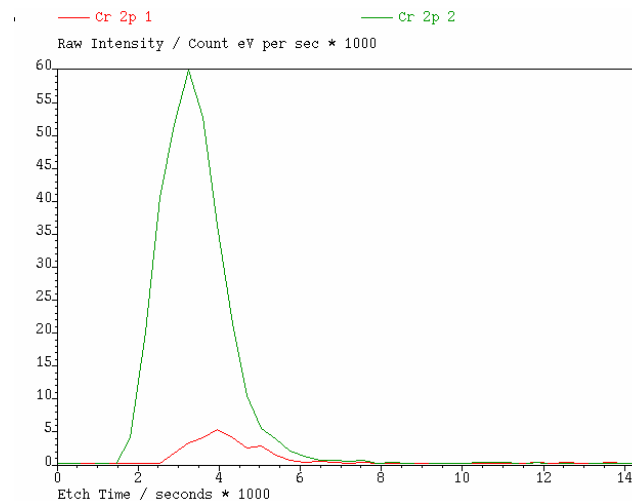


Abb. 88: Verhältnis reines Chrom zu Chromoxid

Das Vorhandensein von elementarem Chrom innerhalb der Goldschichten ist hinsichtlich der Einsatzfähigkeit als Detektionselektroden ungünstig, da - wie schon bei den reinen Chromhaftschiichten auf den CE-Mikrochips vom Forschungszentrum Karlsruhe zu erkennen war - die Haltbarkeit der Elektroden auf ein Minimum reduziert wird.

In Abbildung 89 zeigt die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen für die Chromoxid-Goldschicht mit $0,4 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffzufuhr während des Sputterprozesses.

Auch die unter erhöhter Sauerstoffzufuhr gesputterte Chromoxid-Gold-Schicht weist ähnlich hohe Anteile elementaren Chroms auf. Das Verhältnis Chrom:Sauerstoff beträgt wie bei der ersten untersuchten Schicht ca. 1:1. Es tritt also trotz erhöhter Sauerstoffzufuhr keine wesentliche Änderung innerhalb der Chromschicht auf.

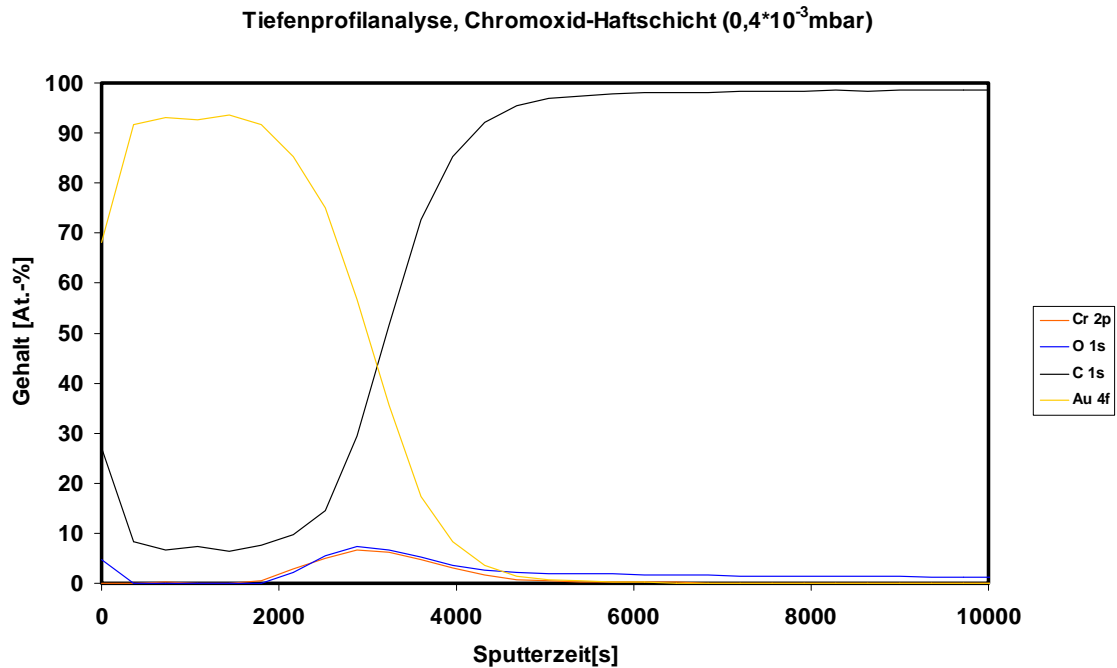


Abb. 89: Tiefenprofil der Chrom-Gold-Schicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von $0,4 \cdot 10^{-3}$ mbar

Die Ursachen für das Vorhandensein von elementarem Chrom in der Haftschrift sind unklar. Ausgehend davon, dass zumindest bei der ersten Schicht die gleichen Sputterbedingungen verwendet wurden wie bei den Chrom-Platinschichten, liegt der wesentliche Unterschied zwischen den Gold- und Platinschichtsystemen in der Oberflächenmorphologie. Wie durch die Interferometer-Aufnahmen gezeigt werden konnte, sind die Goldschichten wesentlich glatter als die Platinschichten. Es ist daher denkbar, dass unmittelbar nach dem Sputterprozess sowohl die Platin-, als auch die Goldschichten elementares Chrom in der Haftschrift aufweisen. Aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit des Platinschichtsystems wird das elementare Chrom dort nach dem Sputterprozess durch Luftsauerstoff weiteroxidiert. Bei den Goldschichten wird dieser Prozess durch die glatte Oberflächenstruktur verhindert, in dem die dichte Goldschicht eine weitere Oxidation des Chroms verhindert.

6.3.4 AFM-Aufnahmen der Goldschichten

Um die Oberflächenstruktur genauer zu untersuchen, wurden an den beiden oberen Schichten, sowie zum Vergleich ebenfalls an einer Schicht mit reinem Chrom als Haftschicht AFM-Messungen vorgenommen.

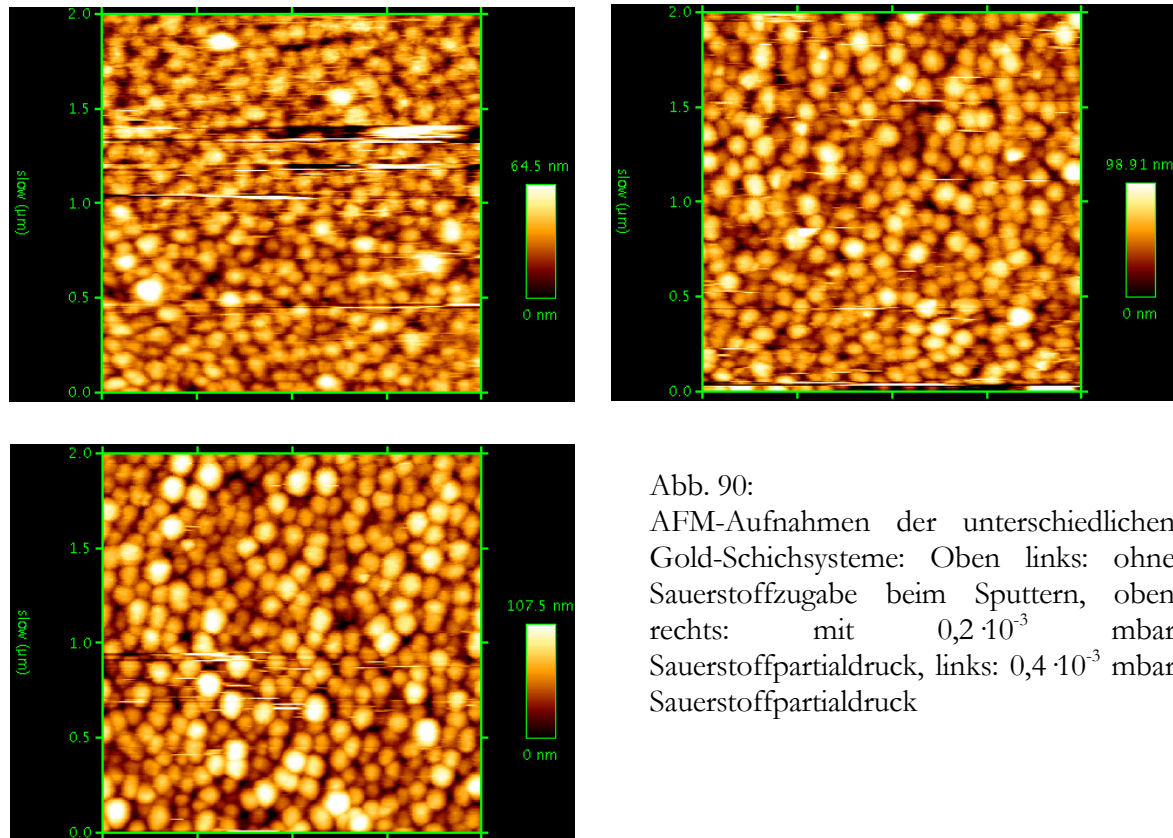


Abb. 90:
AFM-Aufnahmen der unterschiedlichen Gold-Schichtsysteme: Oben links: ohne Sauerstoffzugabe beim Sputtern, oben rechts: mit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffpartialdruck, links: $0,4 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffpartialdruck

Aus den drei Messungen in Abb. 90 ist ersichtlich, dass die Korngröße bei den Goldschichten sehr viel kleiner ist als die bei den Chrom-Platinschichten und sich mit steigender Sauerstoffzugabe nicht signifikant ändert. Die Oberflächenrauigkeit der drei Schichten hingegen steigt mit zunehmender Sauerstoffgabe leicht an (von ca. 30 nm auf ca. 60 nm), was jedoch auf das stärkere Aufrauen der Kunststoffoberfläche durch den Sputterprozess zurückzuführen ist. Generell sind die Schichten aufgrund der geringeren Korngröße dichter als bei den Chromoxid-Platinschichten. Diese Ergebnisse belegen die Vermutung, dass die Oxidation des vorgefundenen elementaren Chroms an Luft durch die Goldschicht wirksam verhindert bzw. stark verlangsamt wird. Es ist daher prinzipiell möglich, das Chrom wirksam gegen äußere Einflüsse zu schützen, solange es komplett von einer Goldschicht abgedeckt wird. Bei der verwendeten Herstellungsart durch Fotolithographie ist eine

komplette Abdeckung der Strukturen jedoch nicht möglich, da während des Sputtervorgangs die Fotolackschicht auf dem Kunststoff verbleibt und sowohl Chrom, als auch Gold durch die gleiche Struktur gesputtert werden, was eine Art „Sandwich“-Struktur der einzelnen Schichten nach sich zieht.

6.3.5 Elektrochemische Untersuchung der Goldschichtsysteme

Wie schon die morphologischen Untersuchungen zeigten, haben die Goldschichten im Vergleich zu den Platinschichten eine dichtere, wesentlich glattere Oberfläche. Wie die XPS-Messungen jedoch zeigten, enthält im Gegensatz zu den Platinschichten die Elektrodenschicht noch elementares Chrom. Um herauszufinden, wie sich dieser Umstand auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirkt, wurden die Schichten cyclovoltammetrisch und impedanzspektroskopisch untersucht.

Zunächst wurden die Kanten der drei Schichten abgeklebt um Kanteneffekte vermeiden und wie bereits bei den Chrom-Platinschichten beschrieben im VA-Stand in Anwesenheit von Hexacyanoferrat II und III untersucht.

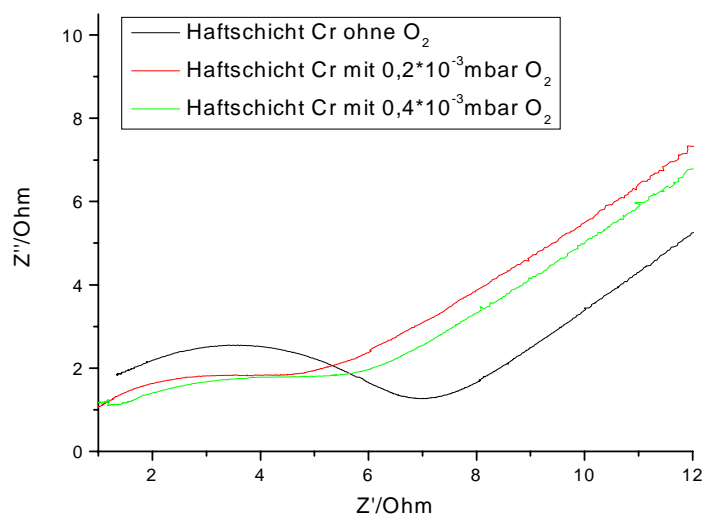


Abb.91: Vergleich der Impedanzspektren der verschiedenen Chrom-Goldschichten, je 10mM Hexacyanoferrat (II)/(III), 4mV Amplitude, OCP, Frequenzbereich 10kHz bis 0,1Hz, zur besseren Vergleichbarkeit wurde bei den Spektren jeweils R_{sol} abgezogen

Die Impedanzspektren der beiden Chrom-Gold-Schichten, die unter Sauerstoffzugabe gesputtert wurden, zeigen nur unwesentliche Abweichungen. Beide zeigen im hohen Frequenzbereich den in gleicher Weise flacher verlaufenden Randles-Halbkreis und im niedrigen Frequenzbereich die typische Gerade der Warburg Impedanz, deren Steigung mit 0,84 und 0,82 jedoch unterhalb des idealen Wertes von 1 liegen. Beide Impedanzspektren können durch das bereits verwendete Ersatzschaltbild in Abbildung 75 mit einem CPE angefügt werden. Die aus den Simulationen erhaltenen Werte sind in Tabelle 6 aufgelistet, wobei als Fehler die Abweichung vom Fitmodell angegeben ist.

Element	0,2·10 ⁻³ mbar O ₂ (Fehler in %)	0,4·10 ⁻³ mbar O ₂ (Fehler in %)
R_{ct} / Ohm ·	4,90 (0,15)	6,37 (0,25)
$CPE Y_0$ / F	0,3121 · 10 ⁻⁴ (3,77)	0,1218 · 10 ⁻⁴ (6,17)
n	0,754 (0,71)	0,538 (1,21)
Warburg-Impedanz / $\frac{\Omega}{s^{-1/2}}$	0.02825 (0,135)	0.03900 (0,245)

Tabelle 6: Ergebnisse der Fits für die Au-Cr_xO_y-Schichten

Die Chrom-Goldschicht ohne Sauerstoffzugabe beim Sputtern zeigt ein leicht abweichendes Verhalten gegenüber denen mit Sauerstoffzugabe. Der Randles-Halbkreis ist nicht so stark abgeflacht und das Impedanzspektrum lässt sich auch unter Verwendung einer Doppelschichtkapazität anstatt eines CPE anfitzen. Bessere Fitergebnisse erhält man jedoch ebenfalls mit einem CPE. Die Steigung der Warburg-Impedanz im niedrigen Frequenzbereich ist mit 0,92 ebenfalls näher am idealen Wert von 1. Im ganzen ähnelt das Impedanzspektrum eher dem einer massiven Gold-Elektrode.

Ein Einfluss der Chromhaftschiicht konnte unter den vorgegebenen Bedingungen bei den Goldschichten nicht gefunden werden. Die leichten Unterschiede im Verlauf der Impedanzspektren sind auf die leicht erhöhte Oberflächenrauigkeit bei den Schichten mit Sauerstoffzugabe zurückzuführen.

Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied zu den Chrom-Platinschichten. Diese weisen auch bei Messungen im VA-Stand starke Abweichungen zu massiven Elektroden auf. Es ist daher davon

auszugehen, dass der störende Einfluss des Chroms bei den Platinschichten vor allem auf die erhöhte Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Durch das Abdecken der Chromhaftschiicht mit einer dichten Goldschicht, wie dies beim Gold der Fall ist, wirkt sich demnach positiv auf die elektrochemischen Eigenschaften der Schicht aus.

Betrachtet man nur die Elektrodenoberfläche, so scheinen sich die Gold-Elektroden für den Einsatz als Detektionselektroden besser zu eignen als die Chrom-Platin-Elektroden. Problematisch ist allerdings, dass sich selbst unter Sauerstoffzugabe beim Sputterprozess in den Schichten elementares Chrom nachweisen lässt, was durch seine Reaktivität nicht nur bei geringsten Beschädigungen der Schicht, sondern auch an den Rändern der Elektrodenstrukturen zu schnellen Auflösungserscheinungen führen kann.

Was neben den chemischen bzw. elektrochemischen Problemen der Haftschiicht weiterhin für den Einsatz der Gold-Dünnschichtelektroden von Bedeutung ist, ist die mechanische Haftung der Elektroden auf den Kunststoffoberflächen, auf die im folgenden Abschnitt kurz eingegangen wird.

6.3.6 Mechanische Haltbarkeit der verschiedenen Chrom-Goldschichten

Für einen Test der mechanischen Haftung wird ein Klebeband (TESA™) über die besputterte Schicht geklebt, angedrückt und ruckartig entfernt. Dieser relativ grobe Test ist einfach durchzuführen und ermöglicht eine gute Abschätzung der Belastbarkeit der Elektrodenstrukturen. Bei der optimierten Chrom-Platin-Schicht hat ein solcher Test keinen Einfluss auf die Elektroden, die gesputterte Struktur bleibt vollständig auf dem Kunststoff haften.

Bei diesem Test zeigten jedoch alle Chrom-Gold-Schichten Ablösungserscheinungen der Chrom-Gold-Elektrodenstrukturen. Zwar trat durch die Verwendung der Chromoxid-Goldschichten eine Haftungsverbesserung ein, ein Ergebnis wie bei den Chrom-Platin-Elektroden war jedoch nicht zu erzielen. Daher sind die Chromoxid-Goldstrukturen nur bedingt für die Verwendung als Mikrochipelektroden geeignet. Eine sehr schlechte Elektrodenhaftung führt beim Lift-off-Prozess (Anlösen des Restlackes mit Reinigungsmittel und anschließendes Abspülen mit deionisiertem

Wasser) teilweise zum Reißen der schmalen Elektrodenstrukturen und somit zu erhöhten Ausschuss während des Herstellungsprozesses.

6.3.7 Beurteilung der Chrom-Goldschichten

Die Chrom-Gold-Schichtsysteme zeigten zwar bei den Impedanzmessungen bessere Elektrodeneigenschaften als die Chrom-Platinschichten, das Vorhandensein von elementarem Chrom in den Haftsichten ist jedoch ein wesentlicher Schwachpunkt hinsichtlich der Verwendbarkeit als Detektionselektroden in Mikrochips. Da neben den Elektrodenrändern auch kleinste Beschädigungen der Elektrodenschicht zur vollständigen Auflösung der Chromhaftsicht durch Umsetzung des elementaren Chroms führen, sind die Elektroden für den Einsatz auf Mikrochips ungeeignet. Abgesehen davon brachte die Verwendung von Chrom als Haftsicht selbst unter Zugabe von Sauerstoff beim Sputterprozess keine wesentliche Verbesserung des Haftvermögens mit sich.

Mögliche Verbesserungen der Chrom-Goldschichten könnten durch eine weitere Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks beim Sputterprozess erfolgen, um die Haftsicht schon während des Sputterprozesses komplett zu oxidieren. Weiterhin ist ein 2-Stufen-Sputterprozess denkbar, bei dem zunächst das Chrom aufgesputtert wird und anschließend durch eine erneute Beschichtung mit Fotolack und Sputtern einer größeren Goldelektrodenstruktur das Chrom vollständig bedeckt wird. Dies würde das Chrom vor einer weiteren Oxidation schützen, jedoch erhöht ein solcher 2-Stufen-Prozess wesentlich die Herstellungskosten.

Da sich bei den Goldschichten die Verwendung von Chrom als Haftvermittler als sehr problematisch erwies und keine wesentliche Haftverbesserung zur Folge hatte, wurde versucht, ganz auf die Verwendung einer Haftsicht zu verzichten und die Sputterbedingungen so zu

optimieren, dass unter den Herstellungsbedingungen eine größtmögliche Haftung von reinem Gold auf Kunststoff gewährleistet wird.

6.4 OPTIMIERUNG DES SPUTTERPROZESSES FÜR REINE GOLDSCHICHTEN

Da die Goldschichten kein gutes Haftvermögen auf PMMA besitzen, war es notwendig, die mechanischen Belastungen der Elektrodenstrukturen zu minimieren. Eine Möglichkeit, dies zu realisieren, stellt der Rückspalterprozess dar.

Bei der Metallisierung wird der Elektrodendeckel, der an den Stellen, wo Elektroden aufgebracht werden sollen, vom Fotolack befreit ist, in der Sputteranlage zunächst einem Reinigungsschritt unterzogen (sog. Rückspalter). Hierbei wird das Substrat als Sputtertarget benutzt und eine dünne Schicht der Oberfläche abgetragen, um Verunreinigungen zu beseitigen.

Während bei harten Oberflächen der Rückspalter-Prozess im wesentlichen nur die Oberfläche reinigt und etwas anraucht, sorgt er beim PMMA für einen Abtrag des Kunststoffmaterials. Je nach Sputterbedingungen werden so „Gräben“ von 40-400 nm Tiefe erzeugt, in die das Elektrodenmaterial bei Sputtern des Elektrodenmaterials eingebettet wird (Abb. 92).

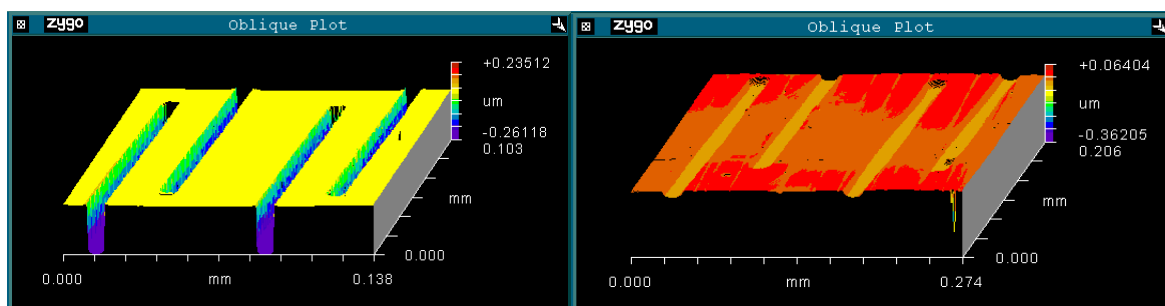


Abb.92: Tiefenprofile rückgesputterter Elektrodenstrukturen ohne Metallisierung: links mit Sauerstoffzufuhr, rechts ohne Sauerstoffzufuhr

Der Vergleich der beiden Abbildungen zeigt den Einfluss des Rückspalterprozesses auf die Elektrodenstrukturen. Links wurde das PMMA-Substrat zweimal 6min bei $1,8 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar-Druck und $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoff vorbehandelt, im rechten Bild wurde nur mit $2,0 \cdot 10^{-3}$ mbar Ar-Druck

gearbeitet. Durch Variation der Vorbehandlung können so Strukturiefen geschaffen werden, die etwa der Dicke der späteren Metallisierungsschicht entsprechen. Damit schließt die später aufgebraute Gold-Schicht mit der PMMA-Oberfläche ab und die Elektrodenstrukturen sollten beim Bonding weniger mechanischen Belastungen ausgesetzt sein. Abb. 93 zeigt eine solche Gold-Struktur, bei der näherungsweise diese Bedingungen erfüllt sind.

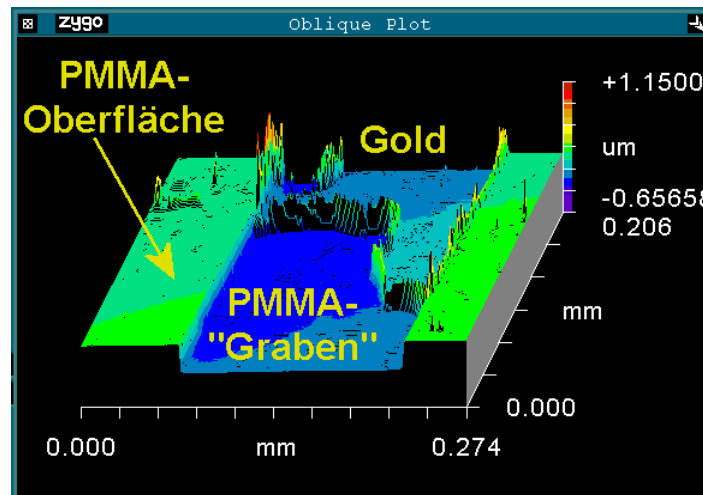


Abb.93: Interferometer-Aufnahme einer teilabgelösten Elektrodenstruktur (Sputterbedingungen 2mal 6min Rückspattern mit $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar Sauerstoffzufuhr, 4min Gold)

Die Interferometer-Aufnahme zeigt die „Auffüllung“ des entstandenen Grabens mit Gold. Für die Aufnahme wurde ein Teil der Goldstruktur mittels TESA™-Film mechanisch entfernt. Wie ebenfalls in der Abbildung zu erkennen ist, entstehen an den Kanten unsaubere Ränder, bei denen PMMA durch den Rückspatternprozess an den Kanten der Elektrodenstruktur aufgeworfen ist.

Der Boden der durch Rückspattern geschaffenen Vertiefung weist eine ähnlich glatte Struktur auf wie die unbehandelte PMMA-Oberfläche. Wie sich herausstellte, verschlechtert sich durch eine glatte Oberfläche das Haftungsvermögen, so dass trotz dieser relativ guten Auffüllung der geschaffenen Vertiefung die Elektrodenstruktur nur bedingt verwendet werden konnte.

Die besten Hafteigenschaften wiesen Goldschichten auf, die nach einem relativ kurzen Rückspatternprozess von 30s unter Sauerstoffzugabe ($0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar) nur eine Minute mit Gold

besputtert wurden. Abbildung 94 zeigt die Interferometer-Aufnahme einer so erzeugten Elektrodenstruktur.

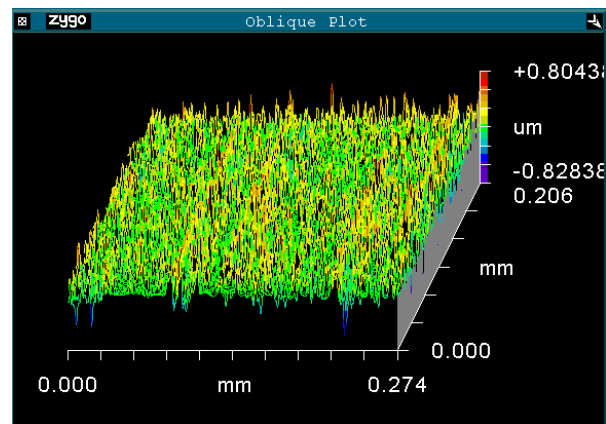


Abb. 94: Interferometer-Aufnahme einer Gold-Schicht 30s Rückspütern, 1min Goldsputterzeit

Wie leicht zu erkennen ist, weist bei diesen Sputterbedingungen das Gold eine ähnliche Oberflächenstruktur wie die Chrom-Platinschichten auf. Bei nur einer Minute Sputterzeit beträgt die Schichtdicke der Goldschicht weniger als 50 nm. Diese Schichtdicke gewährleistet jedoch bei der gegebenen Oberflächenstruktur nicht die nötige elektrische Leitfähigkeit der Schicht. Es sind daher noch weitere Optimierungen erforderlich, die auf einen Kompromiss zwischen Haftungsvermögen und elektrischer Leitfähigkeit der Goldschichtstrukturen zielen.

Zwar stellen die bisher erzeugten Goldstrukturen noch nicht das Optimum dar, sie lassen sich jedoch bereits erfolgreich in miniaturisierten Analysensystemen einsetzen. Ziel der Untersuchungen an den Elektrodensystemen war die Charakterisierung und Optimierung der Mikrochipelektroden für den Einsatz in Analysensystemen. Insbesondere galt dieses für die Gold-Elektroden in CE-Mikrochips, da sie in einem online-Analysensystem zur Prozesskontrolle eingesetzt werden sollen. Im folgenden Kapitel wird dieses online-Analysensystem vorgestellt, das im Laufe dieser Arbeit in Kooperation mit der Firma Siemens entwickelt wurde.

*K a p i t e l 7**7. EINSATZ DER GOLD-ELEKTRODEN AUF CE-MIKROCHIPS IM ONLINE-ANALYSENSYSTEM**

Bisherige Analysensysteme auf Mikrochipbasis arbeiten diskontinuierlich und sind somit bei kontinuierlichen Analysen nur mit hohem personellem Aufwand zu betreiben. Daher besteht besonderes Interesse der Industrie an automatisierbaren Analysengeräten, die nur wenig Wartung und personellen Aufwand erfordern und einen Prozess kontinuierlich überwachen und gegebenenfalls (bei integrierter Steuerelektronik) auch beeinflussen zu können.

Miniaturisierte Analysengeräte stellen daher eine interessante Alternative zu herkömmlichen Analysengeräten dar. Zum einen sind sie aufgrund der Austauschbarkeit der Mikrochips und der wenigen mechanischen Teile nahezu wartungsfrei, zum anderen sind im Falle der Kapillarelektrophorese Probeninjektion und Trennung aufgrund des elektrisch steuerbaren elektrokinetischen Transport leicht automatisierbar.

Für die Automatisierung des auf Kapillarelektrophorese beruhenden Analysensystems ist neben den Zuführungen für Probe und Leitelektrolyt auch die Integration der Hochspannungselektroden notwendig. Während bei „offline“-Analysen die Hochspannungsversorgung über Platindrähte direkt in den Auslassöffnungen eines Mikrochips verwirklicht wird, so ist diese Art der Kontaktierung in einem online-System nicht möglich. Der unter der anliegenden Hochspannung durch Elektrolyse an den Hochspannungselektroden entstehende Sauerstoff bzw. Wasserstoff kann in einem diskontinuierlichen System einfach aus dem Vorratsgefäß entweichen. Ein online-System muss aufgrund der ständigen Proben- und Elektrolytzuführung flüssigkeitsdicht gehalten werden, was ein Entweichen der entstehenden Gase verhindert. Gasblasen jeglicher Art unterbrechen jedoch innerhalb der Fluidikkanäle den Stromfluss und führen deswegen zur Störung bzw. zum Abbruch der Trennung.

* Zur Publikation vorbereitet

Um die beschriebenen Schwierigkeiten der Hochspannungsversorgung und Flüssigkeitszufuhr zu lösen, wurde ein Zwei-Chip-Konzept entwickelt, was eine online-Analyse ermöglicht. Abbildung 95 zeigt den schematischen Aufbau dieser Zwei-Chip-Anordnung.

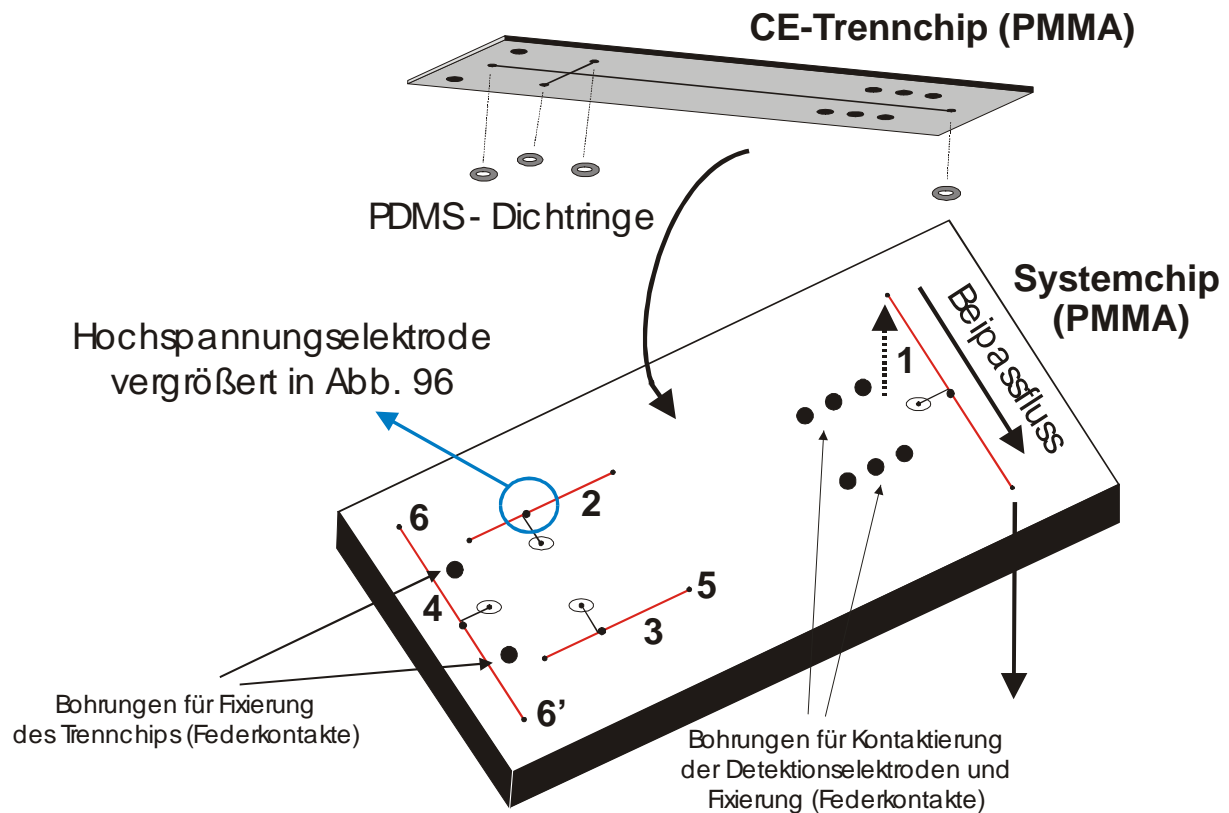


Abb. 95: Schematische Zeichnung des Zwei-Chip-Systems (Erläuterungen siehe Text)

Das Kernstück dieses „World-to-chip“-Interfaces ist der sogenannte „Systemchip“. Er übernimmt die gesamte Fluidikzuführung und Hochspannungsversorgung des Trennchips (in diesem Fall ein CE-Mikrochip). Der Systemchip besteht ähnlich dem Trennchip aus zwei gebondeten Teilen, einem Substrat, das die nach oben offenen Kanäle enthält und einem Deckel als Abdeckung, der Bohrungen für die elektrische Kontaktierung und Flüssigkeitszuführung zum Trennchip enthält. Der $85 \cdot 40 \cdot 0,5 \text{ mm}^3$ abmessende Systemchip verfügt über vier $200 \cdot 200 \mu\text{m}^2$ Kanäle (1, 2, 3, 4 in Abb. 95), durch die während der gesamten Betriebsdauer kontinuierlich Probe (6,6') bzw. Leitelektrolyt gepumpt wird (beispielhaft gezeigt an einem Beipassfluss bei Beipass 1). Diese Beipässe ermöglichen zum einen eine kontinuierliche Versorgung des Chips mit Leitelektrolyt, zum anderen sind sie für die Spülung der vier Hochspannungselektroden notwendig. In Abbildung 96 ist

dieser Bereich beispielhaft für eine Hochspannungselektrode (blauer Kreis in Abb. 95) vergrößert dargestellt.

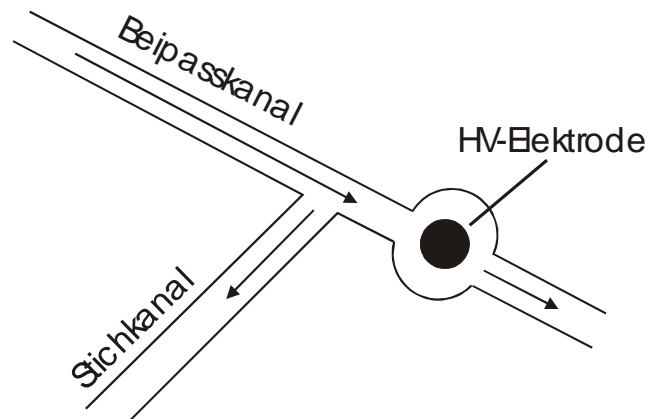


Abb. 96: Vergrößerung eines Beipasskanals des Systemchips (Abb. 95)

Durch die kontinuierliche Förderung von Probe und Leitelektrolyt durch die Beipasskanäle wird die von unten eingeschraubte Hochspannungselektrode (Platindraht in HPLC-Verschraubung) gespült und durch Elektrolyse entstehende Gase werden direkt aus dem Chip ausgetragen. Ein Teil der Probe bzw. des Leitelektrolyts wird durch Anlegen der Hochspannung an die Elektrode elektrokinetisch in den entsprechenden Stichkanal ($d = 100\mu\text{m}$) geleitet und gelangt so zu den $100\mu\text{m}$ Bohrungen (z.B. 5), die durch PDMS-Ringe den Systemchip flüssigkeitsdicht mit dem Trennchip verbinden.

Der Trennchip wird auf den Systemchip aufgelegt und durch die Federkontakte für die Leitfähigkeitsdetektion und zwei zusätzlichen Federkontakten fixiert (vgl. Abb. 95). Um den Andruck zwischen System- und Trennchip zu gewährleisten wird eine Deckplatte (nicht abgebildet) verwendet. Erreicht wird dieser Andruck durch die Integration von Magneten sowohl in der Deckplatte, als auch im Systemchip. Die Rückseite des Systemchips enthält neben den 4 Verschraubungen für die Hochspannungselektroden ebenfalls handelsübliche HPLC-Verschraubungen für die Beipässe, so dass vom Systemchip aus kommerziell erhältliche HPLC-Verbindungen zur Fluidikankopplung verwendet werden können (Abb. 97).

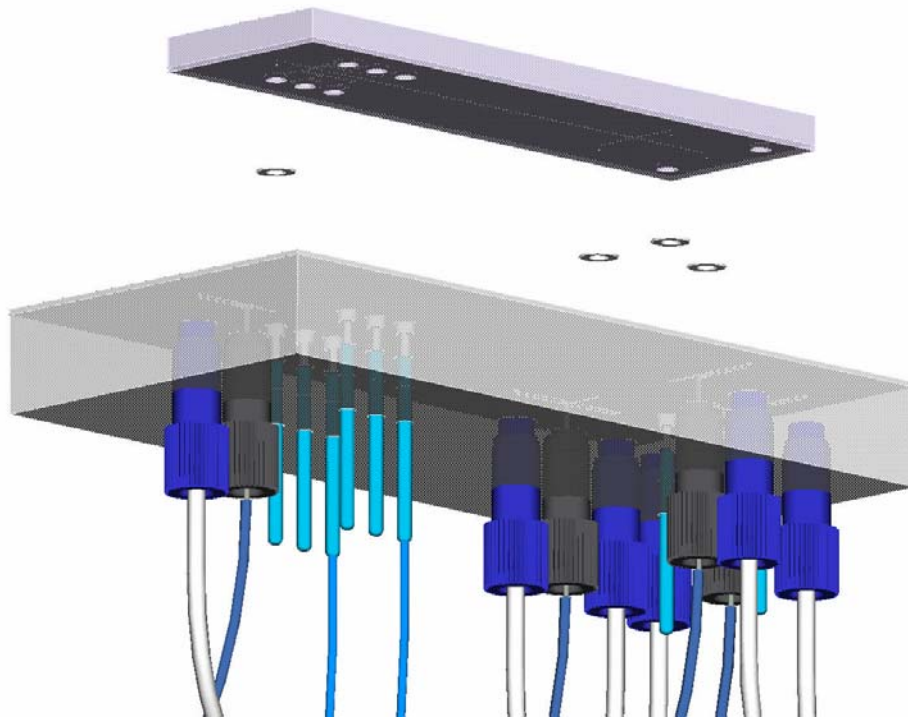


Abb. 97: Ansicht des Trennchips, der Dichtringe und des Systemchips mit Fluidikanschlüssen

Das Kernstück des Analysensystems ist der CE-Mikrochip mit Leitfähigkeitselektroden, wie er im Original in Abbildung 98 dargestellt ist.

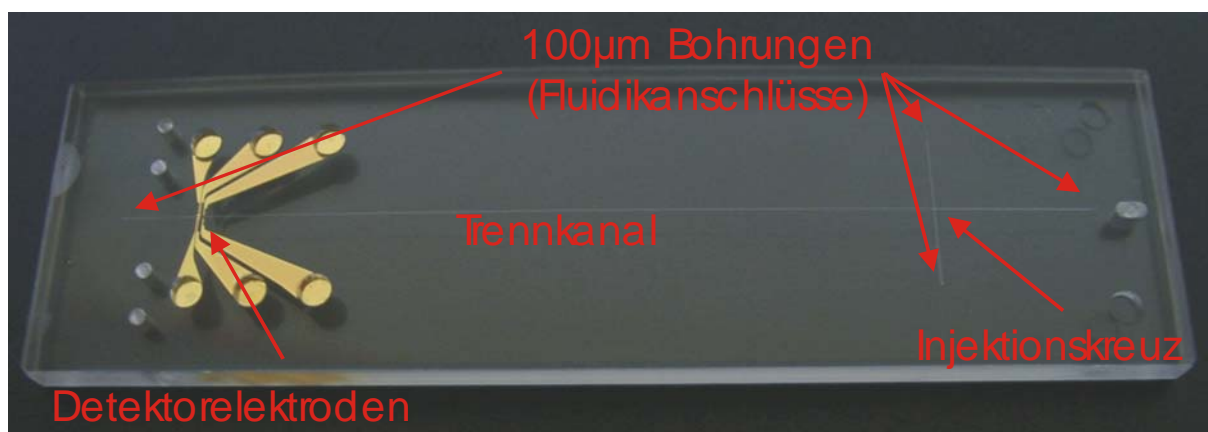


Abb. 98: CE-Mikrochip mit Gold-Leitfähigkeitselektroden

Die wichtigsten Anforderungen an dieses online-Analysensystem sind vor allem:

- Vermeidung von Gaseinschlüssen
- Kontinuierliche Proben- und Elektrolytversorgung
- Lange Betriebsdauer
- Stabile und reproduzierbare Analysen

Die Vermeidung von Gaseinschlüssen wurde bereits weiter oben beschrieben. Durch die kontinuierliche Spülung der Hochspannungselektroden „hinter“ dem Stichkanal, werden die durch Elektrolyse entstehenden Gase direkt aus dem System ausgetragen. Eine Störung der Analyse wird damit wirksam verhindert.

Durch die Kopplung des Trennchips mit dem Systemchip, der die komplette Flüssigkeits- und Spannungsversorgung übernimmt, ist eine kontinuierliche Versorgung des Mikrochips über herkömmliche HPLC-Schläuche gewährleistet.

Auf das Trennprinzip des Mikrochips, die Kapillarelektrophorese, soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, da hier im wesentlichen die Konzeption, Entwicklung und Optimierung des miniaturisierten Analysensystems im Vordergrund steht. Einen kurzen Überblick liefert jedoch Kapitel 9, wo die wesentlichen Grundlagen des Trennprinzips kurz vorgestellt werden.

Für das Analysensystem ist letztlich neben der reinen Betriebsdauer, während der eine stabile Grundleitfähigkeit gewährleistet werden muss, die reproduzierbare Injektion vom Probenkanal in den Trennkanal auf dem Mikrochip ausschlaggebend für die Reproduzierbarkeit der Analyse.

Die Probeninjektion findet über das Kanalkreuz statt (Abb.98), wobei verschiedene Injektionsarten möglich sind. Das am häufigsten verwendete Injektionsprinzip beruht auf einer ausschließlich elektrokinetischen Injektion [129]. In Abbildung 99 ist das Injektionskreuz dargestellt, dessen Funktion es ist, durch Umschalten der Hochspannung vom Separationsmodus in den Injektionsmodus, Probe in den Trennkanal zu injizieren.

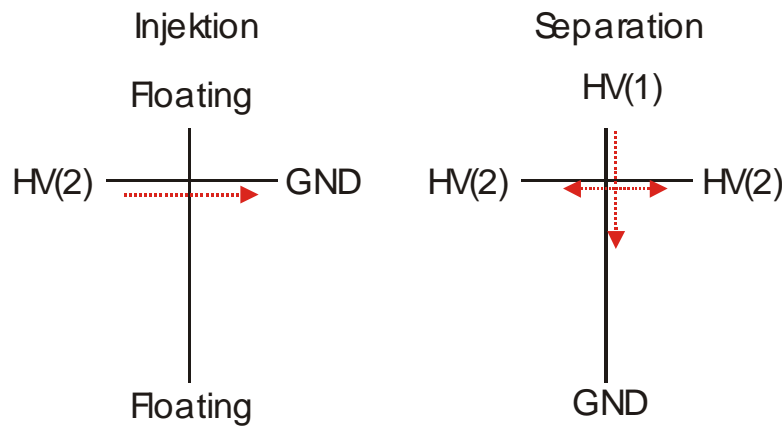


Abb.99: Rein elektrokinetischer Injektionsmodus, HV(1) Separationsspannung, HV(2) Injektionsspannung, GND = elektrische Erde, Floating = nicht beschaltet, $HV(1) > HV(2)$

Bei dieser Art der Injektion wird zunächst für 30-60s quer zum Separationskanal injiziert (roter Pfeil). Nach Umschalten auf Separationsmodus wird an die oberen drei Kanalenden Hochspannung angelegt, wobei $HV(1)$ größer $HV(2)$ ist. Auf diesem Wege wird erreicht, dass die im Querkanal noch vorhandene Probe während des Trennvorgangs seitlich zurückgedrückt wird, um ein Nachlaufen von Probe zu verhindern.

Nachteil dieses Injektionsprinzips ist zum einen die Limitierung des Probenvolumens, welches durch die Kreuzgeometrie vorgegeben ist und zum anderen die relativ lange Injektionszeit. Da ein Nachlaufen von Probe durch die angelegte Hochspannung ($HV(1) > HV(2)$) verhindert werden muss, füllen sich die Querkanäle während der gesamten Trennzeit mit Leitelektrolyt. Bei einer erneuten Injektion muss die Probe erst wieder den gesamten Querkanal füllen, was einen schnellen Injektionsintervall verhindert.

Da beim entwickelten Analysensystem kontinuierlich und schnell injiziert werden soll, wurden aufgrund der oben beschriebenen Nachteile zwei andere mögliche Injektionsmodi entwickelt und auf Ihre Verwendbarkeit getestet.

Der wichtigste Unterschied der beiden Injektionsmethoden in Abbildung 100 zur weiter oben beschriebenen Injektionsart (Abb. 100) ist der kontinuierlicher Probenfluss direkt durch den Mikrochip während der gesamten Betriebsdauer.

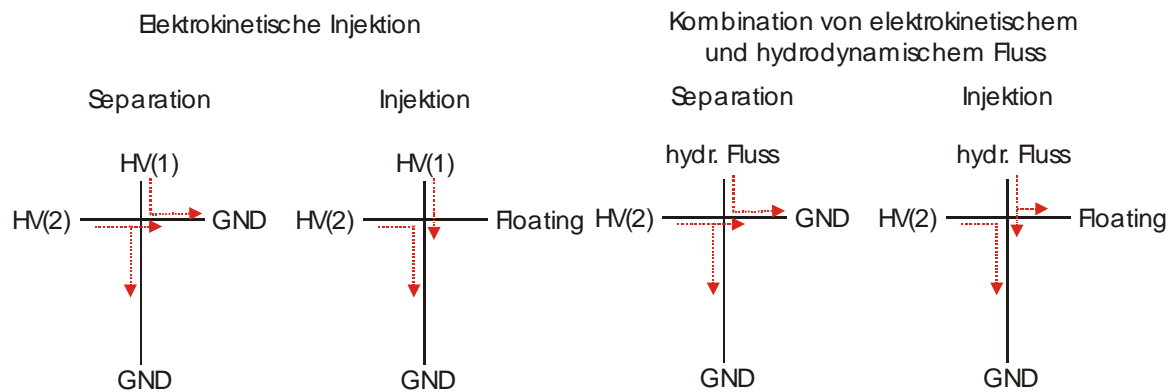


Abb.100: Alternative Injektionsarten für das miniaturisierte Analysensystem

Bei der linken, rein elektrokinetischen Injektionsart werden ebenfalls zwei Hochspannungen zur Steuerung der Proben- und Elektrolytflüsse verwendet. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, die Hochspannung HV(1) die Probe kontinuierlich durch den Mikrochip fördert. Hochspannung HV(2) dient als Separations- und Absperrspannung und gewährleistet, dass der Probenfluss während des Separationsmodus nicht in den Trennkanal gelangt. Die Injektion erfolgt durch zeitlich gesteuertes Unterbrechen der GND-Kontakte. Dieses Injektionsprinzip hat den Vorteil, dass durch einfache, zeitliche Variation der Unterbrechung des GND-Kontaktes beliebige Injektionsvolumina gewählt werden können.

Das rechte Injektionsschema* unterscheidet sich im wesentlichen nur durch die Ersetzung des elektrokinetischen Probenflusses durch einen hydrodynamisch erzeugten Probenstrom, beinhaltet jedoch weitere Vorteile hinsichtlich der Flusststeuerung. Zum einen kann durch Variation des hydrodynamischen Flusses ebenfalls das injizierte Probenvolumen verändert werden, zum anderen verhindert eine hydrodynamische Injektion das sogenannte „Biasing“ [130]. Dieser Effekt tritt bei jeder elektrokinetischen Injektion auf und beruht auf der Tatsache, dass die injizierte Probe aus Analyt-Ionen unterschiedlicher Mobilität zusammengesetzt ist. Bei der elektrokinetischen Injektion werden daher mehr Analyt-Ionen höherer Mobilität injiziert, als Analyt-Ionen niedriger Mobilität.

* eingereichtes Patent: „Mikrofluidische Einrichtung zur gesteuerten Einleitung eines Fluids in einen Kanal“, Deutsche Patentanmeldung 10315514.7

Die hydrodynamische Injektion stellt jedoch sehr hohe Anforderungen an die Stabilität der Pumpen, da schon geringe Schwankungen Einfluss auf das injizierte Probenvolumen und damit auf die gemessene Signalintensität haben.

Als ersten Schritt zur Entwicklung des online-Systems wurde zunächst das World-to-chip-Interface ohne Ankopplung an ein Fließsystem getestet. Die vom Prozess kommenden Flüsse wurden hier durch Spritzenpumpen (siehe auch Anhang Seite 179 Mitte) simuliert, die eine konstante Flüssigkeitsversorgung des Systems über mehrere Stunden gewährleisten. Zur Charakterisierung des Analysensystems und der entwickelten Injektionsmethoden wurden Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit durch Analysen mit analytische Standardlösungen von Na^+ , K^+ und Li^+ verschiedener Konzentrationen getestet. Als Leitelektrolyt wurde ein MOPSO/Histidin-Puffer pH 6,7 verwendet (siehe Anhang, Seite 175).

Zunächst wurde eine Analyse einer Standardlösung aus Na^+ , K^+ und Li^+ (je 1mM) durchgeführt, um die Stabilität des Messsystems zu testen. Als Injektionsmodus wurde die elektrokinetische Injektion aus Abb. 100 (links) mit den Hochspannungen $\text{HV}(1) = 1,2\text{kV}$ und $\text{HV}(2) = 1,0\text{kV}$ gewählt und im Abstand von 100s je 2s lang injiziert. Ausschnitte aus dieser Messung sind in Abb. 101 dargestellt.

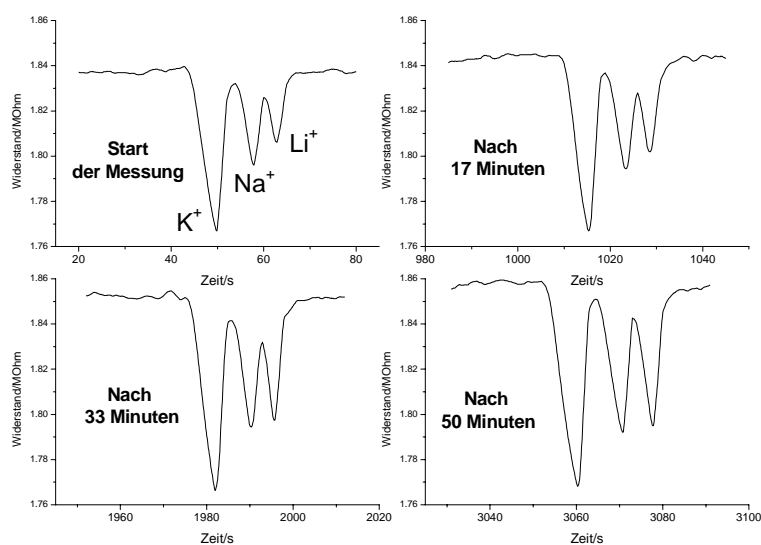


Abb. 101: Langzeitmessung von Standardlösung (je 1mM) mit elektrokinetischem Injektionsmodus

Sowohl die Peakformen, als auch die relativen Peakhöhen sind über einen Zeitraum von über 50 Minuten und über 30 Injektionen konstant. Das Hauptaugenmerk bei dieser Messung lag auf den Beipässen des Systemchips, die eine kontinuierliche Entfernung der durch Elektrolyse entstehenden Gasbläschen an den Hochspannungselektroden gewährleisten soll. Für die oben aufgeführte Analyse waren Beipassflüsse von $10\mu\text{L}/\text{min}$ (Probe) und $30\mu\text{L}/\text{min}$ (Leitelektrolyt) ausreichend, um eine kontinuierliche Austragung der entstehenden Gasblasen zu gewährleisten.

Im nächsten Schritt sollte die rein elektrokinetische Injektion durch die hydrodynamische Injektion ersetzt werden. Wie bereits erwähnt, ist bei dieser Injektionsmethode vor allem ein stabiler Probenfluss erforderlich, der hohe Anforderungen an die verwendete Pumpe und später an die verwendete Probenzuführung des online-Systems stellt.

Abbildung 102 zeigt die kontinuierliche Messung einer 1 mM Kaliumchlorid-Lösung mit 10 mM MOPSO/Histidin pH 6,7 als Leitelektrolyt bei einer Trennungsspannung von $0,8\text{ kV}$ und $250\text{ nL}/\text{min}$ Probenfluss bzw. $30\mu\text{L}/\text{min}$ Elektrolyt-Beipassfluss.

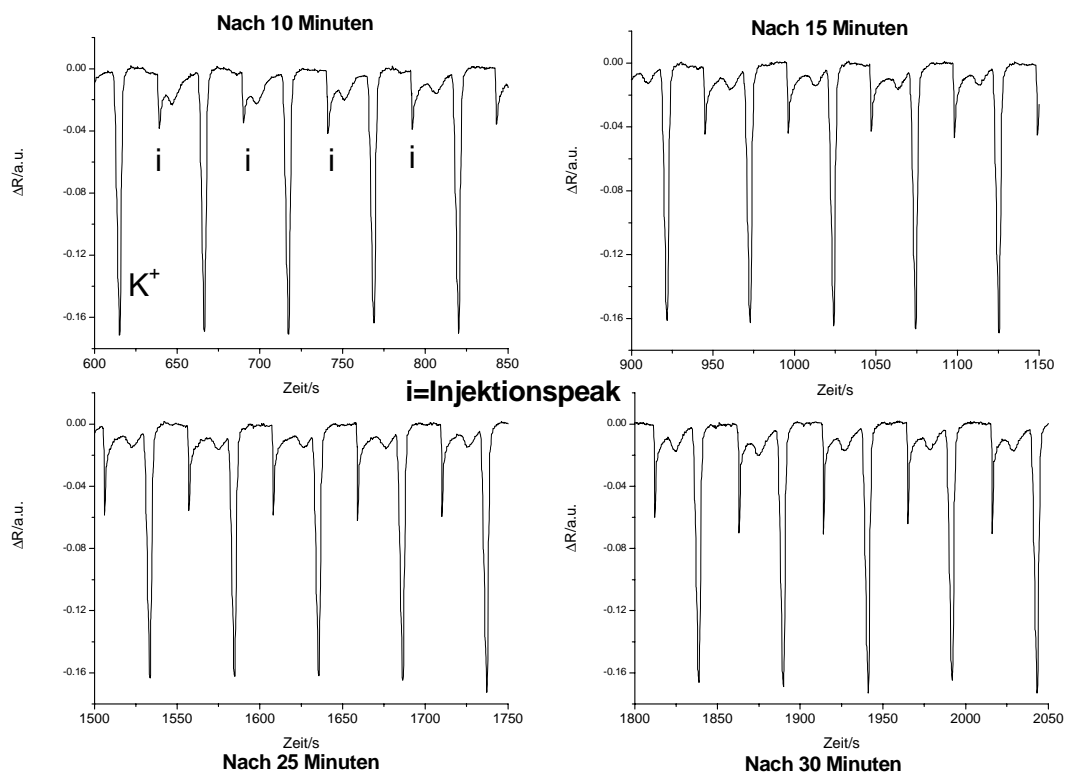


Abb.102: Langzeit-Messung einer Standard K^+ -Lösung (1 mM) mit hydrodynamischer Injektion

Auch bei der hydrodynamischen Injektion zeigt sich während der gesamten Messdauer keine Veränderung der Peakhöhen oder -form. Der Einsatz der Spritzenpumpen gewährleistet einen kontinuierlichen, stabilen Probenzufluss.

Beide Messungen zeigen, dass ein kontinuierlicher Betrieb des Analysensystems über eine längere Zeitdauer ohne Einfluss auf die Trennung und Detektion möglich ist. Durch den Einsatz von größeren Spritzen in den Pumpen konnte die Betriebsdauer im Rahmen dieser Arbeit unter Erhaltung der Stabilität und Reproduzierbarkeit der Analysen auch über mehr als 8 Stunden ausgedehnt werden.

Für die Untersuchungen wurde ein Mikrochip mit Goldelektroden ohne Chromhaftschrift eingesetzt. Die optischen Kontrollen des Mikrochips vor, während und nach den Messungen zeigten keine Veränderungen an den Elektroden, so dass trotz der nicht optimalen Haftung im Vergleich zu den Chrom-Platinelektroden eine gute Langzeitstabilität gewährleistet werden kann.

Die beiden oberen Messungen dienen in erster Linie dazu qualitative Aussagen über die „Langzeit“-Stabilität des Analysensystems zu machen. Für eine Abschätzung der Schwankungsbreite des Analysensystems hinsichtlich Retentionszeiten und Peakhöhen wurden zusätzlich Einzelmessungen der verschiedenen Injektionsarten vorgenommen.

Zur Berechnung der Standardabweichungen (RSD) wurden die beiden Messungen in Abb. 103 herangezogen. Für die elektrokinetische Injektion wurde eine 0,5mM, für die hydrodynamische eine 1mM Kaliumlösung in 10mM MOPSO/Histidin pH 6,7 verwendet.

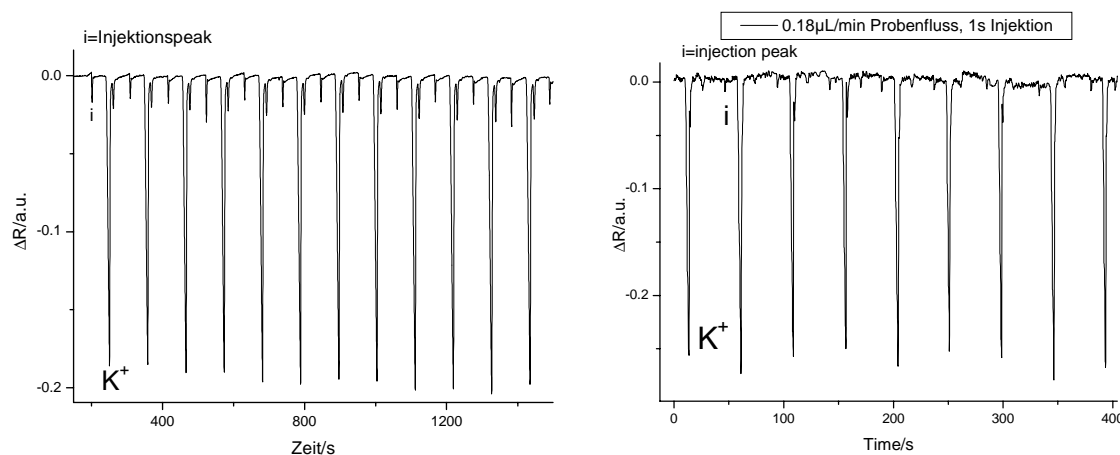


Abb.103: Reproduzierbarkeitsmessungen mit elektrokinetischer (links) und hydrodynamischer (rechts) Injektion.

Aus den Messungen ergeben sich die, in Tabelle 7 dargestellten Abweichungen für die Peakhöhen und Retentionszeiten.

Injektionsart	RSD Retentionszeit (%)	RSD Peakhöhe (%)
elektrokinetisch	0,82 (n=12)	3,1 (n=12)
hydrodynamisch	0,40 (n=9)	3,8 (n=9)

Tabelle 7: Standardabweichungen der unterschiedlichen Injektionsarten

Die Standardabweichungen der Retentionszeiten sind bei beiden Injektionsarten mit kleiner 1% sehr gut. Da das injizierte Probenvolumen nur einen geringen Anteil an der Gesamttrennstrecke ausmacht, machen sich Schwankungen bei der Injektion hier nur wenig bemerkbar. Die Standardabweichung der Peakhöhen ist jedoch ebenfalls mit 3,1 bzw. 3,8 Prozent in einem guten Bereich. Die leicht höhere Abweichung bei der hydrodynamischen Injektion liegt in der bereits angedeuteten Stabilität der Pumpen begründet. Beide Abweichungen sind jedoch mit unter 4% klein genug und für eine reproduzierbare Analyse ausreichend.

Die Messergebnisse bestätigen, dass ein Einsatz von Gold-Mikrochips für kontinuierliche, reproduzierbare Analysen unter Verwendung des entwickelten Analysensystems möglich ist. Die Kombination zweier auf Mikrochiptechnologie basierenden Systemkomponenten hat sich als geeignet erwiesen, erstmals voll automatisierte Mikrochipanalysen mit einer kontinuierlichen Proben- und Elektrolytversorgung durchzuführen.

Die Kopplung mit einem Testprozess im Miniaturmaßstab (100L-Reaktor) soll in einem Folgeprojekt durchgeführt werden.

*Kapitel 8**8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK**Zusammenfassung*

Miniaturisierte Analysensysteme sind herkömmlichen Analysengeräten im Hinblick auf Analysenzeiten, Probenvolumina und Handhabung oft überlegen und stellen daher eine interessante Alternative in ihrem hauptsächlichen Einsatzgebiet nämlich der Bioanalytik dar, wo sie zur Trennung und Detektion kleiner organischer und anorganischer Ionen, Proteinen und DNA erfolgreich eingesetzt werden.

Kern dieser Analysensysteme ist ein Mikrochip aus Kunststoff, auf dem die Analytsubstanzen einer gelöste Probe durch Anlegen eines elektrischen Feldes in Kanälen von wenigern μm Durchmesser getrennt und am Ende der Trennstrecke durch integrierte Detektionselektroden nachgewiesen werden können. Sowohl das Anlegen der zur Erzeugung des elektrischen Feldes notwendigen Hochspannung, als auch die Detektion der Analyten mit Hilfe der Leitfähigkeit geschieht durch in den Mikrochip integrierte Dünnschichtelektroden, die durch Sputterprozesse auf die Kunststoffoberfläche, aus dem die Mikrochips in dieser Arbeit hergestellt wurden, aufgebracht werden.

Ziel dieser Arbeit war es, diese gesputterten Dünnschichtelektroden zu charakterisieren und für Einsatz in miniaturisierten Analysensystemen zu optimieren. Die Kombination der gewählten elektrochemischen, optischen und Tiefenprofilmethoden hat sich als besonders geeignet erwiesen, Dünnschichtelektrodensysteme zu untersuchen. Als wesentlicher Vorteil der elektrochemischen Methoden stellte sich die Möglichkeit heraus, auch innerhalb fertiger Mikrochips Untersuchungen vorzunehmen, um Einflüsse des Bonding-Prozesses auf die Eigenschaften der Elektroden zu untersuchen.

Eine Art der Dünnschichtschichtelektroden besteht aus einer aufgesputterten Chrom- bzw. Chromoxidschicht, die als Haftvermittler zwischen dem Kunststoff und einer auf diese Haftschicht aufgesputterten Platinschicht dient.

Es konnte gezeigt werden, dass die Chromoxid-Platinschichten, im folgenden einfach als Chrom-Platin-Elektroden bezeichnet, trotz ihrer sehr guten Hafteigenschaften nur bedingt in Analysensystemen einsetzbar sind. Aufgrund ihrer Herstellungsbedingungen liegen die Chrom-Platin-Elektroden nicht - wie vorher angenommen - in einem definierten Schichtsystem vor, sondern bilden eher ein Chrom-Platin-Mischelektrodensystem. Aufgrund der extrem hohen Rauigkeit der Gesamtschicht ist Chrom bzw. Chromoxid in hohem Umfang auch in der Oberfläche vertreten, was eine deutliche Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche zur Folge hat. Aufgrund dessen kommt es zu erheblichen Schwankungen der Elektrodeneigenschaften von Chip zu Chip, welche die Einsatzfähigkeit dieser Elektroden in miniaturisierten Analysensystemen beeinträchtigen.

Die in dieser Arbeit erfolgten Messungen widerlegten die Annahme, dass eine beim Bonding-Prozess erfolgte Belegung der Elektrodenoberflächen mit dünnen Kleberschichten Ursache dieser Schwankungen ist. Durch den Einsatz eines in dieser Arbeit entwickelten Prüfverfahrens unter Verwendung der Impedanzspektroskopie ist es jedoch möglich, eine Qualitätskontrolle der Mikrochips durchzuführen und Qualitätsmerkmale zu definieren, die eine spätere Funktionsfähigkeit gewährleisten.

Im Gegensatz zu den Chrom-Platinschichten zeigten entsprechend aufgebaute Chrom-Gold-Schichtsysteme bessere Elektrodeneigenschaften. Das aufgesputterte Gold deckte hier, wegen der sehr geringen Rauigkeit, die Chromschicht auf der Elektrodenfläche komplett ab. Wie jedoch festgestellt wurde, enthalten die gesputterten Schichten trotz Sauerstoffzufuhr beim Sputtern merkliche Anteile elementaren Chroms, was vor allem an den Rändern der Elektrodenstrukturen und bei geringsten Beschädigungen der Elektrodenfläche zur Auflösung der Haftschicht und somit zum Ablösen der Elektrodenstruktur vom Kunststoff führt.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass trotz Verwendung der Chromhaftschiicht keine ausreichende Haftung der Elektrodenstruktur auf dem Kunststoff zu erreichen war. Aus diesem Grund wurden im weiteren reine Goldschichten für die Elektrodenstrukturen verwendet. Durch die Variation der Sputterbedingungen konnten Elektrodenstrukturen erzeugt werden, die eine ausreichende Haftung auf dem Kunststoff besitzen. Eine weitere Optimierung der Schichten scheint möglich, wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt.

Die optimierten Gold-Elektroden wurden erfolgreich in einem kontinuierlich arbeitenden miniaturisierten Analysensystem eingesetzt, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Es ermöglicht erstmals die komplett automatisierte Analyse unter kontinuierlichen Flussbedingungen. Die Messungen zeigen, dass eine reproduzierbare, stabile Messung über Stunden gewährleistet ist.

Eine weitere allgemeine Folgerung aus den durchgeführten Untersuchungen ist, dass die Verwendung der gesputterten Dünnschichtelektroden mit chromhaltiger Haftschiicht nur für elektrochemische Messverfahren ohne FARADAY'schen Stromfluss, wie die Leitfähigkeitsdetektion, sinnvoll ist. Sowohl bei den Platin-, als auch bei den Chrom-Goldschichten zeigten sich bei Gleichspannungspotentialen bereits kurz unterhalb des Sauerstoffpotentials im pH-Bereich zwischen 6 und 7 merkliche Auflösungserscheinungen der Elektrodenysteme bis hin zum Totalausfall der Elektroden nach wenigen Stunden. Zur Erschließung anderer elektrochemischer Detektionsverfahren für Mikrochipssysteme, wie z.B. der Amperometrie, ist aufgrund der in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen auf die Verwendung von Chromhaftschiichten zu verzichten. Das Problem der Haftung könnte möglicherweise durch die Verwendung anderer Haftschiichten wie Titandioxid gelöst werden. Denkbar ist jedoch ebenfalls durch Optimierung der Sputterbedingungen vollkommen auf Haftschiichten verzichten zu können.

Ausblick

Wie die Untersuchungen zeigten, ist die Verwendung von Chrom-Platinschichten für den Einsatz als Detektionselektroden zwar prinzipiell möglich, jedoch nur bei Verwendung von elektrochemischer Detektionsverfahren ohne FARADAY'schen Stromfluss. Es erscheint daher sinnvoll, auch hier eine weiterführende Optimierung der Elektrodensysteme durchzuführen, um die Beschränkungen durch Auflösen der Haftschrift zu verhindern. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Goldschichten haben erwiesen, dass durch eine Variation der Sputterbedingungen Parameter gefunden werden können, die eine ausreichende Haftung trotz fehlender Haftschrift gewährleisten.

Es wurde weiterhin im Laufe der Arbeit festgestellt, dass die herstellungsbedingten Eigenschaften der verwendeten Kunststoffteile wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Elektrodenstrukturen haben. Es zeigte sich, dass PMMA-Stücke unterschiedlicher Herstellungsweise (gegossen bzw. extrudiert) stark unterschiedliche Oberflächeneigenschaften hinsichtlich ihrer Rauigkeit besitzen und somit die Elektrodenhaftung wesentlich beeinflussen. Es ist daher empfehlenswert die Untersuchungen auf unterschiedliche Kunststoffhersteller und möglicherweise andere Kunststoffmaterialien auszudehnen.

Das in dieser Arbeit ebenfalls entwickelte online-Analysensystem hat sich als geeignet erwiesen, kontinuierliche und reproduzierbare Analysen mit den optimierten Gold-Mikrochips durchzuführen. Die weitere Entwicklung, vor allem die Ankopplung an einen realen Prozess, erscheint daher aussichtsreich.

Kapitel 9 : Anhang

9.1 GRUNDLAGEN ELEKTROPHORETISCHER TRENNMETHODEN

Da auf die ausführliche Darstellung elektrophoretischer Trennmethode in dieser Arbeit verzichtet wurde, soll an dieser Stelle eine kurze Übersicht über die Trennmethode gegeben und auf weiterführende Literatur verwiesen werden.

Die drei bekanntesten elektrophoretischen Trennmethode sind die Kapillarzonenelktrophorese (capillary electrophoresis, CE), die Isotachophorese (ITP) und die isoelektrische Fokussierung (IEF), wobei an dieser Stelle nur auf die beiden ersten eingegangen werden soll.

Sowohl die CE, als auch die ITP, beruhen auf der Wechselwirkung von Ionen mit einem äußeren elektrischen Feld. Die in der Analytlösung vorhandenen Ionen trennen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilität.

9.1.1 Die elektrophoretische Mobilität

Die Kraft F_{el} , die auf ein geladenes Teilchen (hier ein hydratisiertes Ion) im elektrischen Feld wirkt, ist zu dessen Ladung und der Stärke des Feldes proportional:

$$\vec{F}_{el} = z \cdot e \cdot \vec{E} \quad (9.1.1-1)$$

z bezeichnet die Ladungszahl des Ions, e ist die Elementarladung und \vec{E} die elektrische Feldstärke.

\vec{F}_{el} wirkt in die dieselbe Richtung wie \vec{E} , wenn z positiv ist, im anderen Fall in Gegenrichtung zu

\vec{E} . \vec{F}_{el} entgegengesetzt ist die Reibungskraft \vec{F}_{reib} , die auf das sich bewegende hydratisierte Ion im Elektrolyten einwirkt.

$$\vec{F}_{reib} = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \vec{v} \quad (9.1.1-2)$$

η steht für Viskosität des Elektrolyten, r für den Radius des hydratisierten Ions und v für dessen Geschwindigkeit. Im Kräftegleichgewicht gilt $\vec{F}_{el} + \vec{F}_{reib} = 0$, für diesen Fall ergibt sich eine zeitlich

konstante Geschwindigkeit. Für die stationäre Geschwindigkeit \bar{v}_{stat} des Ions im elektrischen Feld erhält man damit:

$$\bar{v}_{stat} = \frac{z \cdot e \cdot \bar{E}_{el}}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (9.1.1-3)$$

Division durch die Feldstärke E_{el} liefert einen Ausdruck für die elektrophoretische Mobilität μ :

$$\mu = \frac{\bar{v}_{stat}}{\bar{E}} = \frac{|z| \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (9.1.1-4)$$

Gleichung (9.1.1-4) ist jedoch eine Modellrechnung, denn sie berücksichtigt nicht die Wechselwirkung der Ionen untereinander, so dass in der Praxis die Mobilität mit einem experimentellen Faktor k korrigiert wird, der Abhängigkeiten von der Ionenstärke der Lösung und Dissoziationsgrad berücksichtigt. Man erhält dann die sogenannte effektive Mobilität μ_{eff} (in der Literatur auch Ionenbeweglichkeit genannt).

$$\mu_{eff} = k \cdot \mu \quad (9.1.1-5)$$

Grundbedingung für eine elektrophoretische Trennung von Ionen ist demnach, dass die Ionen im gegebenen Elektrolytssystem unterschiedliche effektive Mobilitäten besitzen.

Eine ausführliche Darstellung der Mobilität und weiterführende Literatur findet sich in [131].

9.1.2 Die Trennprinzipien

Die Kapillarelektrophorese

Bei der Kapillarelektrophorese findet die Trennung durch ein konstantes, von außen angelegtes elektrische Feld über Trennkapillaren mit Durchmessern von 50-100 μm statt. Als Trennmedium wird ein gepufferter Leitelektrolyt (wie z.B. MOPSO/Histidin) verwendet. Neben der Trennung der Analyten aufgrund ihrer unterschiedlichen Mobilitäten tritt bei der CE ein zusätzlicher Effekt auf, der elektroosmotische Fluss (EOF).

Diese Eigenschaft unterscheidet die Kapillarelektrophorese von anderen elektrophoretischen Trennmethode. Wie der Name andeutet, sorgt der EOF für einen Fluss der zu untersuchenden Lösung durch die Kapillare (Abb. 104).

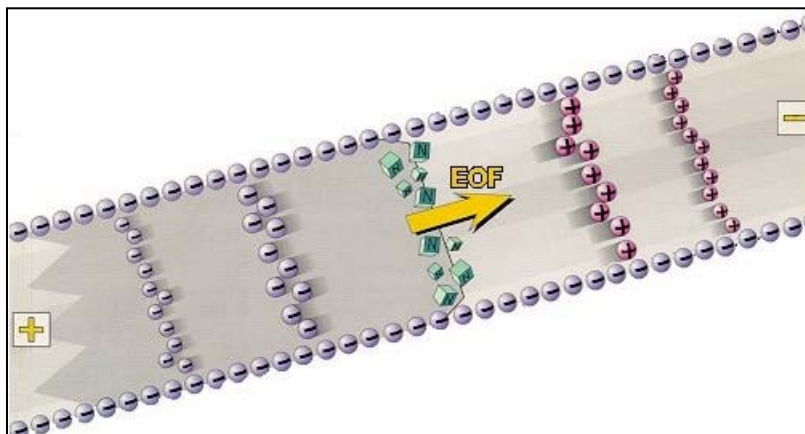


Abb. 104: Schematischer Verlauf einer CE-Trennung [131]

Die Kapillarinnenwand trägt aufgrund von Ionisation (Abgabe von Ionen von der Oberfläche in die Lösung) oder Adsorption geladener Spezies (meist negative) Ladungen, die aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung durch Überschussladungen der Flüssigkeit in der Kapillare kompensiert werden müssen. Diese relative Ladung der Flüssigkeit in Bezug auf die Kapillarinnenwand führt zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht. Die Potentialdifferenz über dieser Schicht wird als Zetapotential bezeichnet. Die Ausdehnung dieser Doppelschicht ist vergleichbar mit dem Innendurchmesser der Kapillare (50-100 μm). Wird nun eine Spannung zwischen den Enden der Kapillare angelegt, so wandern die Überschussladungen (hydratisierte

Ionen der Lösung) unter Einfluss des elektrischen Feldes entgegen oder entlang des elektrischen Feldes und „schieben“ die gesamte Lösung durch die Kapillare (im Falle positiver Überschussladungen der Flüssigkeit in Richtung Kathode). Die in der Flüssigkeit gelösten Analytsubstanzen haben je nach EOF und elektrophoretischer Beweglichkeit unterschiedliche Verweilzeiten in der Kapillare, was eine Trennung der Analyten zur Folge hat.

Die Geschwindigkeit des EOF \bar{v}_{EOF} ist abhängig vom Zetapotential ζ , der Viskosität des Solvens η , dessen Dielektrizitätskonstante ϵ und der elektrischen Feldstärke \bar{E}_{el} . Es ergibt sich folgende Beziehung [131].

$$\bar{v}_{EOF} = \left(\frac{\epsilon \cdot \zeta}{\eta} \right) \cdot \bar{E}_{el} \quad (9.1.2-1)$$

Aus der Abhängigkeit des EOFs vom Zetapotential ergibt sich sofort, dass der EOF stark pH-abhängig ist, da die Oberflächenladung direkt das Zetapotential beeinflusst (Abb.105).

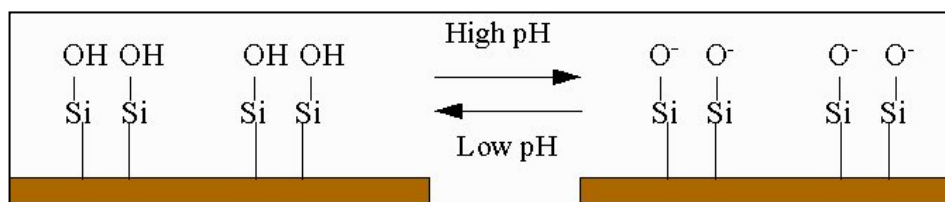


Abb.105: Beeinflussung der Oberfläche durch pH-Änderungen [132]

Bei höherem pH-Wert ergibt sich aus der stärkeren Ionisation ein signifikant größerer EOF als bei niedrigen pH-Werten. Neben dem pH-Wert beeinflusst die Ionenstärke der Lösung das Zetapotential. Mit den Ladungszahlen z_i und den Konzentrationen c_i des ionischen Spezies i ergibt sich die Ionenstärke $I_{Lösung}$ einer Lösung aus der Beziehung:

$$I_{Lösung} = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot c_i \quad (9.1.2-2)$$

Mit zunehmender Ionenstärke sinkt der EOF aufgrund der Kompression der Doppelschicht an der Kapillareninnenwand, wodurch das Zetapotential erniedrigt wird. Für die Mobilität des EOF gilt:

$$\mu_{EOF} = \frac{\vec{v}_{EOF}}{\vec{E}_{el}} \quad (9.1.2-3)$$

Abbildung 106 zeigt die Abhängigkeit der Mobilität von der Ionenstärke.

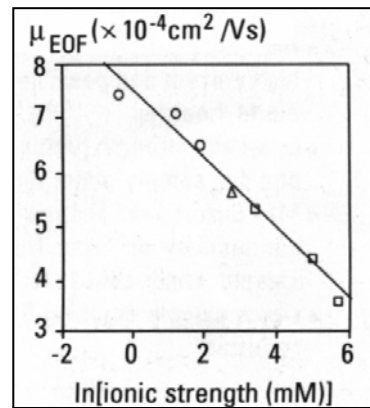


Abb.106: Einfluss der Ionenstärke auf den EOF [131]

Eine weitere besondere Eigenschaft der CE, die ebenfalls unmittelbar auf den EOF zurückzuführen ist, ist das Flussprofil. Im Gegensatz zu einem durch externe Pumpen erzeugten laminaren Fluss zeigt der EOF ein flaches Flussprofil, was zu schmaleren Detektionssignalen führt.

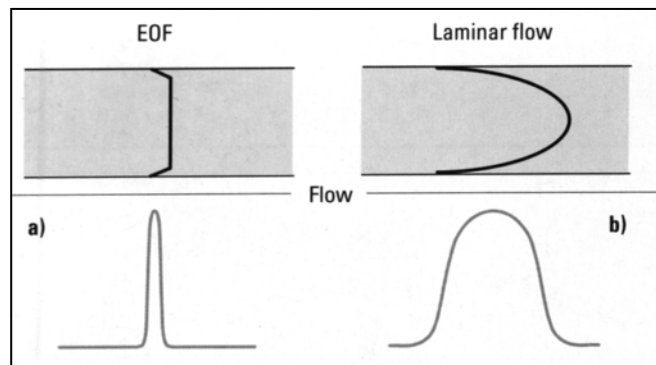


Abb.107: Flussprofile und daraus resultierende Detektionssignale bei elektroosmotischem (a) und laminarem Fluss (b) [131]

Beim elektroosmotischen Fluss nehmen sowohl die Reibungskräfte, als auch das elektrische Feld zur Mitte der Kapillare hin ab, so dass über den Kanal hinweg die Geschwindigkeit der Lösung nahezu gleich ist. Das abnehmende Feld verlangsamt die Bewegung der Lösung, welche durch die abnehmende Reibung teilweise kompensiert wird.

Da im Falle des EOF kein Druckunterschied innerhalb der Kapillare herrscht, ist das Flussprofil nahezu über die ganze Kapillarlänge einheitlich. Der leichte Abfall direkt an der Kapillarwand kommt durch Reibungswiderstände der fließenden Lösung mit der Oberfläche und elektrostatische Anziehung zustande. Die elektrostatischen Anziehungskräfte nehmen jedoch schnell mit steigender Entfernung zur Kapillarwand ab. Im allgemeinen ist der Abfall vernachlässigbar klein gegenüber anderen dispersiven Prozessen wie z.B. Diffusion aufgrund Temperaturschwankungen.

Bei der CE treten im wesentlichen zwei Prozesse auf, einerseits die Ionenwanderung relativ zur umgebenden Flüssigkeit aufgrund des elektrischen Feldes, andererseits der Flüssigkeitstransport durch den elektroosmotischen Fluss. Durch Variation des EOF oder der Zusammensetzung der Lösung kann somit die Wanderungsrichtung und die Geschwindigkeit der Analytsubstanzen beeinflusst werden.

Die Wanderungsgeschwindigkeit \bar{v}_{Analyt} eines Analytens ergibt sich aus der elektrophoretischen (μ_{eff}) und der elektroosmotischen Beweglichkeit (μ_{EOF}) und dem elektrischen Feld:

$$\bar{v}_{Analyt} = (\mu_{EOF} + \mu_{eff}) \cdot \bar{E} = \mu_{ges} \cdot \bar{E}, \quad (9.1.2-4)$$

wenn Elektroosmose und Elektrophorese in gleiche Richtung laufen, oder:

$$\bar{v}_{Analyt} = (\mu_{EOF} - \mu_{eff}) \cdot \bar{E} = \mu_{ges} \cdot \bar{E}, \quad (9.1.2-5)$$

wenn Elektroosmose und Elektrophorese in entgegengesetzte Richtung laufen.

Als kurze Übersicht zur Kapillarelektrophorese sollen obige Betrachtungen hier ausreichen.

Weiterführende Literatur zur Kapillarelektrophorese findet sich in [131,133,134].

Die Isotachophorese (ITP)

Bei der Isotachophorese wird im Gegensatz zur CE ein diskontinuierliches Elektrolytssystem verwendet. Die Analytione befinden sich nach der Injektion zwischen einem „Leitelektrolyten“ (leading electrolyte) mit der höchsten Mobilität im Gesamtsystem und einem „Folgeelektrolyten“ (terminating electrolyte) mit der geringsten Mobilität. Wird ein konstanter Stromfluss vorgegeben, so eilen die Leitonen den Analyt- und Folgeionen voraus. Aufgrund des konstanten Stromtransports durch das Gesamtsystem ($I \neq f(x)$) kann jedoch keine Ionenlücke entstehen und es kommt deshalb zur Ausbildung homogener, diskreter Zonen mit unterschiedlichen Werten der elektrischen Feldstärke. Diese Zonen wandern hintereinander mit gleicher Geschwindigkeit durch das System (griech. „iso“ = gleich, „tachos“ = Geschwindigkeit). Eine ITP-Trennung ist in Abb. 108 schematisch dargestellt.

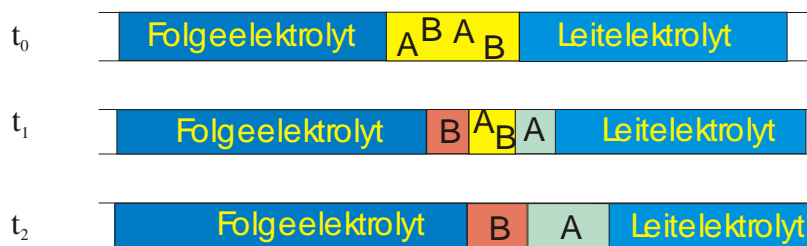


Abb.108: Schematischer Verlauf einer ITP-Trennung, Zeiten $t_0 < t_1 < t_2$

Für die Mobilitäten in einem ITP-System, wie in Abb. 108 dargestellt gilt:

$$\mu_{\text{Leitelektrolyt}} > \mu_A > \mu_B > \mu_{\text{Folgeelektrolyt}} \quad (9.1.2-6)$$

Die Geschwindigkeit der Zonen v ist konstant (entsprechend Abb. 108 t_2) und ergibt sich aus:

$$v = \mu_{\text{Leitelektrolyt}} E_{\text{Leitelektrolyt}} > \mu_A E_A > \mu_B E_B > \mu_{\text{Folgeelektrolyt}} E_{\text{Folgeelektrolyt}} = \text{konst.} \quad (9.1.2-7)$$

mit

$$E_{\text{Leitelektrolyt}} < E_A < E_B < E_{\text{Folgeelektrolyt}} \quad (9.1.2-8)$$

Durch Berechnungen lässt sich zeigen, dass die Konzentrationen in den unterschiedlichen Zonen durch die Konzentration des Leitelektrolyten bestimmt werden und die Werte in Richtung zum Folgeelektrolyten abnehmen (Konzentrationsadaptation [135]). Sind die absoluten Mengen an

Analyten in der zu analysierenden Probe unterschiedlich, so äußert sich dies demnach in unterschiedlichen Längen der ITP-Zonen und kann zur Quantifizierung herangezogen werden. Da der Leitelektrolyt konzentrationsbestimmend ist, werden stark verdünnte Proben in der ITP aufkonzentriert, Proben größerer Konzentrationen verdünnt.

Verwendet man zur Detektion einen Leitfähigkeitsdetektor, ergibt sich durch die unterschiedliche Leitfähigkeit der Analyten und der Länge der Analytzone ein Stufendiagramm, wie es in Abb. 109 schematisch für eine ITP-Trennung von zwei Analyten dargestellt ist.

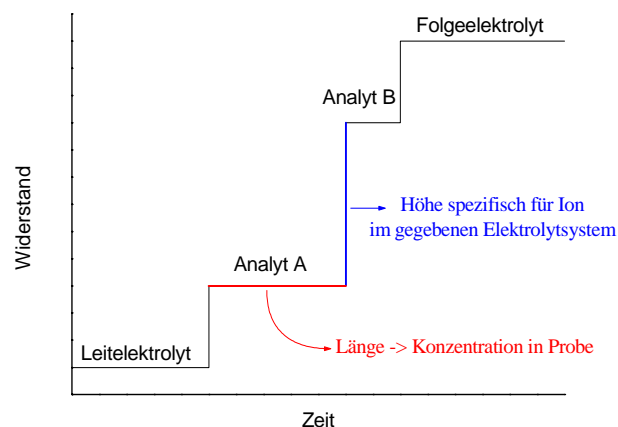


Abb.109: Schematischer Verlauf einer ITP-Trennung von zwei Analyten

Zu Beginn der Trennung misst der Detektor den konstanten Wert des Leitelektrolytwiderstandes. Erreicht die erste Analytzone den Detektor steigt der Widerstandswert sprunghaft an und bleibt dann wieder konstant bis der zweite Analyt den Detektor erreicht (rote Zone). Die Zeitdauer des Signals entspricht der Länge der Analytzone und ist somit proportional zur Ausgangskonzentration der analysierten Probe. Die Höhe der Trennstufen ist bei einem gegebenen Elektrolytsystem charakteristisch für den Analyten, was prinzipiell neben einer quantitativen auch eine qualitative Analyse einer Probe ermöglicht.

Wie bereits bei der Beschreibung der CE erwähnt, soll dieses Kapitel nur als kurze Einführung in die beiden Trennmethode dienen. Vollständige und ausführliche Details zur ITP finden sich in [136,137].

9.2 CHEMIKALIEN

Standards für die Analyse

Kaliumchlorid	KCl	Sigma Aldrich, Deisenhofen, Deutschland
Natriumchlorid	NaCl	Sigma Aldrich, Deisenhofen, Deutschland
Lithiumchlorid	LiCl	Sigma Aldrich, Deisenhofen, Deutschland
Hexacyanoferrat (II)-Trihydrat	$K_4[Fe(CN)_6]$	Merck, Darmstadt, Deutschland
Hexacyanoferrat (III)	$K_3[Fe(CN)_6]$	Merck, Darmstadt, Deutschland
Adenosin-5'-monophosphat	AMP	
Uridin-5'-monophosphat	UMP	Sigma Aldrich, Deisenhofen, Deutschland
Guanosin-5'-monophosphat	GMP	bzw. Merck, Darmstadt, Deutschland
Cytosin-5'-monophosphat	CMP	

Puffersystem für die Kapillarelektrophorese

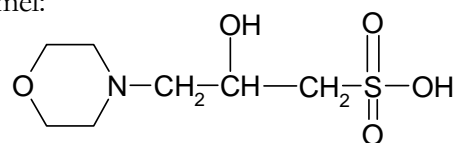
MOPSO: 3-(N-morpholino)-2-hydroxypropansulfonsäure

Summenformel: $C_7H_{15}NO_5S$

Strukturformel:

Hersteller: Sigma Aldrich, Deisenhofen, Deutschland

CAS-Nummer: 68399-77-9



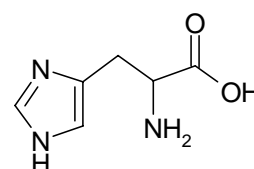
L-Histidin: L-3-Imidazol-4-ylalanine

Summenformel: $C_6H_9N_3O_2$

Strukturformel:

Hersteller: Merck, Darmstadt, Deutschland

CAS-Nummer: 71-00-1



Puffersystem für die ITP-Analyse

Leitelektrolyt-Puffer:

10mM Chlorid/ β -Alanin pH 3,2

LE A2

J&M, Aalen, Deutschland

Folgeelektrolyt-Puffer:

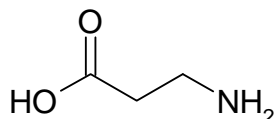
5mM Capronsäure/Histidin pH 6,0

TE A2

J&M, Aalen, Deutschland

 β -Alanin: 3-AminopropionsäureSummenformel: $C_3H_7NO_2$

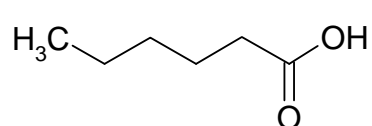
Strukturformel:



Capronsäure

Summenformel: $C_6H_{12}O_2$

Strukturformel:



9.3 GERÄTE

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde der Potentiostat/Galvanostat PGStat20 einschließlich FRA2-Modul der Firma Ecochemie, Niederlande eingesetzt (kompatibel zu VA-Stand 663 Fa. Metrohm). Auswertungen der CV- und Impedanzmessungen wurden unter Verwendung der mitgelieferten Software GPES 4.9 bzw. FRA2 durchgeführt.

Messungen an Makroelektroden und Schichtsystemen wurden im VA-Stand 663 der Firma Metrohm, Schweiz durchgeführt.

Für die Interferometer-Aufnahmen wurde das Weißlichtinterferometer NewView 5000 der Firma Zygo, ZygoLOT GmbH, Darmstadt, Deutschland verwendet.

Chiphalterungen und Anschlüsse wurde in der mechanischen Werkstatt des Institute for Analytical Sciences Dortmund nach eigenen Angaben hergestellt.

Der Leitfähigkeitsdetektor (2kHz, 6V Amplitude) und die Hochspannungsversorgung für die ITP- und CE-Analysen wurde in der Elektronik des Institute for Analytical Sciences Dortmund konstruiert.

Die AFM-Aufnahmen wurden mit den Geräten „NanoWizard“ der Firma JPK Instruments AG, Berlin, Deutschland und „Explorer ThermoMicroscope“ der Firma Veeco Instruments GmbH, Mannheim, Deutschland aufgenommen.

Die XPS-Messungen wurden am „Axis HS“ der Firma Kratos Analytical, Hofheim, Deutschland durchgeführt.

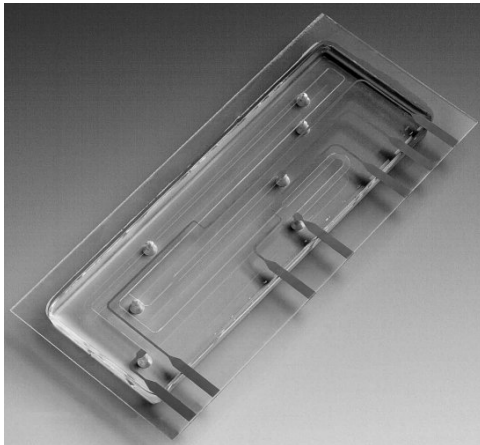
Die untersuchten Mikrochips und Vergleichsschichten wurden durch Mitarbeit des Arbeitsgebiets Mikrostrukturtechnik, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Universität Dortmund hergestellt. Für das Metallisieren der Kunststoffe wurde das System „Balzers Sputtersystem BAK 604 SD“ der Firma Balzers AG, Liechtenstein verwendet.

Die laserablatierten Mikrochips wurden von der Firma Bartels Mikrotechnik (Dortmund) nach eigenen Vorgaben gefertigt.

9.4 ZUSÄTZLICHE ABBILDUNGEN

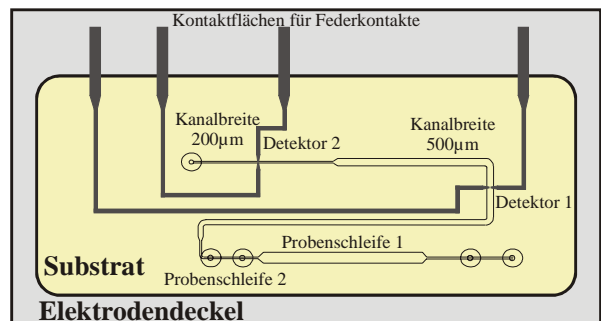
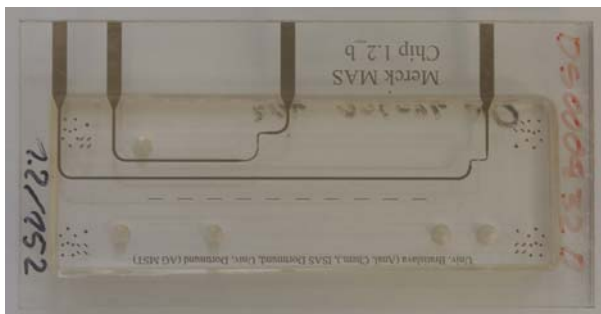
9.4.1 ITP Microchips

Design 1.1 und 1.2 (nur der Vollständigkeit halber abgebildet):



Links: Itp-Design mit versch. Elektrodengeometrien, rechts: Design 1.2 (entspricht 1.2b nur mit Dünnschichtelektroden zur Hochspannungsversorgung)

Design 1.2b: Photo des ITP-Mikrochips (links) und schematische Zeichnung (rechts)



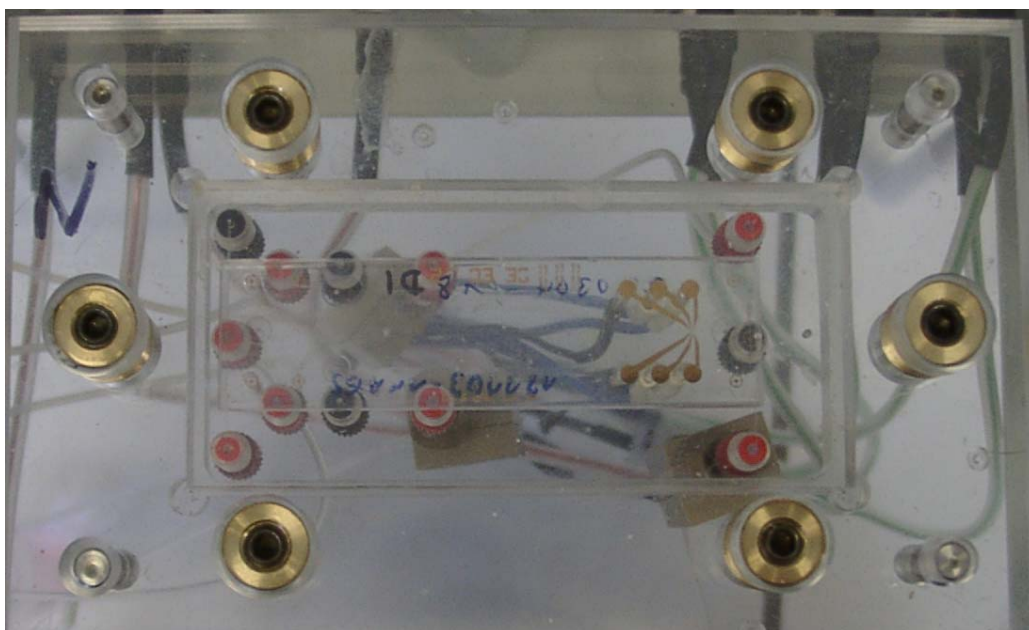
Oben: Foto und Schemazeichnung eines ITP 1.2b-Mikrochips jeweils von der Rückseite aufgenommen.

Links: Aufsicht auf den Mikrochip

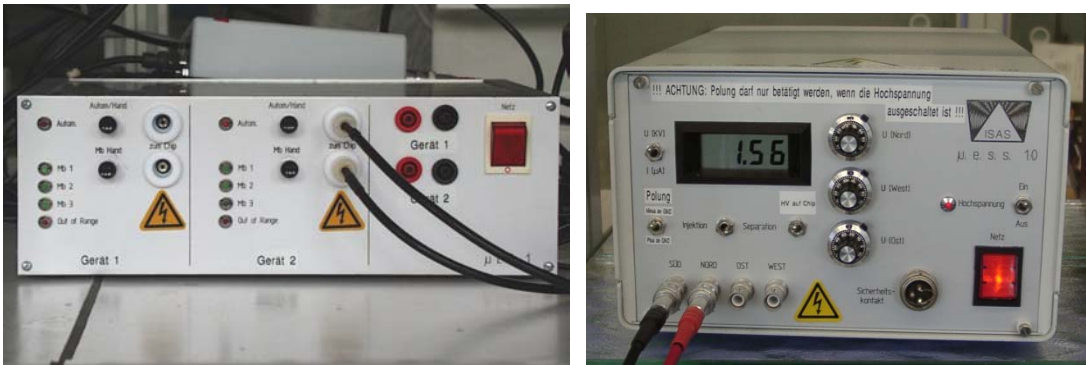
9.4.2 Abbildungen des kontinuierliches Analysengeräts:



Gehäuse mit eingesetztem Systemchip und elektrischen Anschlüssen. Die Deckplatte sorgt durch integrierte Magneten für den Andruck des Trennchips an den Systemchip. Rechts befinden sich die Fluidikanschlüsse für Elektrolyt- und Probenversorgung. Das untere Foto zeigt die Aufsicht auf das Analysensystem mit eingesetztem Mikrochip.



Für die Leitfähigkeitsdetektion (links) und Hochspannungsversorgung (rechts) werden im Haus konstruierte Geräte verwendet:



Die Injektion wird durch einen programmierbaren Hochspannungsumschalter verwirklicht, der ebenfalls am ISAS entwickelt wurde. Mitabgebildet ist eine der Infusionspumpen zur Versorgung des Analysensystems mit Elektrolyt und Probe.



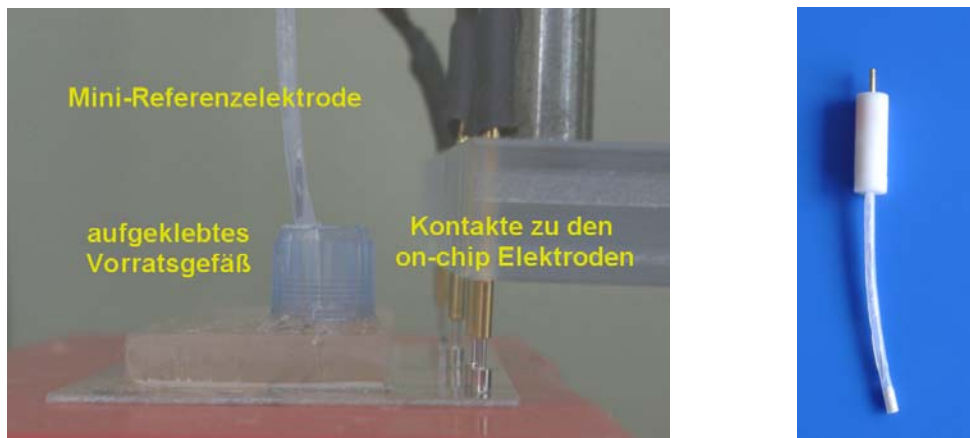
9.4.3 Herstellung von Mikrochips

Foto eines belackten (links) und eines fertigen Elektrodendeckels (rechts):



9.4.5 Geräte und Aufbauten für die elektrochemischen Messverfahren

Kontaktierung für on-chip Messungen (mit Referenzelektrode (rechts)) an ITP-Mikrochips:



Zur Schnellcharakterisierung mit den entwickelten Prüfmethode für ITP-Mikrochips werden nur die Federstifte für die Kontaktierung verwendet.

Für die Impedanzmessungen wurde der folgende Aufbau verwendet:



Literaturverzeichnis

- [1] Infobörse Mikrosystemtechnik Nr. 16, 2001, Bundesministerium für Bildung und Forschung
- [2] Technisches Datenblatt AlcoMed 3006, EnviteC-Wismar GmbH, Deutschland
- [3] „Miniaturized total chemical analysis systems: a novel concept for chemical sensing“ Manz, A.; Graber, N.; Widmer, H.M., *Sensors and Actuators B*, 1 (1990), 244-248
- [4] Agilent 2100 bioanalyzer, Agilent Technologies, 395 Page Mill Rd., P.O. Box #10395, Palo Alto, CA 94303, USA, Internetadresse: <http://www.agilent.com>
- [5] CD microlaboratories, Gyros US Inc., 11 Deer Park Drive, Suite 100, Monmouth Junction, NJ 08852, USA, Internetadresse: <http://www.gyros.com>
- [6] “Microchip Structures for Submillisecond Electrophoresis” Jacobson, S. C.; Ramsey, J. M.; *Anal. Chem.*, 70 (1998), 3476
- [7] “A new PMMA-microchip device for isotachopheresis with integrated conductivity detector” Graß, B.; Neyer, A.; Jöhnck, M.; Siepe, D.; Eisenbeiß, F.; Weber, G.; Hergenröder, R.; *Sensors and Actuators B*, 72 (2001), 249-258
- [8] „Current developments in electrophoretic and chromatographic separation methods on microfabricated devices“ Kutter, J.P.; *Tr. Anal. Chem.*, 19, no. 6 (2000), 352-363
- [9] „Ultrafast Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Electrokinetic Chromatography with Very Acidic Running Buffers“ Cifuentes, A.; Garcia-Montelongo F. J.; Rodríguez-Delgado M.A.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 257-260
- [10] „Microfabricated Electrophoresis Chips for Simultaneous Bioassays of Glucose, Uric Acid, Ascorbic Acid, and Acetaminophen” Wang, J.; Chatrathi M.P.; Tian B.; Polsky R.; *Anal. Chem.* 72 (2000), 2514-2518
- [11] “A Microdevice with Integrated Liquid Junction for Facile Peptide and Protein Analysis by Capillary Electrophoresis/Electrospray Mass Spectrometry“ Zhang, B.; Foret, F.; Karger, B.L.; *Anal. Chem.*, 72(2000),1015-1022
- [12] “Microchannel DNA Sequencing Matrices with a Thermally Controlled “Viscosity Switch”” Baron, A.E.; Buchholz B.A.; Doherty E.A.S.; Albarghouthi M.N.; Bogdayn F.M.; Zahnet, J.M.; *Anal. Chem.*, 73 (2001),157-164
- [13] „Enantiomeric separation of clenbuterol by transient isotachopheresis–capillary zone electrophoresis–UV detection New optimization technique for transient isotachopheresis” Toussaint, B.; Hubert, Ph.; Tjaden, U.R.; van der Greef, J.; Crommen, J.; *Journal of Chromatography A*, 871 (2000) 173–180
- [14] „Demonstration of isoelectric focusing on an etched quartz chip with UV absorption imaging detection” Mao, Q.; Pawliszyn, J.; *Analyst*, 1999, 124, 637–641

- [15] „Indirect Fluorescence Detection of Amino Acids on Electrophoretic Microchips” Landers, P.J.; Munro, N.J.; Huang, Z.; Finegold D.N.; *Anal. Chem.*, 72(2000),2765-2773
- [16] „Chip-based refractive index detection using a single point evanescent wave probe“ Jakeway, S. C. ; de Mello, A. J.; *Analyst* 2001, 126, 1505–1510
- [17] „Combination of flow injection with capillary electrophoresis: 8. Miniaturized capillary electrophoresis system with flow injection sample introduction and electrogenerated chemiluminescence detection“ Huang, X.-J.; Wang, S.-L.; Fang, Z.-L.; *Anal. Chim. Acta* 2002, 456, 167–175
- [18] „Electrochemical detection for microscale analytical systems: a review“ Wang, J. ; *Talanta* 2002, 56, 223-231
- [19] „Comparison of different conductivity detector geometries on an isotachopheresis PMMA-microchip “ Graß, B. ; Siepe, D. ; Neyer, A. ; Hergenröder, R.; *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, 371, 228-233
- [20] „A Microchip Electrophoresis Device with Integrated Electrochemical Detection: A Direct Comparison of Constant Potential Amperometry and Sinusoidal Voltammetry“ Hebert, N. E.; Kuhr, W. G.; Brazill, S. A.; *Anal. Chem.*, 75 (2003), 3301-3307
- [21] „Stopped-Flow Enzyme Assays on a Chip Using a Microfabricated Mixer” Burke, B.J.; Regnier, F.E.; *Anal. Chem.*, 75 (2003), 1786-1791
- [22] „Minimizing the Number of Voltage Sources and Fluid Reservoirs for Electrokinetic Valving in Microfluidic Devices“ Jacobson, S.C.; Ermakov, S.V.; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*, 71 (1999),3273-3276
- [23] „Fabrication and characterization of electroosmotic micropumps“ Zheng, S.; Chen C.-H.; Mikkelsen, J.C.; Santiago, J.G.; *Sensors and Actuators B*, 79 (2001), 107-114
- [24] „Investigation of racemisation in peptide synthesis within a micro reactor“ Watts, P.; Wiles, C. ; Haswell, S.J.; Pombo-Villar, E. ;*Lab on a Chip*, 2002, 2, 141
- [25] „Surface Characterization of Laser-Ablated Polymers for Microfluidics“ Pugmire, D.L.; Waddell, E. A.; Haasch, R.; Tarlov, M. J.; Locascio, L.E.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 871-878
- [26] „Fabrication techniques and materials commonly used for the production of microreactors and micro total analysis systems“ McCreedy, T.; *Tr. Anal. Chem.*, 19, no. 6 (2000), 396-401
- [27] „Electrophoresis with electrochemical detection in a polymer microdevice“ Rossier, J.S.; Ferrigno, R.; Girault H.H.; *J. Electroanal. Chem.*, 492 (2000), 15-22
- [28] „Microfabricated Polycarbonate CE Devices for DNA Analysis“ Kroutchinina, N.; Liu, Y.; Ganser, D.; Schneider, A.; Liu, R.; Grodzinski, P.; *Anal. Chem.*, 73 (2001), 4196-4201

- [29] „Imaging of Electroosmotic Flow in Plastic Microchannels“ Ross, D.; Johnson, T.J.; Locascio, L.E.; *Anal. Chem.*, 73 (2001), 2509-2515
- [30] „Contact Conductivity Detection in Poly(methylmethacrylate)-Based Microfluidic Devices for Analysis of Mono- and Polyanionic Molecules“ Soper, S.A.; Galloway, M.; Stryjewski, W.; Henry, A.; Ford, S.M.; Llopis, S.; McCarley, R.L.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 2407-2415
- [31] „Photomodification of Polymer Microchannels Induced by Static and Dynamic Excimer Ablation: Effect on the Electroosmotic Flow“ Bianchi, F.; Chevolut, Y.; Mathieu, H.J.; Girault, H.H.; *Anal. Chem.*, 73 (2001), 3845-3853
- [32] „Polymer microfluidic devices“ Becker, H.; Locascio, L.E.; *Talanta* 56 (2002) 267–287
- [33] „Fabrication of polyester microchannels and their applications to capillary electrophoresis“ Hobo, T.; Xu, W.; Uchiyama, K.; Shimosaka, T.; *J. Chromatogr. A*, 907 (2001) 279–289
- [34] „Optical detection of single molecules “ Nie, S.; Zare R.N.; *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 1997. 26:567–96
- [35] „Plastic Microchip Electrophoresis with Analyte Velocity Modulation. Application to Fluorescence Background Rejection“ Wang, S.-C.; Morris, M.D.; *Anal. Chem.* 2000, 72,1448-1452
- [36] „Mikrofluidisches Analysensystem zur Untersuchung von wässrigen Lösungen“ Siepe, D.; *Dissertation, Universität Dortmund, Juli 2003*
- [37] „Untersuchung von Protein-Ligand-Interaktionen mit Affinitätskapillarelektrophorese“ Kießig, S., *Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Deutschland*
- [38] „On-column conductivity detector for capillary zone electrophoresis “ Zare, R. N.; Huang, X.; Pang, T.K.J.; Gordon, M.J.; *Anal. Chem.*, 59 (1987), 2747-2749
- [39] „Multiple effect of surfactants used as additives in background electrolytes in capillary zone electrophoresis: Cetyltrimethylammonium bromide as example of model surfactant“ Beckers, J.L.; Boček, P.; *Electrophoresis* 2002, 23, 1947–1952
- [40] „Protein separation and surfactant control of electroosmotic flow in poly(dimethylsiloxane)-coated capillaries and microchips “ Harrison, J.D.; Badal, M.Y.; Wong, M.; Chiem, N.; Salimi-Moosavi, H.; *Journal of Chromatography A*, 947 (2002) 277–286
- [41] „Sample pretreatment on microfabricated devices“ Verpoorte, E.; Lichtenberg, E.J.; de Rooij, N.F.; *Talanta* 56 (2002) 233–266

- [42] „Electrokinetic Stacking Injection of Neutral Analytes under Continuous Conductivity Conditions“ Landers, J.P.; Burgi, D.S.; Palmer, J.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 632-638
- [43] „Micromachined Separation Chips with a Precolumn Reactor and End-Column Electrochemical Detector“ Wang, J.; Chatrathi, M.P.; Tian, B.; *Anal. Chem.*, 72 (2000), 5774-5778
- [44] „Microchip Capillary Electrophoresis with Electrochemical Detection “ Cheng, J.-K.; Zeng, Y.; Chen, H.; Pang, D.-W.; Wang, Z.-L.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 2441-2445
- [45] „Three-Electrode Electrochemical Detector and Platinum Film Decoupler Integrated with a Capillary Electrophoresis Microchip for Amperometric Detection “ Chang, H.-C.; Wu, C.-C.; Wu, R.-G.; Huang, J.-G.; Lin, Y.-C.; *Anal. Chem.*, 75 (2003), 947-952
- [46] „Arrays in biological and chemical analysis “ Christensen, C. B.V.; *Talanta* 56 (2002) 289–299
- [47] „Dual Conductivity/Amperometric Detection System for Microchip Capillary Electrophoresis“ Wang, J.; Pumera, M.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 5919-5923
- [48] „Determination of metal cations on miniaturised planar polymeric separation devices using isotachopheresis with integrated conductivity detection“ Prest, J. E.; Baldock, S. J.; Fielden, P. R.; Brown, B. J. T.; *Analyst*, 2001, 126, 433–437
- [49] „On-Chip Contactless Four-Electrode Conductivity Detection for Capillary Electrophoresis Devices“ Laugere, F.; Guijt, R.M.; Bastemeijer, J.; van der Steen, G.; Berthold, A.; Baltussen, E.; Sarro, P.; van Dedem, G.W.K.; Vellekoop, M.; Bossche, A.; *Anal. Chem.*, 75 (2003), 306-312
- [50] „High-Voltage Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection for Microchip Capillary Electrophoresis“ Tanyanyiwa, J.; Hauser, P.C.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 6378-6382
- [51] „Nanometer-Sized Electrochemical Sensors“ Shao, Y.; Mirkin, M.V.; *Anal. Chem.*, 69 (1997), 1627-1634
- [52] RDE-elektrode tips, *Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG*, 70794 Filderstadt, Deutschland
- [53] „Plasmabehandlung von Polymeren“ Friederich, J.; *Kleben und Dichten*, 1997
- [54] „Aluminium metallization of argon and oxygen plasma modified polycarbonate thin film surfaces“ Rastomjee, C.; *Applied Surface Science* 1998, 136, 280-297
- [55] „Microstructure and Corrosion Resistance of Sputter-Deposited Titanium-Chromium Alloy Coatings“ Landolt, D.; Robyr, C.; Mettraux, P.; *Corrosion*, 54 (1998), no. 10, 772-778

- [56] „Produktbeschreibung Plexiglas® GS, Plexiglas® XT“, Degussa, Röhm Plexiglas, *Röhm GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, Deutschland, Internetadresse: <http://www.plexiglas.de/de/plexiglas>*
- [57] „High Frequency Impedance Spectroscopy of Platinum Ultramicroelectrodes in Flowing solutions“ Baranski, A.S.; Krogulec, T.; Nelson, L.J.; Norouzi, P.; *Anal. Chem.*, 70 (1998), 2895-2901
- [58] „The measurement of microelectrode sensor characteristics using impedance spectroscopy“ Mc Naughtan, A.; Ansell, R.O.; Pugh, J.R.; *Meas. Sci. Technol.*, 5 (1994), 789-792
- [59] „Ein Beitrag zur elektrochemischen Sensorik: Entwicklung und Charakterisierung von planaren amperometrischen Mikroelektroden unter Einsatz statischer und dynamischer Testverfahren“ Köster, O.; *Dissertation April 2000, Universität Duisburg, 47048 Duisburg, Deutschland*
- [60] „Electrochemical impedance spectroscopy of a free-standing oxide film“ Deslouis, C.; Memet, J. B.; Girault, P.; Sabot, R.; Compere, C.; *Electrochim. Acta*, 47 (2002), 1043-1053
- [61] „A Review of Impedance Plot Methods used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals“ Walter, G.W.; *Corrosion Science*, 26 (1986), no. 9, 681-703
- [62] „Impedance study on electrochemical characteristics of sputtered DLC films“ Liu, E.; Zeng, A.; Zhang, S.; Tan, S. N.; Hing, P.; Annergren, I. F.; Gao, J.; *Thin Solid Films*, 426 (2003), 258-264
- [63] „Impedance analysis of galvanostatically synthesized polypyrrole films. Correlation of ionic diffusion and capacitance parameters with the electrode morphology“ Garcia-Belmonte, G.; Bisquert, J.; *Electrochim. Acta*, 47 (2002), 4263-4272
- [64] „Effect of Chromium Content on Anodic Polarization Characteristics of Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Si Alloys“ Hio, K.; Tsuchida, Y.; Nakajima, Hosoi, Y.; *Corrosion*, 58 (2002), 125-128
- [65] „Surface Characterization and Pitting Behavior of High-Cr-Ni-Mo-Alloys in Simulated White Water Environment“ Narasimhan, S.V.; Sridhar, T.M.; Danadurai, K.S.K.; Rajeswari, S.; *Corrosion*, 57 (2001), 465-475
- [66] „Galvanic Corrosion of Carbon and Steel in Aggressive Environments“ Tavakkolizadeh, M.; Saadatmanesh, H.; *Journal of Composites for Construction*, 5 (2001), no. 3, 200-210
- [67] „Meso- und Nanostrukturierung von Oberflächen mit supramolekularen Aggregaten und deren Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop“ Messerschmidt, C.H.; *Dissertation, FU Berlin, 1999*
- [68] „Surface Characterization of Amorphous Hydrogenated Carbon Thin Films Containing Nanoclusters of Noble Metals“ Videnovic, I. R.; *Dissertation Juli 2003, Universität Basel, Schweiz*

- [69] „Application Note NanoTribology“ L.O.T.-Oriol GmbH & Co. KG, 64293 Darmstadt, 2004, Internetadresse: http://www.lot-oriel.com/pdf/all/pni_tribo.pdf
- [70] „XPS study of SiO thin films and SiO-metal interfaces“ Nguyen, T.P.; Lefrant, S.; *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989), 5197-5204
- [71] „Interfacial Reactions between Oxide Films and Refractory Metal Substrates“ Xu, X.; Oh, W.S.; Goodman, D.W.; *Langmuir*, 12 (1996), 4877-4881
- [72] „Das Wachstum von Rhodium auf einer Graphit(0001)- und einer Rhenium(0001)-Oberfläche“ Kurtz, O.; *Dissertation, FU Berlin* 1999
- [73] „Oxidation of chlorophenols on Pt electrode in alkaline solution studied by cyclic voltammetry, galvanostatic electrolysis, and gas chromatography–mass spectrometry“ Ežerskis, Z.; Jusys, Z.; *Pure Appl. Chem., Vol. 73, No. 12, pp. 1929–1940, 2001*
- [74] „VA Application Note No. V - 89“ *Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, 70794 Filderstadt, Deutschland*
- [75] „Electrochemical Characteristics of thin Nickel Hexacyanoferrate Films Formed on Gold and Thiol Self-Assembled Monolayers Modified Gold Electrodes“ Zheng, B.; Zhao, F.; Ding, X.; *Analytical Sciences*, 17 (2001), 259-264
- [76] „Solid-state electrochemical, X-ray and spectroscopic characterization of substitutional solid solutions of iron–copper hexacyanoferrates“ Schwudke, D.; Stößer, R.; Scholz, F.; *Electrochemistry Communications* 2 (2000) 301–306
- [77] „Electrochemical Characteristic of 2-Mercaptobenzothiazole Self-Assembled Monolayer on Gold“ Wang, J.; Zheng, B.; Fang, C.; Zhou, X.; *Analytical Sciences*, 16 (2000), 457-461
- [78] „Overestimation of heterogeneous rate constants of hexacyanoferrate at nanometer-sized ultramicroelectrodes“ Chen, J.; Aoki, K.; *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 24–29
- [79] „Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry“ Konopka, S.J.; McDuffie, B.; *Anal.Chem.*, 42 (1970), 1741-1746
- [80] „Application of Surface Techniques in Understanding Corrosion Phenomena and Oxide Growth Mechanisms“ *Graham, M.J.; Corrosion*, 59 (2003), no. 6, 475-488
- [81] „Chromatierungen und Passivierungen auf Zink und Zinklegierungen“ Preikschat, P.; Jansen, R.; SurTec Deutschland GmbH, Internetadresse: <http://www.surtec.com/Publikationen>
- [82] „Physikalische Chemie“ Atkins, P.W.; ISBN 3-527-25913-9, VCH-Weinheim 1988
- [83] „Electrochemistry Principles, Methods And Applications“ Brett, C.M.A.; Brett, A.M.O.; Oxford University Press 1999

- [84] „Elektrochemie“ Hamann, Carl H. ; Vielstich, Wolf; ISBN 3-527-27894-X, Wiley-VCH 1999
- [85] „Electroanalysis“ Brett, C.M.A.; Brett A.M.O.; ISBN 0-19-854816-8; Oxford University Press 1998
- [86] „Elektrochemische Untersuchungen der chemischen Diffusion in Metall-Oxiden am Beispiel des Wüstits mit Hilfe Oxidischer Festelektrolyte bei höheren Temperaturen“ Weppner, W.; Dissertation, Universität Dortmund, 1973
- [87] „Edge Effects in Semiinfinite Diffusion“ Oldham, K.B.; *J. Electroanal. Chem.*, 122 (1981), 1-17
- [88] „The Application of Microelectrodes to the Study of Homogeneous Processes Coupled to Electrode Reactions“ Fleischmann, M.; Lasserre, F.; Robinson, J.; Swan, D.; *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984), 97-114
- [89] „Hydrodynamic Voltammetry with Microelectrodes. Channel Microband Electrodes: Theory and Experiment“ Compton, R.G.; Fisher, A.C.; Wellington, R.G.; *J. Phys. Chem.*, 97 (1993), 10410-10415
- [90] „Microring Electrodes: A Computational Study of Transport-Limited Processes“ Brookes, B.A.; Gavaghan, D.J.; Compton, R.G.; *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 4886-4896
- [91] „Mass Transfer at a Microelectrode in Channel Flow “ Zhang, W.; Stone, A.H.; Sherwood, J.D.; *J. Phys. Chem.*, 100 (1996), 9462-9464
- [92] „Microelectrodes. Definitions, Characterization, And Applications“ Kutner, W.; Stulík, K.; Amatore, C.; Holub, K.; Marecek, V.; *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000), no. 8, 1483-1492
- [93] „The Behavior of Microelectrodes“ Pons, S.; Fleischmann, M.; *Anal. Chem.*, 59 (1987), 1391A-1399A
- [94] „Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms“ Gosser, D.K. Jr.; ISBN 1-56081-026-2, VCH Publishers 1993
- [95] „Electrochemical tutorials“ Internetseite, Katz, E.; *The Hebrew University of Jerusalem Givat Ram, Jerusalem 91904, Israel, 2004, Internetadresse:*
http://chem.cb.huji.ac.il/~eugenik/electrochemical_tutorials.htm
- [96] „Electroanalytical Methods“ Scholz, F.; ISBN 3-540-42229-3, Springer Verlag 2002
- [97] „Electroanalytical Chemistry“ Wang, J.; ISBN 0471-28272-3; Wiley, New York, 2000
- [98] „Electrochemical methods“ Bard, A.J.; Faulkner L.R.; ISBN 0-471-04372-9, Wiley New York 2000

- [99] „Handbook of Corrosion Engineering“ Roberge, P.R.; ISBN 007-076516-2, McGraw-Hill, 1999
- [100] „Corrosion: 2. Measurement of Corrosion Rates“ Autolab Application Note: Appl017-1, *Ecochemie, Niederlande, 2004, Internetadresse: <http://www.ecochemie.nl>*
- [101] „Surface Processes Characterization for the Corrosion of Copper in Borate Solutions“ Hayon, J.; Yarnitzky, C.; Yahalom, J.; Bettelheim, A.; *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002), no- 7, B314-B320
- [102] „A comparative study, by EIS and Tafel experiments, of the electrochemical behavior of FINEMET alloys modified with chromium“ Marzo, F.F.; Altube, A.; Pierna, A.R.; *Electrochim. Acta*, 47 (2002), 2265-2269
- [103] „The Electrochemistry of Corrosion“ Internet-Dokument, 2004, Edited by Hinds, G. from the original work of Thomas, J.G.N., *National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK; Internetadresse: www.npl.co.uk/npl/cmmt/ncs/docs/the_electrochemistry_of_corrosion.pdf*
- [104] „Beginners Guide to Corrosion“ Internet-Dokument, 2003, Hinds, G.; Nimmo, B.; *National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK; Internetadresse: www.npl.co.uk/npl/cmmt/ncs/docs/beginners_guide_to_corrosion.pdf*
- [105] „Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems“ Macdonald, J.R.; ISBN 0-471-83122-0, Wiley-Interscience 1987
- [106] „Electrochemical Impedance Spectroscopy“ Autolab Application Note: Appl015-1, *Ecochemie, Niederlande, 2004, Internetadresse: <http://www.ecochemie.nl>*
- [107] „Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer“ Internet-Dokument, 2004, Gamry Instruments, Warminster, P.A. 18974, USA, Internetadresse: <http://www.gamry.com>
- [108] „Mechanism of transpassive dissolution of nickel-based alloys studied by impedance spectroscopy and rotating ring-disk voltammetry“ Bojinov, M.; Kinnunen, P.; Laitinen, T.; Pohjanne, P.; Saario, T.; I. Betova; *Electrochim. Acta*, 47 (2002), 2093-2107
- [109] „An Electrochemical Impedance Spectroscopy Analysis of Protective Behavior of Final Coatings on Naval Steel“ *J. Corr. Sci. and Eng.*, 2001, vol. 2, Paper 19, ISSN 1466-8858
- [110] „Interaction between chromium and oxidized polyphenylquinoxaline surfaces“ Bellard, L.; Ammar, C. F.-B.; Themlin, J.-M. ; Cros; A.; *J. Appl. Phys.*, 79 (1996), 4456-4458
- [111] „Fractals and rough electrodes“ de Levie, R.; *J. Electroanal. Chem.*, 281 (1990), 1-21
- [112] Abbildung entnommen aus „Rasterkraftmikroskopie (AFM)“ Brieger, S.; *Internetdokument Jan. 2004; Internetadresse: <http://www.wirtschaftsphysik.de/vorlesg/fp/afm1.pdf>*
- [113] „ Atomic-force microscope “ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C.; *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), Nr. 9, 930–933

- [114] „Progress in atomic force microscopy“ Gießibl, F.; *Habilitationsschrift, Universität Augsburg Nov.2000*
- [115] Abbildung entnommen von: <http://www.chem.ucla.edu/dept/gifs/RSW/AUWT2.GIF>,
UCLA Chemistry and Biochemistry Department, Los Angeles, CA 90095-1569, USA
- [116] Produktkatalog ATOS Optische Profilometer, *Gesellschaft für angewandte technische und optische Systeme mbH, 64319 Pfungstadt, Deutschland, Internetadresse: <http://www.atos-online.de>*
- [117] „High Resolution XPS of Organic Polymers“ Beamson, G.; Briggs, D.; *ISBN 0-471-93592-1 Wiley and Sons Ltd, London, (1992)“*
- [118] „Depth profiles of a shallow implanted layer in a Si-wafer determined by different methods of thin-layer analysis“ Klockenkämper, R.; Becker, H.W.; Bubert, H.; Jenett, H.; von Bohlen, A.; *Spectrochim. Acta B, 57 (10) (2002), 1593-1600*
- [119] „Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie“ Göpel, W.; Ziegler, C.; *ISBN 3815421101, Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart-Leipzig, 1991*
- [120] „Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy“ Briggs, D.; Grant, J.T.; *ISBN 1-901019-04-7, IM Publications 2003*
- [121] „Analytische Chemie“ Schwedt, G.; *ISBN 3-13-100661-7, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995*
- [122] „Instrumentelle Analytik“ Skoog, D.A.; Leary, J.J.; *ISBN 3-540-60450-2; Springer Verlag, Heidelberg, 1996*
- [123] „Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics“ Nicholson, R. S.; *Anal. Chem., 37 (1965), 1351-1355*
- [124] „The influence of cations on the electrode kinetics of ferricyanide-ferrocyanide system on the rotating gold electrode“ Kuta, Y.; Yeager, E.; *Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem., 59 (1975), 110-112*
- [125] „Diffusion Coefficients of Ferri- and Ferrocyanide Ions in Aqueous Media, Using Twin-Electrode Thin-Layer Electrochemistry“ Konopka, S.J.; McDuffie, B.; *Anal. Chem., 42 (1970), 1741-1746*
- [126] „Impedance Spectroscopy of Self-Assembled Monolayers on Au (111): Sodium Ferrocyanide Charge Transfer at modified Electrodes“ Janek, R.P.; Fawcett, W.R.; *Langmuir, 14 (1998), 3011-3018*
- [127] „Characterization of sputtered thin film electrodes on PMMA microchips“ Vogt, O.; Graß, B.; Weber, G.; Hergenröder, R.; Siepe, D.; Neyer, A. Pohl, J.; *Proceedings of μ TAS 2001, Monterey Californien, ISBN 1402001487*

- [128] „Laser light interactions with organic solids and their surfaces“ Fukumura, H.; Hatanaka, K.; Hobley, J.; *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2 (2001), 153–167
- [129] „Computer Simulations of Electrokinetic Injection Techniques in Microfluidic Devices“ Ermakov, S.V.; Jacobson S.C. ; Ramsey, J.M.; *Anal. Chem.*, 72 (2000), 3512-3517
- [130] „Sampling BIAS at Channel Junctions in Gated Flow Injection on Chips “ Slentz, B. E; Penner, N. A.; Regnier, F.; *Anal. Chem.*, 74 (2002), 4835-4840
- [131] „High Performance Capillary Electrophoresis“ Heiger, D.N.; Hewlett Packard GmbH, Waldbronn, Deutschland, 1992
- [132] „Capillary Electrophoresis Theory and Background“ Altria, K.D.; *Internetseite: <http://www.ceandcec.com>*, 2004
- [133] „ Overview of Capillary Electrophoresis and Capillary Electrochromatography “ Altria, K.D.; *J. Chromatogr. A*, 856 (1999), 443-463
- [134] „Kapillarelektrophorese. Methoden und Möglichkeiten“ Engelhardt, H.; Beck, W.; Schmitt, T.; ISBN 3540670076, Springer Verlag, 1994
- [135] „Isotachophorese, Zonenelektrophorese: Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten“ Kompendium, Meißner, T.; *J&M Analytische Mess- und Regeltechnik*, 73431 Aalen, Deutschland, *Internetdokument: <http://www.j-m.de/downloads/itpkompendium.pdf>*, 2004
- [136] „Analytical isotachophoresis“ Bocek, P.; ISBN 3-527-26444-2, VCH Weinheim, 1988
- [137] „Isotachophoresis: theory, instrumentation, and applications“ Everaerts, F.M.; ASIN 0444414304, Elsevier Scientific Publications 1976