

Kapazitive Mikroelektroden für neurotechnologische Anwendungen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Sebastian Röhler
aus Tübingen

Tübingen
2018

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

01.03.2019

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Dieter P. Kern

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. David Wharam

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 1. Januar 2011 bis 31. März 2014 am Naturwissenschaftlichen und Medizinischen Institut an der Universität Tübingen (NMI) in Reutlingen angefertigt und im Rahmen des Projektes *Bernstein Focus: Neurotechnology - Hybrid Brain* vom Bildungsministerium für Bildung und Forschung (Förderkennzeichen: 01GQ0834) gefördert. Das NMI wurde damit beauftragt, individuelle und langzeitstabile Elektrodenarrays zu entwerfen, entwickeln, herzustellen und zu testen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Entwurf, der Herstellung und der Charakterisierung sogenannter kapazitiver Elektroden. Es handelt sich dabei um Mikroelektroden, bei denen gleichstrominduzierte Degradationsprozesse durch eine dielektrische Beschichtung unterdrückt werden.

Literaturverweise sind in eckigen Klammern angegeben und im Literaturverzeichnis ab Seite 107 aufgeführt.

Ich erkläre hiermit, dass ich die zur Promotion eingereichte Arbeit mit dem Titel: „Kapazitive Mikroelektroden für neurotechnologische Anwendungen“ selbstständig verfasst, nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und wörtlich oder inhaltlich übernommene Zitate als solche gekennzeichnet habe. Ich erkläre, dass die Richtlinien zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der Universität Tübingen (Beschluss des Senats vom 25.5.2000) beachtet wurden. Ich versichere an Eides statt, dass diese Angaben wahr sind und dass ich nichts verschwiegen habe. Mir ist bekannt, dass die falsche Abgabe einer Versicherung an Eides statt mit Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft wird.

Ellwangen an der Jagst, den 5. März 2019

Sebastian Röhler

Zusammenfassung

Neuroprothesen verwenden Elektroden, um angrenzendes Gewebe mittels elektrischer Reize zu stimulieren, oder um neuronale Signale aufzuzeichnen. Dadurch ist es möglich, durch Krankheit oder Verletzung beeinträchtigte sensorische, motorische oder kognitive Funktionen des menschlichen Körpers wieder herzustellen. Die maximale Einsatzdauer dieser Neuroprothesen wird unter anderem durch die Stabilität der Elektroden in biologischem Gewebe begrenzt. Ein Mechanismus, der zum Ausfall von Elektroden führt, sind elektrisch induzierte Degradationsprozesse. Eine Möglichkeit, diese Degradation zu verhindern, ist die Verwendung von Elektroden, die ein rein kapazitives Verhalten aufweisen. Diese kapazitiven Elektroden zeichnen sich dadurch aus, dass an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt keine Redox-Reaktionen stattfinden können. Auf diese Weise werden irreversible Änderungen der elektrischen Eigenschaften der Elektrode unterbunden.

Bei makroskopischen Elektroden kann die galvanische Trennung zwischen dem Stimulationsgenerator und dem Gewebe durch die Verwendung hochwertiger Kopplungskondensatoren erreicht werden. Bei Implantaten, die auf begrenzter Fläche eine hohe Anzahl von Mikroelektroden aufweisen, ist dies jedoch nicht möglich. Stattdessen muss in diesem Fall die kapazitive Trennung direkt auf der Ebene der Elektroden erfolgen. Dies geschieht durch Beschichtung der Mikroelektroden mit einem geeigneten Dielektrikum.

In dieser Arbeit wurden kapazitive Mikroelektroden mit verschiedenen Dielektrika und unterschiedlichen Verfahren in Dünnschichttechnik hergestellt. Es wurden Dielektrika mit hoher relativer Permittivität (BaTiO_3 , TiO_2), hoher Bandlücke (HfO_2), sowie Materialien, die diese Eigenschaften kombinieren ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$), untersucht. Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der kapazitiven Mikroelektroden wurden Testsysteme, Messprotokolle und Messaufbauten entworfen und realisiert. Es wurden die Flächenkapazität, die effektive relative Permittivität, das Leckstromverhalten, die Durchbruchfeldstärke und das elektrische Rauschen der verschiedenen Dielektrika ermittelt.

Für die Abscheidung von Bariumtitanat (BaTiO_3) wurde ein Prozess etabliert. Die Parameter des Beschichtungsprozesses und der anschließenden Temperaturbehandlung wurden durch Röntgenspektroskopie und Röntgenbeugung, sowie durch Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) evaluiert und angepasst. Um die Schichtfolge kapazitiver Mikroelektroden im TEM untersuchen zu können, wurde dafür ein Präparationsprozess entwickelt, bei dem die Probe mittels eines fokussierten Ionenstrahl freigeschnitten und gedünnt wird.

Generell lässt sich sagen, dass die untersuchten gesputterten Schichten deutlich höhere Permittivitäten aufweisen als die mittels Atomic Layer Deposition (ALD) abgeschiedenen Schichten. Dahingegen überzeugen die ALD-Schichten durch sehr geringe Leckströme und hohe Durchbruchfeldstärken. Je nach Anwendung und daraus resultierenden Anforderungen an die Elektroden, wie beispielsweise notwendiger Ladungsübertrag oder maximal zulässiger Leckstrom, können die gewonnenen Daten als Grundlage für das Design kapazitiver Elektroden auf neuen Neuroprothesen verwendet werden.

Abstract

Neural prostheses are devices comprising electrodes that record neuronal signals or stimulate adjacent tissue with electrical pulses towards restoring sensory, motor or cognitive functions of the human body that have been damaged due to injury or disease. The maximum time span for applying these devices is limited by the stability of the electrodes: contact with biological tissue might lead to modification of the properties, among other effects. Electrically induced degradation processes are one of the mechanisms leading to malfunction of the electrodes. Electrodes showing purely capacitive behavior offer the possibility to prevent such degradation. In comparison to other types of electrodes, capacitive electrodes do not exhibit redox reactions at the interface between electrode and electrolyte, thus inhibiting irreversible changes to the electrical characteristics of the electrodes.

In implants using electrodes with macroscopic dimensions, the galvanic separation between the stimulus generator and the tissue is achieved by employing high-quality coupling capacitors. However, this is not possible in an implant which features a large number of microelectrodes in limited space. In this case, the capacitive isolation needs to be achieved on the electrode level. This is accomplished by coating the microelectrodes with a suitable dielectric.

In this work, capacitive microelectrodes with different dielectrics were fabricated using different thin film technology procedures. Dielectrics with high relative permittivity (BaTiO_3 , TiO_2), high band gap (HfO_2) and materials combining these properties ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) were investigated. Test systems, measurement protocols and setups were designed and implemented to determine the electrical characteristics of these capacitive microelectrodes. The capacitance per area, effective relative permittivity, leakage current behavior, breakdown field strength and electrical noise of different dielectrics were measured.

A deposition process for barium titanate (BaTiO_3) serving as the dielectric layer of capacitive microelectrodes was established. The parameters of this coating process and the subsequent temperature treatment were evaluated and adjusted using X-ray spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscope (TEM) imaging. By developing a preparation process that uses a focused ion beam to cut out and thin samples for TEM imaging, it was possible to analyze the layer stack of capacitive microelectrodes with high spatial resolution.

In conclusion, the investigated sputtered dielectric layers showed significantly higher permittivities than the layers fabricated by atomic layer deposition whereas the latter layers exhibited very small leakage currents and high breakdown field strengths. The acquired data can be used as a basis for the design and the layout of capacitive electrodes for future neural prostheses, depending on the application and relevant prerequisites in terms of electrode properties, such as charge transfer or maximum acceptable leakage current.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Neuroprothetik	1
1.2	Mikroelektroden	3
1.3	Ausrichtung der Arbeit	5
2	Grundlagen	7
2.1	Metall-Isolator-Metall-Systeme	7
2.1.1	Elektrische Eigenschaften	7
2.1.2	Kapazitätsmessung	9
2.1.3	Nutz- und Verlustleistung	12
2.1.4	Leckströme	14
2.1.5	Elektrischer Durchbruch	19
2.2	Metall-Isolator-Elektrolyt-Systeme	21
2.2.1	Doppelschichten	21
2.2.2	Kapazitive Elektroden	23
2.2.3	Widerstand des Elektrolyts	24
2.3	Elektrisches Rauschen	26
2.4	Ferroelektrika	29
2.5	Neurochip	32
2.6	Kapazitive Stimulation	35
2.7	Stand der Technik	36
2.7.1	Gate-Oxide in Feldeffekttransistoren	36
2.7.2	Anwendungen für Ferroelektrika in der Mikroelektronik	36
2.7.3	Dielektrika mit hoher Permittivität für biophysikalische Anwendungen	37
3	Dünnschicht-Testsysteme	39
3.1	Layout	39
3.2	Herstellung der Testsubstrate	41
3.2.1	Metallisierung	41
3.2.2	Isolator mit geringer Permittivität	42
3.3	Dielektrikum	44
3.3.1	anodische Oxidation	44

3.3.2	ALD	46
3.3.3	Direktes Sputtern von Bariumtitanat	47
3.3.4	Reaktives Sputtern	48
3.3.5	Annealing	50
3.3.6	Strukturierung des Dielektrikums	52
3.4	Vorbereitung für die elektrische Charakterisierung	52
4	Elektrische Charakterisierung	55
4.1	Kapazitätsmessung	55
4.1.1	Messaufbau	55
4.1.2	Eliminierung der parasitären Kapazität	58
4.1.3	Kapazitätsmessung	59
4.2	Leckstrommessung	63
4.3	Durchbruchfeldstärke	66
4.4	Elektrisches Rauschen	69
5	Analytik an Bariumtitanat	71
5.1	Bestimmung der Elementzusammensetzung	71
5.2	Untersuchung der Kristallbildung	75
5.2.1	XRD	75
5.2.2	AFM	78
5.3	TEM-Untersuchung	81
5.3.1	klassische Präparation	81
5.3.2	H-bar Methode	82
5.3.3	Liftout und X ² FIB-Enddünnung	86
5.3.4	TEM-Aufnahmen	89
6	Zusammenfassung und Ausblick	93
6.1	Zusammenfassung	93
6.2	Ausblick	95
A	Anhang	99
A.1	Prozessdetails	99
A.1.1	Metallisierung	99
A.1.2	Isolator mit niedriger Permittivität	100
A.1.3	Dielektrikum	101
A.2	Elektrische Messgeräte	102
A.2.1	Spannungsfolger	102
A.2.2	Spannungsverstärker	103
A.3	FIB-Liftout	104
	Literaturverzeichnis	107

Danksagung	115
Publikationen	117

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Neuroprothetik

Die sensorischen und motorischen Fähigkeiten des menschlichen Körpers sind beeindruckend. Ein gesundes Gehör ist in der Lage Druckschwankungen zwischen $20\ \mu\text{Pa}$ und $2\ \text{Pa}$ zu erkennen. Das entspricht einem sensorischen System, das in unveränderter Konfiguration über fünf Dekaden hinweg funktioniert. Die Adaptionsfähigkeit des Auges ermöglicht dem Menschen, Leuchtdichten zwischen $3\ \mu\text{cd}/\text{m}^2$ und $1\ \text{Mcd}/\text{m}^2$ wahrzunehmen. Das sind mehr als elf Dekaden! Für ein einfaches Lächeln benötigen wir bereits über 40 verschiedene Muskeln. Der Nervus facialis, der einen Großteil dieser Muskeln innerviert, besteht aus etwa 10 000 Neuronen. Es handelt sich dabei um einen der zwölf Hirnnerven, die direkt mit dem Gehirn verbunden sind, das wiederum aus etwa 10^{11} Neuronen besteht.

Aufgrund dieser Komplexität ist es äußerst schwierig, die sensorischen, motorischen und kognitiven Systeme des menschlichen Körpers vollständig zu verstehen und durch technische Apparaturen nachzubilden. Wenn dies allerdings gelingt, so besteht die Möglichkeit Menschen zu helfen, die an einem Ausfall eines dieser Systeme leiden. Bei diesen Apparaturen handelt es sich um Neuroprothesen, die dafür eingesetzt werden, bestimmte Mechanismen des Nervensystems zu ersetzen oder zu unterstützen, wenn diese verloren gegangen sind oder nur noch eingeschränkt funktionieren. Bei motorischen Neuroprothesen werden neuronale Signale durch eine oder mehrere Elektroden aufgezeichnet und zur Steuerung von Computern oder Aktoren eingesetzt, wie beispielsweise beim Brain-Computer-Interface (BCI) oder bei künstlichen Armen, Händen und Beinen [1, 2]. Sensorische Neuroprothesen hingegen messen physikalische Größen wie akustische oder optische Signale und wandeln diese in elektrische Reize um, mit denen das Nervengewebe stimuliert wird. Beispiele hierfür sind das Cochleaimplantat, das bei Tauben oder Schwerhörigen eingesetzt wird [3], oder Netzhaut-Stimulatoren, die Blinden einen Seheindruck verschaffen [4, 5]. Ein Herzschrittmacher stellt ebenfalls eine Neuroprothese dar, bei dem die Kontraktion des Herzmuskels durch elektrische Stimuli ausgelöst wird [6, 7].

Für derartige Neuroprothesen besteht ein immenser Bedarf. So leiden weltweit mehr als eine Million Menschen an der bis dato nicht heilbaren Erbkrankheit *Retinitis pigmen-*

1. Einleitung

Tabelle 1.1: Erkrankungen, bei denen Neuroprothesen eingesetzt werden können.

Erkrankung	Ort der Stimulation	Referenzen
Herzrhythmusstörungen	Vorhof, Herzkammer	[6, 7]
Epilepsie	Cortex, Nervus vagus, Basalganglien	[10]
Parkinson	Cortex, Basalganglien	[11, 12]
Verlust der Blasenkontrolle	Sakralnerven	[13]
Fallfuß	Nervus peroneus	[14]
Schwerhörigkeit	Hörschnecke	[3]
Blindheit	Netzhaut, Sehnerv	[4, 5]

tosa, die eine Degeneration der Photorezeptoren auf der Netzhaut verursacht und die zur vollständigen Erblindung führen kann [8]. Dementsprechend viele Forschungsgruppen arbeiten an der Entwicklung einer Neuroprothese, die bei dieser und ähnlichen Erkrankungen Abhilfe schafft und dadurch die Lebensqualität der Betroffenen verbessert.

Für bestimmte Anwendungen ist die technische Entwicklung von Neuroprothesen bereits so weit fortgeschritten, dass diese in routinemäßigen Eingriffen implantiert werden können. Weltweit tragen über 300 000 Menschen ein Cochleaimplantat [9], ohne das sie nur schlecht bis gar nicht hören könnten. Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über Erkrankungen, für die Neuroprothesen entwickelt werden oder bei denen diese bereits eingesetzt werden.

In diesen Anwendungen werden Elektroden verwendet, um das benachbarte Nerven- oder Muskelgewebe zu stimulieren. Neben der Wahl eines geeigneten Materials für das Substrat, die Elektroden und die Verkapselung [15, 16], hat das Design dieser Elektroden einen entscheidenden Einfluss auf die Langzeitstabilität der Implantate. Im Fall der Neuroprothesen, die bei Blindheit Anwendung finden, beträgt die maximale erreichte Funktionsdauer derzeit etwa 18 Monate bis fünf Jahre [5]. Um diese Zeitspanne verlängern zu können, sind Elektroden vonnöten, die auch dementsprechend lang funktionsfähig bleiben.

Abbildung 1.1 zeigt, dass mit komplexer werdenden Funktionen, die das Implantat nachbildet, auch mehr Elektroden notwendig sind. Bei neuartigen Neuroprothesen ist ein deutlicher Trend zu mehr Elektroden zu erkennen. Auch bestehende Systeme lassen sich durch eine Vergrößerung der Anzahl der Elektroden verbessern. Die akustische Auflösung eines Cochleaimplantats beispielsweise wird mit steigender Elektrodenanzahl besser.

Oft beschränkt der Ort der Implantation die Größe des Implantats, beziehungsweise dessen aktive Fläche. So ist zum Beispiel in der Gehörschnecke oder auf der Netzhaut des Auges nur wenig Platz für ein Array aus Elektroden vorhanden. Dies bedeutet, dass mit steigender Anzahl der Elektroden diese selbst immer kleiner werden müssen. Daher kommen Mikroelektroden zum Einsatz. Damit eine Neuroprothese sinnvoll funktioniert, müssen an diese Mikroelektroden hinsichtlich der Funktion und der Stabilität dieselben Anforderungen gestellt werden, wie an makroskopische Elektroden. Das heißt, die Elektro-

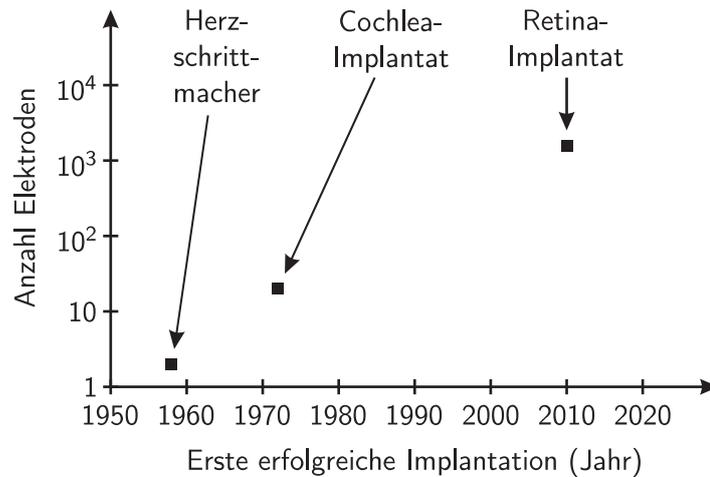


Abbildung 1.1: Anzahl der Elektroden auf verschiedenen Neuroimplantaten.

den müssen mehrere Jahre lang zuverlässig zur Stimulation verwendet werden können, ohne dass toxische Reaktionsprodukte entstehen oder die elektrischen Eigenschaften signifikant verändert werden.

1.2 Mikroelektroden

Neuronen sind Zellen, die in der Lage sind, eingehende chemische oder elektrische Reize weiterzuleiten und an andere Zellen zu übertragen. Die Erregungsweiterleitung längs des Axons eines Neurons erfolgt durch die spannungsgesteuerte Öffnung ionenselektiver Kanäle in der Zellmembran und der damit verbundenen Änderung der Potentialdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite der Zellmembran – dem Membranpotential (siehe Abb. 1.2). Die Erregung breitet sich damit als vorübergehende Abweichung des Membranpotentials vom Ruhepotential – dem Aktionspotential – längs des Axons aus und löst die Freigabe chemischer Botenstoffe am Ende des Axons – der Synapse – zur Erregung benachbarter Zellen aus.

Die durch die Kommunikation neuronaler Netzwerke verursachte Änderung des Membranpotentials kann durch Elektroden, die sich in deren Nähe befinden, gemessen werden. Um den zeitlichen Verlauf dieser extrazellulären Signale orts aufgelöst aufzuzeichnen, ist die Verwendung einer Vielzahl von Elektroden notwendig, wie sie beispielsweise auf einem Mikroelektrodenarray (MEA) zu finden ist. Wie in Abbildung 1.3a dargestellt, handelt es sich dabei um eine regelmäßige Anordnung von Elektroden, die in ein Substrat integriert sind, eine Größe von $5\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$ und Abstände zwischen $30\ \mu\text{m}$ und $1\ \text{mm}$ aufweisen. Für *in-vitro* Versuche werden Substrate benutzt, auf denen Zellen oder Gewebeschnitte kultiviert werden können [17–19]. Abbildung 1.3b zeigt dies am Beispiel eines Gewebeschnitts aus dem Hippocampus einer Maus. Neben der reinen Ableitung können die Mikroelektroden eines MEAs auch zur Stimulation verwendet werden [20]. Dafür werden an bestimmte Elektroden Strom- oder Spannungssignale angelegt, die das Membranpotential depolari-

1. Einleitung

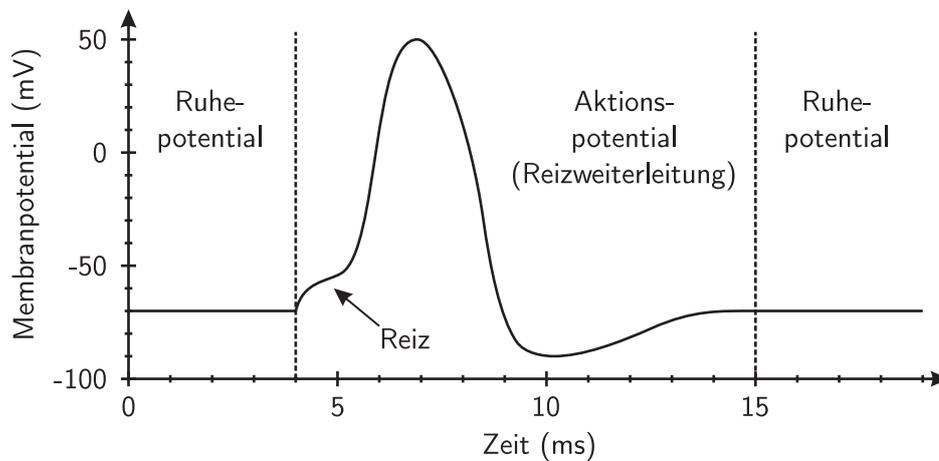


Abbildung 1.2: Zeitlicher Verlauf des Membranpotentials eines Neurons während der Reizweiterleitung.

sieren und dadurch Aktionspotentiale auslösen. MEA-Systeme erlauben die Untersuchung neuronaler Netzwerke [21], werden eingesetzt um neue Wirkstoffe zu testen [22, 23] und dienen der Erforschung kognitiver Prozesse auf zellulärer Ebene [24].

In-vivo finden Mikroelektrodenarrays beispielsweise bei der Lokalisation von Epilepsie-Herden im Gehirn, sowie bei den in Tabelle 1.1 aufgeführten Erkrankungen Anwendung. Die Langzeitstabilität von Mikroelektroden im Gewebe stellt eine große Herausforderung dar. Neben der Verbesserung der Anwendung konventioneller metallbasierter Elektroden macht es daher Sinn, die Verwendung weiterer Elektrodenmaterialien und -typen zu untersuchen.

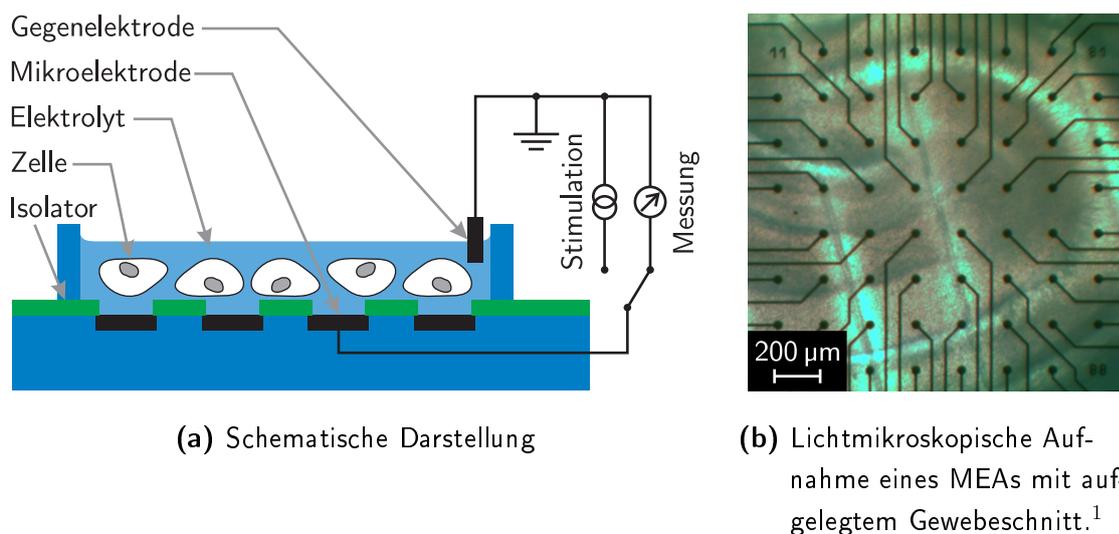


Abbildung 1.3: Mikroelektrodenarrays für *in-vitro*-Anwendungen.

¹ Aufnahme zur Verfügung gestellt durch die Forschungsgruppe Neurochip des NMI.

Ideal wäre eine Elektrode, die sich rein passiv verhält und an deren Oberfläche keine elektrochemische Reaktion stattfinden kann, die zu einer Degradation der Elektrodeneneigenschaften führt. Dies ist mit kapazitiven Elektroden möglich. An der Oberfläche dieser Elektroden sind aufgrund ihres kapazitiven Charakters keine Degradationsprozesse möglich, die einem irreversiblen Ladungsaustausch geschuldet sind.

1.3 Ausrichtung der Arbeit

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Untersuchung verschiedener Dielektrika, die sich zur Herstellung kapazitiver Mikroelektroden eignen. In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen, Anwendungen und der Stand der Technik vorgestellt. Kapitel 3 beschreibt die Herstellung der Dielektrika und der Testsysteme, mit denen diese elektrisch charakterisiert werden. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich in Kapitel 4. Zu den untersuchten Parametern gehören die Kapazität beziehungsweise die relative Permittivität, das Leckstromverhalten, der elektrische Durchbruch und das elektrische Rauschen. Eines der untersuchten Dielektrika ist Bariumtitanat. In Kapitel 5 wird die Analytik der Zusammensetzung und der Mikrostruktur dieses Materials beschrieben. Zu den angewandten Methoden zählen bildgebende Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Elektronenmikroskopie (SEM und TEM), sowie spektroskopische Analysen durch Röntgenspektroskopie (EDX und WDX) und Röntgenbeugung (XRD). Die Ergebnisse der Arbeit sind in Kapitel 6 zusammengefasst.

1. Einleitung

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Metall-Isolator-Metall-Systeme

Unter einem Metall-Isolator-Metall-System (MIM-System) versteht man eine Anordnung aus zwei Metallelektroden, die durch ein dünnes Dielektrikum voneinander getrennt sind. In elektronischen Schaltungen werden derartige Anordnungen als Kondensatoren für die Kopplung und Entkopplung von Signalen, für die Aufspaltung von Wechselstrom und Gleichstrom, als Filter und als Energie- und Informationsspeicher verwendet. Je nach Einsatzzweck und Umgebungsbedingung werden Glimmer-Kondensatoren, Einzel- und Vielschicht-Keramikkondensatoren, Folienkondensatoren, sowie Tantal- und Aluminium-Elektrolytkondensatoren verwendet [25].

2.1.1 Elektrische Eigenschaften

Der Querschnitt eines in Dünnschichttechnik hergestellten MIM-Systems ist in Abbildung 2.1 gegeben. Wenn zwischen den beiden Elektroden ein Potentialunterschied U besteht, so kommt es zu einer Ladungsverschiebung und zwischen den Elektroden bildet sich ein elektrisches Feld. Die Ladungsmenge, die notwendig ist, um dieses Feld zu erzeugen, hängt von der Polarisierbarkeit eines Dielektrikums ab. Diese Materialeigenschaft wird

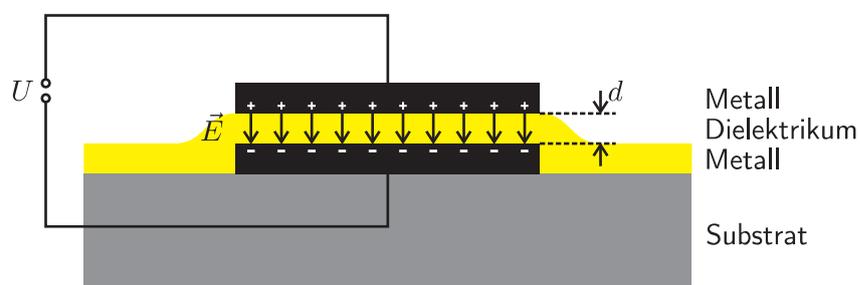


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Querschnitts eines MIM-Systems, das in Dünnschichttechnik hergestellt wurde.

2. Grundlagen

durch die elektrische Suszeptibilität χ_e beschrieben. Für die Polarisation \vec{P} des Dielektrikums gilt [26]

$$\vec{P} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E} \quad \text{mit} \quad |\vec{E}| = \frac{U}{d} \quad \text{und} \quad \varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}/(\text{V m}). \quad (2.1)$$

ε_0 bezeichnet die Permittivität des Vakuums.

Die dielektrische Verschiebung \vec{D} sei wie folgt definiert

$$\vec{D} := \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.2)$$

Es gilt das Gauß'sche Gesetz, wonach der elektrische Fluss durch eine geschlossene Oberfläche S gleich der Ladung Q in dem von ihr eingeschlossenen Volumen V ist [26]

$$\oint_S \vec{D} \cdot d\vec{S} = \int_V \text{div} \vec{D} \, dV = Q. \quad (2.3)$$

Wählt man für den in Abbildung 2.1 gezeigten Fall (Feldlinien senkrecht zur Elektrode, Vernachlässigung der Randeffekte) ein Volumen V , das eine der beiden Elektroden einschließt, so gilt

$$|\vec{D}|A = Q \quad \Rightarrow \quad |\vec{D}| = \frac{Q}{A} =: \sigma, \quad (2.4)$$

wobei A die Fläche der Elektrode und σ deren Oberflächenladungsdichte beschreibt.

Aus der Kombination der Gleichungen 2.1, 2.2 und 2.4 folgt

$$\sigma = \varepsilon_0 |\vec{E}| + |\vec{P}| = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) |\vec{E}| = \varepsilon_0 \varepsilon_r |\vec{E}| \quad \text{mit} \quad \varepsilon_r = 1 + \chi_e. \quad (2.5)$$

Die Ladungsmenge Q auf den Elektrodenoberflächen verhält sich proportional zur angelegten Spannung. Die Proportionalitätskonstante wird als Kapazität C bezeichnet. Es gilt

$$C := \frac{Q}{U} = \frac{\sigma A}{|\vec{E}|d} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}. \quad (2.6)$$

Darin ist A die Oberfläche einer Elektrode. Die relative Permittivität ε_r beschreibt die Zunahme der Kapazität des Systems verglichen mit einer Anordnung, in der das Dielektrikum durch einen Vakuumpalt ersetzt wurde².

Um die Flächenkapazitäten (Kapazität pro Fläche) dielektrischer Schichten vergleichen zu können, wird oft die gleichwertige Oxidschichtdicke (equivalent oxide thickness, EOT) herangezogen. Dieser Wert gibt an, wie dick eine Schicht aus Siliziumoxid (SiO_2) sein müsste, um dieselbe Flächenkapazität aufzuweisen, und berechnet sich wie folgt

$$d_{\text{SiO}_2} = \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2} \varepsilon_0 A}{C} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9. \quad (2.7)$$

Für ein bestimmtes Dielektrikum mit Dicke d und relativer Permittivität ε_r gilt demnach

$$d_{\text{SiO}_2} = d \frac{\varepsilon_{\text{SiO}_2}}{\varepsilon_r}. \quad (2.8)$$

Insbesondere in der Halbleiterindustrie werden Materialien, die eine höhere Permittivität als Siliziumoxid aufweisen, als high- k -Dielektrika bezeichnet³. Einige dieser Materialien

² Im angelsächsischen Sprachraum wird statt ε_r meist der Buchstabe k oder κ verwendet.

³ Teilweise wird auch die Permittivität von Siliziumnitrid ($\varepsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7,0$) als Grenze zwischen low- k - und high- k -Dielektrika betrachtet

Tabelle 2.1: Relative Permittivitäten einiger high- k -Dielektrika.

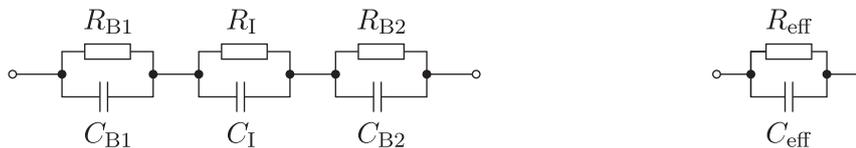
Material	relative Permittivität
Al_2O_3	9
Ta_2O_5	22
HfO_2	25
ZrO_2	25
TiO_2	80 - 170
Ferroelektrika	bis zu 100 000

sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Bei Ferroelektrika handelt es sich um eine Stoffgruppe mit besonders hohen relativen Permittivitäten. Diese Materialien werden in Abschnitt 2.4 näher beschrieben.

2.1.2 Kapazitätsmessung

Die obige Beschreibung eines MIM-Systems war rein elektrostatischer Natur. Außerdem wurde angenommen, dass es sich bei dem Dielektrikum um einen idealen Isolator handelt. Betrachtet man das elektrodynamische Verhalten eines realen Dielektrikums, so müssen weitere Eigenschaften in Betracht gezogen werden. Zum einen finden im Dielektrikum Transportprozesse statt (siehe Abschnitt 2.1.4), zum anderen spielen Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Isolator eine Rolle. Das frequenzabhängige Verhalten eines MIM-Systems kann durch das Barrieren-Modell beschrieben werden [27, 28]. Das Ersatzschaltbild ist in Abbildung 2.2a gegeben. C_1 ist die Kapazität und R_1 der Widerstand des Dielektrikums. R_{B1} , R_{B2} , C_{B1} und C_{B2} sind die Widerstände und Kapazitäten, die das Verhalten der Grenzschichten repräsentieren.

Bei einer bestimmten Frequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$ kann das Verhalten des Systems durch eine effektive Kapazität C_{eff} und einen effektiven Widerstand R_{eff} (Abb. 2.2b) beschrieben werden. Um diese zu bestimmen, wird an das System eine Wechselspannung der Amplitude U angelegt und der Strom I sowie die Phasenverschiebung φ zwischen Strom und Spannung

**(a)** Barrieren-Modell**(b)** Modell zur Bestimmung der effektiven Kapazität**Abbildung 2.2:** Ersatzschaltbilder zur Beschreibung eines realen MIM-Systems.

2. Grundlagen

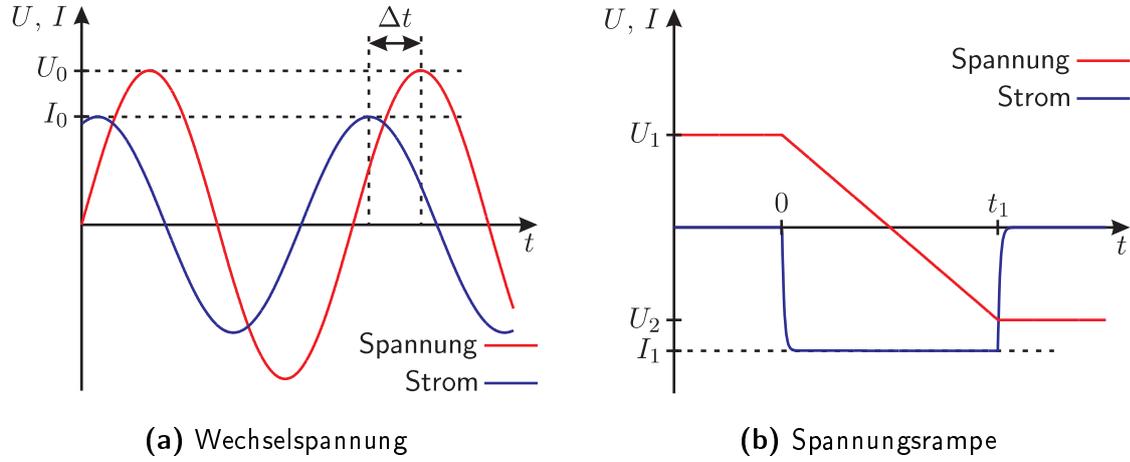


Abbildung 2.3: Messmethoden zur Bestimmung der Kapazität.

gemessen (Abb. 2.3a). In der Notation der komplexen Wechselstromrechnung gilt⁴

$$U(t) = \operatorname{Re}(\tilde{U}(t)) \quad \text{mit} \quad \tilde{U}(t) = U_0 e^{i\omega t} \quad (2.9)$$

$$I(t) = \operatorname{Re}(\tilde{I}(t)) \quad \text{mit} \quad \tilde{I}(t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}. \quad (2.10)$$

Für die Impedanz Z gilt

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} = \frac{U_0}{I_0} e^{i\varphi}. \quad (2.11)$$

Für die in Abbildung 2.2b dargestellte Ersatzschaltung gilt

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_{R_{\text{eff}}}} + \frac{1}{Z_{C_{\text{eff}}}} = \frac{1}{R_{\text{eff}}} + i\omega C_{\text{eff}} \quad (2.12)$$

$$\Rightarrow Z = \frac{R_{\text{eff}}(1 - i\omega R_{\text{eff}} C_{\text{eff}})}{1 + \omega^2 R_{\text{eff}}^2 C_{\text{eff}}^2}. \quad (2.13)$$

Daraus folgt für den Betrag und die Phase der Impedanz

$$|Z| = \frac{R_{\text{eff}}}{\sqrt{1 + \omega^2 R_{\text{eff}}^2 C_{\text{eff}}^2}} \quad (2.14)$$

$$\tan \varphi = \frac{\operatorname{Im}(Z)}{\operatorname{Re}(Z)} = -\omega R_{\text{eff}} C_{\text{eff}}. \quad (2.15)$$

Daraus lassen sich R_{eff} und C_{eff} bestimmen. Es gilt

$$R_{\text{eff}} = \frac{|Z|}{\cos \varphi} \quad (2.16)$$

$$C_{\text{eff}} = -\frac{\sin \varphi}{\omega |Z|}. \quad (2.17)$$

⁴ i ist die imaginäre Einheit: $i^2 = -1$.

Diese Methode der Kapazitätsbestimmung wird im Folgenden als AC-Kapazitätsmessung bezeichnet. Für die effektive relative Permittivität gilt nach Gleichung 2.6

$$\varepsilon_{r,\text{eff}} = \frac{C_{\text{eff}}d}{\varepsilon_0 A}. \quad (2.18)$$

Der Kehrwert des sogenannten dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ ist ein Maß für die Güte Q eines Kondensators. Es gilt

$$\frac{1}{Q} = \tan \delta = \tan \left(\frac{\pi}{2} - |\varphi| \right). \quad (2.19)$$

Für einen perfekten Isolator gilt $R_{\text{eff}} \rightarrow \infty$. In diesem Fall wäre $\tan \delta = 0$. Bei realen Kondensatoren gilt hingegen $\tan \delta > 0$. Diese Tatsache ist jedoch nicht allein dem endlichen Isolationswiderstand geschuldet: Bei besonders hohen Frequenzen kann die Polarisation im Dielektrikum dem schnell wechselnden Feld nicht mehr folgen, wodurch $\tan \delta$ ebenfalls zunimmt. Die Berechnung der Verlustleistung aus dem Phasenwinkel und der Impedanz wird in Abschnitt 2.1.3 beschrieben.

Um trotz der Abweichungen vom idealen Verhalten die in Gleichung 2.6 eingeführte Schreibweise beibehalten zu können, wird in der Literatur teilweise eine komplexe Permittivität verwendet [25, 29]

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r''. \quad (2.20)$$

In diesem Fall gilt

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (2.21)$$

Bildet man die Zeitableitung der Gleichung 2.6, so ergibt sich eine weitere Möglichkeit, die Kapazität zu messen. Es gilt

$$Q = CU \quad \Rightarrow \quad I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt}. \quad (2.22)$$

Wenn die Spannung an einer Kapazität mit einer konstanten Rate verändert wird, so stellt sich ein konstanter Ladestrom ein, der sich proportional zur Kapazität verhält. Dieses Prinzip ist in Abbildung 2.3b dargestellt. Bei realen Kondensatoren wird der Ladestrom durch einen Serienwiderstand R_s begrenzt. Das System aus Kondensator, Serienwiderstand und externer Spannungsquelle kann dann durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden

$$U(t) = U_C(t) + U_R(t) = \frac{Q(t)}{C_{\text{eff}}} + R_s I(t) = \frac{Q(t)}{C_{\text{eff}}} + R_s \frac{dQ(t)}{dt}. \quad (2.23)$$

Zur Kapazitätsbestimmung wird eine Spannungsrampe verwendet. Es gelte

$$U(t) = \begin{cases} U_1 & \text{für } t < 0 \\ U_1 + \alpha t & \text{für } 0 < t < t_1 \\ U_2 & \text{für } t_1 < t \quad \text{wobei } U_2 = U_1 + \alpha t_1. \end{cases} \quad (2.24)$$

2. Grundlagen

Zum Zeitpunkt $t = 0$ trage die Kapazität die Ladung CU_1 , dann lautet die Lösung der Differentialgleichung 2.23 im Intervall $0 < t < t_1$

$$Q(t) = \alpha C_{\text{eff}}^2 R_s e^{-\frac{t}{\tau}} + \alpha C_{\text{eff}}(t - \tau) + C_{\text{eff}}U_1 \quad \text{mit} \quad \tau = R_s C_{\text{eff}}. \quad (2.25)$$

Damit folgt für den Ladestrom

$$I(t) = \alpha C_{\text{eff}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (2.26)$$

Um kleine Ströme messen zu können, ist eine hohe Integrationszeit des Messverstärkers notwendig. Für eine akkurate Messung muss der Strom während dieser Zeit konstant sein. Nach dem Beginn der Spannungsrampe stellt sich ein Strom ein, der für $t \gg \tau$ und $t < t_1$ als konstant betrachtet werden kann (siehe Abb. 2.3b). Eine Strommessung in diesem Bereich eignet sich gut für die Kapazitätsbestimmung, denn dann gilt

$$C = \frac{I_1}{\alpha} = \frac{I_1}{\frac{dU}{dt}}. \quad (2.27)$$

Alternativ kann auch die Ladung, die während der Spannungsrampe auf den Kondensator fließt, gemessen werden

$$\Delta Q = \int_0^{t_1} I(t) dt. \quad (2.28)$$

Daraus kann dann ebenfalls die Kapazität bestimmt werden

$$C = \frac{\Delta Q}{U_2 - U_1}. \quad (2.29)$$

2.1.3 Nutz- und Verlustleistung

Zur Aufrechterhaltung ihrer Funktion müssen Neuroprothesen mit Energie versorgt werden. Dies kann entweder durch eine eingebaute Spannungs- oder Stromquelle (Batterie, Thermogenerator) oder durch eine externe Quelle erfolgen. Für letztere Variante ist eine Durchführung durch das Gehäuse beziehungsweise die Verkapselung des Implantats notwendig. Diese Durchführung stellt eine Schwachstelle in der Verkapselung dar. Wenn allerdings die Verkapselung selbst als Dielektrikum eines Kondensators verwendet wird, lässt sich dieses Problem umgehen. In diesem Fall ließe sich das Gehäuse hermetisch versiegeln. Dieses Prinzip ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

Im Folgenden wird gezeigt, wie sich die maximal übertragbare Leistung beziehungsweise Leistungsdichte aus der Kapazität eines solchen Systems ergibt. Dazu betrachten wir eine Ohm'sche Last, die über eine Kapazität versorgt wird (Abb. 2.5a).

Die Spannung U_L , die an einer Ohm'schen Last abfällt, ist in Phase mit dem Strom I . Deshalb gilt für die Nutzleistung

$$P_N = \frac{1}{T} \int_0^T U_L(t) I(t) dt = \frac{R_L}{T} \int_0^T I^2(t) dt = \frac{R_L I_0^2 \omega}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos^2(\omega t + \varphi^*) dt = \frac{R_L I_0^2}{2}. \quad (2.30)$$

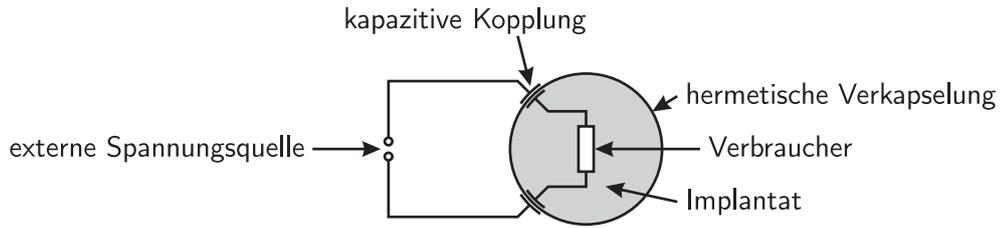


Abbildung 2.4: Hermetisch verkapseltes Implantat, bei dem die Verkapselung als Dielektrikum für eine kapazitive Ankopplung an eine externe Spannungsversorgung verwendet wird.

φ^* ist in diesem Fall die Phasenverschiebung zwischen dem Strom I und der angelegten Spannung U . Da über eine gesamte Periode integriert wird, spielt dieser Wert keine Rolle. Für die Amplitude des Stroms gilt

$$I_0 = \frac{U_0}{|R_L + \frac{1}{i\omega C}|} = \frac{U_0}{\sqrt{R_L^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2}}}. \quad (2.31)$$

Damit folgt für die Nutzleistung

$$P_N = \frac{R_L U_0^2}{2(R_L^2 + \frac{1}{\omega^2 C^2})}. \quad (2.32)$$

Für $R_L = 1/\omega C$ hat die Nutzleistung ein Maximum

$$P_{N,\max} = \frac{1}{4} U_0^2 \omega C. \quad (2.33)$$

Nutzt man die kapazitive Kopplung zur Energieversorgung eines Implantats, so benötigt man natürlich zwei Kapazitäten, da der Strom ins Implantat hinein und wieder heraus geführt werden muss. In diesem Fall ist in Gleichung 2.33 die Ersatzkapazität, die sich für die Serienschaltung dieser beiden Kapazitäten ergibt, einzusetzen.

Wie bereits in Abschnitt 2.1.2 angedeutet, gilt für reale Kondensatoren $\tan \delta > 0$. Es treten dielektrische Verluste auf, die zur Dissipation von Energie führen. Für den Fall $R_L \rightarrow 0$ (niederohmiger Verbraucher) lässt sich die Verlustleistung⁵ aus der Impedanz

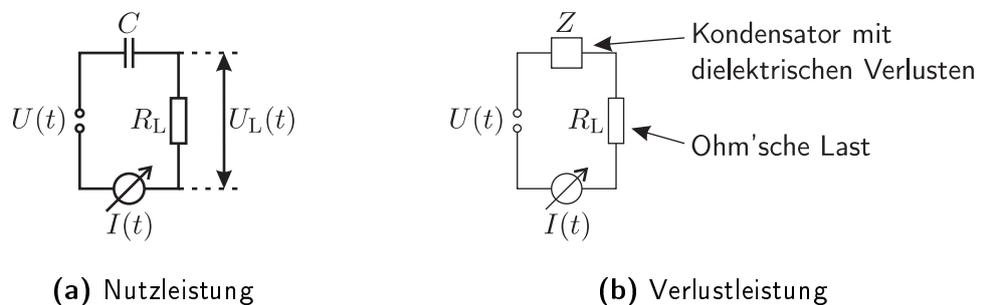


Abbildung 2.5: Schaubilder zur Berechnung von Nutz- und Verlustleistung.

⁵ Die Verlustleistung darf nicht mit der Blindleistung verwechselt werden: Aufgrund der Blindleistung findet keine Dissipation statt (Strom und Spannung sind um 90° phasenverschoben), durch die Verlustleistung hingegen schon.

2. Grundlagen

berechnen (Abb. 2.5b).

$$P_V = \frac{1}{T} \int_0^T U_Z(t) I(t) dt = \frac{U_0^2 \omega}{2\pi |Z|} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos(\omega t) \cos(\omega t + \varphi) dt = \frac{U_0^2}{2|Z|} \cos \varphi \approx \frac{U_0^2}{2|Z|} \tan \delta. \quad (2.34)$$

Die letzte Umformung gilt für kleine Verlustwinkel δ .

2.1.4 Leckströme

Im Folgenden sollen MIM-Systeme betrachtet werden, die in Dünnschichttechnik hergestellt wurden. Das heißt, die Schichten werden nacheinander auf einem Substrat abgeschieden und eventuell strukturiert. Die Schichtdicken – insbesondere des Isolators – liegen im Bereich weniger nm bis μm . Besteht zwischen den beiden Metallschichten eines solchen MIM-Systems eine elektrische Potentialdifferenz, so lässt sich in der Regel ein Stromfluss messen. Die Ursachen für diese Leckströme sind vielseitig.

Zum einen können Defekte jeder Art zu einer endlichen Leitfähigkeit führen. Fehlstellen oder Fremdatome, die sich durch das Gitter bewegen können oder die freie Ladungsträger generieren, tragen zum Leckstrom bei. Des Weiteren können durch Energieeintrag von außen freie Ladungsträger erzeugt werden. Durch unzureichende Partikelfreiheit im Herstellungsprozess können makroskopische Defekte in der Isolationsschicht entstehen, so dass die Metalle lokal miteinander verbunden sind.

Neben diesen Materialeigenschaften spielen auch der Herstellungsprozess und die Topographie eine Rolle. Nicht mit allen Herstellungsverfahren lassen sich beliebig dünne, geschlossene Isolationsschichten herstellen, insbesondere bei nicht-planaren Substraten oder Metallschichten mit hoher Rauheit.

Doch selbst in einer perfekten Isolationsschicht kommt es durch quantenmechanische Effekte zu Leckströmen, die in den nächsten Abschnitten näher erläutert werden. Bei ausreichend hohen Feldstärken kommt es zum Überschlag beziehungsweise zum elektrischen Durchbruch. Wenn diese Prozesse lawinenartig ablaufen, kann dabei die Isolationsschicht durch lokale Erwärmung und die damit verbundene Volumenzunahme oder durch Ablation zerstört werden (siehe Abschnitt 2.1.5).

Zur Berechnung der Leckströme, deren Ursache quantenmechanischer Natur ist (Tunnelstrom, thermische Emission), ist es notwendig, die Höhe und die Form der Energiebarriere zu kennen, die die Elektronen überwinden müssen. Abbildung 2.6 zeigt das Energiebandschema eines MIM-Systems. E_{F_M} und E_{F_I} sind die Fermi-Energien im Metall beziehungsweise im Isolator, Φ_M ist die Austrittsarbeit des Metalls, E_0 die Vakuumenergie und E_C die Unterkante des Leitungsbands im Isolator (Abb. 2.6a). In der Regel sind die Fermi-Niveaus des Metalls und des Isolators unterschiedlich. Wenn diese beiden Materialien einen Kontakt bilden, kommt es am Übergang zu einer Ladungsträgerverschiebung und damit zu einer Verbiegung der Bandstruktur, bis die Fermi-Niveaus angeglichen sind (Abb. 2.6b). $\varphi(x)$ beschreibt die Form der Potentialbarriere. Besteht zwischen den beiden Metallen ein

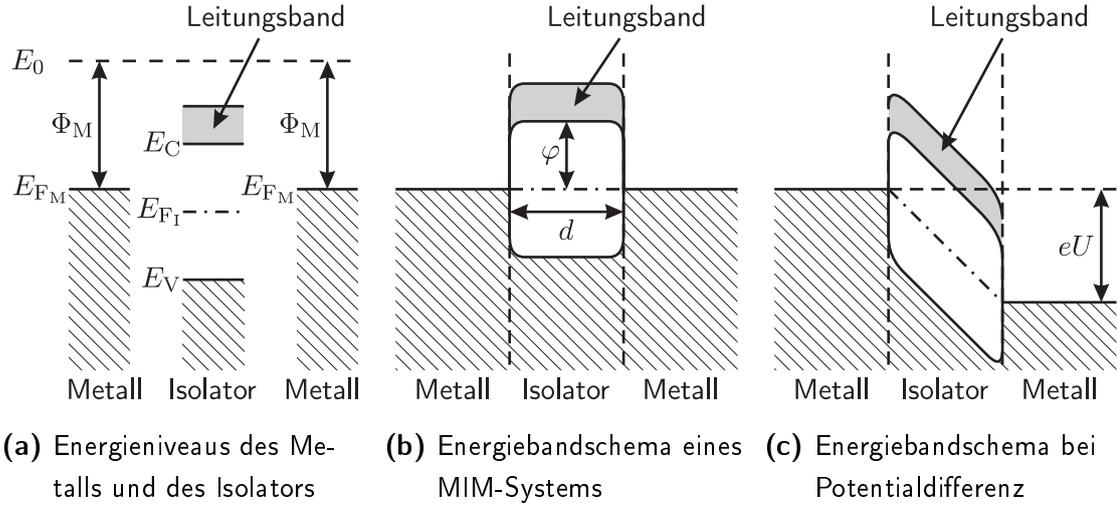


Abbildung 2.6: Bestimmung der Potentialbarriere eines symmetrischen MIM-Systems.

Potentialunterschied, so verschieben sich die Fermi-Niveaus der beiden Metalle zueinander. Dadurch kommt es zu einer weiteren Verbiegung der Bandstruktur und einer Veränderung des Verlaufs der Potentialbarriere (Abb. 2.6c).

Beim Tunnelstrom handelt es sich um ein Phänomen, dessen Ursache in den quantenmechanischen Eigenschaften eines Elektrons liegt. Löst man die Schrödinger-Gleichung für ein Wellenpaket, das ein Elektron beschreibt, so ergeben sich auch für energetisch verbotene Bereiche endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Ein Elektron kann also durch eine Potentialbarriere hindurch tunneln.

Bei endlichen Temperaturen sind in den Metallen auch Zustände mit Energien oberhalb der Fermi-Energie besetzt. Das heißt, es besteht nicht nur die Möglichkeit, dass Elektronen durch die Barriere hindurch tunneln, sondern auch, dass diese in das Leitungsband des Isolators gelangen. In Abbildung 2.7 sind diese beiden Mechanismen schematisch dargestellt.

Tunnelstrom

Für die Dichte j_{Tu} des Tunnelstroms über eine Potentialbarriere der Breite Δs und der mittleren Höhe $\overline{U_B} = \overline{\varphi}/e$ gilt unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit [30]⁶

$$j_{Tu}(U) = \frac{e}{2\pi h(\Delta s)^2} \left(\overline{\varphi} \exp\left(-\beta \Delta s \sqrt{\overline{\varphi}}\right) - (\overline{\varphi} + eU) \exp\left(-\beta \Delta s \sqrt{\overline{\varphi} + eU}\right) \right), \quad (2.35)$$

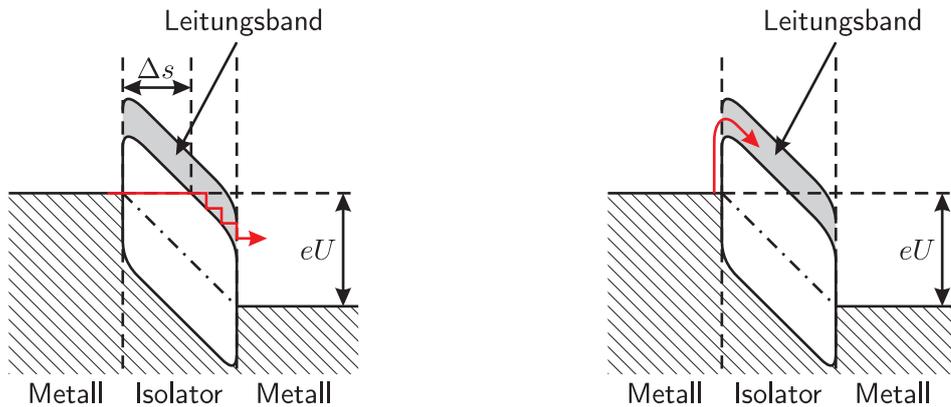
wobei

$$\beta = \frac{4\pi\sqrt{2m}}{h}. \quad (2.36)$$

U ist die Spannung, die am Isolator anliegt, und d die Dicke des Isolators. Die beiden Metalle seien das gleiche Material, die Höhe der Potentialbarriere im spannungslosen

⁶ In der Originalveröffentlichung von Simmons [30] ist für den Tunnelstrom folgender Vorfaktor angegeben: $\frac{e}{2\pi} h(\Delta s)^2$. Es handelt sich dabei um einen Druckfehler. Gleichung 2.35 ist korrekt.

2. Grundlagen



(a) Tunnelstrom durch die Potentialbarriere

(b) Thermische Emission der Elektronen ins Leitungsband des Isolators

Abbildung 2.7: Quantenmechanische Prozesse, die zum Leckstrom eines MIM-Systems beitragen.

Zustand sei $U_B = \varphi/e$. Dann gilt für Spannungen $U > \varphi/e$

$$\Delta s = \frac{d\varphi}{eU} \quad \text{und} \quad \bar{\varphi} \approx \frac{\varphi}{2}. \quad (2.37)$$

In Abbildung 2.8 ist der Tunnelstrom für MIM-Systeme mit verschiedenen Potentialbarrieren für eine Schichtdicke des Isolators von 10 nm geplottet.

Die Energiebandlücke E_g (band gap) beschreibt den Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband

$$E_g = E_C - E_V \quad (2.38)$$

Je höher die Energiebandlücke des Isolators ist, desto höher ist auch die Potentialbarriere. Für geringe Leckströme sollte das Metall der Elektrode außerdem eine hohe Aus-

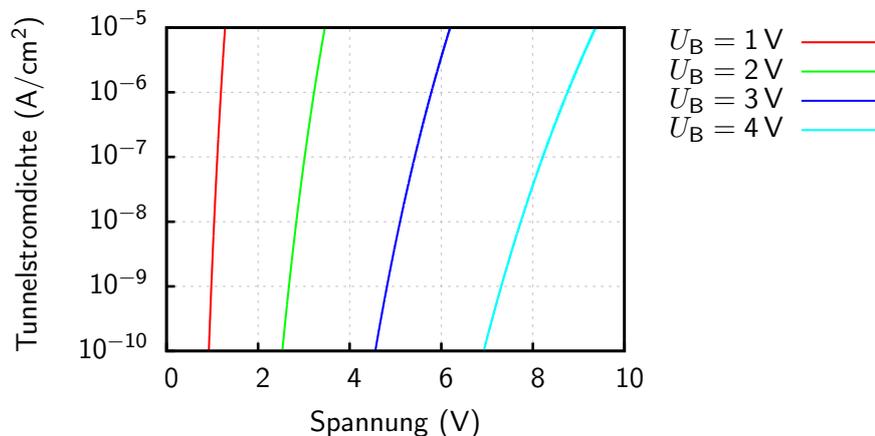


Abbildung 2.8: Tunnelströme in einem MIM-System für verschiedene Höhen der Potentialbarriere U_B . Schichtdicke des Isolators: 10 nm.

trittsarbeit aufweisen [30]. In Tabelle 2.2 sind diese Parameter für verschiedene Materialien gegeben.

Tabelle 2.2: Austrittsarbeit und Energiebandlücke einiger Materialien [Daten aus 31–33].

Metall (polykristallin)	Austrittsarbeit	Dielektrikum	Energiebandlücke
Aluminium	4,28 eV	SiO ₂	9,0 eV
Titan	4,33 eV	Al ₂ O ₃	8,8 eV
Wolfram	4,55 eV	HfO ₂	6,0 eV
Chrom	4,5 eV	ZrO ₂	5,8 eV
Gold	5,1 eV	Si ₃ N ₄	5,3 eV
Platin	5,64 eV	TiO ₂	3,1 eV

Thermische Emission ins Leitungsband des Isolators

Für die Stromdichte, die aufgrund der thermischen Emission von Elektronen ins Leitungsband des Isolators existiert, gilt die Richardson-Schottky-Gleichung [30, 34, 35]

$$j_{\text{TE}}(U) = \gamma T^2 \exp\left(-\frac{\varphi - \Delta\varphi(U)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.39)$$

$$\text{mit } \Delta\varphi(U) = \sqrt{\frac{e^3 U}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty d}}$$

$$\text{und } \gamma = \frac{4\pi m e k_{\text{B}}^2}{h^3}$$

T ist die Temperatur und ϵ_∞ die relative Permittivität des Dielektrikums für hohe Frequenzen. In Abbildung 2.9 ist der Leckstrom, der durch thermische Emission zustande kommt, für eine Potentialbarriere der Höhe 1 V bei einer Isolatorstärke von 10 nm dargestellt.

Besonders geringe Leckströme sind in Dielektrika mit hoher Energiebandlücke (und damit hoher Potentialbarriere) zu erwarten. Allerdings weisen derartige Dielektrika oft auch eine niedrige Permittivität auf. Umgekehrt besitzen Materialien mit hoher Permittivität meist eine geringere Energiebandlücke. In Abbildung 2.10 ist die Energiebandlücke einiger Dielektrika über der Permittivität aufgetragen. Es lässt sich ein antiproportionaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen erahnen [33]. In der Abbildung ist dies durch die durchgezogene Linie angedeutet.

Dielektrika, die sowohl einen geringen Leckstrom als auch eine hohe Flächenkapazität aufweisen, können durch Gemische aus den aufgeführten Materialien hergestellt werden, wie beispielsweise Al₂O₃ und TiO₂ [37] oder TiO₂ und ZrO₂ [38].

Welche Art von Leckstrom in einem MIM-System dominierend auftritt, lässt sich nicht generell festlegen. Tunnelströme treten besonders bei großen Feldstärken auf, wohingegen

2. Grundlagen

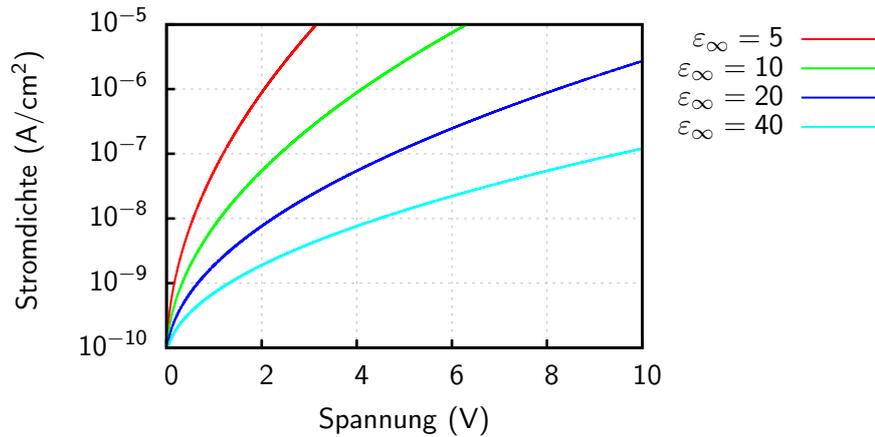


Abbildung 2.9: Strom aufgrund thermischer Emission bei Raumtemperatur für $\varphi = 1$ eV und $d = 10$ nm.

es sich bei der thermischen Emission hauptsächlich um ein Hochtemperatur-Phänomen handelt. In beiden Fällen skaliert der Leckstrom stark mit der Höhe der Potentialbarriere und der Dicke des Isolators. Um MIM-Systeme mit geringen Leckströmen herzustellen, sollte die Schichtdicke möglichst groß gewählt werden. Um dennoch hohe Kapazitäten zu erreichen, müssen für den Isolator Materialien mit hoher relativer Permittivität verwendet werden, beispielsweise Ferroelektrika (siehe Abschnitt 2.4).

In Abbildung 2.11 wird die Leckstromdichte bei Anlegen einer Spannung von 1 V in Abhängigkeit von der gleichwertigen Oxidschichtdicke (EOT) gezeigt. Die dargestellten Werte sind der Literatur entnommen [33, 39]. Hintergrund dieser Messungen war die Suche nach einem geeigneten Dielektrikum als Ersatz für das in der Halbleiterindustrie als Gateoxid eingesetzte SiO₂. Durch die Verwendung von HfO₂ anstelle von SiO₂ kann bei gleichbleibender EOT die Leckstromdichte um bis zu vier Größenordnungen reduziert werden. Dieses

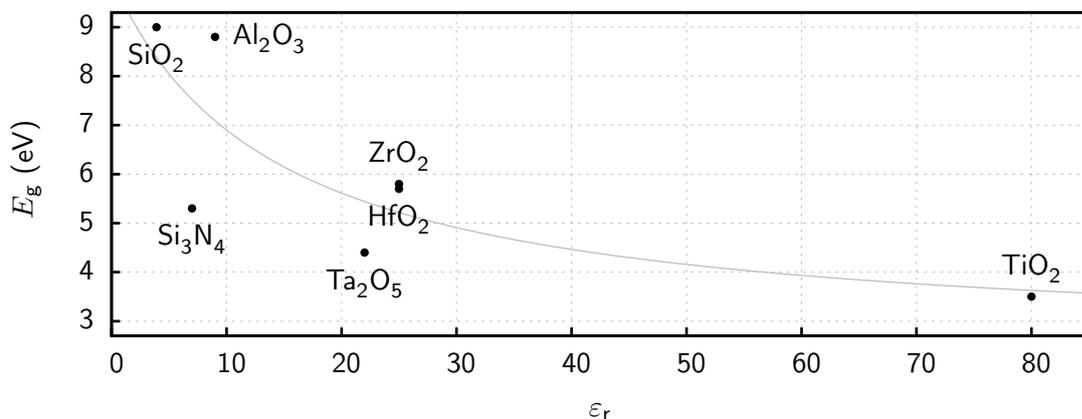


Abbildung 2.10: Energiebandlücken verschiedener Dielektrika in Abhängigkeit von der Permittivität [Daten aus 33, 36].

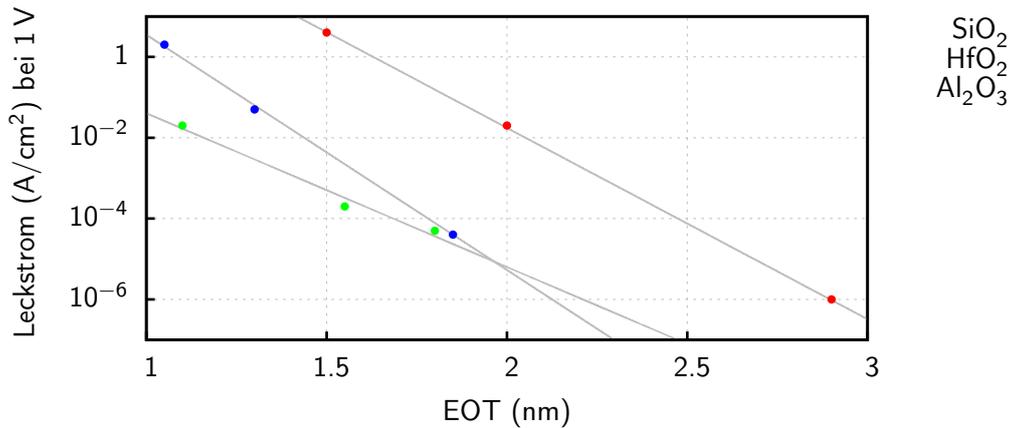


Abbildung 2.11: Leckstromdichte in Abhängigkeit von der EOT bei Anlegen einer Spannung von 1 V [Daten aus 33, 39].

Beispiel macht deutlich, dass die Wahl eines geeigneten Materials einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit eines dielektrischen Systems ausübt.

2.1.5 Elektrischer Durchbruch

Wird die Spannung, die an einem Dielektrikum anliegt, kontinuierlich erhöht, so kommt es ab einer bestimmten Spannung zu einem sprunghaften Anstieg des Stromes von mehreren Größenordnungen. Dieser Effekt wird als elektrischer Durchbruch oder -schlag bezeichnet. Wenn durch den angestiegenen Strom mehr Wärme im Dielektrikum erzeugt wird, als dieses abführen kann, so wird es durch den Temperaturanstieg in der Regel zerstört. In diesem Fall ist der elektrische Durchschlag nicht reversibel. Man unterscheidet drei wesentliche Mechanismen, die zum Durchbruch führen:

- Beim **thermischen Durchbruch** kommt es aufgrund des Leckstroms zu einer Erwärmung des Dielektrikums, die den temperaturabhängigen Leckstrom weiter ansteigen lässt. Wenn die Energiezufuhr durch den Leckstrom stärker steigt als die Energieabgabe durch die erhöhte Temperatur, kommt es zum Durchbruch.
- Wenn das Dielektrikum Hohlräume aufweist, so kann es darin zu **lokalen Entladungen** kommen, da die Feldstärke in diesen Hohlräumen höher als im umgebenden Dielektrikum ist. Diese Entladungen erwärmen das Dielektrikum lokal und führen zu einer Vergrößerung des Hohlraums.
- Wenn freie Ladungsträger im Dielektrikum durch das angelegte Feld so stark beschleunigt werden, dass sie Gitteratome ionisieren können, kommt es zum **Lawinendurchbruch**, da auch die neu erzeugten Ladungsträger weitere Atome ionisieren.

Die Durchbruchfeldstärke beziehungsweise die Durchschlagsfestigkeit gibt die Feldstärke an, bei der es in einem Isolator noch nicht zum elektrischen Durchbruch kommt. Die maximale Durchbruchfeldstärke eines Materials wird durch intrinsische Parameter bestimmt.

2. Grundlagen

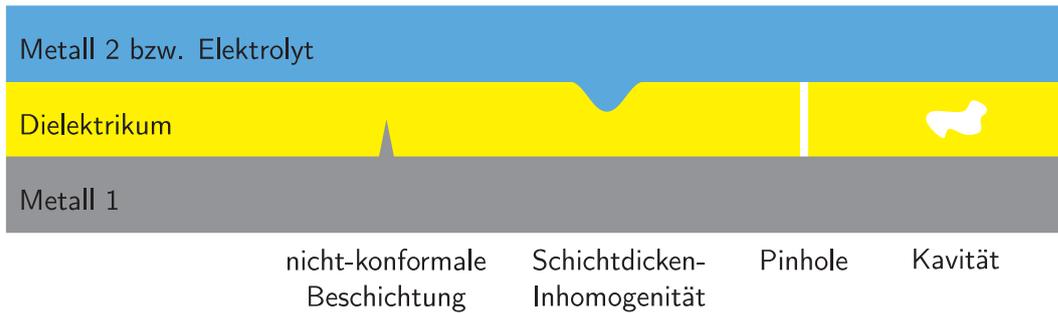


Abbildung 2.12: Extrinsische Einflüsse auf die Durchbruchfeldstärke eines Dielektrikums.

Die tatsächliche Durchbruchfeldstärke ist in der Regel durch extrinsische Einflüsse wie Verunreinigungen, Inhomogenitäten, Hohlräume und die Mikrostruktur herabgesetzt. In Abbildung 2.12 sind einige dieser Einflüsse, die die Durchbruchfeldstärke herabsetzen, dargestellt.

Bei dünnen Schichten ist der Lawinendurchbruch der dominierende Mechanismus [40]. Durch Schottky-Emission oder Fowler-Nordheim-Tunneln werden Elektronen in den Isolator injiziert. Die Bewegung dieser Elektronen wird hauptsächlich durch Streuung an Phononen bestimmt. Bei niedrigen Feldstärken wird die Beschleunigung der Elektronen durch das angelegte Feld durch den Energieverlust aufgrund der unelastischen Streuung an den Phononen kompensiert. Bei hohen Feldstärken gewinnt das Elektron zwischen zwei Stößen mehr kinetische Energie, als es bei einem Stoß verliert. Dadurch ist es in der Lage, schnell genug zu werden, um Gitteratome zu ionisieren. Daraus lässt sich eine Abschätzung für die maximale Durchbruchfeldstärke E_D ableiten [41]

$$E_D = \frac{\hbar\omega}{\lambda_{\min}}. \quad (2.40)$$

$\hbar\omega$ ist die dominierende Energie der Phononen und λ_{\min} der minimale Abstand zwischen zwei Streuzentren [42]. Tabelle 2.3 gibt die Durchbruchfeldstärken einiger Materialien wieder. Diese Werte wurden an dünnen Schichten experimentell bestimmt. Da die extrinsischen Einflüsse statistischen Schwankungen unterliegen, lassen sich diese Werte nicht exakt angeben.

Tabelle 2.3: Durchschlagsfestigkeiten verschiedener Materialien.

Material	Durchschlagsfestigkeit
BaTiO ₃	ca. 1 MV/cm [43]
HfO ₂	ca. 4 MV/cm [44]
ZrO ₂	ca. 4 MV/cm [44]
Si ₃ N ₄	ca. 17 MV/cm [45]
SiO ₂	ca. 23 MV/cm [46]

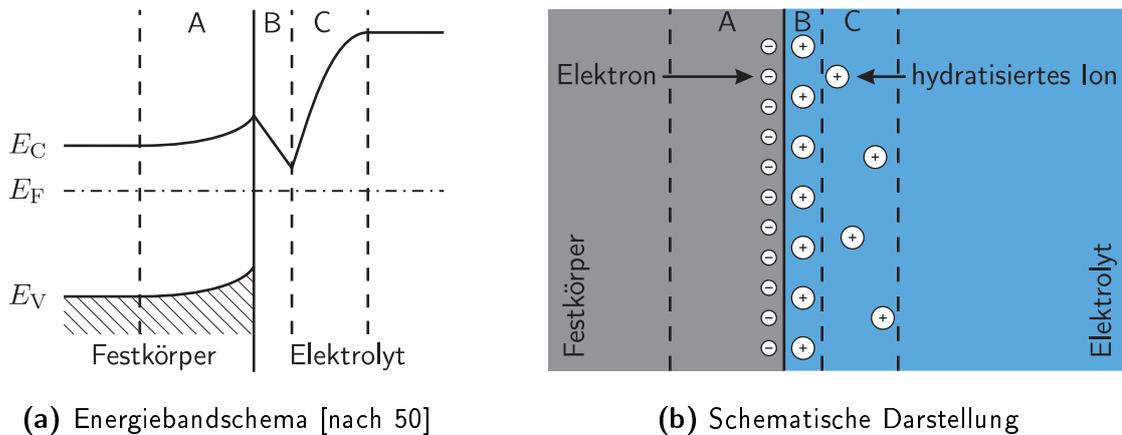


Abbildung 2.13: Doppelschichten an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Flüssigkeit. A: Raumladungszone, B: Helmholtz-Doppelschicht, C: Gouy-Chapman-Doppelschicht.

2.2 Metall-Isolator-Elektrolyt-Systeme

Um den Unterschied zwischen einem MIM-System und einem Metall-Isolator-Elektrolyt-System (MIE-System) zu verstehen, ist es notwendig, einen Blick auf die Vorgänge am Übergang zwischen Festkörper und Flüssigkeit zu werfen. Grenzflächen zwischen metallischen Elektroden und Elektrolyten werden in Standardwerken der Elektrochemie sehr ausführlich beschrieben [47–49]. Der wichtigste Aspekt dieser Grenzfläche bezüglich des Ladungstransports ist die Ausbildung der sogenannten elektrochemischen Doppelschicht.

2.2.1 Doppelschichten

Abbildung 2.13a zeigt den Verlauf der potentiellen Energie eines Elektrons, das sich aus dem Leitungsband eines Isolators (oder Halbleiters) in einen angrenzenden Elektrolyten bewegt [50]. Bei den gekennzeichneten Bereichen handelt es sich um drei Doppelschichten: Raumladungszone (A), Helmholtz-Doppelschicht (B) und Gouy-Chapman-Doppelschicht (C). In diesen Doppelschichten kommt es zu einer Trennung zwischen positiven und negativen Ladungsträgern.

Die Raumladungszone entsteht durch Ladungsträger, die in Form von Oberflächenzuständen an der Grenzfläche gebunden sind. Die daran anschließende Helmholtz-Doppelschicht entsteht durch elektrostatische Anziehung zwischen den Ladungen an der Grenzfläche und den Ionen im Elektrolyt. Die Dicke dieser Schicht beträgt wenige Å und führt bei metallischen Elektroden zu einer Flächenkapazität von etwa $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Die Ladung an der Grenzfläche wird nicht vollständig von den Ionen in der Helmholtz-Doppelschicht kompensiert, weswegen weitere Ionen zur Grenzfläche hingezogen werden und die Gouy-Chapman-Doppelschicht bilden. Die Ausdehnung dieser diffusen Schicht hängt von der Konzentration der Elektrolytlösung ab und nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Daher spielt diese Doppelschicht nur bei niedrigen Konzentrationen eine Rolle. In den

2. Grundlagen

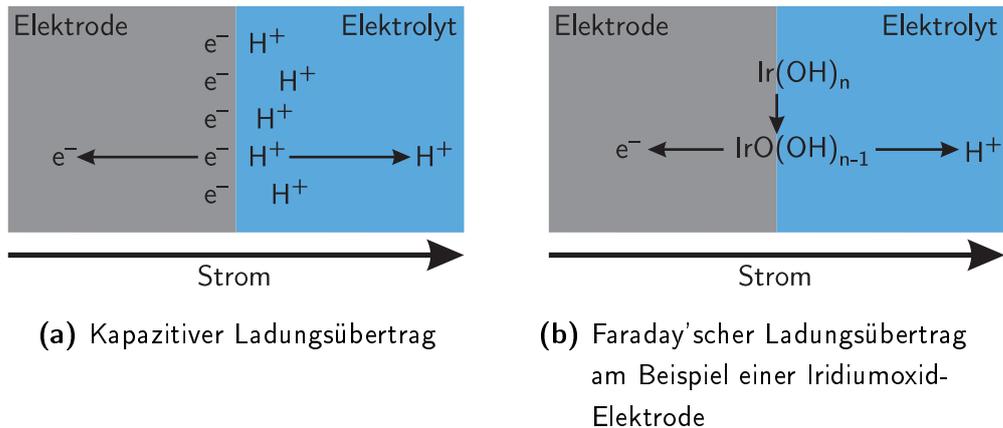
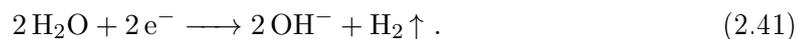


Abbildung 2.14: Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Elektrolyt.

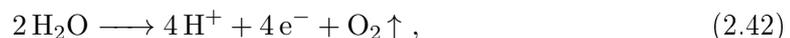
folgenden Abschnitten werden die Doppelschichten nach Helmholtz und Gouy-Chapman zusammengefasst als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet.

Fließt ein Strom über die Grenzfläche, so findet ein Wechsel der Ladungsträger von Elektronen (oder Löcher) im Festkörper zu Ionen im Elektrolyt statt. In Abbildung 2.14 ist dies schematisch dargestellt. Dieser Ladungsübertrag kann entweder kapazitiv oder in Form eines Faraday'schen Stromes erfolgen. Beim kapazitiven Ladungsübertrag wird die Kapazität der Grenzschicht geladen oder entladen (Abb. 2.14a). Es finden keine chemischen Änderungen der Grenzfläche oder des Elektrolyts statt. Der Faraday'sche Ladungsübertrag läuft in Form einer Redox-Reaktion ab, bei der Elektronen ausgetauscht werden (Abb. 2.14b). Im Folgenden werden für diese Art des Ladungsübertrags einige Beispiele aufgeführt.

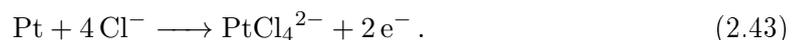
An Elektroden, die auf einem negativen Potential liegen, kommt es durch Reduktion zum Ladungsübertrag. Ein Beispiel dafür ist die Reduktion von Wasser und die Bildung von Wasserstoff



Liegt die Elektrode auf einem positiven Potential, so kommt es durch Oxidation zum Faraday'schen Ladungsübertrag, das heißt Elektronen werden vom Elektrolyten auf die Elektrode transferiert. Dies findet beispielsweise bei der Oxidation von Wasser



oder der Korrosion von Platin in Chlorid-haltigen Elektrolyten statt



Da der Wasserstoff in Reaktion 2.41 beziehungsweise der Sauerstoff in Reaktion 2.42 von der Elektrode weg diffundiert, können diese Reaktionen nicht umgekehrt werden, sind also irreversibel. Ein Beispiel für Redox-Reaktionen, die reversibel ablaufen, ist die Adsorption

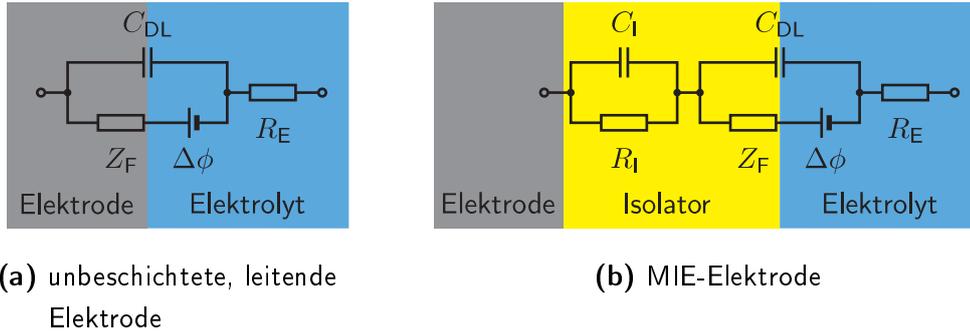


Abbildung 2.15: Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Elektrolyt.

von Wasserstoff auf einer Platin-Elektrode [51]



An einer unbeschichteten, leitenden Elektrode kann der Ladungsübertrag durch eine Überlagerung von Faraday'schen und kapazitiven Prozessen beschrieben werden, wobei je nach Material einer der beiden Prozesse überwiegt. Typische Vertreter des Faraday'schen Verhaltens sind Platin, Platin-Iridium-Verbindungen (PtIr) und Iridiumoxid (IrO). Elektroden aus Titannitrid (TiN) verhalten sich eher kapazitiv, in der Regel sind aber auch hier Faraday'sche Prozesse zu beobachten, wie die Oxidation des Titans, wodurch die Ladungstransfer-Eigenschaften negativ beeinflusst werden [52].

Das elektrische Verhalten der Grenzfläche lässt sich durch das in Abbildung 2.15a dargestellte Ersatzschaltbild modellieren. C_{DL} beschreibt die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht. Z_F ist die Impedanz, die sich aufgrund Faraday'scher Prozesse einstellt und $\Delta\varphi$ die Potentialdifferenz, die sich an der Grenzfläche im Gleichgewichtszustand ergibt. Der Widerstand des Elektrolyten wird durch R_E beschrieben.

2.2.2 Kapazitive Elektroden

Damit Elektroden, die zur Stimulation von Gewebe verwendet werden, über lange Zeit stabil bleiben, müssen Reaktionen wie die in Gleichung 2.43 dargestellte Korrosion verhindert werden. Dafür müssen Faraday'sche Prozesse unterbunden werden. Dies lässt sich erreichen, indem der Elektrode eine Kapazität in Reihe geschaltet wird. Diese erlaubt nach wie vor den kapazitiven Ladungsübertrag, aber der über Z_F fließende Gleichstrom wird blockiert. Zur Stimulation wird der in Gleichung 2.26 beschriebene Ladestrom verwendet. In Anlehnung an das Ampère'sche Gesetz⁷ wird dieser Strom auch als Verschiebungsstrom bezeichnet. Die Details der kapazitiven Stimulation sind in Abschnitt 2.6 beschrieben.

⁷ Das Ampère'sche Gesetz beschreibt die Gesamtstromdichte als Summe aus Leitungsstromdichte j_L und Verschiebungsstromdichte j_V

$$\frac{1}{\mu_0\mu_r} \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{j}_L + \vec{j}_V = \vec{j}_L + \varepsilon_0\varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

2. Grundlagen

Eine metallische Mikroelektrode, die mit einem dünnen Dielektrikum beschichtet ist, stellt ein solches System dar. Es handelt sich dabei um eine MIE-Elektrode, deren Ersatzschaltbild in Abbildung 2.15b dargestellt ist. Um einen möglichst großen Ladungsübertrag zu erreichen, sollte die Kapazität C_I des Dielektrikums möglichst groß sein. In der Regel weist das Dielektrikum einen endlichen Isolationswiderstand R_I auf. Damit Faraday'sche Prozesse hinreichend gut unterdrückt sind, muss dieser Widerstand möglichst groß sein. Da die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht und die Kapazität des Dielektrikums in Reihe geschaltet sind, gilt für die Kapazität einer MIE-Elektrode

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_{DL}} + \frac{1}{C_I}} = \frac{1}{\frac{1}{C_{DL}} + \frac{d}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}}. \quad (2.45)$$

Die Kapazität einer solchen MIE-Elektrode wird demnach niemals größer sein als die Kapazität der in Serie geschalteten Doppelschicht C_{DL} .

2.2.3 Widerstand des Elektrolyts

In MIE-Systemen stellt der Elektrolyt aufgrund seiner endlichen Leitfähigkeit einen Serienwiderstand dar. Der Wert dieses Widerstands hängt von der Größe der Elektrode und der Leitfähigkeit des Elektrolyts ab. Wie in Abbildung 2.16 dargestellt, betrachten wir eine runde, planare Mikroelektrode mit Radius a . Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um eine kapazitive oder eine metallische Elektrode handelt. Die Gegenelektrode sei weit entfernt und groß im Vergleich zur Mikroelektrode. Zur Berechnung der Potentialverteilung Φ , die sich an einer solchen Elektrode einstellt, muss die Laplace-Gleichung gelöst werden.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \Phi = 0. \quad (2.46)$$

Der Potentialunterschied zwischen der Elektrodenoberfläche (oberhalb des Dielektrikums) und der Gegenelektrode sei U_0 . Daraus ergeben sich folgende Randbedingungen

$$\Phi = U_0 \quad \text{für} \quad z = 0, r \leq a \quad (2.47)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi = 0 \quad (2.48)$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \Phi = 0. \quad (2.49)$$

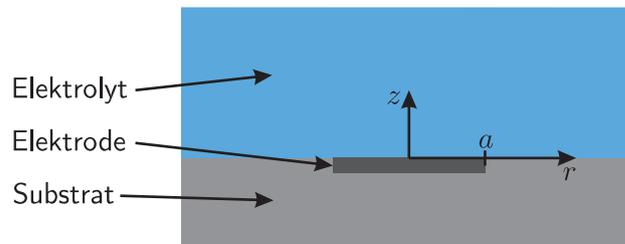


Abbildung 2.16: Zur Berechnung des \vec{E} -Felds an einer Mikroelektrode.

Die Ausdehnung der Mikroelektrode in z -Richtung kann vernachlässigt werden. Eine Ladung q , die sich in der $z = 0$ -Ebene befindet, erfährt keine Kraft in z -Richtung. Das heißt, es gilt zusätzlich

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0 \quad \text{für } z = 0, r > a. \quad (2.50)$$

Die Lösung lautet [nach 53]

$$\Phi(r, z) = \begin{cases} U_0 & \text{für } z = 0, r \leq a \\ \frac{2U_0}{\pi} \sin^{-1} \frac{a}{r} & \text{für } z = 0, r > a \\ \frac{2U_0}{\pi} \sin^{-1} \left(\frac{2a}{\sqrt{(r-a)^2+z^2} + \sqrt{(r+a)^2+z^2}} \right) & \text{für } z > 0. \end{cases} \quad (2.51)$$

Daraus lässt sich die z -Komponente des elektrischen Feldes auf der Oberfläche der Elektrode berechnen [nach 54, 55]

$$E_z(r, z = 0) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{2U_0}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{a^2 - r^2}}. \quad (2.52)$$

Die anderen Komponenten des \vec{E} -Felds verschwinden, da die Feldlinien senkrecht auf der Oberfläche der Elektrode stehen. Für die Stromdichte gilt

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \Rightarrow \quad j_z(r, 0) = \frac{2U_0\sigma}{\pi} \cdot \frac{1}{\sqrt{a^2 - r^2}}. \quad (2.53)$$

Darin ist σ die Leitfähigkeit des Elektrolyts. Durch Integration über die Fläche A der Elektrode erhält man den Gesamtstrom

$$I = \int_A \vec{j} d\vec{A} = \frac{2U_0\sigma}{\pi} \int_0^a \int_0^{2\pi} \frac{r}{\sqrt{a^2 - r^2}} dr d\varphi = 4U_0\sigma a. \quad (2.54)$$

Für den Widerstand folgt

$$R_E = \frac{U_0}{I} = \frac{1}{4\sigma a}. \quad (2.55)$$

In-vitro-Messungen an Zellkulturen oder Gewebeschnitten finden meist in einer phosphatgepufferten Salzlösung (PBS) statt. Diese weist eine eher geringe Leitfähigkeit auf. Um die Einflüsse des Serienwiderstands des Elektrolyts zu minimieren, wurde in dieser Arbeit für elektrische Messungen an den MIE-Systemen ein 3-molare Kaliumchloridlösung (KCl) verwendet. Deren Leitfähigkeit ist fast eine Größenordnung höher. In Tabelle 2.4 sind die Leitfähigkeiten dieser beiden Lösungen, sowie der erwartete Serienwiderstand einer runden Elektrode mit einem Durchmesser von 30 μm angegeben.

⁷ Diese Randbedingung ist gültig, da die Ausdehnung der Mikroelektrode in z -Richtung vernachlässigt werden kann. Eine Ladung q , die sich in der Ebene $z = 0$ befindet, erfährt keine Kraft in z -Richtung.

Tabelle 2.4: Widerstand verschiedener Elektrolyte bei Verwendung einer planaren Elektrode mit 30 μm Durchmesser

Elektrolyt	Leitfähigkeit	Widerstand
PBS	16,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$	10,4 $\text{k}\Omega$
KCl (3 mol/l)	112 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1,49 $\text{k}\Omega$

Bei Leckstrommessungen spielt der Widerstand des Elektrolyts keine Rolle, da der zu erwartende Isolationswiderstand des Dielektrikums deutlich größer ist. Bei Kapazitätsmessungen hingegen schon. Bei der AC-Messung führt der Serienwiderstand bei hohen Frequenzen zu einem Anstieg des Verlustwinkels mit zunehmender Frequenz. Bei der Kapazitätsmessung mittels Spannungsrampe wird durch den Serienwiderstand die Zeitkonstante τ verlängert, die der Strom benötigt, um ein konstantes Niveau zu erreichen. Daher ist für diese Messung die Verwendung eines Elektrolyten mit hoher Leitfähigkeit notwendig.

2.3 Elektrisches Rauschen

Unter elektrischem Rauschen versteht man die durch die diskrete Natur der Ladung begründete zeitliche Schwankung des Stroms oder der Spannung in einem Schaltkreis. Dieses Rauschen begrenzt die ultimative Empfindlichkeit einer elektrischen Messung. Nur wenn das zu messende Signal größer ist als das überlagerte Rauschsignal, kann es durch entsprechende Verstärkung aufgezeichnet werden. Im Fall des Neurochips beispielsweise werden MIE-Elektroden zur Aufzeichnung extrazellulärer Spannungen verwendet. Die Qualität der Messung wird durch das Verhältnis zwischen der Amplitude der gemessenen Signale und dem Rauschen bestimmt.

Durch thermische Bewegung der Ladungsträger kann an einem Widerstand eine temperaturabhängige Rauschspannung gemessen werden. Der infinitesimale Beitrag einer bestimmten Frequenz f zur mittleren Rauschspannung⁸ eines Widerstands R bei der Temperatur T beträgt [56]

$$\frac{d}{df} \langle U_{NR}^2 \rangle = 4k_B T R. \quad (2.56)$$

Ein idealer Kondensator weist kein Rauschen auf [57]. Reale Kapazitäten hingegen besitzen immer einen endlichen Parallelwiderstand R_p . Dieser Widerstand generiert ein

⁸ $\langle x^2 \rangle$ ist das zeitliche quadratische Mittel der Funktion $x(t)$. Die Quadratwurzel dieser Größe wird als quadratischer Mittelwert x_{rms} (root mean square) bezeichnet

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (x(t))^2 dt$$

$$x_{\text{rms}} = \sqrt{\langle x^2 \rangle}.$$

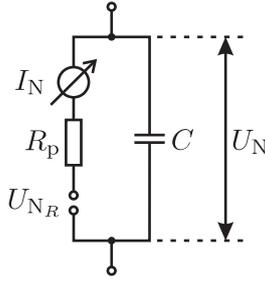


Abbildung 2.17: Ersatzschaltbild eines Kondensators zur Bestimmung des thermischen Rauschens.

thermisches Rauschen. Im Ersatzschaltbild (Abb. 2.17) wird dies durch eine in Serie geschaltete Spannungsquelle U_{N_R} nachgebildet, die einen Rauschstrom I_N erzeugt. Für den Rauschstrom gilt

$$I_N = \frac{U_{N_R}}{R + \frac{1}{j\omega C}}. \quad (2.57)$$

Damit folgt für die am Kondensator gemessene Rauschspannung

$$\frac{d}{df} \langle U_N^2 \rangle = \frac{1}{1 + (2\pi f RC)^2} \frac{d}{df} \langle U_{N_R}^2 \rangle = \frac{4k_B TR}{1 + (2\pi f RC)^2}. \quad (2.58)$$

Der Wert des zeitlichen quadratischen Mittels dieser Spannung hängt davon ab, in welcher Bandbreite $\Delta f = f_{\max} - f_{\min}$ das Rauschen gemessen wird und ergibt sich durch Integration der Gleichung 2.58

$$\langle U_{N_R}^2 \rangle = \int_{f_{\min}}^{f_{\max}} \frac{4k_B TR}{1 + (2\pi f RC)^2} df = \frac{2k_B T}{\pi C} (\arctan(2\pi RC f_{\max}) - \arctan(2\pi RC f_{\min})). \quad (2.59)$$

Der maximale Wert für dieses Spannung ergibt sich für $f_{\min} = 0$ und $f_{\max} \rightarrow \infty$. Für diesen Grenzwert gilt

$$\langle U_{N_R}^2 \rangle_{\max} = \frac{k_B T}{C}. \quad (2.60)$$

Das bedeutet, das Rauschen eines Kondensators hängt nicht vom Parallelwiderstand sondern nur von der Kapazität ab und wird deshalb meist als $k_B T/C$ -Rauschen bezeichnet. In der Praxis wird f_{\max} durch die Rate s , mit der die Messwerte aufgezeichnet werden (Samplingrate), und f_{\min} durch die Messdauer T festgelegt, sofern keine Filter verwendet werden. Die Grundlage hierfür bildet das Nyquist-Shannon-Abtasttheorem [58]

$$f_{\min} = 1/T \quad (2.61)$$

$$f_{\max} = s/2. \quad (2.62)$$

Wird das Rauschen zeitlich aufgelöst gemessen, so lässt sich daraus durch Fourier-Transformation das Spektrum bestimmen. Üblicherweise wird für die Darstellung des Spektrums die Quadratwurzel der in Gleichung 2.58 eingeführten Größe verwendet und als spektrale Leistungsdichte (power spectral density, PSD) bezeichnet. In Abbildung 2.18 sind die theoretisch erwarteten Spektren für verschiedene Kapazitäten und Parallelwiderstände angegeben.

2. Grundlagen

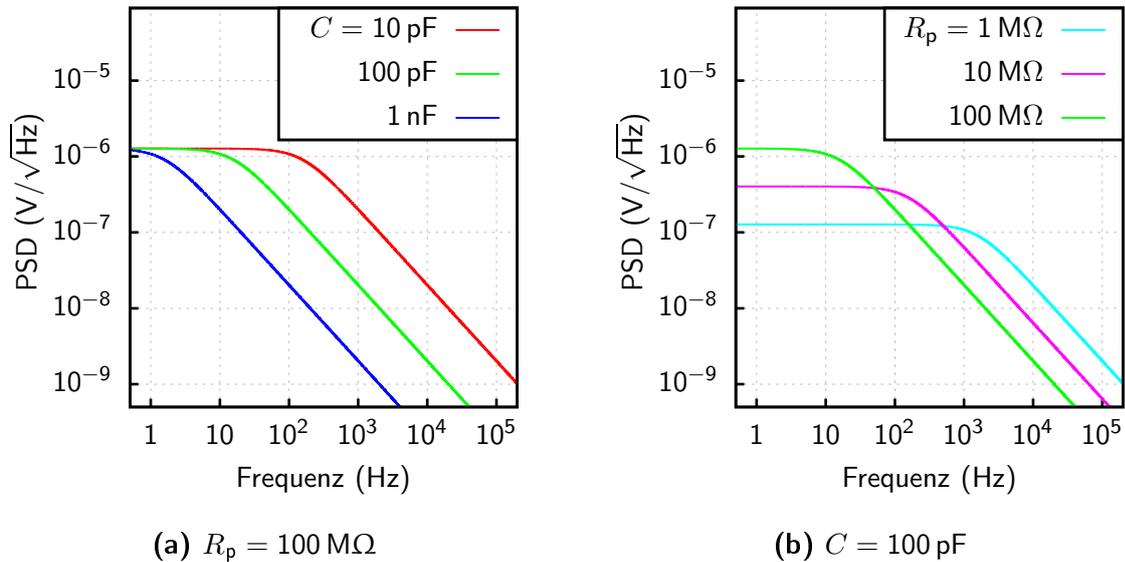


Abbildung 2.18: Spektrale Leistungsdichte des thermischen Rauschens an Kondensatoren mit unterschiedlichen Kapazitäten C und parasitären Parallelwiderständen R_p bei Raumtemperatur.

Im Gegensatz zum thermischen Rauschen eines Widerstands, dessen Rauschspektrum konstant ist über alle Frequenzen, weist das Rauschen eines Kondensators hauptsächlich niederfrequente Komponenten auf. Mit steigender Frequenz nimmt die Amplitude dieser Komponenten ab. Dieser Effekt ist bei höheren Kapazitäten stärker ausgeprägt (Abb. 2.18a). Die Amplitude des Rauschens bei niedrigen Frequenzen wird durch den Parallelwiderstand bestimmt (Abb. 2.18b). Wie bereits in Gleichung 2.60 gezeigt, hängt das Integral über alle Frequenzkomponenten nicht vom Widerstand ab.

Das Rauschen, das am Übergang zwischen Elektrode und Elektrolyt entsteht, wird durch das thermische Rauschen dominiert, solange kein Strom über diesen Übergang fließt [59]. Das Spektrum dieses Rauschens ergibt sich aus dem jeweiligen Ersatzschaltbild. Da eine MIE-Elektrode durch das in Abbildung 2.17 gezeigte Ersatzschaltbild repräsentiert wird, trifft obige Beschreibung des Rauschspektrums für diesen Elektrodentyp zu.

Wenn über das Dielektrikum ein Strom fließt, so kann zusätzlich sogenanntes Schrotrauschen auftreten. Dies hängt damit zusammen, dass Ladung nur in Form von Vielfachen der Elementarladung übertragen werden kann und es daher zu Schwankungen im Stromfluss kommt. Bei der Messung von Signalen spielt dies allerdings eine untergeordnete Rolle.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch das $1/f$ -Rauschen erwähnt, das durch statistische Generation und Rekombination von Ladungsträgern im Dielektrikum und an den Grenzflächen generiert wird und dessen Spektrum mit $1/f$ abfällt. In kapazitiven Elektroden spielt es keine Rolle, da hier das thermische Rauschen weitaus stärker ausfällt.

2.4 Ferroelektrika

Besonders hohe relative Permittivitäten findet man bei Ferroelektrika. Es handelt sich dabei um Materialien, die eine spontane Polarisierung aufweisen, die sich in einem externen elektrischen Feld ausrichtet [60–63]. Für ein derartiges Verhalten kommen nur bestimmte Kristallklassen in Betracht, wie folgende Überlegung zeigt: Für die spontane Polarisierung \vec{P} eines Kristalls mit Inversionszentrum gilt

$$\exists \text{ Inversionszentrum} \Rightarrow \vec{P} = -\vec{P} \Rightarrow \vec{P} = 0. \quad (2.63)$$

Demnach können nur Materialien aus Kristallklassen, die kein Inversionszentrum besitzen, ferroelektrische Eigenschaften aufweisen. Das heißt, es muss sich um einen Kristall handeln, der durch Inversion nicht in sich selbst überführt werden kann. Die Umkehrung dieser Aussage gilt im Allgemeinen nicht: Nicht jedes Material, das dieser Voraussetzung genügt, ist auch ferroelektrisch.

Ferroelektrika haben meist die chemische Struktur ABO_3 . Beispiele dafür sind Bariumtitanat ($BaTiO_3$), Bleititanat ($PbTiO_3$), Bleizirkonat ($PbZrO_3$), Lithiumniobat ($LiNbO_3$) und Strontiumtitanat ($SrTiO_3$), sowie deren Mischformen.

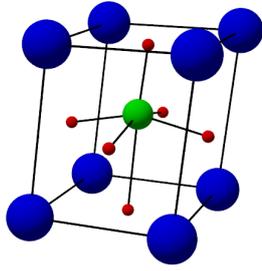
Als Beispiel für ein Ferroelektrikum soll im Folgenden Bariumtitanat betrachtet werden. Es kristallisiert in der Perowskit-Struktur: Das Barium-Atom befindet sich an den Ecken der Elementarzelle, das Titan-Atom im Raumzentrum und die Sauerstoff-Atome auf den Flächenzentren. Die Sauerstoff-Atome formen einen Oktaeder, in dessen Zentrum sich das Titan-Atom befindet. Die Elementarzellen für verschiedene Phasen sind in Abbildung 2.19 dargestellt.

Oberhalb der Curie-Temperatur von 120°C kristallisiert $BaTiO_3$ kubisch, besitzt damit ein Inversionszentrum und ist folglich auch nicht ferroelektrisch. Die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt am Phasenübergang etwa $4,0 \text{ \AA}$ [64]. Unterhalb dieser Temperatur kommt es zu einer Verschiebung der Titan-Atome relativ zum Sauerstoff-Oktaeder. Die Schwerpunkte der positiv geladenen Barium- und Titan-Atome und der negativ geladenen Sauerstoff-Atome fallen nicht mehr zusammen. Damit trägt jede Elementarzelle eine spontane Polarisierung (Abb. 2.20).

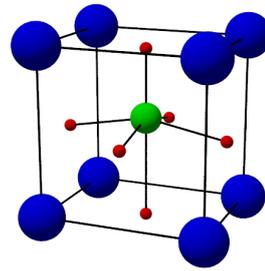
Energetisch betrachtet ist es am günstigsten, wenn die Polarisierungen zweier benachbarter Elementarzellen parallel zueinander liegen. Es bilden sich ferroelektrische Domänen, innerhalb derer die Polarisierungen aller Elementarzellen dieselbe Richtung aufweisen. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.21 schematisch dargestellt. Zunächst sind die Richtungen der Polarisierungen der einzelnen Domänen statistisch verteilt. Wird ein externes Feld angelegt, so ändern zunächst die Domänen ihre Polarisierung, deren Polarisierung antiparallel zum externen Feld ausgerichtet ist, da hierfür keine Umorientierung der Kristallstruktur notwendig ist. Mit steigender Feldstärke werden auch die restlichen Domänen ihre Polarisierung ändern. Durch die Umorientierung dieser Elementarzellen entstehen innere Spannungen.

Verschwindet das externe Feld, so werden nur die Domänen in ihren Ausgangszustand zurückkehren, bei denen eine energetisch ungünstige Umorientierung notwendig war. Dies

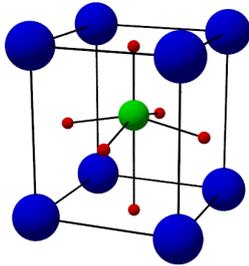
2. Grundlagen



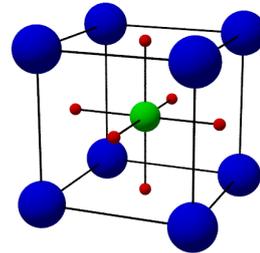
(a) rhomboedrisch: $T < -90^\circ\text{C}$



(b) orthorhombisch: $-90^\circ\text{C} < T < 5^\circ\text{C}$



(c) tetragonal: $5^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$



(d) kubisch, nicht ferroelektrisch: $120^\circ\text{C} < T$

Abbildung 2.19: Schematische Darstellung der Kristallphasen von BaTiO_3 (Ba: blau, Ti: grün, O: rot). Die Verschiebung der Titan-Atome relativ zu den Sauerstoff-Atomen in den nicht-kubischen Phasen ist übertrieben dargestellt.

ist der Grund für das hysteretische Verhalten, das in Abbildung 2.21d dargestellt ist. Ohne externes Feld bleibt eine Nettopolarisation übrig. Es handelt sich dabei um die remanente Polarisation P_r . Erst wenn ein negatives Feld angelegt wird, dessen Betrag der Koerzitivfeldstärke E_c entspricht, verschwindet die Polarisation.

Die Umordnung der ferroelektrischen Domänen geschieht sehr schnell. Die dafür notwendige Dauer liegt zwischen 1 ns und 1 μs [66].

Abbildung 2.22 zeigt schematisch die Temperaturabhängigkeit der effektiven Permittivität von BaTiO_3 . Die Phasenübergänge sind durch einen Sprung in der Permittivität zu

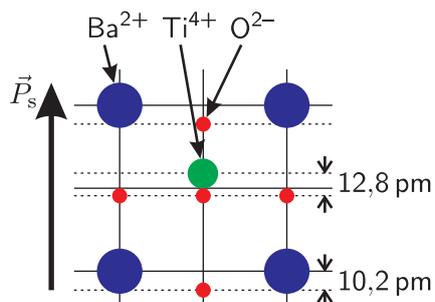
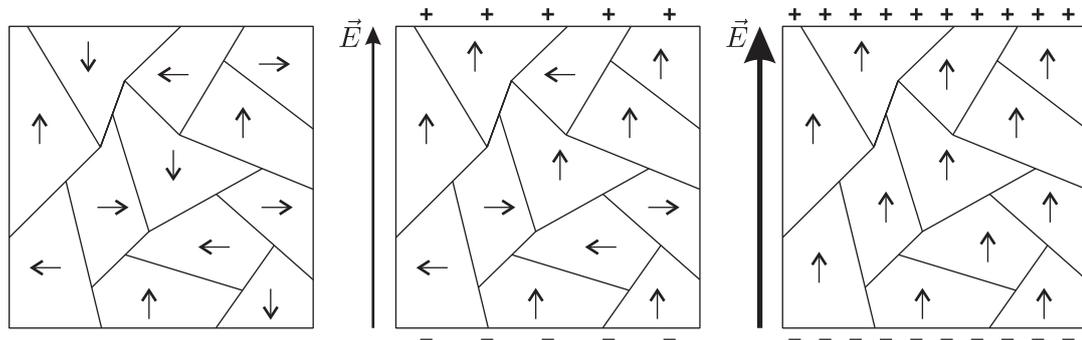


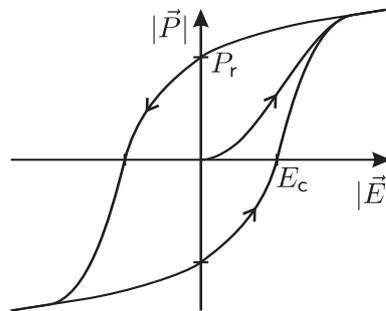
Abbildung 2.20: Nicht-maßstabsgetreue Darstellung der Verschiebung des Sauerstoff-Oktaeders relativ zum Titan-Atom in der tetragonalen BaTiO_3 -Phase. Der dicke Pfeil gibt die Richtung der spontanen Polarisation an. Daten aus [65].



(a) Anfangszustand, kein externes Feld

(b) schwaches externes Feld

(c) starkes externes Feld



(d) Hysterese

Abbildung 2.21: Das Verhalten ferroelektrischer Domänen in einem externen Feld.

erkennen. In der Nähe der Curie-Temperatur ist die Permittivität am größten. Für Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur T_C folgt die Permittivität dem Curie-Weiss-Gesetz

$$\epsilon_r = \frac{C_C}{T - T_C} \quad C_C: \text{Curie-Konstante.} \quad (2.64)$$

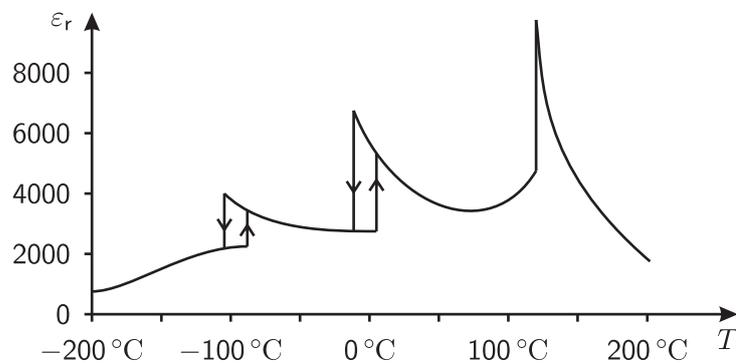


Abbildung 2.22: Temperaturabhängigkeit der relativen Permittivität von BaTiO_3 [Daten aus 63].

2. Grundlagen

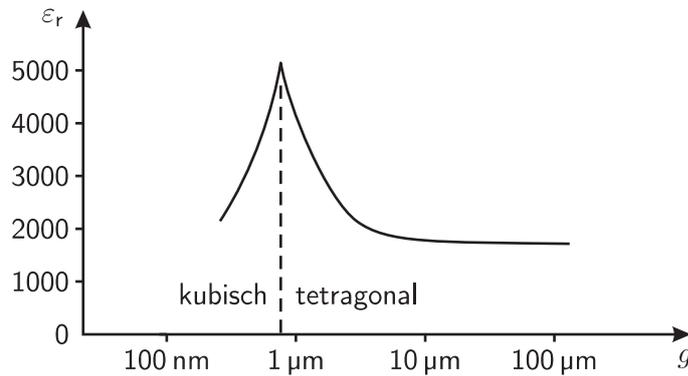


Abbildung 2.23: Abhängigkeit der relativen Permittivität von BaTiO_3 von der Korngröße g bei Raumtemperatur [Daten aus 67].

Bei polykristallinen Ferroelektrika hat die Korngröße einen entscheidenden Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften. Je kleiner die Körner sind, desto mehr Energie ist für die Bildung der Grenzflächen notwendig. Dies führt zu einer Absenkung der Curie-Temperatur. Wie aus Abbildung 2.22 abzuleiten ist, kommt es mit einer Verschiebung der Curie-Temperatur auch zu einer starken Änderung der Permittivität bei einer bestimmten Temperatur. Abbildung 2.23 zeigt die Abhängigkeit der relativen Permittivität von BaTiO_3 von der Korngröße bei Raumtemperatur. So lange die Körner größer als $10\ \mu\text{m}$ sind, ändert sich die Curie-Temperatur nicht merklich gegenüber dem Einkristall. Werden die Körner jedoch kleiner, so sinkt die Curie-Temperatur und die Permittivität nimmt zu. Bei einer Korngröße von etwa $1\ \mu\text{m}$ liegt die Curie-Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur und die Permittivität weist ein Maximum auf. Bei kleineren Körnern liegt die Curie-Temperatur unterhalb der Raumtemperatur. Das heißt, die Körner liegen zunehmend in der kubischen Phase vor und die Permittivität nimmt mit kleiner werdenden Körnern ab.

Bei besonders kleinen Korngrößen verschwinden die ferroelektrischen Eigenschaften des Kristallgefüges vollständig. Die kritische Korngröße bei Raumtemperatur für das in Abbildung 2.21d gezeigte ferroelektrische Verhalten beträgt etwa $10\ \text{nm}$ bis $30\ \text{nm}$ [68].

2.5 Neurochip

Um extrazelluläre Signale mit besonders hoher Ortsauflösung messen zu können, muss ein MEA mit einer hohen Dichte an Elektroden verwendet werden. Typischerweise werden passive MEAs mit bis zu 1024 Elektroden eingesetzt. Um eine noch größere Anzahl an Elektroden verwenden zu können, ist ein Multiplexer notwendig, der in das Substrat integriert wird. Bei besonders kleinen Elektroden macht es zudem Sinn, das Signal so nah wie möglich an der Elektrode zu verstärken, um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Bei sogenannten Neurochips oder Multi-Transistor-Arrays handelt es sich um Arrays aus Feldeffekttransistoren (FETs), deren Gates an einen Elektrolyten gekoppelt sind, in

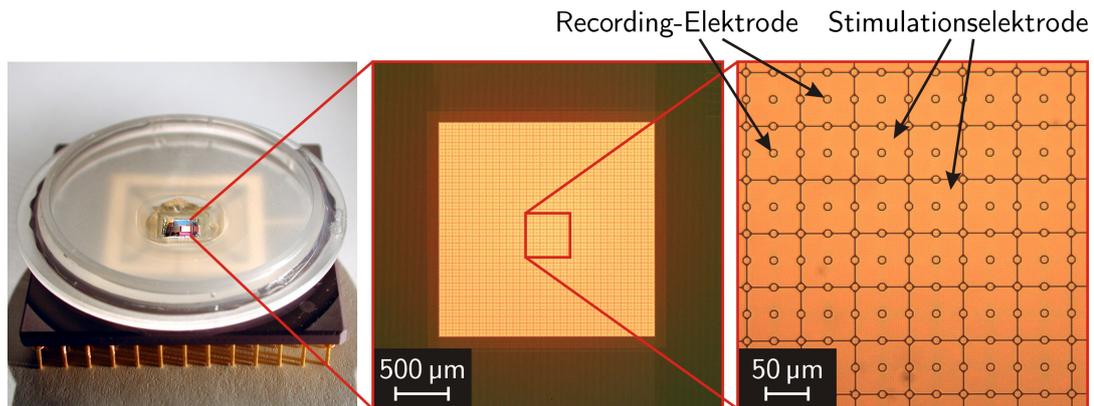


Abbildung 2.24: Zellkulturschale mit integriertem Neurochip

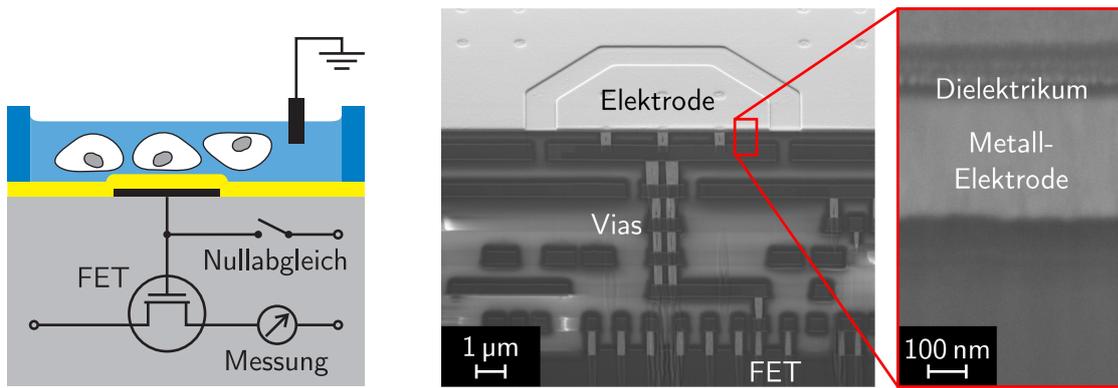
dem sich ein Gewebeschnitt oder eine Zellkultur befindet. Der Source-Drain-Strom im jeweilige FET reagiert damit auf lokale Potentialänderungen und eignet sich somit zur Aufzeichnung extrazellulärer Signale. Diese Elektrolyt-Oxid-Halbleiter-FETs (EOSFETs) erfüllen die Aufgabe der Signalverstärkung und durch eine integrierte CMOS-Schaltung können die Signale seriell ausgelesen werden. Dadurch lassen sich MEAs mit mehreren Tausend Elektroden auf einer Fläche weniger mm^2 realisieren [69, 70]. Die hohe Ortsauflösung eines Neurochips kann beispielsweise dazu verwendet werden, aktive Neurone in einer Zellkultur zu identifizieren [71], oder um die Ausbreitung eines Aktionspotentials in einem Gewebeschnitt aufzuzeichnen [72].

Die am NMI eingesetzten Neurochips weisen bis zu 16 384 Elektroden auf einer Fläche von einem mm^2 auf. In Abbildung 2.24 ist ein Neurochip dargestellt, auf dessen aktiver Fläche sich sowohl Elektroden für die Stimulation, als auch für die Ableitung befinden.

Das Gate der FETs ist durch ein Dielektrikum vom Elektrolyt, in dem sich das zu untersuchende Gewebe befindet, getrennt. Das heißt, die extrazellulären Signale sind kapazitiv an das Gate des jeweiligen FET gekoppelt. Dadurch kann vor der Messung durch einen weiteren Transistor eine definierte Ladungsmenge auf das Gate gebracht und somit ein Nullabgleich ausgeführt werden [38]. In Abbildung 2.25a ist eine Elektrode eines Neurochips schematisch dargestellt, Abbildung 2.25b zeigt eine SEM-Aufnahme.

Die Kapazität des Dielektrikums, das die Signale an das Gate des FET koppelt, und die Kapazität des Gates selbst stellen einen Spannungsteiler dar. Für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis sollte daher die Kapazität des Dielektrikums möglichst groß sein. Momentan wird ein Gemisch aus Titan- und Zirkoniumoxid mit einer Schichtdicke von etwa 30 nm als Dielektrikum eingesetzt. Die Kapazität pro Fläche beträgt etwa $2,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [73]. Dies entspricht einer relativen Permittivität von etwa 90. Damit der Nullabgleich sinnvoll genutzt werden kann, sollte die Leckstromdichte des Dielektrikums $30 \text{ nA}/\text{cm}^2$ nicht übersteigen [38]. Deshalb kann das Dielektrikum nicht in beliebig dünnen Schichtdicken verwendet werden. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, ist daher ein Dielektrikum not-

2. Grundlagen



(a) Schematische Darstellung

(b) Rekonstruktion eines Querschnitts einer Neurochip-Elektrode aus dem 3D-Datensatz einer FIB/SEM-Tomographie.

Abbildung 2.25: Neurochip mit kapazitiver Kopplung der extrazellulären Signale an das Gate eines FETs.

wendig, das eine noch höhere relative Permittivität bei gleichzeitig geringem Leckstrom aufweist.

2.7 Stand der Technik

2.7.1 Gate-Oxide in Feldeffekttransistoren

In der Halbleiterindustrie ist ein fortlaufender Trend der Miniaturisierung zu erkennen. Empirisch betrachtet verdoppelt sich die Anzahl der Transistoren pro Mikroprozessor in der Serienproduktion etwa alle zwei Jahre (Moore'sches Gesetz [76]). Um diesen Trend fortsetzen zu können, müssen die Abmessungen dieser Transistoren entsprechend reduziert werden. Im Jahr 2014 wurden erstmals Prozessoren mit einem half pitch⁹ von 14 nm [77] in Serie hergestellt. Bis etwa 2005 wurde als Gate-Dielektrikum der Transistoren Siliziumoxid (SiO_2 , $\epsilon_r = 3.9$) verwendet, dessen Dicke zunehmend reduziert wurde, um die notwendige Gate-Kapazität zu erreichen. Die minimale Dicke, in der SiO_2 hierfür sinnvoll verwendet werden kann, beträgt 1 nm bis 2 nm, weil sonst der Tunnelstrom zu groß wird. Daher wurde das SiO_2 durch ein Material mit höherer relativer Permittivität ersetzt, das sich in einer größeren Dicke noch als Gate-Dielektrikum einsetzen lässt. In der Halbleiterindustrie wird dafür hauptsächlich Hafniumoxid (HfO_2 , $\epsilon_r = 25$), aber auch Zirkoniumoxid (ZrO_2), Bariumoxid (BaO), Lanthanoxid (La_2O_3), Yttriumoxid (Y_2O_3) und Ferroelektrika wie Blei-Strontium-Titanat ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) und Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) [78] verwendet. Die Verwendung von mit Dysprosium dotiertem HfO_2 oder Dysprosiumoxid (Dy_2O_3) als Gate-Dielektrikum wird untersucht [79].

2.7.2 Anwendungen für Ferroelektrika in der Mikroelektronik

Aufgrund ihrer hohen Permittivität eignen sich Ferroelektrika zur Herstellung von Kondensatoren für Dynamische Datenspeicher. Die Abscheidung erfolgt durch Sputtern oder metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD). Damit werden Permittivitäten > 200 erreicht [80]. Da sich die Kondensatoren mit der Zeit entladen, handelt es sich dabei um flüchtige Speicher.

Die Hysterese der elektrischen Polarisierung eines Ferroelektrikums kann zur Herstellung eines nichtflüchtigen Speichers verwendet werden [81]. Durch ein externes Feld kann die Richtung der remanenten Polarisierung eingestellt werden. Diese bleibt nach dem Abschalten des Feldes erhalten und kann wieder ausgelesen werden. Ferroelektrische Speicher (Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM) werden dort eingesetzt, wo geringe Datenmengen dauerhaft ohne Stromversorgung gespeichert werden müssen, beispielsweise in RFID-Tags oder zur Speicherung von BIOS-Einstellungen in handelsüblichen PCs [82].

Für manche Anwendungen weisen Ferroelektrika im Vergleich zu herkömmlichen Kondensatoren zu große Leckströme auf. In gewissen Grenzen lässt sich dieser Leckstrom durch einen Schichtaufbau kompensieren, in dem sich mikrokristalline, polykristalline und amorphe Schichten abwechseln [83]. Die kristallinen Schichten sind notwendig für eine hohe Permittivität, während die amorphen Schichten den Leckstrom unterbinden.

⁹ Der pitch ist der Abstand, mit dem sich periodische Strukturen wiederholen, der half pitch die Hälfte dieser Größe. Die Abmessungen der kleinsten Struktur (minimum feature size) sind noch kleiner.

2.7.3 Dielektrika mit hoher Permittivität für biophysikalische Anwendungen

Neben der Verwendung als Gate-Dielektrikum werden high- k -Dielektrika auch für die Herstellung von Koppelkondensatoren in miniaturisierten Neuroimplantaten benötigt, die auf der CMOS-Technik basieren. Als Beispiele hierfür seien Retina-Stimulatoren [4, 5] und Cochlea Implantate [3] genannt. Das Augenmerk liegt dabei auf der Verwendung biokompatibler Materialien, wie TiO_2 und Al_2O_3 [84].

Um Muskelschwächen aufgrund von Störungen des peripheren oder des zentralen Nervensystems zu therapieren, werden die betroffenen Muskeln elektrisch stimuliert. Bei der Verwendung perkutaner Elektroden¹⁰ besteht neben kosmetischen Aspekten und der mechanischen Belastung die Gefahr der Ausbreitung einer Infektion entlang der elektrischen Zuführung. Mit transkutanen Elektroden¹¹ ist es nicht immer möglich, für die Muskelstimulation ausreichend große Ströme durch die Haut zu schicken, ohne dass es zu Hautirritationen kommt. Daher werden in bestimmten Fällen für die Muskelstimulation Implantate verwendet, die das Muskelgewebe direkt mit kapazitiven Elektroden stimulieren [85]. Bei den Stimulationselektroden handelt es sich um anodisiertes Tantal (Ta_2O_5). Die Flächenkapazität beträgt etwa $0,6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [86].

¹⁰ Elektroden, deren elektrische Kontaktierung durch die Haut hindurch geführt wird.

¹¹ Elektroden, die auf die Haut aufgebracht werden.

2. Grundlagen

Kapitel 3

Dünnschicht-Testsysteme

3.1 Layout

Für die elektrische Charakterisierung verschiedener Dielektrika, die für die Herstellung kapazitiver Mikroelektroden in Frage kommen, wurden Testsysteme entworfen und hergestellt. Dieser Prozess wird in den folgenden Abschnitten erläutert. Es existieren drei verschiedene Varianten dieser Testsysteme, die in Abbildung 3.1 schematisch im Querschnitt dargestellt sind. Für alle Varianten wurden nichtleitende Substrate verwendet (Floatglas, Quarzglas oder oxidierte Silizium-Wafer). Die notwendigen Dünnschichten wurden seriell aufgebracht und gegebenenfalls strukturiert.

Variante 1 (Abb. 3.1a) besteht aus drei Schichten: unteres Metall, Dielektrikum und oberes Metall. Diese Variante ist am einfachsten herzustellen, da lediglich die obere Metallisierung strukturiert werden muss. Die untere Metallisierung wird vollflächig auf dem Substrat aufgebracht und beim Aufbringen des Dielektrikums wird lediglich ein kleiner Teil am Rand ausgespart. Zur Kontaktierung werden die Nadeln eines Waferprobers verwendet.

Bei der zweiten Variante (Abb. 3.1b) werden die MIM-Kondensatoren durch Leitbahnen auf dem Substrat mit großflächigen Kontakt-Pads verbunden. Die Pads sind so angeordnet, dass diese in einem passenden Spannrahmen mit Federkontaktstiften kontaktiert werden können. Gegenüber Variante 1 hat dies den Vorteil, dass bis zu 32 Kondensatoren gleichzeitig kontaktiert werden können. Allerdings ist die Prozessierung aufwändiger.

In der letzten Variante (Abb. 3.1c) wird die obere metallische Elektrode durch einen Elektrolyten ersetzt. Die Kontaktierung erfolgt ebenfalls durch Kontakt-Pads auf dem Substrat. Da der Elektrolyt die komplette aktive Fläche des Substrats benetzt, ist ein zusätzlicher Isolator mit geringer Permittivität notwendig, um die Fläche der einzelnen MIE-Kondensatoren zu definieren. Auf diesen Isolator wird ein Gefäß aufgesetzt, in den der Elektrolyt eingefüllt wird. Eine großflächige Elektrode, die in den Elektrolyt getaucht wird, dient als Gegenelektrode.

Abbildung 3.2 zeigt das Design der Teststrukturen. Für die elektrische Charakterisierung mittels Wafer-Prober wird die obere Metallisierung zu kleinen Quadraten strukturiert (Abb. 3.2a). Das Design enthält jeweils 20 quadratische Kondensator-Flächen mit Kanten-

3. Dünnschicht-Testsysteme

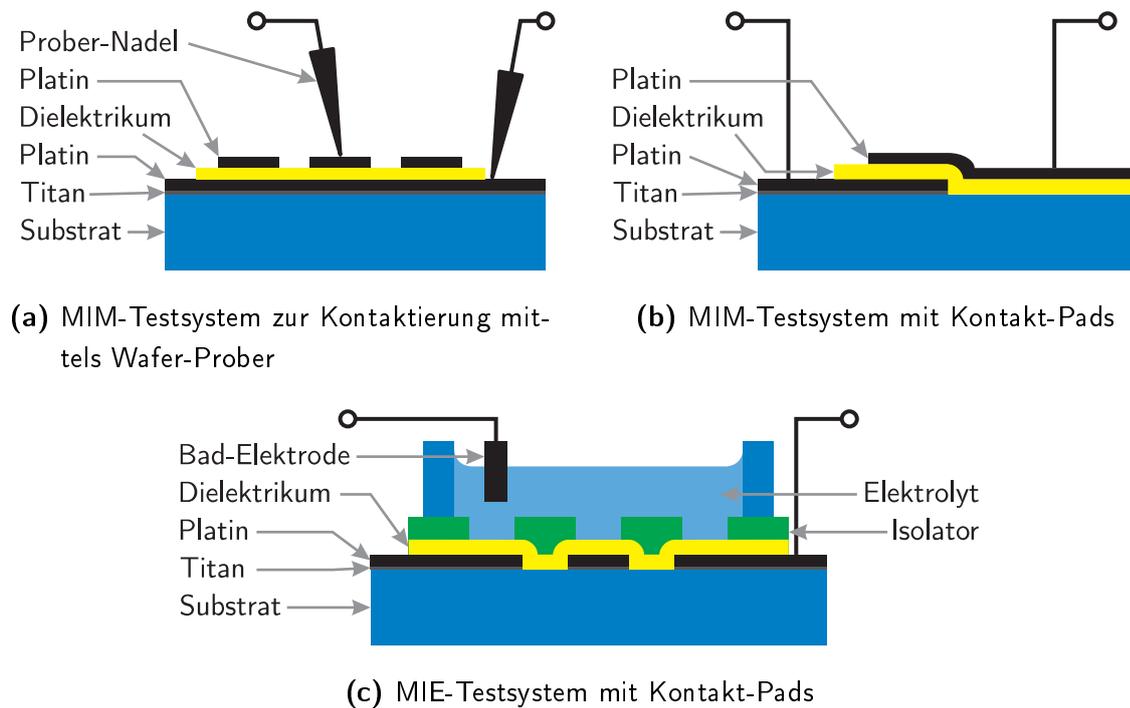


Abbildung 3.1: Verschiedene Varianten des Testsystems für die elektrische Charakterisierung. Nicht maßstabsgetreu.

längen von $10\ \mu\text{m}$ bis $1\ \text{mm}$. Diese Variation in der Fläche hat folgende Notwendigkeit: bei großen Flächen ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass es beispielsweise durch unzureichende Partikelfreiheit im Herstellungsprozess zu einem lokalen Kurzschluss zwischen den zwei Metallschichten kommt. Bei kleinen Flächen ist die Wahrscheinlichkeit dafür klein, allerdings wird es mit abnehmender Kapazität zunehmend schwieriger, diese exakt zu messen. Außerdem lässt sich durch die Messung der Kapazität verschieden großer Kondensatoren die parasitäre Kapazität des Messaufbaus bestimmen. Diese Methode wird in Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

Bei den MIM-Testsystemen mit Kontakt-Pads auf dem Substrat variiert die Kantenlänge der quadratischen Kondensatoren von $20\ \mu\text{m}$ bis $320\ \mu\text{m}$. In Abbildung 3.2b ist die untere Metallisierung grau und die obere Metallisierung schwarz dargestellt.

Abbildung 3.2c zeigt das Design der MIE-Testsysteme. Die Leitbahnen unterhalb des Dielektrikums und des Isolators sind grau dargestellt. Die Öffnungen des Isolators, die die aktive Fläche der MIE-Kondensatoren definieren, sind grün eingezeichnet. Auf das fertige Substrat wird ein Gefäß aufgeklebt, in das der Elektrolyt eingefüllt wird. Der blaue Kreis kennzeichnet den Bereich, der vom Elektrolyt überdeckt wird. Das Design verfügt über jeweils sechs quadratische MIE-Kondensatoren mit Kantenlängen von $20\ \mu\text{m}$ bis $320\ \mu\text{m}$, sowie über jeweils sechs runde Kondensatoren mit Durchmessern von $10\ \mu\text{m}$ bis $100\ \mu\text{m}$.

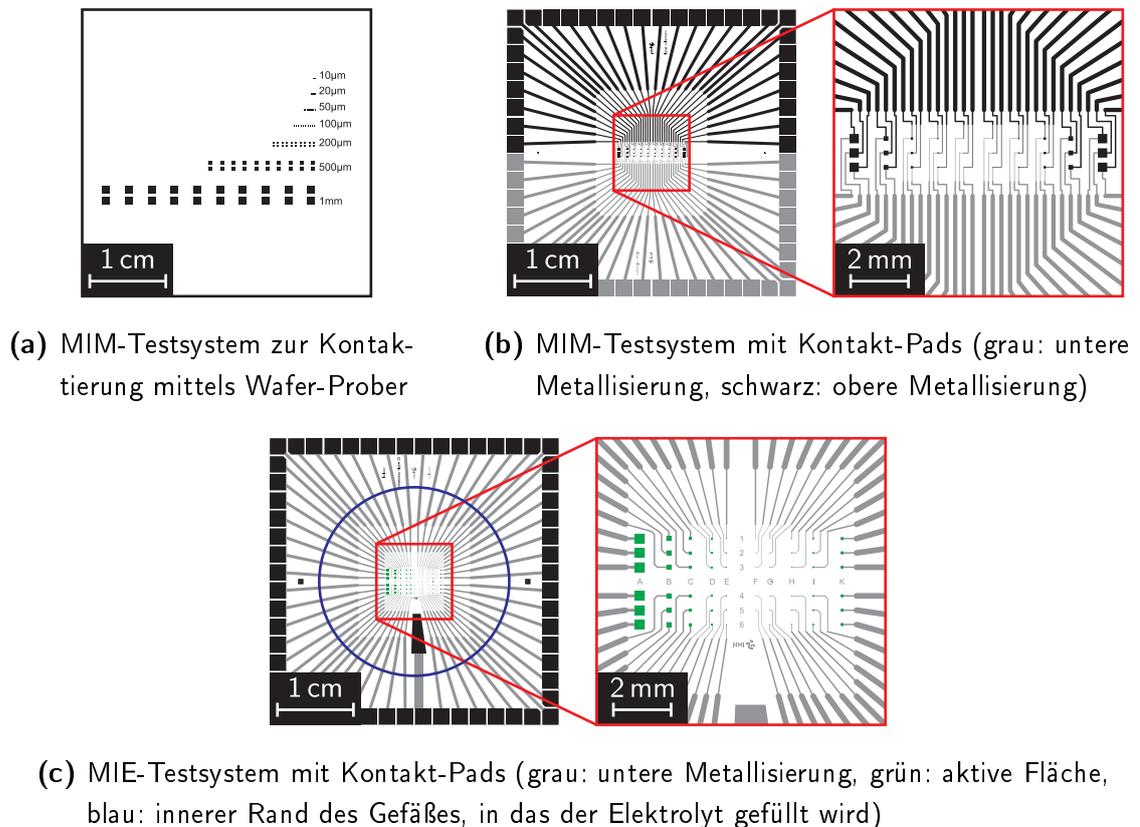


Abbildung 3.2: Design der Testsysteme für die elektrische Charakterisierung.

3.2 Herstellung der Testsubstrate

3.2.1 Metallisierung

Für die Herstellung biokompatibler Elektroden kann als Metallisierung Titan, Gold oder Platin verwendet werden. Unter diesen Materialien weist Platin die höchste Austrittsarbeit auf (siehe Tab. 2.2). Bei der Verwendung von Platin als Metallelektrode sind niedrigere Leckströme zu erwarten, daher wurde dieses Material für die Metallisierung verwendet. Außerdem verhält sich Platin inert und bildet keine Oxidschicht, wie man es beispielsweise bei Titan erwarten würde.

Die Metallschichten werden durch Sputtern hergestellt und können entweder durch Trockenätzen oder per Lift-off strukturiert werden. Der Nachteil des Lift-off-Prozesses besteht darin, dass nach dem Entfernen des Lacks Grate an den Elektroden- und Leitbahnkanten stehen bleiben können. Es handelt sich dabei um stark exponierte Stellen, die später vom Isolator überdeckt werden müssen. Aufgrund der Geometrie und der damit verbundenen Feldüberhöhung, wird an diesen Stellen ein elektrischer Durchbruch begünstigt, wenn an die Elektroden eine Spannung angelegt wird. Beim Trockenätzen besteht dieses Problem nicht, allerdings lässt sich diese Methode nur sinnvoll einsetzen, wenn das Material, das

3. Dünnschicht-Testsysteme

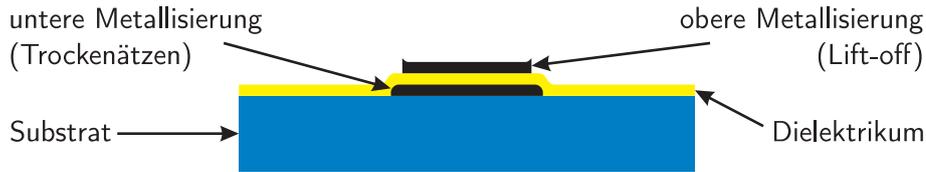


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch eine MIM-Elektrode. Die untere Metallisierung wird durch Trockenätzen strukturiert, um abgerundete Kanten zu erzielen. Bei der oberen Metallisierung findet die Strukturierung durch einen Lift-off-Prozess statt, so dass das Dielektrikum während des Prozesses nicht angegriffen wird.

sich unter der zu ätzenden Schicht befindet, durch den Ätzprozess nicht angegriffen wird. Deshalb erfolgt für die untere Metallisierung der MIM-Systeme und für die Leitbahnen der MIE-Systeme die Strukturierung durch Trockenätzen. Die obere Metallisierung der MIM-Systeme wird in einem Lift-off-Prozess strukturiert. In Abbildung 3.3 ist ein schematischer Querschnitt durch eine MIM-Elektrode dargestellt, die nach diesem Prinzip hergestellt wurde. Die Details dieser Prozesse sind im Anhang A.1.1 aufgeführt.

3.2.2 Isolator mit geringer Permittivität

In den MIE-Testsystemen wird durch Öffnungen im Isolator die aktive Fläche der MIE-Kondensatoren definiert. Außerdem werden durch diesen Isolator die Leitbahnen auf dem Substrat gegenüber dem Elektrolyt isoliert. Das System Leitbahn-Isolator-Elektrolyt stellt, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, eine parasitäre Kapazität C_p dar. Der Teil der Fläche der Leitbahnen einer Elektrode, der sich unterhalb des Elektrolyts befindet, trägt je nach Position der Elektrode etwa $1,9 \text{ mm}^2$ bis $2,9 \text{ mm}^2$. Damit die Messung der Kapazität C_E der Elektrode nicht verfälscht wird, ist es notwendig C_p möglichst klein zu gestalten. Dafür eignet sich ein Material mit geringer Permittivität.

Es wurden zwei Varianten untersucht: zum einen Siliziumnitrid (Si_3N_4), das in einem CVD-Prozess hergestellt wurde, zum anderen der Negativ-Fotolack SU-8 [87]. Die Details zur Herstellung finden sich im Anhang A.1.2. Der CVD-Isolator wird durch Trockenätzen strukturiert. Damit dadurch das high- k -Dielektrikum nicht angegriffen wird, erfolgt die Abscheidung und Strukturierung des Isolators vor dem Abscheiden des high- k -Dielektrikums

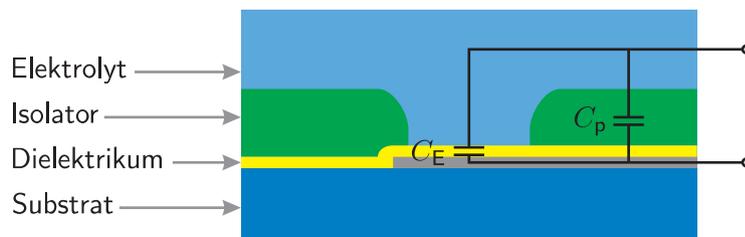
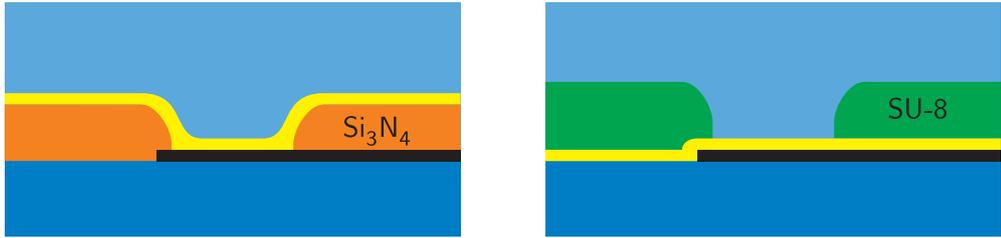


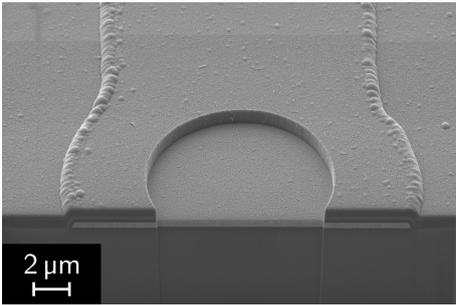
Abbildung 3.4: Kapazität C_E der Elektrode und parasitäre Kapazität C_p eines MIE-Testsystems.



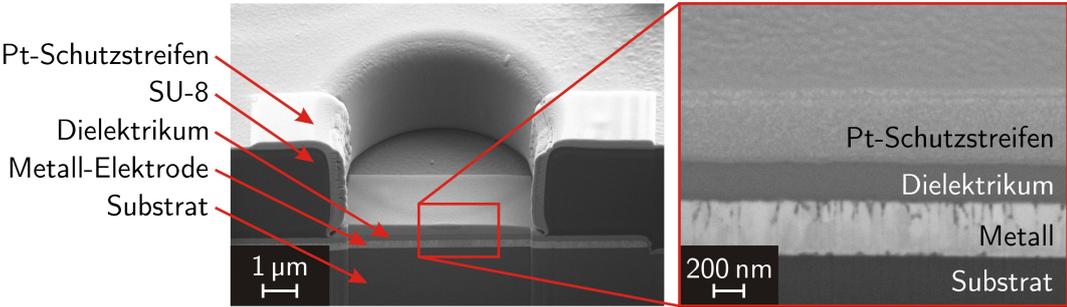
(a) Si_3N_4 (orange) als Isolator unter dem Dielektrikum (gelb) (b) Fotolack (grün) als Isolator auf dem Dielektrikum (gelb)

Abbildung 3.5: Varianten des Prozesses zur Herstellung einer MIE-Teststruktur.

(Abb. 3.5a). Um den Isolator noch sinnvoll strukturieren zu können, ist die maximale Schichtdicke begrenzt. Mit dem vorgestellten Prozess wird eine Schichtdicke von ca. 700 nm erreicht. Abbildung 3.6a zeigt eine SEM-Aufnahme eines mittels fokussiertem Ionenstrahl (focused ion beam, FIB) hergestellten Querschnitt einer MIE-Elektrode, die mit diesem Prozess hergestellt wurde. Diese Aufnahme wurde vor dem Abscheiden des Dielektrikums erstellt.



(a) Si_3N_4 als Isolator (vor der Beschichtung mit dem Dielektrikum)



(b) SU-8 als Isolator (vor der Querschnittpräparation wurde ein Platin-Schutzstreifen abgeschieden)

Abbildung 3.6: SEM-Aufnahmen von Querschnitten an MIE-Elektroden.

3. Dünnschicht-Testsysteme

Der Vorteil in der Verwendung eines Fotolacks als Isolator (Abb. 3.5b) besteht darin, dass sich dieser deutlich einfacher in größeren Schichtdicken herstellen lässt und zudem eine geringere relative Permittivität als Si_3N_4 aufweist. Für die Herstellung der MIE-Systeme wurde SU-8 3005 in einer Schichtdicke von $5\ \mu\text{m}$ verwendet. Wie in Tabelle 3.1 dargestellt fällt die parasitäre Kapazität dadurch etwa eine Größenordnung kleiner aus als bei der Verwendung von Si_3N_4 .

Tabelle 3.1: Theoretische Erwartungen für die parasitären Kapazitäten der MIE-Testsysteme.

Isolator	rel. Permittivität	Schichtdicke	parasitäre Kapazität
Si_3N_4	7,0	700 nm	160 pF bis 270 pF
SU-8 3005	3,2	$5\ \mu\text{m}$	11 pF bis 16 pF

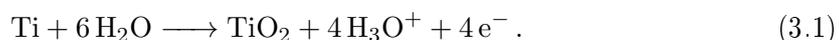
Nach einem Hardbake bei 200°C konnten beim SU-8 keine Nachteile bezüglich der Haftung auf dem Substrat im Vergleich zu Si_3N_4 festgestellt werden. Daher wurde für die Herstellung der MIE-Testsysteme SU-8 als Isolator gewählt. Abbildung 3.6b zeigt einen FIB-Querschnitt einer MIE-Elektrode, bei der SU-8 als Isolator verwendet wurde. Um trotz der bei der Bearbeitung mit dem fokussierten Ionenstrahl auftretenden Kantenverrundung den Schichtaufbau unverzerrt abbilden zu können, wurde vor der Querschnittspräparation ein Streifen aus Platin Ionenstrahl-induziert auf der Elektrode abgeschieden.

3.3 Dielektrikum

Es wurden Dielektrika getestet, die in unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden. Die Herstellung von Titanoxid (TiO_2) durch anodische Oxidation von Titan wurde untersucht. Mittels Atomic Layer Deposition (ALD) wurde ebenfalls TiO_2 und Hafniumoxid (HfO_2) abgeschieden. TiO_2 weist eine hohe Permittivität auf, während HfO_2 eine große Bandlücke besitzt. Des Weiteren wurde durch direktes Sputtern BaTiO_3 und mittels reaktivem Sputtern ein Mischoxid von Titan und Zirkonium ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) hergestellt.

3.3.1 anodische Oxidation

Einige Elemente bilden eine isolierende Oxidschicht, wenn sie in eine Elektrolytlösung getaucht werden und gegenüber einer inerten Gegenelektrode mit einer positiven Spannung beaufschlagt werden. Dazu gehören Aluminium, Hafnium, Niob, Tantal, Titan und Zirkonium [88]. Das heißt, dieses Verfahren eignet sich zur Herstellung von TiO_2 -Dünnschichten. Dazu wird eine Titanelektrode, wie in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt, in eine Elektrolytlösung getaucht und ein konstanter Strom eingepreßt. An der Grenzfläche zwischen Titan und dem Elektrolyten bildet sich TiO_2 [89]



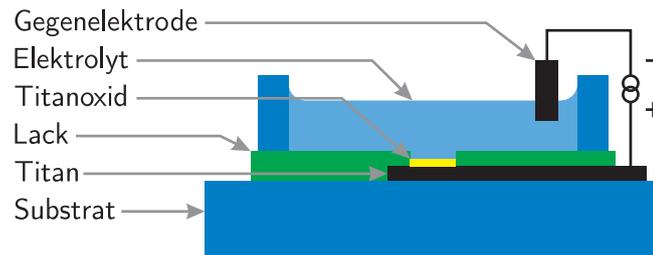


Abbildung 3.7: Prinzip der anodische Oxidation von Titan.

Die Oxidschicht wächst langsam auf, wodurch der elektrische Widerstand zunimmt. Mit zunehmender Oxiddicke ist eine größere Spannung notwendig, um den Strom an der Grenzfläche aufrecht zu erhalten. Begrenzt man die maximale Spannung U_{\max} durch die Verwendung einer spannungsbegrenzten Stromquelle, so kann dadurch die Oxiddicke d_{TiO_2} eingestellt werden. Empirisch ergibt sich ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen

$$d_{\text{TiO}_2} = aU_{\max} \quad (3.2)$$

a ist eine Konstante, die Werte zwischen $1,5 \text{ nm/V}$ und $3,0 \text{ nm/V}$ annimmt [90].

Um dieses Verfahren zu untersuchen, wurden Testsubstrate mit Leitbahnen und Elektroden aus Titan hergestellt, die in 10^{-3} -molarer Zitronensäure mit Stromdichten zwischen $0,5 \text{ mA/cm}^2$ und 5 mA/cm^2 anodisch oxidiert wurden. Abbildung 3.8a zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der anodisierten Elektroden. Die jeweilige Maximalspannung ist angegeben. Aufgrund der verschiedenen Oxiddicken der einzelnen Elektroden erscheinen diese in unterschiedlichen Interferenzfarben.

Betrachtet man die Elektroden genau, so fällt auf, dass die Oxidschicht porös ist. Dies ist beispielsweise in der Vergrößerung der auf 50 V anodisierten Elektrode in Abbildung 3.8a zu erkennen. Noch deutlicher ist die Porosität des Titanoxids in der SEM-Aufnahme in

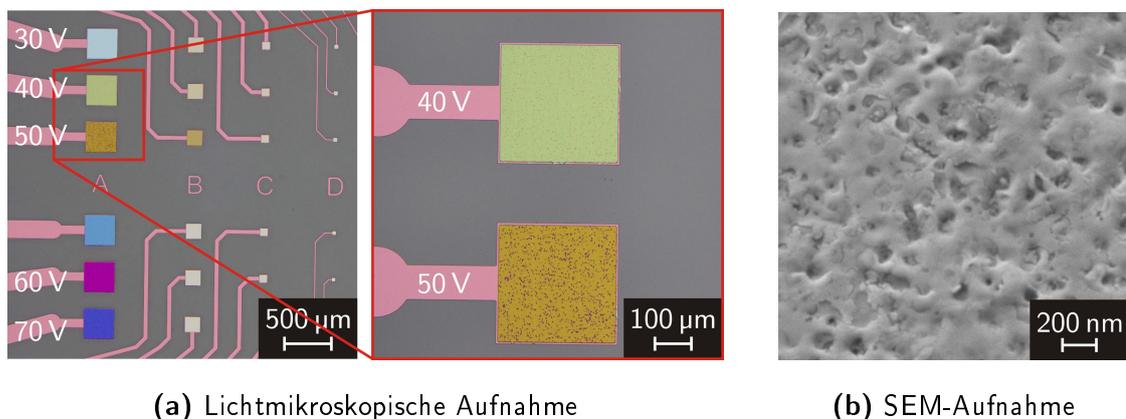


Abbildung 3.8: Mikroskop-Aufnahmen anodisierter Titanelektroden. Die jeweiligen Maximalspannungen während der Anodisation sind angegeben.

3. Dünnschicht-Testsysteme

Abbildung 3.8b zu erkennen. Die Poren entstehen durch lokale Durchbrüche während der Oxidation [91]. Deshalb zeigten die anodisierten Titanelektroden einen deutlich höheren Leckstrom als die mit den weiter unten beschriebenen Verfahren hergestellten kapazitiven Elektroden. Die Methode der anodischen Oxidation eignet sich daher nicht zur Herstellung gut isolierender TiO_2 -Schichten und wurde darum nicht weiter als Möglichkeit zur Herstellung kapazitiver Elektroden in Betracht gezogen.

3.3.2 ALD

Mittels ALD lassen sich äußerst dünne und gleichzeitig geschlossene Schichten herstellen. Es handelt sich um einen sich selbst begrenzenden Prozess, bei dem die Schichtdicke äußerst genau kontrolliert werden kann. Die Beschichtung läuft zyklisch ab und in jedem Zyklus erhöht sich die Schichtdicke um einen konstanten Wert. Dadurch wird auch auf nicht-planaren Substraten eine äußerst homogene Schichtdicke erreicht. Der Prozess ist in Abbildung 3.9a dargestellt. Für die Beschichtung wird das Substrat in eine Vakuumkammer gebracht, in die zunächst ein gasförmiger Präkursor eingelassen wird (beispielsweise Hafnium(IV)-chlorid, HfCl_4). Wenn Druck und Temperatur richtig gewählt sind, bildet dieser durch Chemisorption eine Monolage auf dem Substrat. Durch Spülen mit einem Inertgas wird der überschüssige Präkursor entfernt. Anschließend wird ein zweiter Präkursor eingelassen (beispielsweise Wasser oder Ozon), der mit der chemisorbierten Monolage reagiert und die erste Schicht des gewünschten Materials ergibt (hier: HfO_2). Es folgt ein weiterer Spülschritt, bevor der Zyklus von neuem beginnt [92].

Die Vorteile von ALD gegenüber anderen Beschichtungsprozessen liegen in der Homogenität über große Flächen, der guten Kantenbedeckung und der geringen Defektdichte. Allerdings lassen sich nur Materialien abscheiden, für die geeignete Präkursoren vorhanden sind. Verglichen mit anderen Verfahren, weist ALD eher moderate Abscheideraten auf.

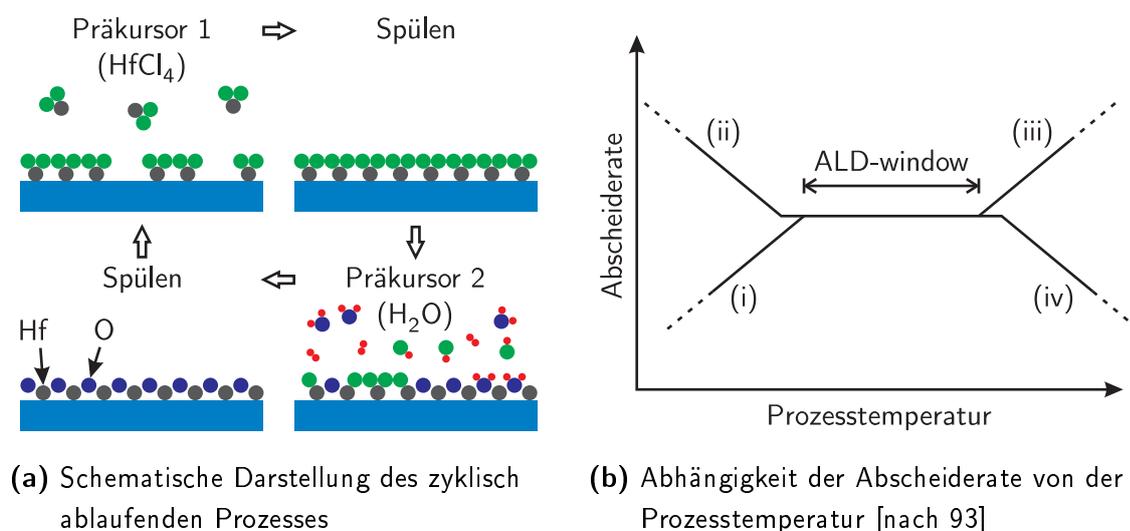


Abbildung 3.9: Details eines ALD-Prozesses.

Abbildung 3.9b zeigt die Abscheiderate eines ALD-Prozesses in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur. Der Bereich, in dem die Rate konstant ist, wird als *ALD window* bezeichnet, da hier keine konkurrierenden Prozesse stattfinden. Wenn für die Reaktion der beiden Präkursoren eine Temperaturschwelle überschritten werden muss, so kommt es unterhalb dieser Temperatur zu einer Verringerung der Abscheiderate, da nicht alle chemisorbierten Moleküle mit dem Präkursor reagieren (Bereich i). Bei einer zu geringen Temperatur kann es außerdem passieren, dass der Präkursor auf dem Substrat kondensiert und sich mehr als nur eine Monolage abscheidet (Bereich ii). In diesem Fall sind die Filme nicht dicht, sondern porös und verunreinigt. Wird die Temperatur zu hoch gewählt, besteht die Möglichkeit, dass der Präkursor auf dem Substrat oder bereits in der Gasphase dissoziiert und nicht-flüchtige Bestandteile sich auf dem Substrat abscheiden (Bereich iii). Dann handelt es sich nicht mehr um einen ALD-Prozess, sondern eher um chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD). Bei zu hoher Temperatur besteht außerdem die Gefahr, dass die Präkursoren von der Substratoberfläche wieder verdampfen, anstatt einen geschlossenen Film zu bilden (Bereich iv). Auch in diesem Fall ist die Abscheiderate reduziert.

Es wurden zwei Dielektrika untersucht, die mittels ALD hergestellt wurden: TiO_2 wegen seiner hohen relativen Permittivität und HfO_2 wegen der großen Bandlücke von 6 eV. Die Abscheidung von TiO_2 wurde von Oxford Instruments in Bristol, UK durchgeführt. Dafür wurde ein ALD-Prozess verwendet, bei dem zusätzlich ein Plasma in der Vakuumkammer erzeugt wird. Dadurch lässt sich das Wachstum amorpher Schichten mit besseren Isolationseigenschaften begünstigen. Die HfO_2 -Schichten wurden von Picosun in Masala, Finnland in einem rein thermischen ALD-Prozess hergestellt.

3.3.3 Direktes Sputtern von Bariumtitanat

Beim Sputtern (dt. Kathodenzerstäubung) handelt es sich um ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD) zur Herstellung dünner Schichten. Dabei werden Inertgas-Ionen aus einem Plasma auf ein Target beschleunigt. Beim Auftreffen werden aus dem Target Teilchen freigesetzt. Beim Magnetronsputtern wird vor dem Target ein inhomogenes Magnetfeld erzeugt. Elektronen bewegen sich in diesem Feld längs einer Schraubenbahn, wodurch die Zahl der Stöße mit Gasteilchen und damit die Ionisationsrate erhöht wird. Die Effizienz des Sputterprozesses wird dadurch erhöht. Das Prinzip ist in Abbildung 3.10a dargestellt. Die gesputterten Teilchen aus dem Target scheiden sich auf allen Oberflächen, die sich in der Nähe befinden, ab. Um das Plasma zu erzeugen, eignen sich Gleich- und Wechselspannung. Bei letzterer Variante entsteht der Potentialunterschied zwischen Plasma und Target durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Ionen und Elektronen. Das Sputtern von isolierenden Targets funktioniert ausschließlich mit Wechselspannung. Üblicherweise wird hierfür eine Frequenz von 13,56 MHz (radio frequency, RF) verwendet. Der Vorteil von Sputtern gegenüber anderen PVD-Verfahren – wie thermischem Verdampfen – liegen zum einen in der konstanten Abscheiderate, sowie

3. Dünnschicht-Testsysteme

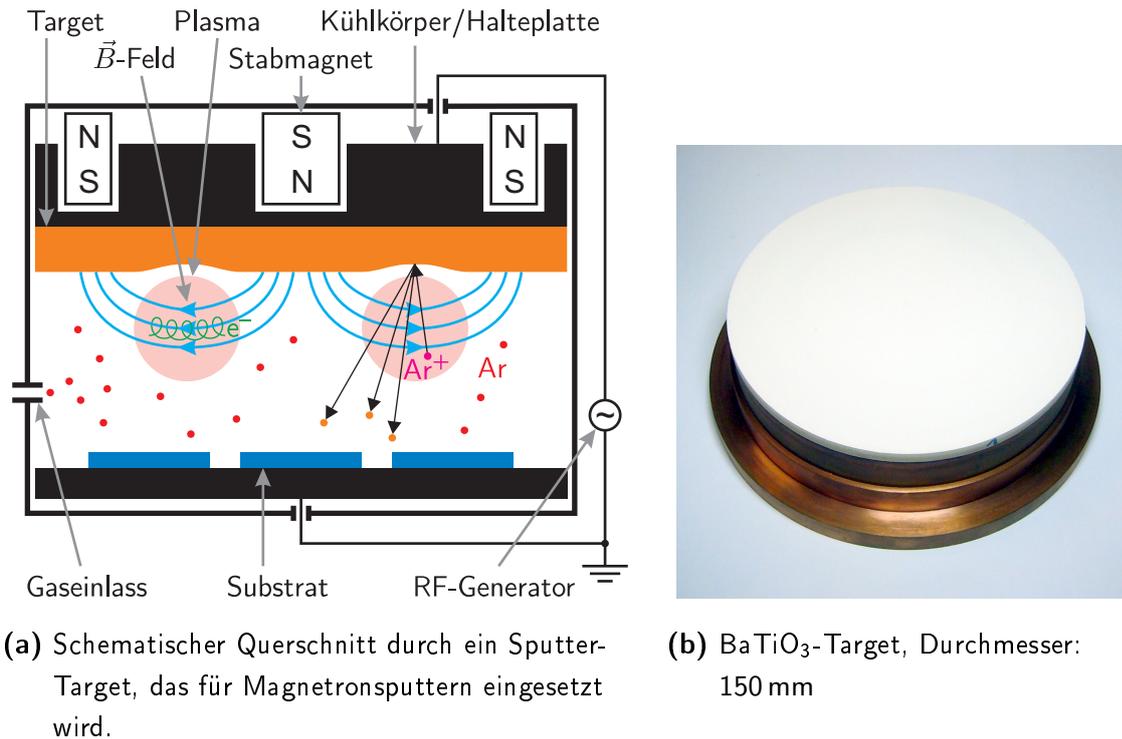


Abbildung 3.10: Details zum Sputterprozess.

in der höheren Auftreffenergie der Teilchen auf dem Substrat. Dadurch wird die Bildung dichter Schichten begünstigt.

Darüber hinaus können beim Sputtern auch Targets eingesetzt werden, die aus mehr als nur einem Element bestehen. Dadurch ist es möglich, die Stöchiometrie des Targets in die abgeschiedene Schicht zu übertragen, sofern das Target keine flüchtigen Elemente enthält. Beim Verdampfen ist dies aufgrund verschiedener Dampfdrücke bzw. Siedepunkte unterschiedlicher Materialien nicht unbedingt möglich.

RF-Sputterprozesse eignen sich sehr gut zur Abscheidung von BaTiO₃ [94–96]. Die untersuchten BaTiO₃-Schichten wurden in einer Sputteranlage vom Typ Z550 von Leybold hergestellt. Als Target dient eine keramische BaTiO₃-Platte, die auf eine wassergekühlten Kupfer-Halterung gebondet ist (siehe Abb. 3.10b). Das Target weist eine Reinheit von 99,9% auf. Die Substrate werden auf einem rotierenden Substratteller aufgebracht. Dadurch kann eine große Anzahl von Substraten gleichzeitig beschichtet werden. Zudem wird durch die Bewegung relativ zum Target eine homogene Schichtdicke auf dem Substrat sichergestellt.

3.3.4 Reaktives Sputtern

Während beim direkten Sputtern das Target dieselbe Zusammensetzung wie die abgeschiedene Schicht aufweist, findet beim reaktiven Sputtern zusätzlich eine Reaktion des gesputterten Materials mit der Atmosphäre in der Vakuumkammer statt. Dazu wird zusätzlich

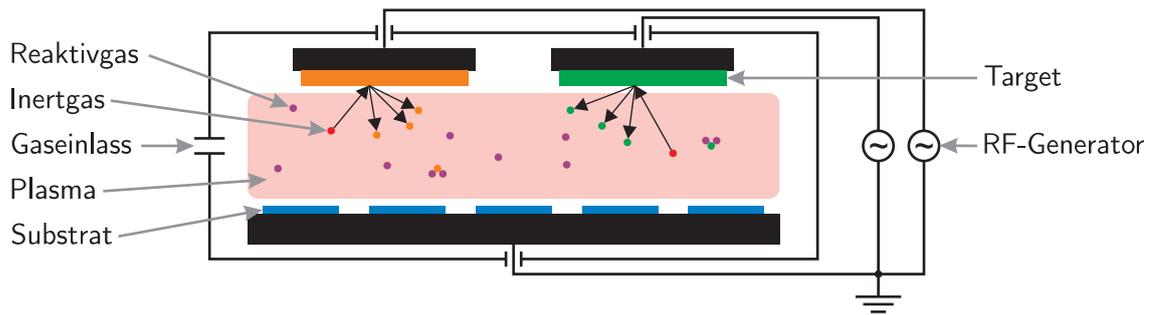


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung eines reaktiven Sputterprozesses mit zwei unterschiedlichen Targets.

zum Inertgas, das für das Sputtern benötigt wird, ein reaktives Gas eingelassen. Beim Sputtern von metallischen Targets lassen sich auf diese Weise auch Oxide oder Nitride abscheiden, wenn zusätzlich Sauerstoff beziehungsweise Stickstoff in die Kammer eingelassen wird. Für die Herstellung von Misch-Schichten kann auch von mehreren Targets gleichzeitig gesputtert werden. Dieses Prinzip ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Durch eine Variation der Leistung des RF-Generators an den einzelnen Targets oder durch gepulste Abscheidung kann das Stoffmengenverhältnis in der abgeschiedenen Schicht variiert werden.

Titan-Zirkonium-Oxid

Durch reaktives Sputtern wurde ein Dielektrikum hergestellt, das aus einem Gemisch aus TiO_2 und ZrO_2 besteht. Während das TiO_2 eine hohe Permittivität besitzt, weist das ZrO_2 eine hohe Bandlücke auf. Es wird erwartet, dass diese Schicht sowohl eine hohe Flächenkapazität, als auch geringe Leckströme zeigt. Die Abscheidung wurde von Siemens Corporate Technology in München durchgeführt. Im Folgenden wird dieses Dielektrikum als $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ bezeichnet. Der Parameter x beträgt etwa 0,75. Es wurde gleichzeitig von einem Titan- und einem Zirkonium-Target gesputtert, während Sauerstoff als Reaktivgas zugeführt wurde [97, 98]. Für eine gleichmäßige Beschichtung wurden die Substrate unter den Targets auf einem rotierenden Substrathalter bewegt. Die Substrate wurden während der Abscheidung auf 400°C geheizt.

Bariumtitanat

Beim Sputtern von BaTiO_3 empfiehlt sich die Verwendung von Sauerstoff zusätzlich zum Inertgas. Dadurch wird die Bildung von Sauerstoff-Fehlstellen vermieden. Streng genommen handelt es sich dabei auch um einen reaktiven Sputterprozess. Beim Sputtern wurde ein Gesamtfluss der zugeführten Gase von 110 sccm konstant gehalten. Dadurch ergibt sich ein Prozessdruck von etwa 10^{-2} mbar. Abbildung 3.12 zeigt die Sputterrate bei verschiedenen Verhältnissen der Ar- und O_2 -Flüssen. Die Sputter-Effizienz von Argon ist aufgrund der höheren Masse deutlich größer als die von Sauerstoff. Mit zunehmendem O_2 -Anteil in der Sputter-Atmosphäre sinkt daher die Sputterrate.

3. Dünnschicht-Testsysteme

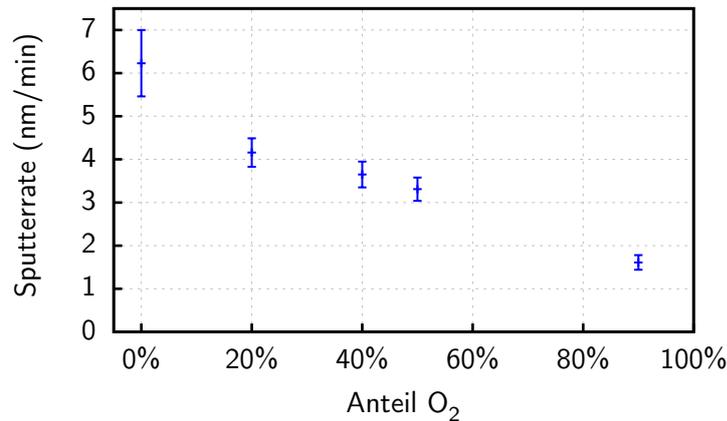


Abbildung 3.12: Sputterrate für BaTiO₃ für unterschiedliche Ar/O₂-Gemische.

3.3.5 Annealing

Nach dem Sputtern der BaTiO₃-Schichten wurde bei Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C ein Annealing in einer Sauerstoff-Atmosphäre bei Normaldruck durchgeführt. Es wurde dafür ein Rohrofen vom Typ FRH-200/500/1200 (Linn High Therm) verwendet. Die Proben wurden mit einer Rate von 10 K/min auf die Endtemperatur geheizt, die dann für 4 Stunden gehalten wurde. Abbildung 3.13 zeigt den programmierten Verlauf der Temperatur, sowie die tatsächliche Temperatur. Die Regelparameter der Temperatursteuerung wurden dahingehend optimiert, dass nach dem Aufheizen keine Überschwinger¹² auftreten, so dass eine definierte Annealing-Temperatur eingehalten werden kann. Wie in Abbildung 3.13 zu erkennen ist, fällt die Abweichung zwischen Soll- und Ist-Temperatur während der Aufheizphasen und der Phase, in der die Temperatur konstant gehalten wird,

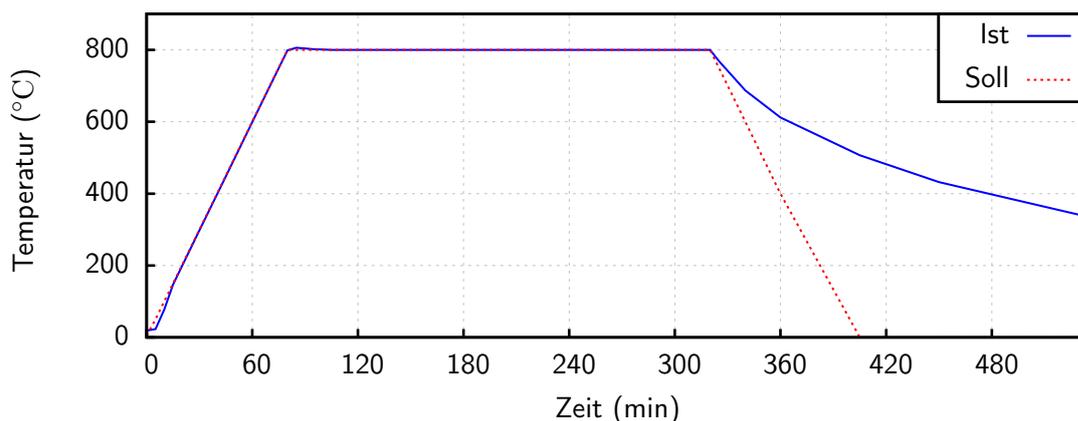


Abbildung 3.13: Vergleich der Soll- und Ist-Werte des Temperaturverlaufs beim Annealing der BaTiO₃-Schichten.

¹² Abweichungen der Ist-Temperatur von der Soll-Temperatur nach dem Ende der Aufheizphase.

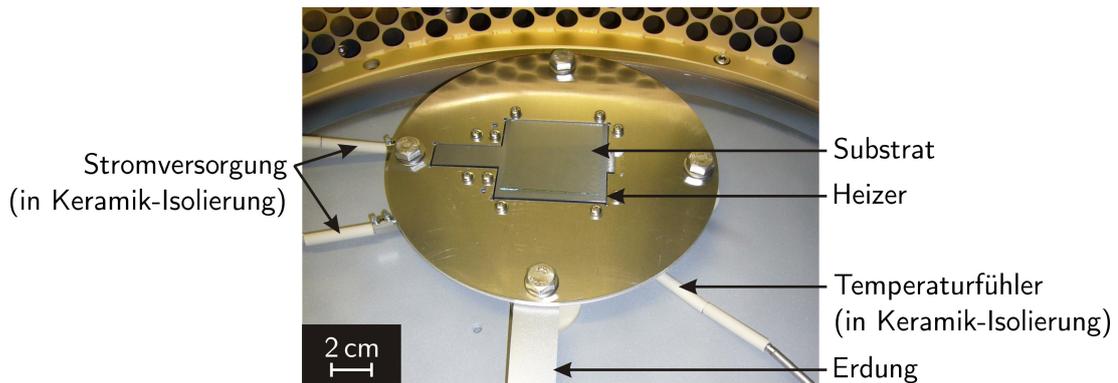


Abbildung 3.14: Siliziumnitrid-Heizelement für die *in-situ*-Heizung während des Sputterns von BaTiO_3 .

äußerst gering aus und beträgt maximal 10 K. Während des gesamten Prozesses wurde die Ofenkammer mit 1500 sccm Sauerstoff gespült.

Um zu überprüfen, ob eine *in-situ*-Heizung Vorteile gegenüber dem Annealing bringt, wurde zusätzlich ein Heizer entworfen und hergestellt, mit dem die Substrate während der Abscheidung auf bis zu $750\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt werden können. Der Heizer ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Siliziumnitrid-Keramik, die resistiv geheizt wird. Für den Heizer wurde eine Aluminium-Halterung angefertigt. Die maximale Größe des Substrats ist auf $49\text{ mm} \times 49\text{ mm}$ beschränkt. In der Rückseite der Keramik befindet sich eine Bohrung, die ein Thermoelement aufnimmt, mit dem die Temperatur des Heizers bestimmt wird. Die Stromversorgung des Heizers erfolgt über einen regelbaren Trenntrafo.

Um den Heizer verwenden zu können, musste der Substratteller ausgebaut werden. Im Normalfall stellt der Substratteller die Gegenelektrode zum Sputtertarget, das an den RF-Generator angeschlossen ist, dar. Daher liegt er auf Erdpotential. Beim Betrieb mit dem *in-situ*-Heizer ersetzt die Aluminium-Halterung, in die dieser eingepasst ist, die Gegenelektrode. Obwohl darauf geachtet wurde, die Halterung sorgfältig zu erden, wurde ein Teil der RF-Leistung aus dem Gerät ausgekoppelt. Dies führte zu unkontrollierbaren Fehlfunktionen der Druckmesszellen, die zur automatischen Abschaltung des RF-Generators führten. Damit konnte kein stabiler Abscheidprozess durchgeführt werden.

Ein weiterer Nachteil, der bei der Verwendung der *in-situ*-Heizung anstelle des Annealings im Anschluss an die Abscheidung auftritt, ist die begrenzte Abmessung des Heizers. Pro Prozess konnte nur ein Substrat beschichtet werden. Zudem fällt die Möglichkeit weg, das Substrat während der Abscheidung zu bewegen, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erreichen. Wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, können auch durch Annealing BaTiO_3 -Schichten mit hoher Permittivität hergestellt werden. Daher wurde auf die Verwendung der *in-situ*-Heizung bei der Abscheidung dieser Schichten verzichtet.

3. Dünnschicht-Testsysteme

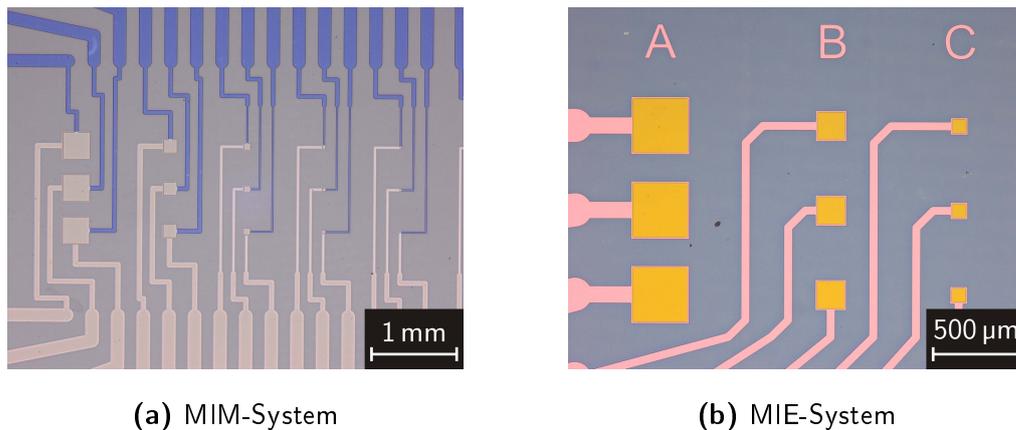


Abbildung 3.15: Lichtmikroskopische Aufnahmen vollständig prozessierter Testsysteme.

3.3.6 Strukturierung des Dielektrikums

Bei den Testsystemen, die mittels Kontaktpads kontaktiert werden, muss sichergestellt werden, dass diese nicht durch das Dielektrikum bedeckt sind. Dies wird entweder durch eine Schattenmaske, welche die Kontaktpads während der Beschichtung abdeckt oder durch Trockenätzen nach der Beschichtung erreicht. Die Schattenmaskentechnik wurde bei den BaTiO_3 -Prozessen verwendet. Bei den ALD-Prozessen, sowie bei der Beschichtung mit $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ war dies allerdings nicht möglich. Daher wurden diese Dielektrika lithographisch strukturiert. Dafür wurde ein rein physikalischer Ätzprozess gewählt. Die Details dieses Prozesses finden sich im Anhang A.1.3.

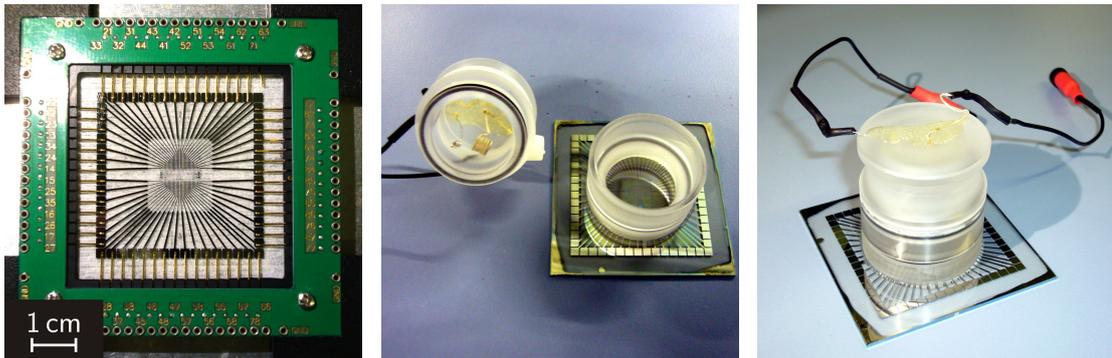
In Abbildung 3.15 sind vollständig prozessierte Dünnschicht-Testsysteme dargestellt. Beim MIM-System (Abb. 3.15a) erscheinen die Leitbahnen, die sich unter dem Dielektrikum (in diesem Fall BaTiO_3) befinden, blau, während die Leitbahnen darüber metallisch glänzen. Beim MIE-System (Abb. 3.15b) erscheint die aktive Fläche der Elektroden aufgrund des durch das Dielektrikum (hier: $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) erzeugten Interferenzkontrast gelblich.

3.4 Vorbereitung für die elektrische Charakterisierung

Abbildung 3.16a zeigt ein MIM-Testsystem, das für die elektrische Charakterisierung in einen Halter eingespannt wurde. Der Halter verfügt über Federkontaktstifte, mit denen die Kontaktpads kontaktiert werden. Es handelt sich dabei um eine MEA-Halterung (Multi Channel Systems MCS GmbH), die dahingehend optimiert wurde, dass die parasitäre Kapazität zwischen benachbarten Kanälen und zur Erdung möglichst klein ausfällt.

Auf die MIE-Testsysteme wird ein Kunststoffring aus Polycarbonat mit Innengewinde auf das Substrat geklebt. Dafür wird Elastosil E41 (Wacker Chemie AG) verwendet. Es handelt sich dabei um einen Silikonkautschuk, der sowohl auf SU-8, als auch auf Polycarbonat gut haftet. In den Ring lässt sich ein Gefäß einschrauben, das mit einem Deckel

3.4 Vorbereitung für die elektrische Charakterisierung



- (a) MIM-Testsubstrat, eingespannt in Halter für elektrische Kontaktierung.
- (b) MIE-Testsubstrat mit aufgeklebtem Elektrolytgefäß. Die Gegenelektrode (Pt) und die Referenzelektrode (Ag/AgCl) sind in den Deckel eingeklebt.
- (c) MIE-Testsubstrat mit geschlossenem Elektrolytgefäß.

Abbildung 3.16: Fertiggestellte Testsubstrate für die elektrische Charakterisierung der Dielektrika.

verschlossen werden kann, wie in Abbildung 3.16c gezeigt. Dadurch wird verhindert, dass der Elektrolyt bei langen Messungen verdunstet. Als Referenz- und Gegenelektrode wurden je ein Silber- beziehungsweise ein Platindraht in den Deckel eingeklebt. Der Silberdraht wurde in Salzsäure elektrochemisch chloriert. Dadurch entsteht eine Silber-Silberchlorid-Referenzelektrode.

3. *Dünnschicht-Testsysteme*

Kapitel 4

Elektrische Charakterisierung

4.1 Kapazitätsmessung

4.1.1 Messaufbau

AC-Messung

Zur Bestimmung der Kapazität der MIM- und MIE-Systeme wurden die in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Verfahren verwendet. Für die AC-Kapazitätsmessung wurde ein Frequenzgang-Analysator Solarton 1260 (Solartron Group Ltd.) benutzt. Dieser erzeugt sinusförmige Wechselspannungen mit Frequenzen zwischen $10\ \mu\text{Hz}$ und $32\ \text{MHz}$. Zudem besitzt das Gerät drei Eingänge, von denen zwei für die Messung von Spannungen und einer zur Strommessung verwendet werden können. Außerdem wird die Phasenlage der gemessenen Signale zueinander bestimmt. Die bestmögliche Auflösung der Strommessung beträgt $200\ \text{pA}$.

Die Konfiguration des Messaufbaus ist in Abbildung 4.1a dargestellt. Ein PC steuert den Analysator und erfasst die Messdaten. Für die Kapazitätsmessung werden Spannungssignale mit einer Amplitude von $100\ \text{mV}$ verwendet. Für eine Kapazität von $1\ \text{pF}$ ergibt sich damit bei einer Frequenz von $1\ \text{kHz}$ eine Amplitude des Stroms von etwa $630\ \text{pA}$. Da

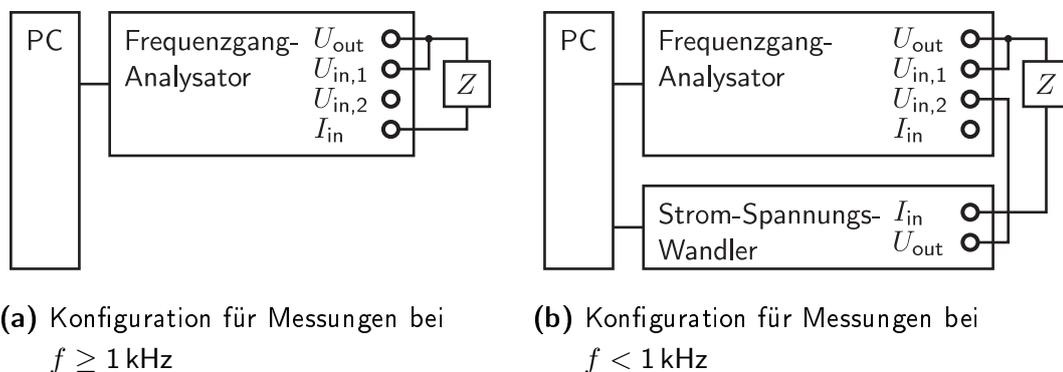


Abbildung 4.1: Messaufbau zur Bestimmung der Kapazität mittels Frequenzgang-Analysator. Z ist die komplexe, frequenzabhängige Impedanz der untersuchten Probe.

4. Elektrische Charakterisierung

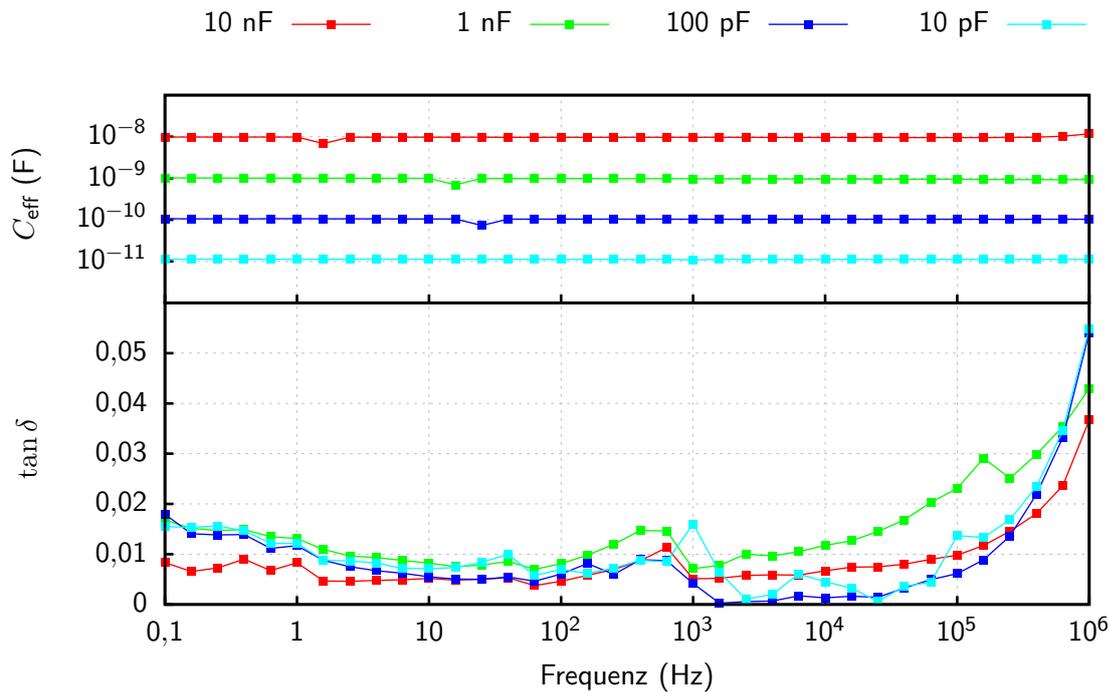


Abbildung 4.2: Test der Kapazitätsmessung mittels Frequenzgang-Analysator an kommerziell erhältlichen Kondensatoren.

der resultierende Strom antiproportional mit der Frequenz skaliert, eignet sich das Gerät in dieser Konfiguration für die Kapazitätsmessung mit pF-Auflösung nur bei Frequenzen oberhalb von 1 kHz.

Für Messungen bei kleineren Frequenzen wurde zusätzlich ein Strom-Spannungswandler vom Typ Keithley 428 (Keithley Instruments Inc.) verwendet. Dieser gibt ein Spannungssignal aus, das proportional zum gemessenen Strom ist. Dieses Signal wird dann vom Frequenzgang-Analysator gemessen. Damit kann eine Genauigkeit der Strommessung von weniger als 2 pA erreicht werden. Abbildung 4.1b zeigt diese Konfiguration. Der Verstärkungsfaktor und die Integrationszeiten des Strom-Spannungswandlers werden automatisiert für jede Frequenz vom Mess-PC festgelegt.

Um den Aufbau zu testen, wurden kommerziell erhältliche Kondensatoren vermessen. Es handelt sich dabei um Keramik-Kondensatoren mit einer Toleranz in der Kapazitätsangabe von 5%. Abbildung 4.2 zeigt das Ergebnis dieser Testmessung. Die effektive Kapazität C_{eff} und der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ wurden nach Gleichung 2.17 beziehungsweise 2.19 bestimmt. Die Messungen zeigen, dass Kapazitäten zwischen 10 pF und 10 nF im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 1 MHz zuverlässig bestimmt werden können.

Spannungsrampen

Für die Kapazitätsmessung mittels Spannungsrampen wurde ein Funktionsgenerator vom Typ Agilent 33220A (Agilent Technologies, Inc.), der oben beschriebene Strom-Spannungs-

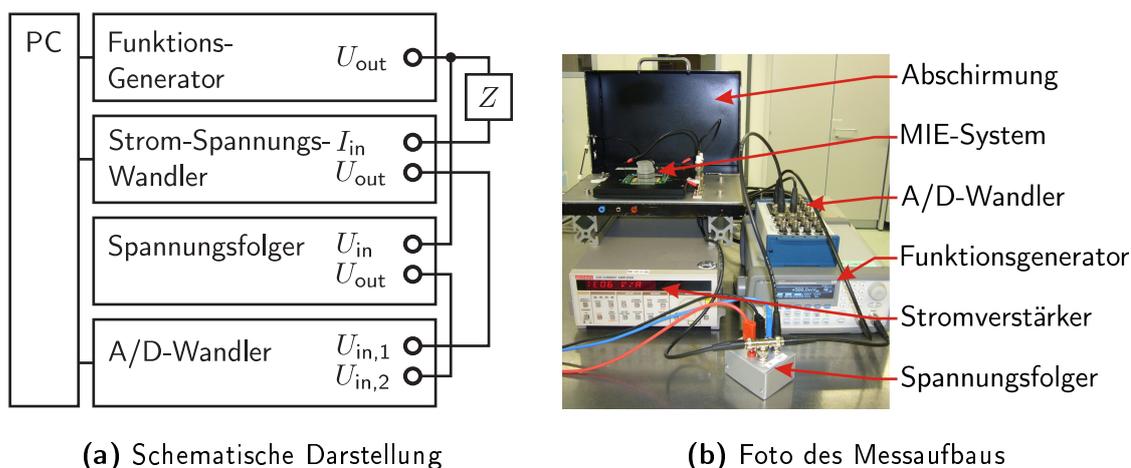


Abbildung 4.3: Messaufbau zur Bestimmung der Kapazität mittels Spannungsrampen.

wandler Keithley 428 und ein Datenerfassungsgerät NI USB-6212 (National Instruments Corporation) verwendet. Der Messaufbau ist in Abbildung 4.3a skizziert. Die zu messende Kapazität ist an den Frequenzgenerator angeschlossen. Dieser gibt eine Spannungsrampe aus und der resultierende Strom wird vom Strom-Spannungswandler mit einem definierten Verstärkungsfaktor in ein Spannungssignal umgewandelt. Dieses Signal wird über das Datenerfassungsgerät aufgezeichnet. Das Spannungssignal, das der Funktionsgenerator ausgibt, wird zur Kontrolle ebenfalls aufgezeichnet. Um den Verlauf der Spannungsrampe durch die Messung nicht zu verändern, wird ein Spannungsfolger verwendet. Es handelt sich dabei um einen Eigenbau (siehe Anhang A.2.1). Die maximale Sampling-Frequenz des Datenerfassungsgeräts beträgt $4 \cdot 10^5$ Samples pro Sekunde. Die beiden Signale werden mit einer Zeitaufösung von $5 \mu\text{s}$ aufgezeichnet. Abbildung 4.3b zeigt eine Fotografie des Messaufbaus. Die zu messende Kapazität findet sich in einer Metallbox, die als Abschirmung dient (Faraday'scher Käfig). Für die Messung wird diese natürlich geschlossen.

Um die Messung zu automatisieren, wurde im Programmiersystem LabVIEW (National Instruments Corporation) ein Programm erstellt, mit dem die Datenerfassung durchgeführt, sowie der Funktionsgenerator und der Strom-Spannungswandler konfiguriert werden. Dieses Programm übergibt die Form und die Amplitude der Spannungsrampe an den Funktionsgenerator und regelt die Integrationszeit und den Verstärkungsfaktor des Strom-Spannungswandlers. Spannung und Strom werden zeitaufgelöst gemessen. Der Funktionsgenerator gibt ein Trigger-Signal aus, das zur Synchronisierung der Messung verwendet wird.

Aus diesen Daten lässt sich die Kapazität nach Gleichung 2.29 bestimmen. Abbildung 4.4 zeigt die Kapazitätsmessung an einer 50 nm dicken HfO_2 -Schicht, die mittels ALD hergestellt wurde. Wie in Gleichung 2.26 beschrieben, wird nach der Einschwingzeit τ ein konstanter Strom erwartet. Die Dauer der Rampe sollte größer sein als diese Zeitkonstante. Im Experiment hat sich eine Rampe mit einer Steigung von -1 mV/s und einer Dauer von $500 \mu\text{s}$ als sinnvoll erwiesen.

4. Elektrische Charakterisierung

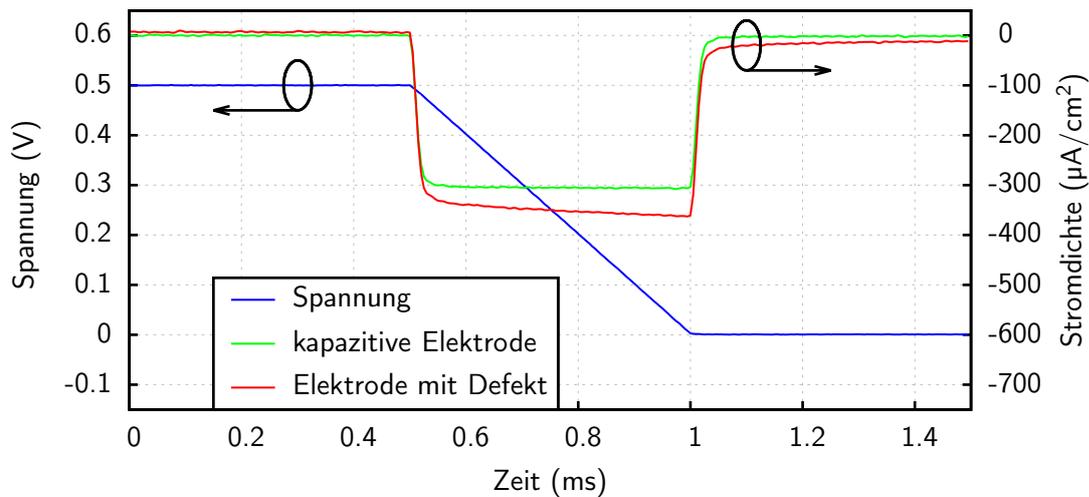


Abbildung 4.4: Kapazitätsmessung mittels Spannungsrampe an einer 50 nm dicken HfO_2 -Schicht, die mittels ALD hergestellt wurde.

Die blaue Linie in Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf der Spannung und die grüne Linie die Stromantwort einer Elektrode, die sich rein kapazitiv verhält und daher einen rechteckigen Verlauf der Stromantwort aufweist. Die rote Linie zeigt die Stromantwort einer Elektrode, die einen Defekt enthält, und daher von diesem rechteckigen Verlauf abweicht. Es ist zusätzlich ein ohmscher Anteil in Form einer Überlagerung des Verlaufs der Spannungsrampe zu erkennen. Diese Methode der Kapazitätsmessung eignet sich demnach gut, um defekte und intakte kapazitive Elektroden voneinander zu unterscheiden. Für die Bestimmung der Permittivität der einzelnen Dielektrika wurden nur Elektroden verwendet, die in diesem Test ein kapazitives Verhalten aufwiesen.

4.1.2 Eliminierung der parasitären Kapazität

Bei der Messung kleiner Kapazitäten lässt es sich nicht vermeiden, dass das Messergebnis durch parasitäre Kapazitäten verfälscht wird. Zum einen müssen für die Messung kleiner Ströme Koaxialkabel verwendet werden, die selbst eine Kapazität aufweisen, zum anderen sind die Leitbahnen auf dem Substrat kapazitiv an die Masse gekoppelt, insbesondere bei den MIE-Systemen, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Da diese parasitären Kapazitäten C_p parallel zur Kapazität C_E der Mikroelektrode liegen, gilt für die gemessene Kapazität C

$$C = C_p + C_E = C_p + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} = C_p + c_E A \quad \text{mit} \quad c_E := \frac{C_E}{A} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d}. \quad (4.1)$$

A beschreibt die Fläche der Elektrode und d die Dicke des Dielektrikums. Um die parasitäre Kapazität zu eliminieren, werden mehrere Messungen an Elektroden mit unterschiedlichen Flächen A_i durchgeführt. Trägt man die gemessenen Kapazitäten C_i wie in Abbildung 4.5 dargestellt über der Fläche auf, so lässt sich durch die Messdaten eine Ausgleichsgerade legen. Die Kapazität pro Fläche c_E beschreibt die Steigung dieser Gera-

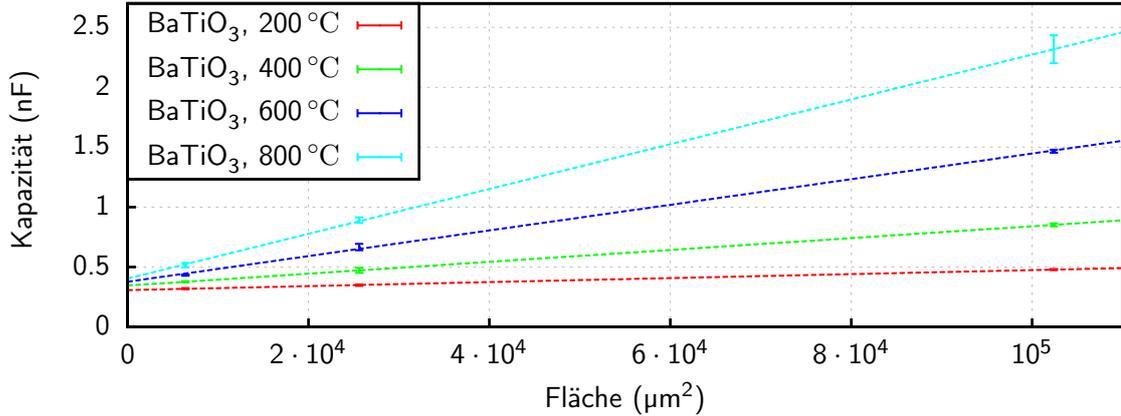


Abbildung 4.5: Kapazitätsmessung bei verschiedenen Flächen zur Eliminierung der parasitären Kapazität.

den und C_p den Ordinatenschnittpunkt. Die Parameter c_E und C_p lassen sich durch eine lineare Regression bestimmen [99]. Es gilt¹³

$$c_E = \frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})(C_i - \bar{C})}{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2} \quad \text{und} \quad C_p = \bar{C} - c_E \bar{A}. \quad (4.2)$$

Abbildung 4.5 zeigt dieses Prinzip am Beispiel von vier 80 nm dicken BaTiO₃-Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden. Die Messung wurde an einem MIE-System vorgenommen. In diesem Fall beträgt die parasitäre Kapazität etwa 360 pF.

Aus der Kapazität pro Fläche ergibt sich dann die relative Permittivität

$$\varepsilon_r = \frac{c_E d}{\varepsilon_0}. \quad (4.3)$$

4.1.3 Kapazitätsmessung

MIM-Systeme

Abbildung 4.6 zeigt das Ergebnis einer AC-Kapazitätsmessung an MIM-Systemen, bei denen BaTiO₃ als Dielektrikum verwendet wurde. Das BaTiO₃ wurde bei verschiedenen Temperaturen getempert. Die effektive relative Permittivität ist für die jeweiligen Proben zwischen 1 Hz und 100 kHz nahezu konstant. Für Proben, die bei 200 °C und 400 °C getempert wurden, ist die Permittivität relativ gering und beträgt etwa 13. Bei höheren Temperaturen getemperten Proben weisen deutlich größere Permittivitäten auf. In Abschnitt 5.2 wird gezeigt, dass sich die Mikrostruktur des BaTiO₃ zwischen 400 °C und 600 °C ändert. Der Anstieg in der Permittivität ist also mit einer Änderung der Kristallgefüges verknüpft.

¹³ \bar{x} beschreibt das arithmetische Mittel der Messgrößen x_1, x_2, \dots, x_n .

4. Elektrische Charakterisierung

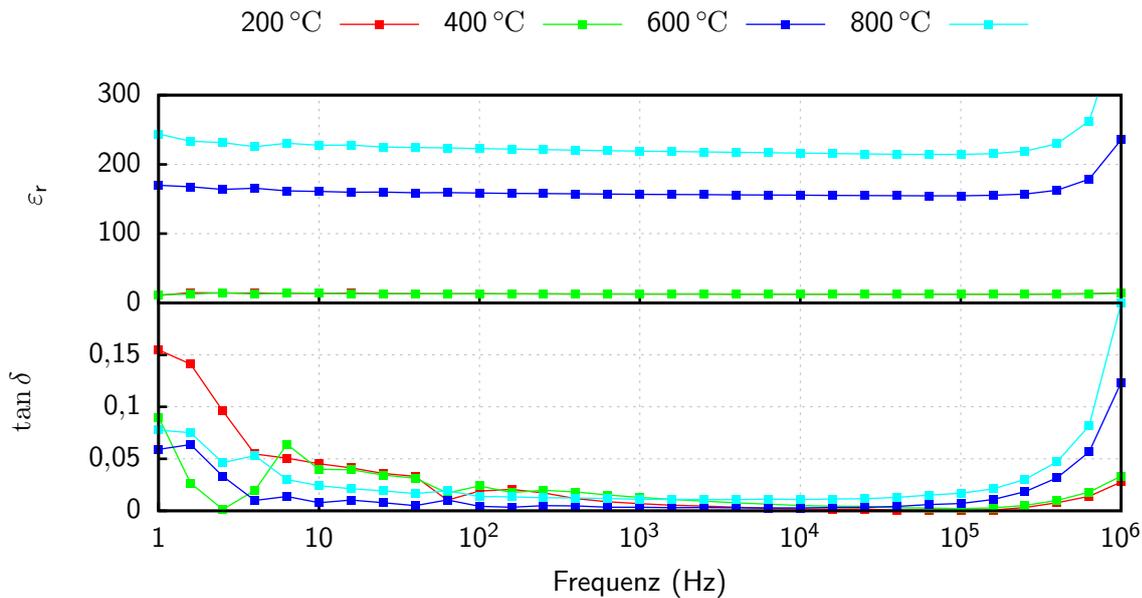


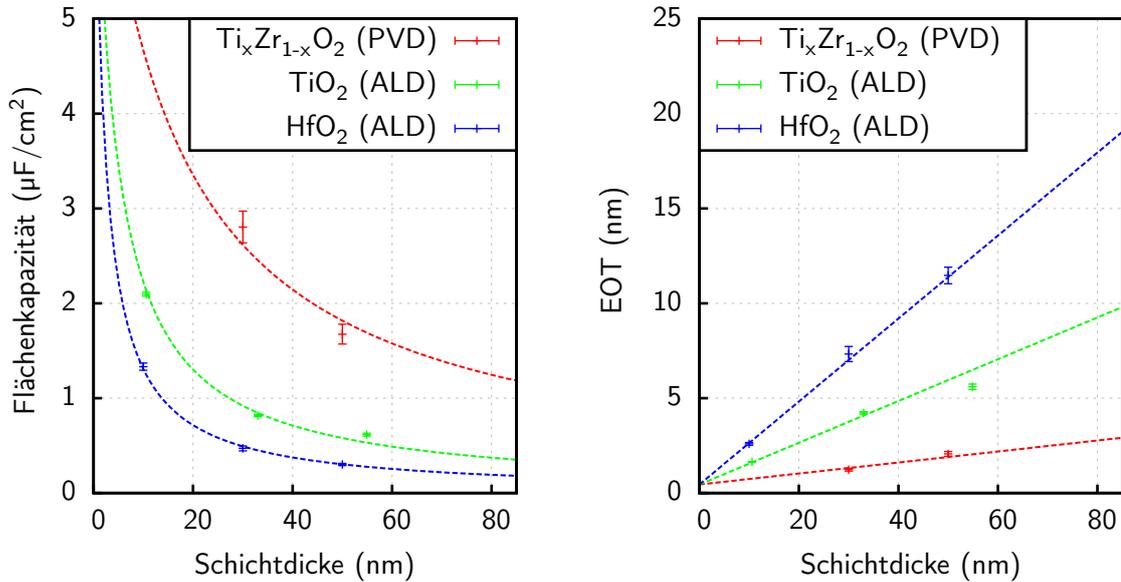
Abbildung 4.6: Kapazitätsmessung an BaTiO₃ in MIM-Systemen. Das BaTiO₃ wurde bei verschiedenen Temperaturen getempert. Schichtdicke: 200 nm.

Die höchste Permittivität wurde durch ein Annealing bei 800 °C erreicht und beträgt bei einer Frequenz von 1 kHz etwa 220. Bei einer Schichtdicke von 200 nm ergibt sich daraus eine Flächenkapazität von etwa 1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. In Abschnitt 2.1.3 wird beschrieben, wie das Dielektrikum für die kapazitive Kopplung einer externen Energieversorgung an den elektrischen Verbraucher eines Implantats verwendet werden kann. Benutzt man zwei Kondensatoren mit einer Fläche von je 1 mm^2 , lässt sich damit bei einer Spannungsamplitude von 3 V nach Gleichung 2.33 eine maximale Leistung von 68,8 μW übertragen.

Der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ liegt im Bereich zwischen 1 Hz und 10 kHz unter 5% und steigt mit zunehmender Annealing-Temperatur etwas an. Für das bei 800 °C getemperte BaTiO₃ beträgt der Verlustfaktor bei 1 kHz etwa 1,6%. Der Anstieg von $\tan \delta$ bei höheren Frequenzen ist dem endlichen Widerstand der Kontaktierung und der Leitbahnen geschuldet. Für das oben genannte Zahlenbeispiel ergibt sich nach Gleichung 2.26 eine Verlustleistung von 1,1 μW .

MIE-Systeme

Die Kapazitätsbestimmung nach Gleichung 2.17 durch AC-Messungen macht nur Sinn, wenn der Serienwiderstand vernachlässigbar klein ist. Bei MIE-Systemen ist aber durch die begrenzte Leitfähigkeit des Elektrolyten, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, immer ein Serienwiderstand gegeben. Daher wurde die Kapazität der MIE-Systeme mittels Spannungsrampen bestimmt. Als Elektrolyt wurde eine 3-molare Kaliumchlorid-Lösung (KCl) verwendet. Diese weist eine hohe Leitfähigkeit auf, wodurch der Serienwiderstand minimiert wird.



(a) Flächenkapazität (gestrichelte Linien: theoretisch erwartetes $1/d$ -Verhalten für die in Tabelle 4.1 angegebenen Permittivitäten)

(b) gleichwertige Oxidschichtdicke

Abbildung 4.7: Kapazitätsmessung an MIE-Systemen.

In elektrochemischen Messungen ist eine Anordnung aus drei Elektroden üblich: Die kapazitive Mikroelektrode wäre in diesem Fall die Arbeitselektrode und als Gegenelektrode dient eine Platin-Elektrode. Das Potential an der Arbeitselektrode wird relativ zu einer Referenzelektrode eingestellt, wobei über diese selbst kein Strom fließt. Als Referenzelektrode kann eine chlorierte Silber-Elektrode (Ag/AgCl) verwendet werden. Alternativ dazu wurde ein Aufbau mit lediglich zwei Elektroden getestet, bei dem keine Referenzelektrode zum Einsatz kommt.

Es hat sich gezeigt, dass die Wahl der Elektrodenkonfiguration keinen Einfluss auf das Messergebnis hat, da der Strom durch die Vorgänge im Dielektrikum und nicht durch elektrochemische Prozesse bestimmt wird. Für jedes Dielektrikum und jede Schichtdicke wurden Messungen an 18 quadratischen Elektroden mit Kantenlängen von $80\ \mu\text{m}$ bis $320\ \mu\text{m}$ durchgeführt. Elektroden, die aufgrund eines Defekts Abweichungen vom kapazitiven Verhalten aufweisen (siehe Abb. 4.4), wurden nicht zur Kapazitätsmessung herangezogen.

Abbildung 4.7a zeigt das Ergebnis der Kapazitätsmessung an den per ALD hergestellten TiO_2 - und HfO_2 -Dünnschichten, sowie an gesputtertem $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. In das Schaubild wurde der theoretisch erwartete Verlauf der Flächenkapazität gestrichelt eingezeichnet. Die nach Gleichung 2.7 berechnete gleichwertige Oxidschichtdicke (EOT) ist in Abbildung 4.7b dargestellt. Aus der Extrapolation der Messdaten kann die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht bestimmt werden. Für eine verschwindende Schichtdicke ergibt sich

4. Elektrische Charakterisierung

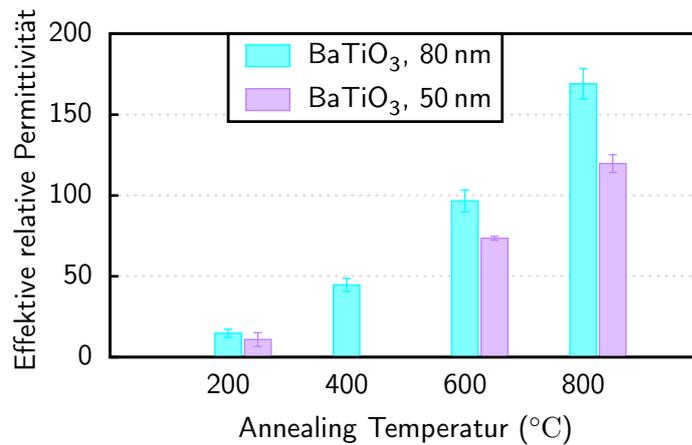


Abbildung 4.8: Kapazitätsmessung an BaTiO₃ in der MIE-Anordnung.

eine EOT von 0,45 nm. Dies entspricht einer Flächenkapazität von $7,7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Rechnet man diese Kapazität aus der Serienschaltung heraus, so ergeben sich die in Tabelle 4.1 aufgeführten Werte für die Permittivität.

Tabelle 4.1: Permittivität der Oxide nach Korrektur um den Beitrag der elektrochemischen Doppelschicht.

Dielektrikum	rel. Permittivität
Ti _x Zr _{1-x} O ₂ (PVD)	134,5
TiO ₂ (ALD)	35,4
HfO ₂ (ALD)	17,8

Das Ergebnis der Kapazitätsmessung an den gesputterten und getemperten BaTiO₃-Schichten ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Wie schon bei den Messungen an den MIM-Systemen ist ein starker Anstieg der Permittivität mit der Annealing-Temperatur zu erkennen. Die gemessenen Permittivitäten sind geringer als in der MIM-Anordnung. Dies liegt daran, dass es sich hier um eine effektive Permittivität handelt. Die Kapazität des Dielektrikums ist mit der Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht in Reihe geschaltet, daher fällt die gemessene Permittivität etwas kleiner aus.

In Tabelle 4.2 sind die Flächenkapazitäten und die effektiven relativen Permittivitäten der vermessenen Dielektrika nochmals zusammengefasst¹⁴.

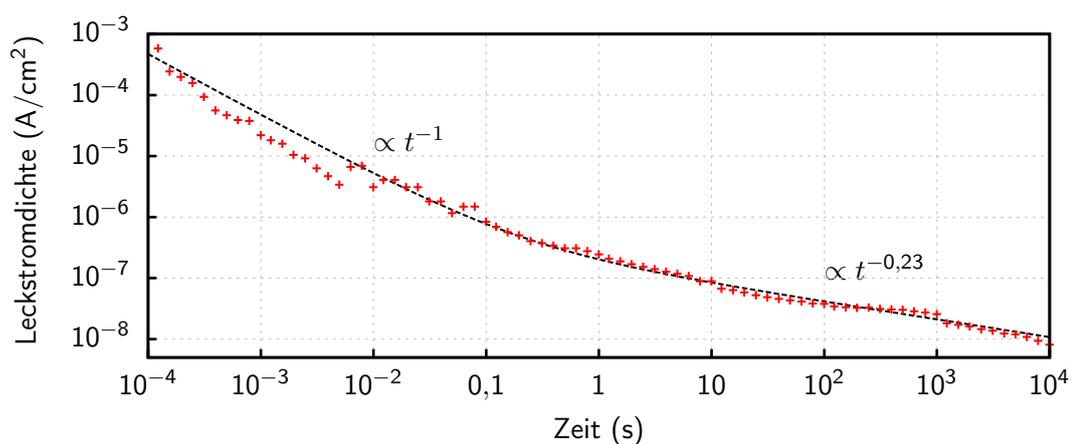
¹⁴ Bei den hier und im Folgenden angegebenen Fehlern handelt es sich um die doppelte Standardabweichung des Mittelwerts der einzelnen Messungen. Das heißt, der tatsächliche Wert liegt mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 95 % innerhalb der angegebenen Toleranz [99].

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Kapazitätsmessung an MIE-System mit unterschiedlichen Dielektrika und Schichtdicken.

Dielektrikum	Dicke	Flächenkapazität	eff. rel. Permittivität
$\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (PVD)	30 nm	$2,80 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$95,0 \pm 5,7$
	50 nm	$1,67 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$94,6 \pm 5,9$
TiO_2 (ALD)	11 nm	$2,10 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,02 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$25,1 \pm 0,2$
	33 nm	$0,82 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,01 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$30,5 \pm 0,5$
	55 nm	$0,62 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,02 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$38,2 \pm 0,9$
HfO_2 (ALD)	10 nm	$1,33 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,04 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$15,0 \pm 0,4$
	30 nm	$0,47 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,03 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$16,0 \pm 0,9$
	50 nm	$0,30 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,01 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$17,0 \pm 0,7$
BaTiO_3 (PVD, 800 °C)	50 nm	$2,12 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$118,5 \pm 5,5$
	80 nm	$1,87 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 0,07 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$169,1 \pm 6,0$

4.2 Leckstrommessung

Legt man an einen Kondensator eine Spannung an, so würde man erwarten, dass nach dem Abklingen des Ladestroms der Strom in einen zeitlich konstanten Leckstrom übergeht. Bei den untersuchten Dielektrika ist dies nicht der Fall, wie in Abbildung 4.9 deutlich wird. Es handelt sich hierbei um eine zeitaufgelöste Messung des Leckstroms an einer 50 nm dicken $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Schicht, nachdem eine Spannung von 1 V angelegt wurde. Die anderen untersuchten Dielektrika zeigen ein ähnliches Verhalten. Es sind zwei Zeitdomänen

**Abbildung 4.9:** Zeitaufgelöste Messung des Leckstroms an einer 50 nm dicken $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Schicht.

4. Elektrische Charakterisierung

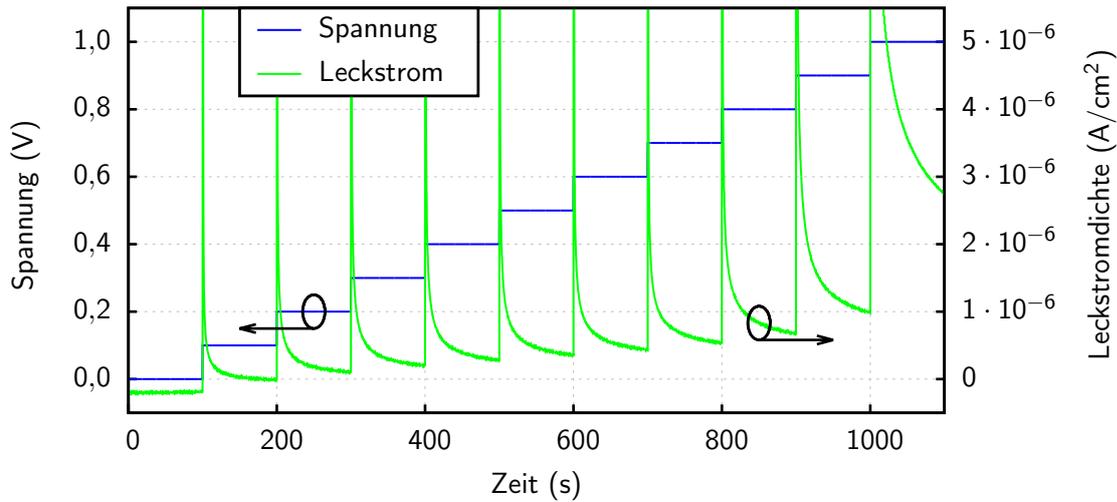


Abbildung 4.10: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Strom bei der Leckstrommessung.

zu erkennen: zunächst fällt der Strom mit $1/t$ ab, nach etwa einer Sekunde verlangsamt sich der Abfall auf etwa $t^{-1/3}$.

Bei einem idealen Kondensator würde der Ladestrom mit $e^{-t/\tau}$ abklingen. Dies ist hier nicht der Fall, weshalb es eine andere Erklärung für dieses Verhalten geben muss. Es könnte durch dielektrische Relaxationsvorgänge, also Dipole, die sich statistisch verteilt im angelegten Feld ausrichten, oder durch sogenanntes charge hopping beschrieben werden. Da die Ausrichtung von Dipolen mit einer Bewegung von Ladungsträgern verbunden ist, kann sie als Strom gemessen werden [100]. Die Tatsache, dass sich die Abnahme des Leckstroms mit der Zeit verlangsamt, spricht allerdings eher für charge hopping [101].

Um das Leckstromverhalten der einzelnen Dielektrika miteinander vergleichen zu können. Wurde folgendes Messprotokoll festgelegt: Die Spannung wird in Schritten von 100 mV erhöht, nach jedem Schritt wird die Spannung für 100 s gehalten, dann wird der Leckstrom gemessen. In Abbildung 4.10 ist der zeitliche Verlauf der Spannung, sowie der gemessene Leckstrom dargestellt. Zur Untersuchung des Leckstromverhaltens der Dielektrika wurde die MIE-Konfiguration gewählt. Die Leckstrommessungen wurden an einer SMU 236 (Keithley Instruments Inc.) durchgeführt. Die SMU dient sowohl als Stromquelle, als auch als Spannungsmesser. Für eine präzise Strommessung ist eine gute Abschirmung gegen elektromagnetische Störungen notwendig. Wie in Abbildung 4.11 dargestellt, wurden diese Messungen deshalb ebenfalls in einem Faraday'schen Käfig durchgeführt. Durch diese Abschirmung findet die Messung zudem im Dunkeln statt, so dass nicht durch Beleuchtung zusätzliche Ladungsträger generiert werden können. Der in Abschnitt 4.1.3 verwendete MEA-Halter wies zwischen den einzelnen Kanälen und der Erdung einen endlichen Isolationswiderstand auf. Um Leckströme über den geerdeten Halter auszuschließen, wurden die MIE-Testsubstrate stattdessen direkt an den Kontaktpads mittels modifizierter Krokodilklemmen kontaktiert. Um den Fehler zu minimieren, wurden die Messungen auf den größten verfügbaren Elektroden (quadratisch, Kantenlänge: 320 μm) durchgeführt.

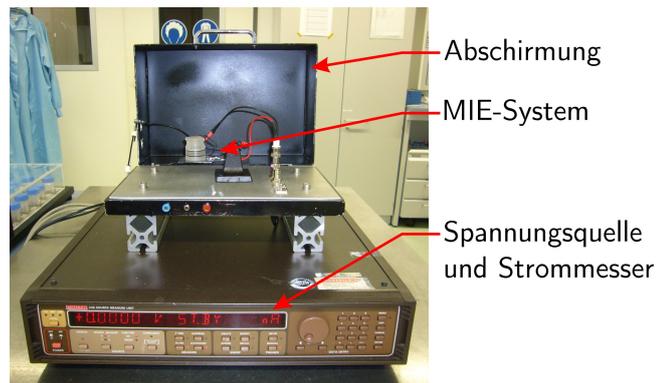


Abbildung 4.11: Messaufbau für die Leckstrommessung mit geöffnetem Faraday'schem Käfig.

Die Ergebnisse der Leckstrommessung sind in den Abbildung 4.12 und 4.13 zusammengefasst. Beim Vergleich der 50 nm beziehungsweise 55 nm dicken Schichten von HfO_2 , TiO_2 und $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ fällt auf, dass das HfO_2 den niedrigsten Leckstrom zeigt. Der Leckstrom des TiO_2 steigt bei sehr kleinen Spannungen zunächst an und bleibt dann relativ konstant, bis es zum Durchbruch kommt. Der Leckstrom des $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ist bei kleinen Spannungen mit dem der ALD-Schichten vergleichbar, steigt aber bei höheren Spannungen deutlich schneller an. Der geringe Leckstrom der ALD-Schichten hängt zum einen damit zusammen, dass diese amorph sind und daher eine geringe Volumenleitfähigkeit aufweisen, zum anderen sind diese Schichten sehr kompakt und weisen daher wenige Defekte auf.

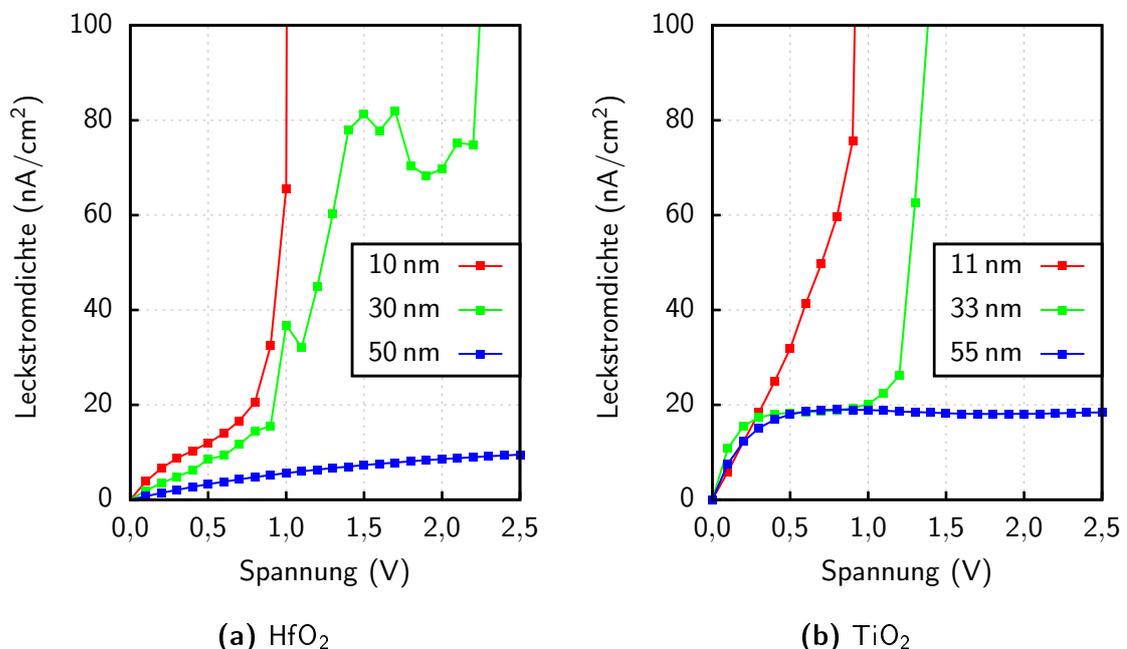


Abbildung 4.12: Leckstrommessung an den ALD-Dielektrika in der MIE-Konfiguration.

4. Elektrische Charakterisierung

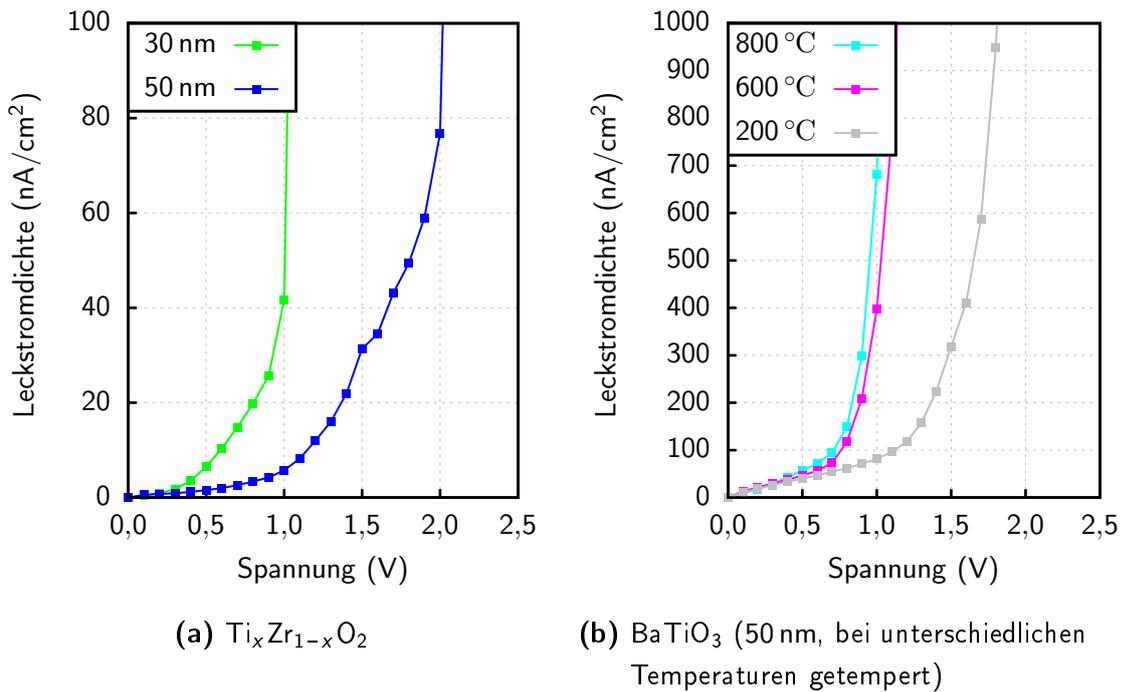


Abbildung 4.13: Leckstrommessung an den PVD-Dielektrika in der MIE-Konfiguration.

Beim Bariumtitanat sind die Leckströme etwa eine Größenordnung größer (Schaubild 4.13b weist eine andere Skalierung auf, als die restlichen Schaubilder!) und der Leckstrom nimmt mit steigender Annealing-Temperatur zu. Offensichtlich erfolgt hier durch das Annealing ein Übergang von hauptsächlich amorphem Material zu einer polykristallinen Struktur, wodurch der Isolationswiderstand abnimmt.

4.3 Durchbruchfeldstärke

Für die Bestimmung der Durchbruchfeldstärke beziehungsweise der Durchschlagsfestigkeit wurde derselbe Messaufbau wie für die Leckstrommessung (Abb. 4.11) verwendet. Die Durchbruchspannung wurde an den 50 nm beziehungsweise 55 nm dicken Dielektrika in der MIE-Konfiguration gemessen. Dafür wurde die Spannung in Schritten von 100 mV erhöht und jeder Spannungswert wurde für 10 s gehalten. Die resultierenden Strom-Spannungskurven sind in Abbildung 4.14 für HfO₂ und TiO₂ und in Abbildung 4.15 für Ti_xZr_{1-x}O₂ und BaTiO₃ für jeweils einige Elektroden exemplarisch aufgeführt. Zur Minimierung extrinsischer Einflüsse auf die Durchbruchfeldstärke wie Inhomogenitäten und Defekte (siehe Abschnitt 2.1.5) wurden für die Messung kleinere Elektroden als für die Leckstrommessung verwendet. Je kleiner die Elektrode ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich darauf ein Defekt befindet, der zum Durchbruch führt. Die Durchbruchspannung wurde für jedes Dielektrikum an bis zu zwölf quadratischen Elektroden mit Kantenlängen von 40 µm beziehungsweise 80 µm gemessen.

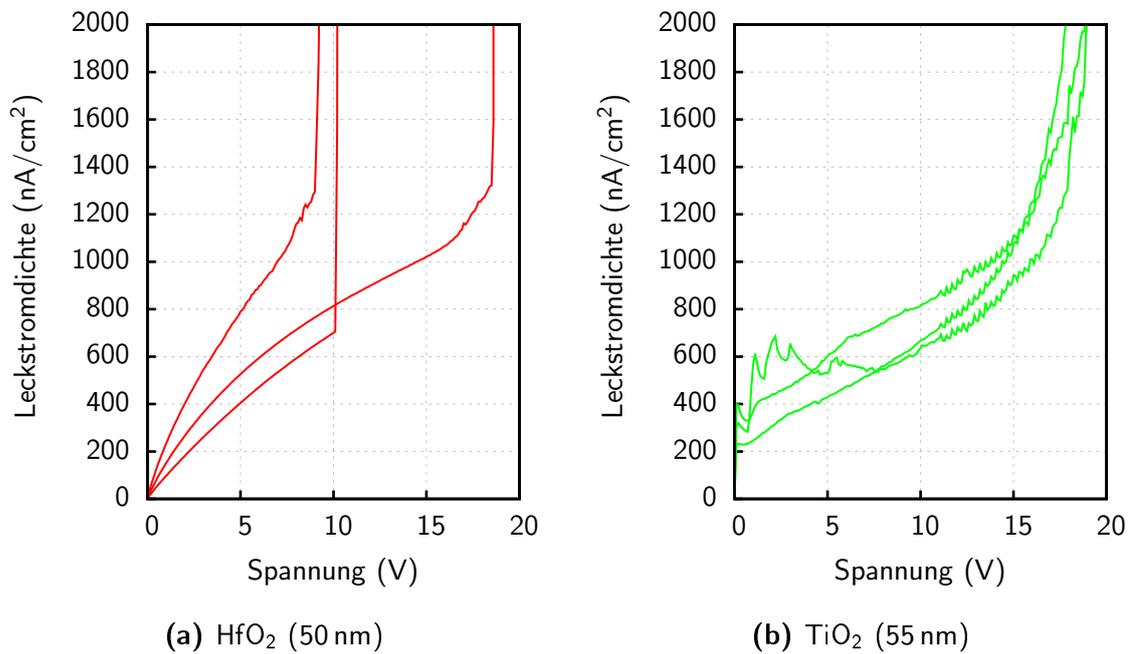


Abbildung 4.14: Messung der Durchbruchspannung an ALD-Dielektrika in der MIE-Konfiguration.

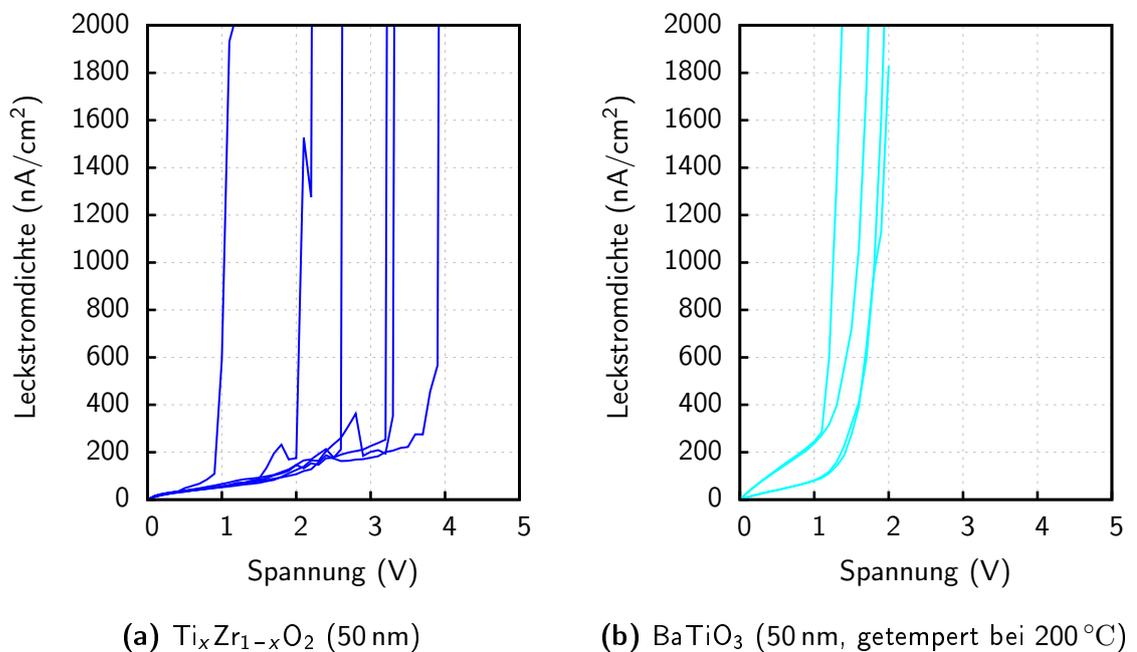


Abbildung 4.15: Messung der Durchbruchspannung an PVD-Dielektrika in der MIE-Konfiguration.

4. Elektrische Charakterisierung



Abbildung 4.16: Unregelmäßigkeiten im Schichtaufbau einer MIE-Elektrode, die aufgrund der lokalen Erhöhung der Feldstärke den Beginn eines Lawinendurchbruchs begünstigen.

Wie in den Abbildungen 4.14 und 4.15 zu erkennen ist, wurden die Werte für die Durchbruchspannung teilweise mit einer großen Schwankung gemessen. Daher kann die Durchbruchfeldstärke der einzelnen Materialien nur mit einer großen relativen Unsicherheit angegeben werden. Es ist davon auszugehen, dass die gemessenen Schwankungen auf lokale Unregelmäßigkeiten im Dielektrikum, sowie in der darunter liegenden Elektrode zurückzuführen sind. An Stellen, an denen das Dielektrikum dünner ist oder an denen die Metallelektrode nicht vollständig planar ist, kommt es zu einer Erhöhung der Feldstärke, wie in Abbildung 4.16 dargestellt. Diese Abweichungen von der idealen Topographie begünstigen den Beginn eines Lawinendurchbruchs (siehe Abschnitt 2.1.5).

Bei TiO_2 ist kein typischer Durchbruch zu erkennen, sondern die Stromdichte steigt mit zunehmender Spannung über einen sehr großen Bereich exponentiell an. Für die Bestimmung der Durchbruchfeldstärke wurde in diesem Fall diejenige Spannung als Durchbruchspannung definiert, bei der die Stromdichte $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ überschreitet. Betrachtet man die Stromdichten vor und nach dem Durchbruch in den Abbildungen 4.14a oder 4.15a, so handelt es sich dabei um einen sinnvollen Grenzwert.

Tabelle 4.3: Durchbruchfeldstärke der untersuchten Dielektrika.

Dielektrikum	Durchbruchfeldstärke
BaTiO_3 (PVD, 200°C)	$0,32 \text{ MV}/\text{cm} \pm 0,06 \text{ MV}/\text{cm}$
$\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ (PVD)	$0,54 \text{ MV}/\text{cm} \pm 0,09 \text{ MV}/\text{cm}$
TiO_2 (ALD)	$2,73 \text{ MV}/\text{cm} \pm 0,20 \text{ MV}/\text{cm}$
HfO_2 (ALD)	$3,68 \text{ MV}/\text{cm} \pm 1,06 \text{ MV}/\text{cm}$

Die ALD-Schichten halten deutlich größeren Feldstärken stand, als die PVD-Schichten. Dies kann nicht allein durch unterschiedliche Materialparameter begründet werden: die Energiebandlücke von ZrO_2 und HfO_2 beträgt etwa 6 eV , die von TiO_2 etwa 3 eV . Daher ist davon auszugehen, dass die geringe Defektdichte der ALD-Schichten und die hohe Homogenität der Schichtdicke für die hohen Durchbruchfeldstärken verantwortlich sind. Das

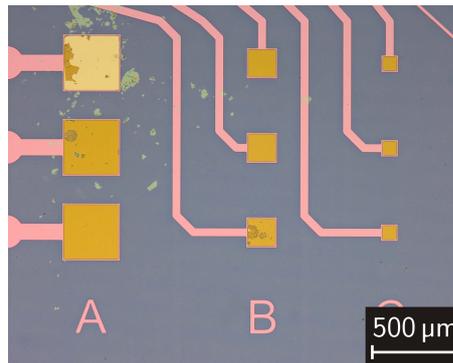


Abbildung 4.17: MIE-Testsystem nach abgeschlossener Messung der Durchbruchfeldstärke. Teilweise löst sich das Dielektrikum (hier: $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) beim Erreichen der Durchbruchspannung großflächig ab.

heißt, in der MIE-Anordnung wird die Durchbruchfeldstärke hauptsächlich durch extrinsische Einflüsse bestimmt.

Beim Erreichen der Durchbruchfeldstärke wird das Dielektrikum über der Metallelektrode in der Regel zerstört. Teilweise kommt es dabei zu einer großflächigen Ablösung des Dielektrikums vom darunter liegenden Metall. In lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 4.17) sind sowohl die freigelegte Metallelektrode, als auch die abgeplatzten Reste des Dielektrikums, die auf dem Substrat verteilt liegen bleiben, zu erkennen.

4.4 Elektrisches Rauschen

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, kann an einem Kondensator ein elektrisches Rauschen gemessen werden. Dies wurde auch an den MIE-Elektroden durchgeführt. Dafür wurde die jeweilige Elektrode an einen rauscharmer Spannungsverstärker vom Typ DLPVA-100-F (FEMTO Messtechnik GmbH) angeschlossen. Die Details dieses Verstärkers sind im Anhang A.2.2 beschrieben. Der Offset des Verstärkers wurde so justiert, dass der Gleichspannungsanteil des verstärkten Signals verschwindet. Das um den Faktor 10^4 verstärkte Signal wurde für eine Zeitdauer von 200 ms mit einer Rate von $2 \cdot 10^4$ samples/s mit einem Datenerfassungsgerät NI USB-6212 (National Instruments) aufgezeichnet. Das heißt, es tragen die Komponenten aus dem Frequenzband zwischen 5 Hz und 10 kHz zum gemessenen Rauschen bei. Aus der Messung wurde das quadratische Mittel der Rauschspannung bestimmt. Zur Mittelung wurde die Messung für jede Elektrode 200 mal wiederholt. In Tabelle 4.4 ist das Rauschen der einzelnen Dielektrika, sowie einer unbeschichteten Platin-Elektrode als Vergleich angegeben. Um zu verifizieren, dass das gemessene Rauschen tatsächlich von den Elektroden und nicht vom Verstärker generiert wird, wurde das Eingangsruschen des Verstärkers bei kurzgeschlossenem Eingang bestimmt. Dieses beträgt für den gleichen Frequenzbereich etwa $5,1 \cdot 10^{-7}$ V und liegt damit eine Größenordnung unter den gemessenen Werten.

4. Elektrische Charakterisierung

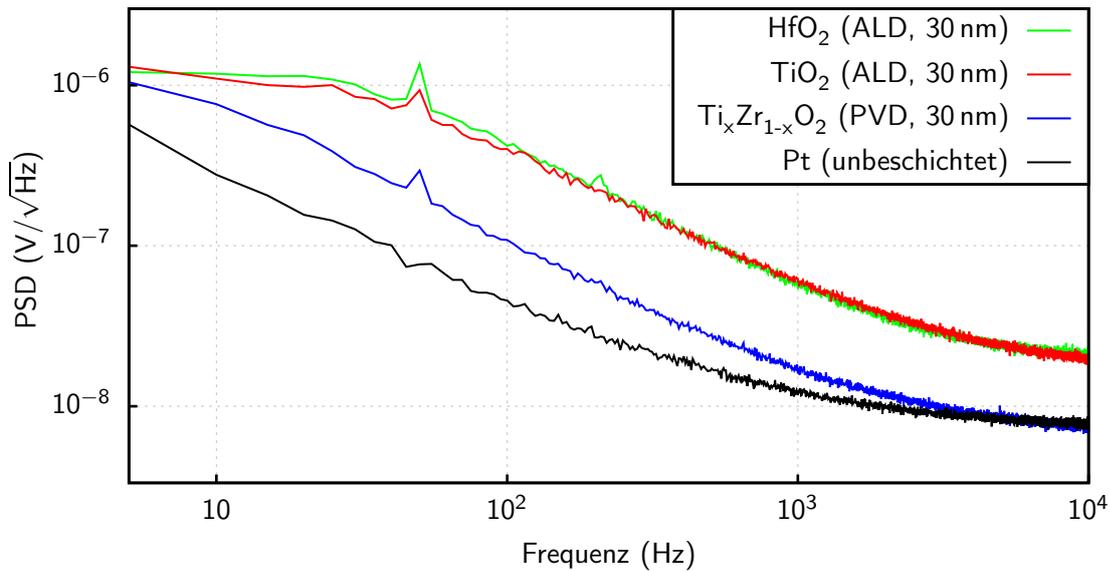


Abbildung 4.18: Spektrale Leistungsdichte des Rauschens verschiedener MIE-Elektroden mit 30 μm Durchmesser.

Tabelle 4.4: Elektrisches Rauschen verschiedener MIE-Elektroden mit 30 μm Durchmesser im Frequenzband von 5 Hz bis 10 kHz. Die erwarteten Werte wurden nach Gleichung 2.60 berechnet.

Dielektrikum	Rauschen (RMS)	
	gemessen	erwartet
HfO ₂ (ALD, 30 nm)	10,37 $\mu\text{V} \pm 0,25 \mu\text{V}$	14,6 μV
TiO ₂ (ALD, 33 nm)	9,65 $\mu\text{V} \pm 0,17 \mu\text{V}$	13,2 μV
Ti _x Zr _{1-x} O ₂ (PVD, 30 nm)	3,88 $\mu\text{V} \pm 0,05 \mu\text{V}$	4,5 μV
zum Vergleich: Pt (unbeschichtet)	2,60 $\mu\text{V} \pm 0,43 \mu\text{V}$	-

Die spektrale Leistungsdichte des Rauschens ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Diese weist den für $k_B T/C$ -Rauschen typischen Verlauf auf (vgl. Abb. 2.18). In Tabelle 4.4 sind zusätzlich die nach Gleichung 2.60 erwarteten Werte eingetragen, wenn man davon ausgeht, dass es sich um reines $k_B T/C$ -Rauschen handelt. Da dieser Wert eine gute Abschätzung für die tatsächliche Messung darstellt, kann das $k_B T/C$ -Rauschen als dominierender Beitrag zum elektrischen Rauschen identifiziert werden.

Kapitel 5

Analytik an Bariumtitanat

5.1 Bestimmung der Elementzusammensetzung

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wurden die BaTiO₃-Dünnschichten in einem RF-Sputterverfahren unter Verwendung eines BaTiO₃-Targets abgeschieden. Dabei ist nicht gewährleistet, dass die abgeschiedene Schicht auch die gleiche Zusammensetzung wie das Target aufweist. Eine Ursache für eine Abweichung könnte ein präferentieller Sputter-Effekt sein. Dieser Effekt tritt auf, wenn ein Target eingesetzt wird, das aus mehreren Elementen besteht und diese jeweils eine unterschiedliche Sputtereffizienz aufweisen. Dies kann zum einen daran liegen, dass die Wahrscheinlichkeiten für einen Sputterprozess unterschiedlich hoch sind. Zum anderen können die Komponenten unterschiedlich stark im Festkörper gebunden sein. Besteht beispielsweise ein fabrikneues Target aus zwei Elementen A und B, wobei A eine höhere Sputtereffizienz aufweist, so wird A zunächst mit einer höheren Rate gesputtert und die Konzentration des Elements B an der Oberfläche des Targets wird mit der Zeit zunehmen. Dadurch steigt die Sputterrate des Elements B an, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht wird dem ursprünglichen Verhältnis zwischen A und B im Target entsprechen. Wenn das Target zudem flüchtige Bestandteile enthält – wie im Fall von BaTiO₃ etwa den Sauerstoff – so besteht darüber hinaus die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Bestandteil mit einer zu geringen Rate abgeschieden wird.

Daher wurde die Elementzusammensetzung der gesputterten Schichten durch eine Analyse des Röntgenspektrums der betreffenden Proben untersucht. Durch den Beschuss mit Elektronen entstehen unbesetzte Stellen in der Hülle der Probenatome, die durch Elektronen aus höheren Energieniveaus wieder besetzt werden. Die bei diesem Übergang frei werdende Energie wird in Form von Röntgenquanten emittiert. Durch eine energieaufgelöste Detektion der Röntgenstrahlen kann dadurch ein Rückschluss auf die Elementzusammensetzung der Probe gezogen werden. Tabelle 5.1 gibt die wichtigsten Röntgenübergänge in BaTiO₃ wieder. Die *L*-Serie der Übergänge bei Barium und die *K*-Serie der Übergänge bei Titan befinden sich im gleichen Energiebereich.

5. Analytik an Bariumtitanat

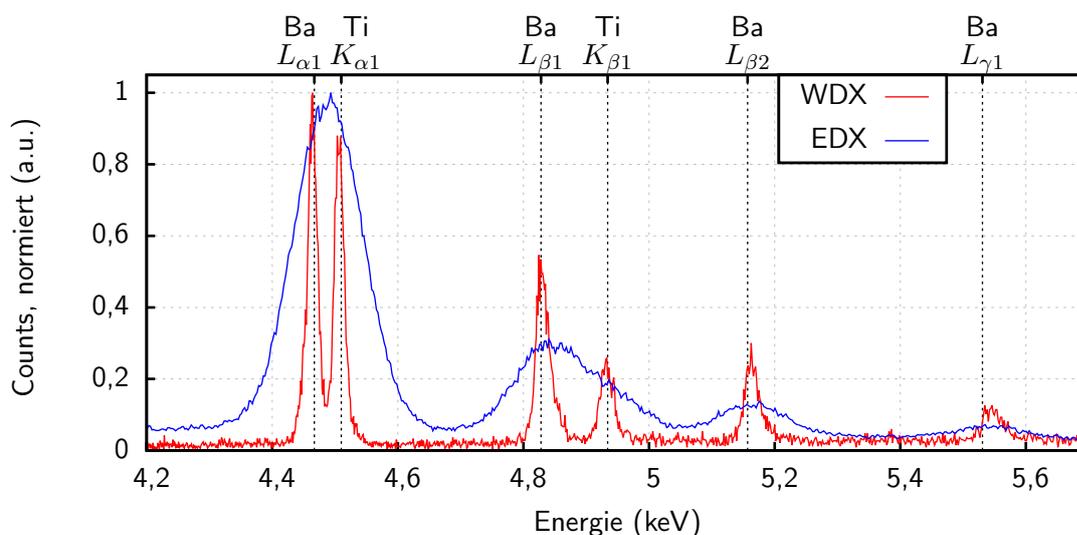


Abbildung 5.1: Vergleich von WDX- und EDX-Spektren am Beispiel von BaTiO_3 .

Tabelle 5.1: Position der Röntgenübergänge in BaTiO_3 [Daten aus 102].

Barium		Titan		Sauerstoff	
M_{z2}	0,604 keV	L_ℓ	0,395 keV	$K_{\alpha 1}$	0,525 keV
$L_{\alpha 1}$	4,467 keV	$K_{\alpha 1}$	4,510 keV		
$L_{\beta 1}$	4,828 keV	$K_{\beta 1}$	4,934 keV		
$K_{\alpha 1}$	32,194 keV				

Energiedispersive Detektoren wie der Siliziumdriftdetektor stellen eine einfache Möglichkeit dar, das Röntgenspektrum aufzuzeichnen. Diese Methode wird als Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bezeichnet. Beim Siliziumdriftdetektor handelt es sich um einen Halbleiterdetektor, in dessen pn-Übergang durch die einfallenden Photonen Elektron-Loch-Paare entstehen, deren Anzahl proportional zur Energie des einfallenden Quants ist. Dadurch verändert sich der Strom, der über den pn-Übergang fließt. Diese Ereignisse werden registriert und über der Energie aufgetragen, wodurch sich das Röntgenspektrum ergibt. Mit dieser Methode kann das Röntgenspektrum im Energiebereich zwischen etwa 100 eV und wenigen 10 keV aufgezeichnet werden.

Die Energieauflösung von EDX-Detektoren ist durch statistische Prozesse limitiert und in der Regel größer als 100 eV. Dieser Wert ist zu groß, um die $L_{\alpha 1}$ -Linie von Barium und die $K_{\alpha 1}$ -Linie von Titan noch getrennt aufzunehmen. Die blaue Linie in Abbildung 5.1 zeigt ein EDX-Spektrum an BaTiO_3 . Das Spektrum wurde mit einem Siliziumdriftdetektor XFlash 5030 (Bruker AXS Microanalysis GmbH) bei einer Anregungsenergie von 10 keV aufgezeichnet. Da sich die einzelnen Peaks zu sehr überlagern, kann daraus keine Elementzusammensetzung berechnet werden.

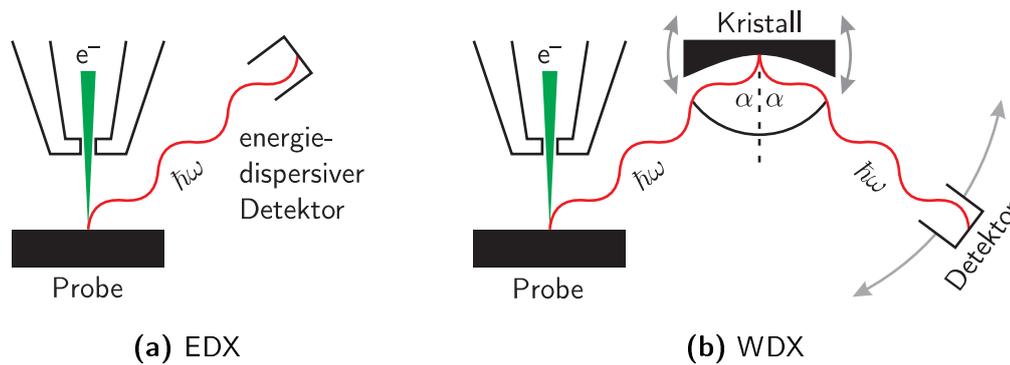


Abbildung 5.2: Prinzipieller Vergleich zwischen EDX und WDX.

Wird statt eines energiedispersiven Detektors ein wellenlängendispersiver Detektor verwendet, so wird eine höhere Energieauflösung erreicht. Bei der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie (WDX) wird die emittierte Röntgenstrahlung nicht direkt detektiert, sondern an einem Kristall gebeugt. Als Detektoren werden Proportionalzählrohre verwendet, die relativ zum Detektionskristall bewegt werden und dadurch jeweils nur Röntgenquanten einer bestimmten Energie detektieren. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 5.1 dargestellt (rote Linie). Die Stoffmengenverhältnisse in der Probe ergeben sich durch die Entfaltung der Spektren und den Vergleich mit an Referenzproben aufgenommenen Spektren.

Die WDX-Messungen an BaTiO_3 wurden an einer Mikrosonde JEOL 8900 Superprobe am Fachbereich Geowissenschaften der Universität Tübingen durchgeführt. Die Mikrosonde ist mit fünf unterschiedlichen Detektionskristallen ausgerüstet (TAP, LDE2, PETJ, LIFH, LDE1H). Das dargestellte Spektrum wurde mit dem PETJ-Kristall bei einer Anregungsenergie von 10 keV erstellt. Für die Bestimmung der Elementzusammensetzung wurden die mit allen fünf Kristallen gemessenen Peaks herangezogen. Zur Kalibrierung wurde ein Benitoit-Referenzstandard ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) verwendet.

Aufgrund der höheren Energieauflösung sind die Peaks deutlich schmaler als bei der EDX-Messung. Außerdem wird ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis erreicht, wie an der $L_{\gamma 1}$ -Linie des Bariums deutlich wird (siehe Abb. 5.1). Bei der WDX-Messung ist diese noch eindeutig zu erkennen, während sie bei der EDX-Messung nahezu im Rauschen untergeht. Dadurch hat das WDX eine äußerst hohe Nachweisempfindlichkeit. Es lassen sich Elemente ab einem Anteil von etwa 0,01 Gewichtsprozent nachweisen. Die WDX-Messung kann daher zudem zur Detektion von Verunreinigungen herangezogen werden.

Es wurde untersucht, ob die verwendeten Gase während des Sputterprozesses einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Schicht aufweisen. Dazu wurden Proben hergestellt, auf denen in reinem Argon, sowie mit einem Gemisch von 50 % Argon und 50 % Sauerstoff gesputtertes BaTiO_3 abgeschieden wurde. Um die Messergebnisse nicht zu verfälschen, muss die Dicke der untersuchten Schicht größer sein als die maximale Tiefe, in der die Röntgenquanten erzeugt werden. Daher wurde eine Schichtdicke von etwa $1,5 \mu\text{m}$ gewählt.

5. Analytik an Bariumtitanat

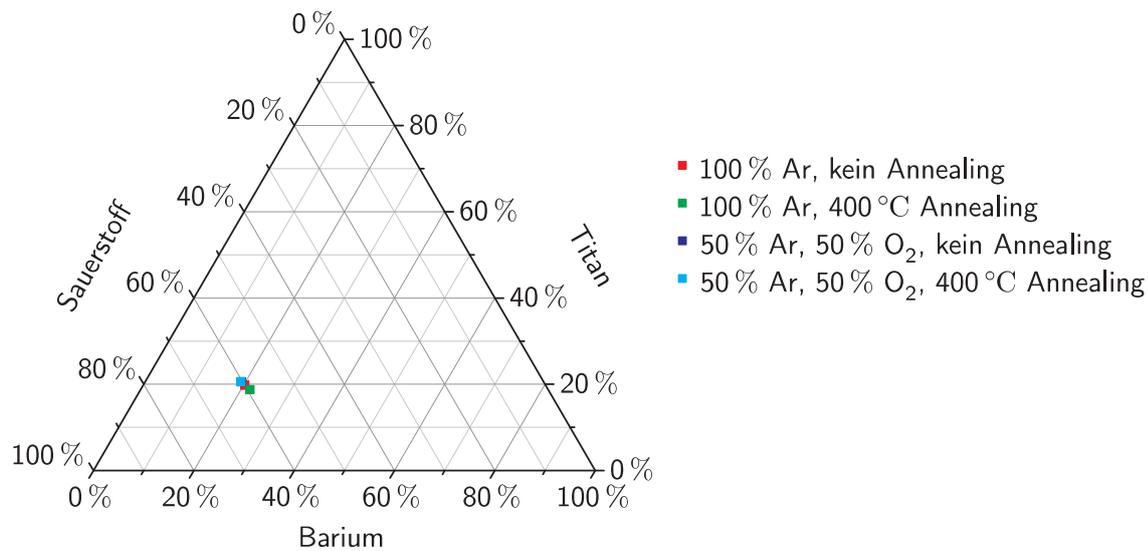


Abbildung 5.3: Ergebnis der Bestimmung der Stoffmengenverhältnisse verschiedener BaTiO₃-Schichten mittels WDX-Messungen.

Um den Einfluss des Annealing-Prozesses zu untersuchen, wurden sowohl ungetemperte Proben, als auch Proben, die bei 400 °C in Sauerstoff ausgeheizt wurden, hergestellt. Die untersuchten Proben sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Auf die Proben wurde zusätzlich eine wenige nm dicke Kohle-Schicht aufgedampft, um eine ausreichende Leitfähigkeit der Oberfläche zu erzeugen.

Tabelle 5.2: Bezeichnung der Proben, an denen WDX-Messungen durchgeführt wurden.

Bezeichnung	Dielektrikum	Sputterprozess	Annealing
Probe WDX1	BaTiO ₃	100 % Ar	kein Annealing
Probe WDX2	BaTiO ₃	100 % Ar	400 °C, O ₂ , 4 h
Probe WDX3	BaTiO ₃	50 % Ar, 50 % O ₂	kein Annealing
Probe WDX4	BaTiO ₃	50 % Ar, 50 % O ₂	400 °C, O ₂ , 4 h

Abbildung 5.3 zeigt die Stoffmengenverhältnisse, die sich aus den WDX-Messungen der einzelnen Proben ergeben. Die Prozessparameter, sowie die Nachbehandlung scheinen keinen nennenswerten Einfluss auf die Zusammensetzung der Schichten zu haben. In allen Fällen befindet sich das Stoffmengenverhältnis Ba : Ti : O₂ nah beim Optimum 1 : 1 : 3. Lediglich bei den in reinem Argon gesputterten Proben konnten geringfügige Argon-Verunreinigungen (Abb. 5.4) festgestellt werden. Da es sich bei Argon um ein Edelgas handelt, kann es nicht chemisch gebunden in der Probe vorliegen. Daher ist davon auszugehen, dass es beim Sputterprozess physikalisch in die Schicht eingebaut wurde. Auch beim Annealing bei 400 °C wird es nicht entfernt.

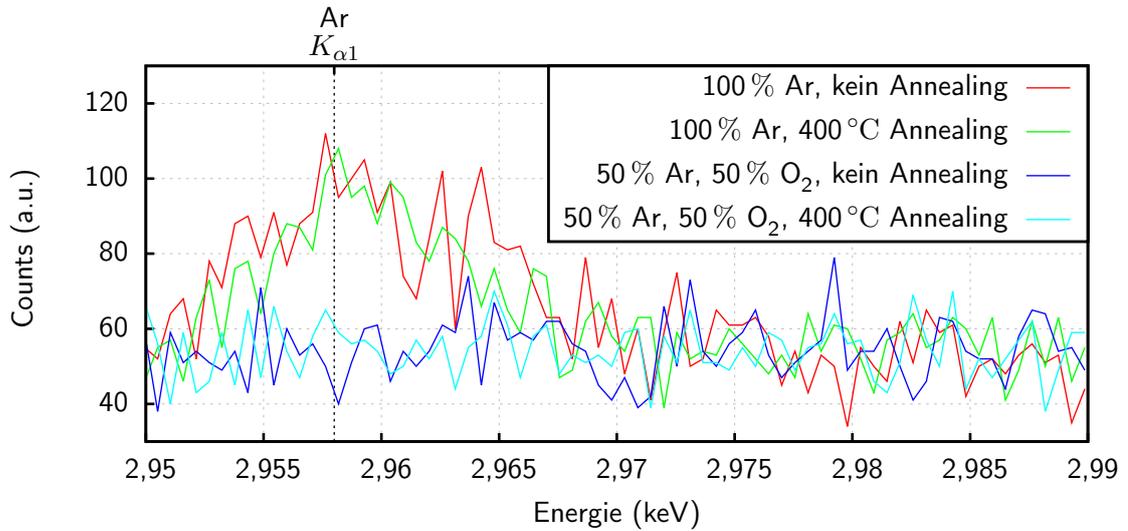


Abbildung 5.4: Detektion von Argon-Verunreinigungen in BaTiO₃ mittels WDX-Messung.

Wird statt der reinen Argon-Atmosphäre ein Gemisch aus 50 % Argon und 50 % Sauerstoff verwendet, so ist kein Argon mehr detektierbar. Das Signal des $K_{\alpha 1}$ -Peaks des Argons ist niedriger als das Rauschniveau. Um diese Argon-Verunreinigungen zu vermeiden, wurde daher für die Herstellung der BaTiO₃-Schichten für die elektrische Charakterisierung immer ein Argon/Sauerstoff-Gemisch beim Sputtern verwendet.

5.2 Untersuchung der Kristallbildung

5.2.1 XRD

Nach der Abscheidung der BaTiO₃-Schichten wurden diese getempert. Um den Einfluss dieses Prozesses auf das Kristallgefüge zu untersuchen, wurde eine Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) an den Schichten durchgeführt. Dafür wird die Probe mit einem monochromatischen und eng kollimierten Röntgenstrahl beleuchtet (Abb. 5.5a). Die In-

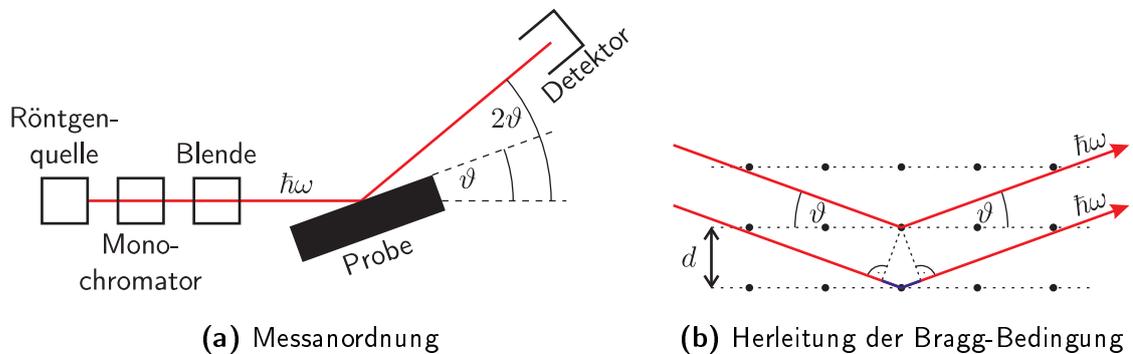


Abbildung 5.5: Funktionsprinzip der Röntgenbeugung an (poly-)kristallinen Proben.

5. Analytik an Bariumtitanat

tensität des reflektierten Strahls variiert mit dem Auftreffwinkel auf der Probe. Kommt es zur konstruktiven Interferenz zweier Teilchenwellen, die an benachbarten, senkrecht zum Einfallslot liegenden Netzebenen reflektiert werden, weist die Intensität für diesen Einfallswinkel ein Maximum auf.

Diese Bedingung (Bragg-Bedingung) ist dann erfüllt, wenn der in Abbildung 5.5b blau eingezeichnete Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \vartheta} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.1)$$

Darin ist λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung und d der Netzebenenabstand. Wenn die Netzebenen mit den Miller-Indizes h , k und l bezeichnet werden, dann gilt in rechtwinkligen Kristallgittern¹⁵ für den Abstand zwischen zwei Netzebenen

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} . \quad (5.2)$$

a , b und c sind die Kantenlängen der Einheitszelle. Dies bedeutet, wenn ein Reflex einer Netzebene zugeordnet werden kann, lässt sich aus den Miller-Indizes und dem Winkel der zugehörige Netzebenenabstand berechnen.

Zur Bestimmung der Netzebenenabstände in BaTiO₃ wurden am Röntgendiffraktometer X'Pert (Philips Analytical) der Forschungs- und Service-Einrichtung LISA+ an der Universität Tübingen XRD-Messungen durchgeführt. Die verwendete Wellenlänge beträgt 1,541 Å (Kupfer K_{α1}-Linie). Bei den Proben handelt es sich um ein Schichtsystem Ti-Pt-BaTiO₃, das auf ein oxidiertes Si-Substrat gesputtert wurde.

Es wurden Messungen an Proben, die bei 400 °C getempert wurden, und an ungetemperten Proben durchgeführt. Des weiteren wurden Proben untersucht, die in reinem Argon, sowie in einem Argon/Sauerstoff-Gemisch gesputtert wurden. In Tabelle 5.3 sind die Proben aufgeführt, die für XRD-Messungen vorbereitet wurden.

Tabelle 5.3: Bezeichnung der Proben, an denen XRD-Messungen durchgeführt wurden.

Bezeichnung	Schichtfolge	Sputterprozess	Annealing
Probe XRD1	Si-SiO ₂ -Ti-Pt-BaTiO ₃	100 % Ar	kein Annealing
Probe XRD2	Si-SiO ₂ -Ti-Pt-BaTiO ₃	100 % Ar	400 °C, O ₂ , 4 h
Probe XRD3	Si-SiO ₂ -Ti-Pt-BaTiO ₃	50 % Ar, 50 % O ₂	kein Annealing
Probe XRD4	Si-SiO ₂ -Ti-Pt-BaTiO ₃	50 % Ar, 50 % O ₂	400 °C, O ₂ , 4 h

In Abbildung 5.6 ist das Röntgenspektrum zweier Proben, sowie das des Probenhalters dargestellt. Lediglich bei der getemperten Probe, bei der für die Abscheidung ein Argon/Sauerstoff-Gemisch als Sputtergas verwendet wurde (Probe XRD4), konnten Reflexe gefunden werden, die sich eindeutig dem BaTiO₃ zuordnen lassen. Bei den Proben XRD1

¹⁵ orthorhombische, tetragonale und kubische Kristallsysteme

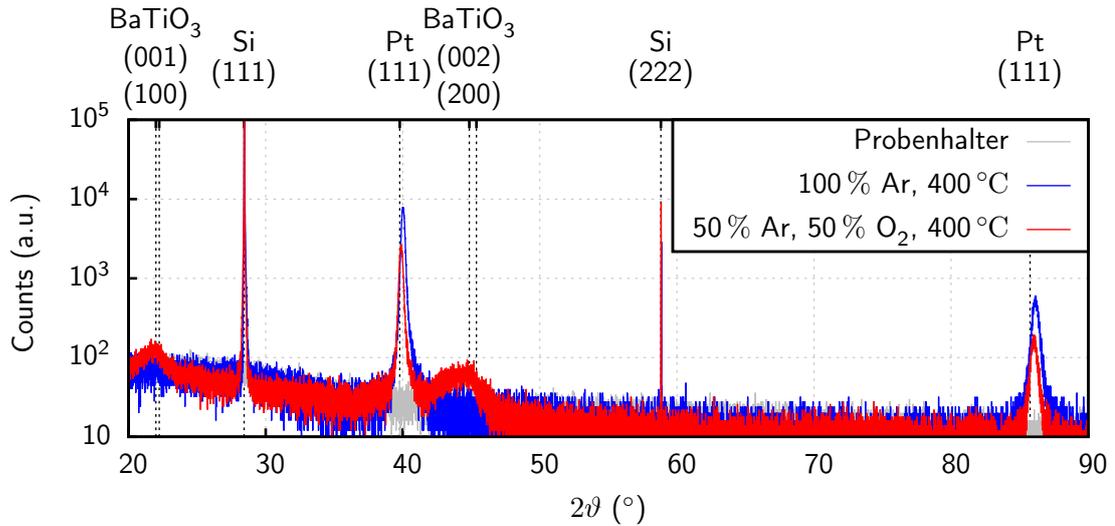


Abbildung 5.6: XRD-Aufnahmen an BaTiO₃. Die eingezeichneten Linien geben die theoretisch erwarteten Positionen der jeweiligen Reflexe wieder. Die Positionen der BaTiO₃-Peaks sind für die tetragonale Phase angegeben.

bis XRD3 konnten für diese Winkel keine Peaks detektiert werden. Es ist zu vermuten, dass das BaTiO₃ bei diesen Proben entweder amorph vorliegt, oder dass die Korngrößen zu klein sind, um einen Reflex zu erzeugen, dessen Intensität größer ist als das Untergrundrauschen.

Abbildung 5.7 zeigt Vergrößerungen der beiden BaTiO₃-Peaks. Zur genauen Bestimmung des Winkels 2θ wurde unter Berücksichtigung des Untergrundsignals eine Lorentz-Funktion¹⁶ an die Messdaten gefittet. Das Ergebnis dieser Fits, sowie die zugehörigen Netzebenenabstände sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

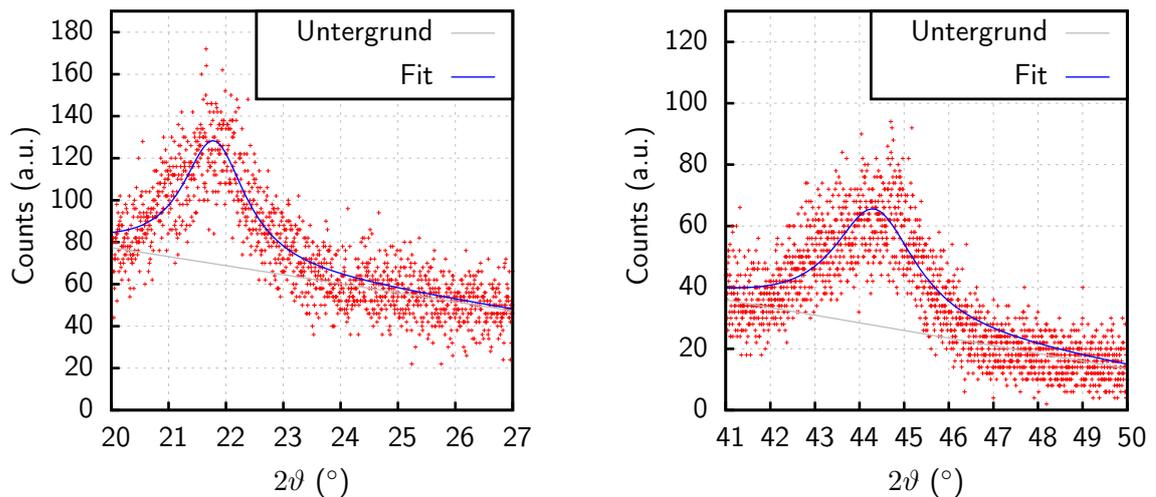


Abbildung 5.7: Vergrößerung der BaTiO₃-Reflexe in den XRD-Aufnahmen.

¹⁶ $f(x) = c \cdot \frac{s}{s^2 + (x-t)^2}$, Halbwertsbreite: $2s$

Tabelle 5.4: Ergebnisse der XRD-Messungen an BaTiO₃.

(hkl)	2ϑ	Halbwertsbreite	Netzebenenabstand
(100) bzw. (001)	$21,790^\circ \pm 0,031^\circ$	$1,337^\circ \pm 0,047^\circ$	$4,075 \text{ \AA} \pm 0,006 \text{ \AA}$
(200) bzw. (002)	$44,332^\circ \pm 0,046^\circ$	$2,276^\circ \pm 0,147^\circ$	$2,042 \text{ \AA} \pm 0,002 \text{ \AA}$

Die Gitterkonstante von BaTiO₃ beträgt 4,031 Å in der kubischen Phase und 3,994 Å beziehungsweise 4,038 Å in der tetragonalen Phase [103]. Die Verschiebung des Peaks zu kleineren Winkeln (und damit zu größeren Netzebenenabständen) ist der Polykristallinität der Probe geschuldet.

Bei nicht-einkristallinen Proben kommt es zu einer Verbreiterung der Peaks im Röntgenspektrum. Dies ist in Abbildung 5.6 deutlich zu erkennen: die Peaks, die dem monokristallinen Si-Substrat zugeordnet werden können, sind sehr scharf, während die Peaks, die vom gesputterten, polykristallinen Platin und vom BaTiO₃ verursacht werden, deutlich breiter sind. Diese Verbreiterung wird durch die Scherrer-Formel [104] beschrieben

$$\Delta(2\vartheta) = \frac{K\lambda}{L \cos \vartheta}. \quad (5.3)$$

$\Delta(2\vartheta)$ ist die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM) des Peaks, L die mittlere Größe der Kristallite in der Probe und K ein Korrekturfaktor, der näherungsweise gleich eins gesetzt werden kann [105]. Die angegebene Formel gilt für $L < 100$ nm. Mit dieser Gleichung lässt sich aus der Breite des Peaks die Korngröße bestimmen. Es handelt sich dabei nicht um eine exakte Berechnung, sondern eher um eine Abschätzung, da die Verbreiterung des Peaks auch andere Ursachen haben könnte, wie Defekte und Verspannungen. Die durch die Messapparatur verursachte Verbreiterung lässt sich am Si(111)-Peak abschätzen. Dieser weist eine Breite von $0,017^\circ \pm 0,002^\circ$ auf. Dieser Wert ist zwei Größenordnungen kleiner als die Breite der BaTiO₃-Peaks und kann daher für die Bestimmung der Korngröße vernachlässigt werden.

Für das untersuchte BaTiO₃ ergibt sich nach Gleichung 5.3 eine mittlere Korngröße von etwa 7,1 nm. Wie in Abschnitt 2.4 erläutert, beträgt die kritische Korngröße, ab der ferroelektrische Eigenschaften und damit eine hohe Permittivität erwartet werden können, etwa 10 nm bis 30 nm. Dies ist der Grund, weshalb Dünnschichten aus BaTiO₃ erst für Annealing-Temperaturen deutlich oberhalb von 400 °C Permittivitäten aufweisen, die klassische high- k -Schichten wie TiO₂, HfO₂ und Al₂O₃ übertreffen.

5.2.2 AFM

Die Veränderung der Oberfläche von BaTiO₃-Schichten beim Annealing wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) untersucht. Es wurden Proben hergestellt, die dann wie in Abschnitt 3.3.5 beschrieben bei 200 °C, 400 °C, 600 °C beziehungsweise 800 °C für 4 Stunden in Sauerstoff ausgeheizt wurden. Die Topographiemessungen

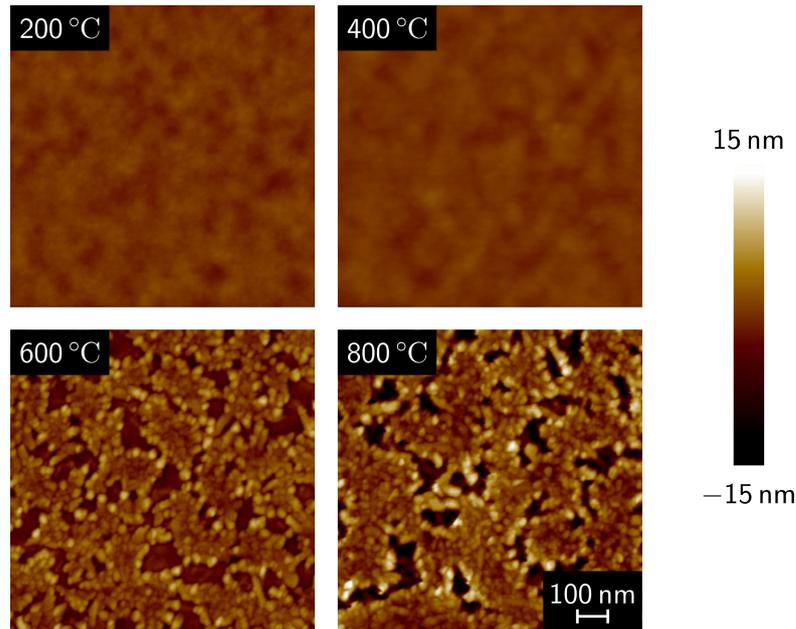


Abbildung 5.8: Mittels AFM erstellte Topographie-Aufnahmen von BaTiO₃, das bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt wurde.

wurden an einem Bruker Innova AFM durchgeführt. Abbildung 5.8 zeigt Topographie-Scans an diesen Proben. Es ist zu erkennen, dass ab einer Annealing-Temperatur von 600 °C die Oberfläche deutlich rauer wird.

Aus den Topographie-Messungen wurde die quadratische Rauheit R_q (rms-roughness) der Oberfläche bestimmt. Diese ergibt sich aus dem Oberflächenprofil $z(x, y)$ einer quadratischen Fläche mit Kantenlänge L wie folgt

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L^2} \int_0^L \int_0^L (z(x, y) - \langle z \rangle)^2 dx dy}. \quad (5.4)$$

Für die Bestimmung der quadratischen Rauheit wurden auf jeder Probe drei Bereiche mit einer Kantenlänge von 1 μm abgescannt. In Abbildung 5.9 ist die Rauheit der BaTiO₃-Oberflächen nach dem Annealing (a), sowie exemplarische Höhenprofile der jeweiligen Oberflächen (b) dargestellt.

Direkt nach dem Sputtern weist das BaTiO₃ eine äußerst glatte Oberfläche mit einer Rauheit von etwa 0,6 nm auf. Die Rauheit der darunterliegenden Platin-Schicht beträgt etwa 1,4 nm. Das BaTiO₃ planarisiert sozusagen das Substrat. Die besonders glatte Oberfläche ist auch in Aufnahmen, die am Helium-Ionen-Mikroskop (HIM) an der Bruchkante eines Pt-BaTiO₃-Pt-Schichtstapels erstellt wurden (Abb. 5.10), zu erkennen. Aufgrund der Verwendung einer Flood-Gun zur Ladungskompensation, war für diese Aufnahmen keine leitfähige Beschichtung der Probe notwendig. Die Aufnahmen zeigen daher die native BaTiO₃-Oberfläche. Im Platin ist eindeutig die polykristalline Struktur zu erkennen.

5. Analytik an Bariumtitanat

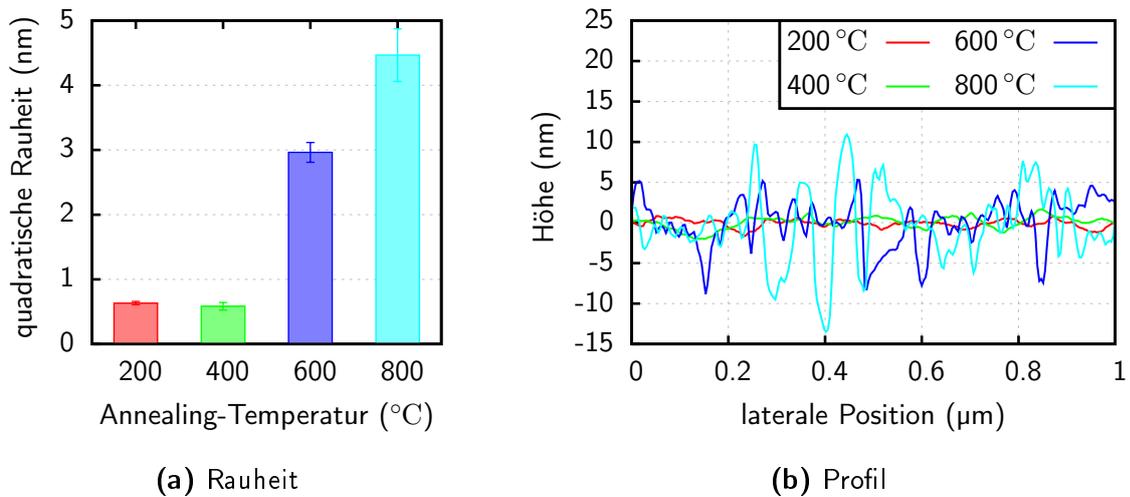


Abbildung 5.9: AFM-Messungen an BaTiO₃ nach verschiedenen Annealing-Temperaturen.

Bis zu einer Temperatur von 400 °C ist keine signifikante Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit auszumachen. Bei höheren Temperaturen sind in den Topographicaufnahmen Körner mit einer Größe im Bereich von 20 nm bis 40 nm zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass bei diesen Temperaturen beim Annealing eine Vergrößerung der kristallinen Körner stattfindet. Diese Annahme wird durch die Erhöhung der relativen Permittivität der getemperten Proben bestätigt (siehe Abschnitt 4.1.3).

Darüber hinaus weist die Oberfläche der getemperten Proben Vertiefungen mit charakteristischen lateralen Abmessungen zwischen 50 nm und 100 nm auf. Es könnte sein, dass diese aufgrund eines Phasenübergangs in einer der Schichten auf dem Substrat während des Abkühlvorgangs entstehen. Mit dem AFM wurde eine Tiefe dieser Vertiefungen von etwas 10 nm bis 20 nm gemessen. Ob diese noch tiefer reichen und damit einen Defekt der Schicht darstellen, muss durch elektronenmikroskopische Aufnahmen geklärt werden.

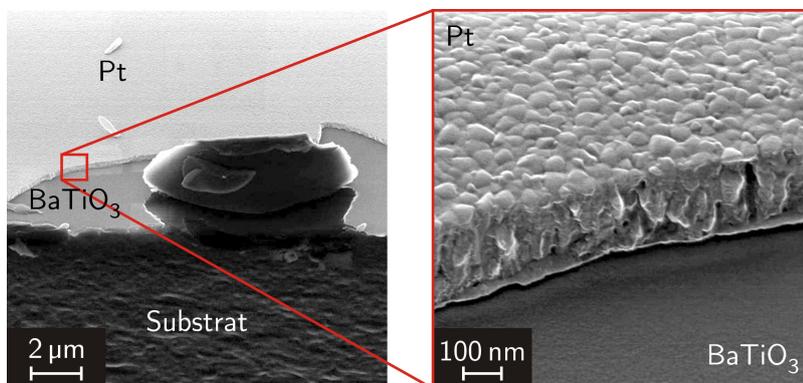


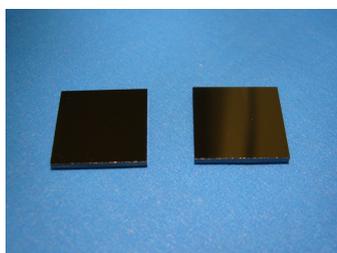
Abbildung 5.10: HIM-Aufnahmen der Bruchkante eines Pt-BaTiO₃-Pt-Schichtstapels. Die Aufnahmen wurden an einem Carl Zeiss ORION am NIH in Bethesda, Maryland erstellt.

5.3 TEM-Untersuchung

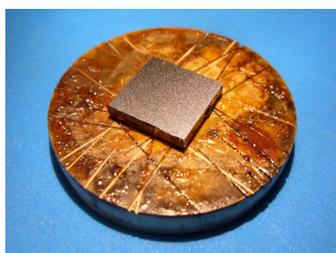
Um die Kristallisation der BaTiO_3 -Schichten weiter zu untersuchen und um zu überprüfen, ob das darunter liegende Metall dicht und kompakt bedeckt wird, wurden Proben hergestellt, an denen der Schichtaufbau im Querschnitt untersucht werden kann. Die höchste Auflösung wird dabei mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erreicht. Die zu untersuchende Stelle muss dafür für den Elektronenstrahl durchstrahlbar sein. Dies ist typischerweise bei Schichtdicken $< 50 \text{ nm}$ der Fall. Es muss gewährleistet sein, dass die Probe durch die Präparation nicht modifiziert wird. Das heißt, Präparationsartefakte müssen auf jeden Fall vermieden werden. Im Folgenden werden drei Verfahren vorgestellt, die zur Querschnittspräparation des Schichtsystems Ti-Pt-BaTiO_3 verwendet wurden.

5.3.1 klassische Präparation

Für die klassische Probenpräparation wurde ein oxidiertes Silizium-Wafer als Substrat verwendet und mit einer Wafer-Säge auf das Maß $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ zugeschnitten. Auf diese wurde dann das Schichtsystem Ti-Pt-BaTiO_3 aufgesputtert (Abb. 5.11a). Zwei dieser Proben wurden mit einer dünnen Schicht eines Zwei-Komponenten-Klebers (Gatan G1) so aufeinander geklebt, dass die Oberseiten zueinander zeigen. Der Kleber wird bei 120°C auf einer Heizplatte ausgehärtet. Dieses Sandwich muss nun so zugesägt werden, dass es in ein Röhrchen mit Innendurchmesser $2,5 \text{ mm}$ passt. Dazu wird es mit Montagewachs



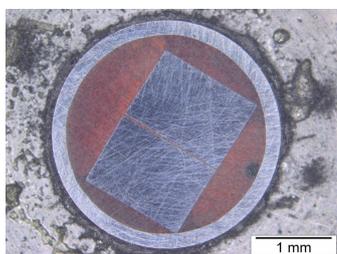
(a) Ti-Pt-BaTiO_3 auf Si-Wafer-Stücke sputtern



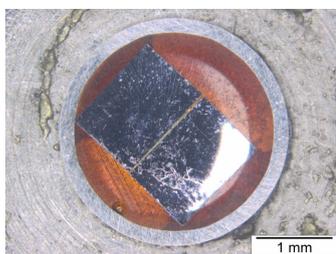
(b) zu Sandwich verkleben und zusägen



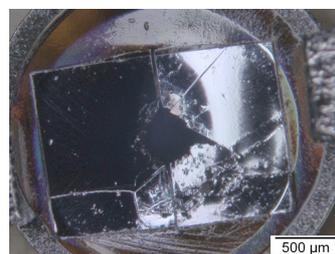
(c) in Röhrchen vergießen



(d) Scheibe heraussägen und schleifen



(e) polieren und dimpeln



(f) Ionenätzen

Abbildung 5.11: Klassische TEM-Probenpräparation.

5. Analytik an Bariumtitanat

auf den Aluminiumhalter einer Drahtsäge aufgeklebt (Abb. 5.11b). Während der Zwei-Komponenten-Kleber durch das Aushärten eine feste Verbindung eingeht, lässt sich das Montagewachs durch erneutes Erwärmen wieder lösen.

Mit der Drahtsäge wird ein 2 mm breiter Streifen heraus gesägt und vom Halter gelöst. Dieser Streifen wird dann in ein Edelstahlröhrchen (\varnothing : 3 mm, Länge: 10 mm) eingeführt und mit Zwei-Komponenten-Kleber vergossen (Abb. 5.11c). Nach dem Aushärten wird mit der Drahtsäge ein etwa 300 μm dickes Scheibchen aus der Mitte des Röhrchens heraus gesägt.

Das Scheibchen wird auf einen Aluminium-Halter geklebt und die Dicke wird mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Mit feiner werdender Körnung wird das Scheibchen geschliffen. Dabei werden etwa 100 μm abgetragen. Danach wird das Scheibchen gewendet und von der Rückseite geschliffen, bis seine Dicke nur noch etwa 100 μm beträgt (Abb. 5.11d). Anschließend wird mit einem Dimple-Grinder (Gatan 656) eine kugelförmige Vertiefung in die Probe geschliffen. Dies wird ebenfalls von beiden Seiten durchgeführt, bis die Probe an der dünnsten Stelle noch eine Dicke von etwa 20 μm aufweist (Abb. 5.11e).

Um die Präparation abzuschließen und die Zieldicke zu erreichen, wurden die Proben in einem Präzision-Ionen-Polier-System (PIPS, Gatan 691) mit zwei Argon-Ionen-Strahlen weiter gedünnt. Dafür wird die gedimpelte Stelle unter einem flachen Winkel von 2° bis 4° mit Argon-Ionen bei einer Energie von 4 keV beschossen, während die Probe rotiert wird. Dieser Vorgang wird unterbrochen, wenn ein Loch in der Probe entsteht. An den Rändern dieses Loches ist die Probe dann äußerst dünn.

Leider konnte für das Schichtsystem Ti-Pt-BaTiO₃ kein zuverlässiger Ionenätzprozess etabliert werden, ohne dass dabei die Probe zerstört wurde (Abb. 5.11f). Teilweise waren bereits nach dem Dimpeln Delaminationen der Schichten zu erkennen. Beim Ionenätzen wird die Probe sehr heiß ($> 120^\circ\text{C}$), so dass die gedünnte Probe die dadurch entstehenden Verspannungen nicht mehr kompensieren kann und zerbricht.

Der gesamte Prozess ist sehr zeitaufwändig und weist nur eine geringe Erfolgsquote auf. Die Stellen, an denen die Probe dünn genug ist für eine TEM-Aufnahme liegt eher zufällig und kann nicht beliebig gewählt werden. Des weiteren weist die Probendicke an diesen Stellen aufgrund des schrägen Einfalls der Argon-Ionen einen Gradienten auf. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurden Alternativen zu diesem Prozess gesucht.

5.3.2 H-bar Methode

Bei der H-bar Methode handelt es sich um eine semi-klassische Art der Probenpräparation. Dafür wird die zu untersuchende Probe mit den Werkzeugen der klassischen Probenpräparation auf eine Dicke von wenigen zehn μm gebracht und dann mit einem fokussierten Ionenstrahl unter Beobachtung auf die Zieldicke gedünnt [106–108].

Wie bei der klassischen Probenpräparation wurde Silizium als Substrat für das Schichtsystem Ti-Pt-BaTiO₃ verwendet. Aus den Proben wurde mit der Wafersäge ein 2,5 mm langer und etwa 60 μm dicker Streifen heraus gesägt. Dieser wurde dann mit einem Zwei-

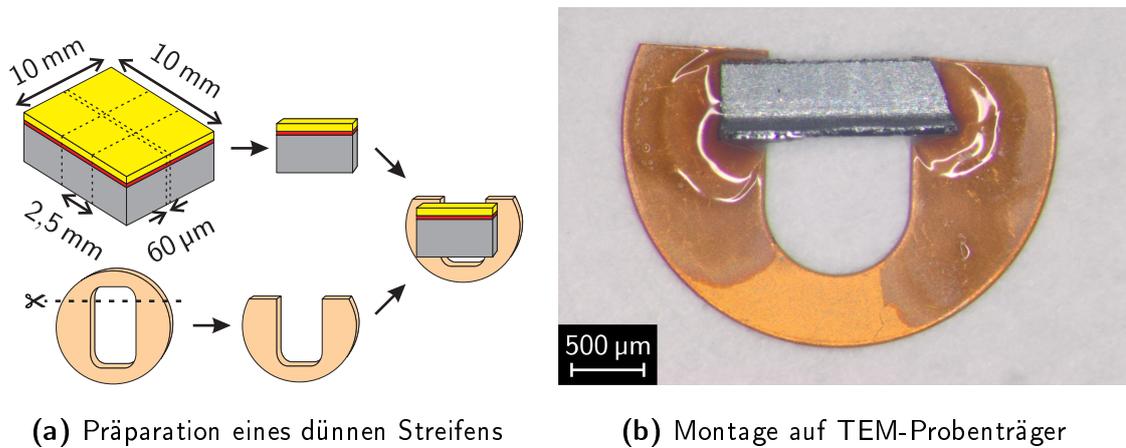


Abbildung 5.12: Probenpräparation nach der H-bar Methode.

Komponenten-Kleber (Gatan G1) auf einen zurecht geschnittenen TEM-Probenträger aus Kupfer aufgebracht (Abb. 5.12). Um eine leitfähige Verbindung zwischen dem Silizium und dem Probenträger herzustellen, wird ein Tropfen Silber-Leitlack aufgebracht.

Mit dem fokussierten Ionenstrahl eines FIB/SEM-Zweistrahlergeräts vom Typ Auriga 40 (Carl Zeiss Microscopy) wurde die Probe dann weiter gedünnt. Dafür wurde ein Gallium-FIB mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV verwendet. In Abbildung 5.13 ist ein FIB/SEM-Gerät dargestellt.

Auf der Probe wurde zunächst durch Ionenstrahl-induzierte Abscheidung von Platin aus einem entsprechenden Präkursor ein Schutzstreifen erzeugt (Abb. 5.14), um die darunter liegende Probenoberfläche während der Präparation vor der Beschädigung durch den Ionenstrahl zu schützen.

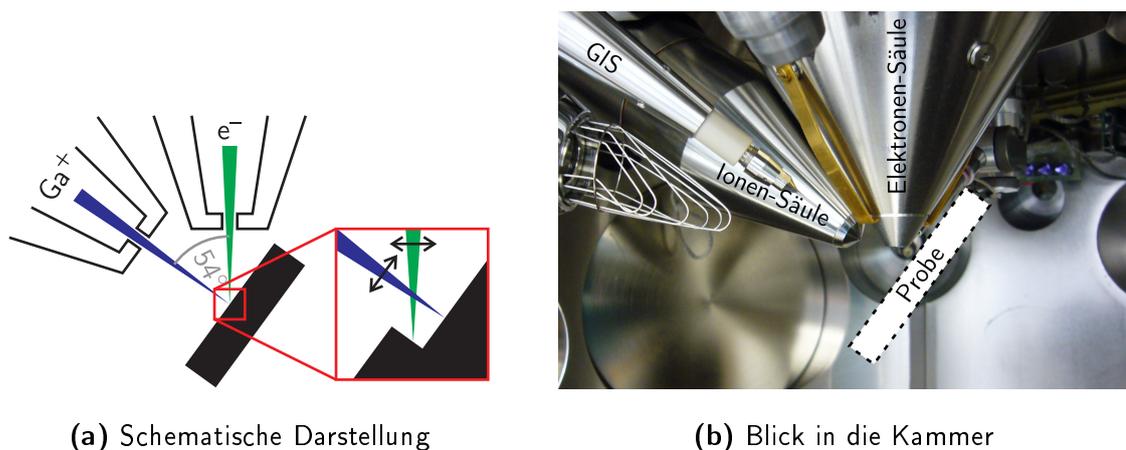


Abbildung 5.13: Anordnung der Elektronen- und Ionensäule in einem FIB/SEM-Gerät.

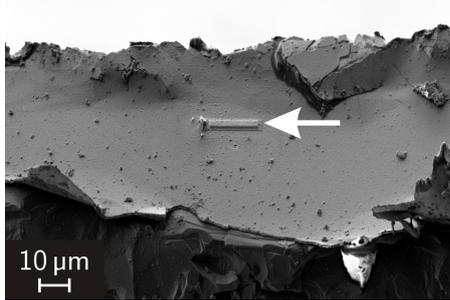


Abbildung 5.14: SEM-Aufnahme eines Ionenstrahl-induziert abgeschiedenen Schutzstreifens (Pfeil) auf einer Probe, die für die Dünnung nach der H-bar Methode vorbereitet wurde.

Des Weiteren werden dadurch Artefakte wie Kantenverrundung und Curtaining, die üblicherweise bei der Bearbeitung mit dem fokussierten Ionenstrahl auftreten, vermieden. Die Abmessungen des Schutzstreifens betragen $2,5 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$. Der Präkursor wurde über eine feine Kanüle des Gas-Injektion-Systems (GIS, siehe Abb. 5.13b), deren Ende sich in der Nähe der Probe befindet, zugeführt.

Danach wurde die Probe auf beiden Seiten mit dem Ionenstrahl gedünnt, beginnend mit einem Ionenstrom von 10 nA, der dann sukzessive reduziert wurde, je dünner der gedünnte Probenbereich wurde. Die Enddünnung wurde mit einem Ionenstrom von 10 pA vorgenommen. Um anschließend amorphisierte Probenbestandteile an den Schnittkanten zu entfernen, wurde bei einer auf 5 keV reduzierten Ionenenergie weiter geätzt. Idealerweise wurde die Probendünnung gestoppt, sobald sich im Sekundärelektronenbild (bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 3 kV) die Helligkeit des gedünnten Bereichs stark erhöhte. Dies ist dann der Fall, wenn an dieser Stelle die Dicke der Lamelle kleiner wird als die Reichweite der Primärelektronen in der Probe. Dann werden sowohl von der dem Elektronenstrahl zugewandten, als auch von der abgewandten Seite Sekundärelektronen emittiert. Die Probendicke beträgt dann typischerweise noch wenige zehn nm.

Abbildung 5.15 zeigt SEM-Aufnahmen einer gedünnten H-bar-Probe nach der Bearbeitung mit dem fokussierten Ionenstrahl. Auf der Oberfläche scheiden sich nach dem Sägen zwar Partikel ab und an den Kanten der Probe kommt es zur Delamination der Dünnschichten, es finden sich aber dennoch genug Stellen, die für die Präparation geeignet sind. Die Tiefe der beiden Gräben beträgt etwa $20 \mu\text{m}$. Die Breite des gedünnten Bereich beträgt ebenfalls ca. $20 \mu\text{m}$.

Diese Art der Probendünnung ist nur bedingt für die Untersuchung von Dünnschichten an der Probenoberfläche geeignet. Der Grund hierfür liegt in der endlichen Sondengröße des Ionenstrahls. Die Intensitätsverteilung des Ionenstroms in radialer Richtung kann durch die Überlagerung mehrerer Gauß-Funktionen, sowie einer nach außen exponentiell abfallenden Exponentialfunktion beschrieben werden. Die radialen Ausläufer machen bis zu 10 % des gesamten Strahlstroms aus [109].

Dies hat zur Folge, dass beim Ionenätzen nicht nur im Zentrum der Sonde Material abgetragen wird, sondern auch zum Rand hin und zwar mit abfallender Rate. Beim Dünnen der Lamelle entsteht dadurch an der Oberfläche eine abgerundete Kante. Beim Enddünnen wird die Höhe des Schutzstreifens dadurch reduziert. Die vertikale Ausdehnung der Lamelle

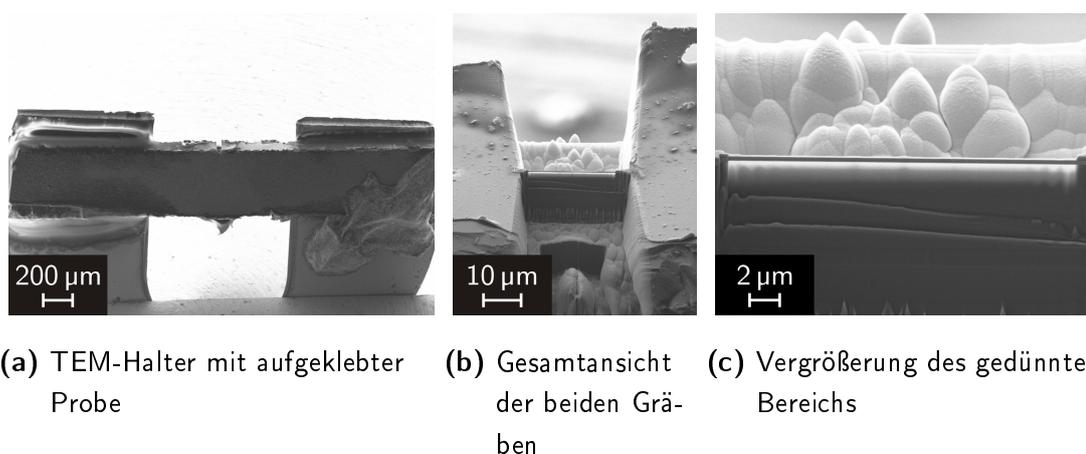


Abbildung 5.15: SEM-Aufnahmen einer nach der H-bar-Methode gedünnten Probe bei verschiedenen Vergrößerungen.

schrumpft. Um die zu untersuchenden Schichten nicht zu zerstören, muss der Dünnevorgang gestoppt werden, bevor der Schutzstreifen komplett entfernt ist. Unter Umständen ist dann noch nicht die optimale Enddicke der Lamelle erreicht.

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem JEOL 2000FX bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erstellt. Auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.16 ist zu erkennen, dass die Höhe des Schutzstreifens an der dünnsten Stelle nur noch etwa 100 nm beträgt, obwohl er in einer Dicke von mehreren μm abgeschieden wurde.

Durch die Wahl eines geringen Probenstromes und eines sehr gut fokussierten Strahls kann dieser Effekt so gut es geht vermieden werden. Die Verwendung eines dickeren Schutzstreifens ist nur bedingt sinnvoll. Zum einen lässt sich dieser nicht beliebig dick herstellen, da die Abscheiderate mit zunehmender Dicke sinkt, zum anderen treten dann andere Artefakte wie das Curtaining in den Vordergrund.

Die Qualität der Probe in Abbildung 5.16 ist schon recht gut. Die Dicke der Probe liegt unter 100 nm. Zur Bestimmung der Dicke, wurde die Probe im SEM senkrecht zum Elektronenstrahl ausgerichtet und abgebildet. Um Artefakte bei den TEM-Aufnahmen zu

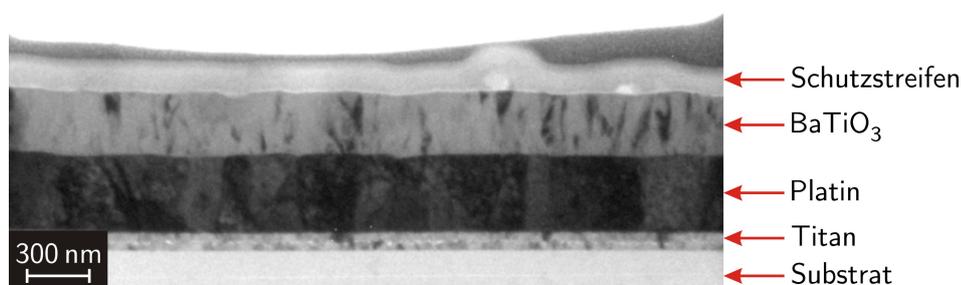


Abbildung 5.16: TEM-Aufnahme einer nach der H-bar-Methode gedünnten Probe. Die Probe wurde bei 600 °C in Sauerstoff ausgeheizt.

vermeiden, ist es notwendig, diesen Wert weiter zu reduzieren. Daher wurde eine abgewandelte Variante der FIB-Enddünnung verwendet. Diese Variante wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

5.3.3 Liftout und X²FIB-Enddünnung

Zur Herstellung besonders dünner Lamellen eignet sich die X²FIB-Enddünnung [110]. Dabei wird die Lamelle zwischen der Dünnung von Vorder- und Rückseite um 90° gedreht. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass keine Schrumpfung der Lamelle auftritt. Der gedünnte Bereich ist auf allen vier Seiten von einem stabilen Rahmen umgeben, wodurch weitere Artefakte der konventionellen FIB-Enddünnung, wie die Verbiegung der Lamelle aufgrund von Spannungen, vermieden werden.

Das für die Probenpräparation verwendete FIB/SEM-Gerät verfügt zwar über eine Kippachse, allerdings können damit nur Kippwinkel zwischen -10° und 60° realisiert werden. Um während des Enddünnens den Vorgang durch SEM-Abbildungen beobachten und beim Erreichen der gewünschten Dicke stoppen zu können, muss die oben erwähnte Drehung um eine Achse stattfinden, die in der aus Elektronen- und Ionenstrahl aufgespannten Ebene liegt und senkrecht zum Ionenstrahl steht. Die Kippachse des FIB/SEM-Geräts erfüllt diese Bedingungen nicht. Die pragmatischste Lösung wäre es, die Probe zwischen den beiden Dünnungsvorgängen auszubauen und manuell zu drehen. Dabei geht jedoch die definierte Ausrichtung der Probe relativ zum Ionenstrahl verloren. Dies hat zur Folge, dass bei der Dünnung mit einem Dickengradient zu rechnen ist. Stattdessen wurde ein spezieller Probenhalter (X²-Holder, Carl Zeiss Microscopy) verwendet, der eine zusätzliche Kippachse aufweist. Dieser Halter ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Drehachse wird durch ein bewegliches Gegengewicht angetrieben. Wird der Probenhalter im gekippten Zustand um 180° gedreht, so vollführt die Achse auf dem Halter eine Rotation um 90°.

Bei der X²FIB-Methode ist der gedünnte Bereich ringsum von dickerem Material umgeben. Daher kann diese Methode nicht unmittelbar zur Untersuchung von Dünnschichten

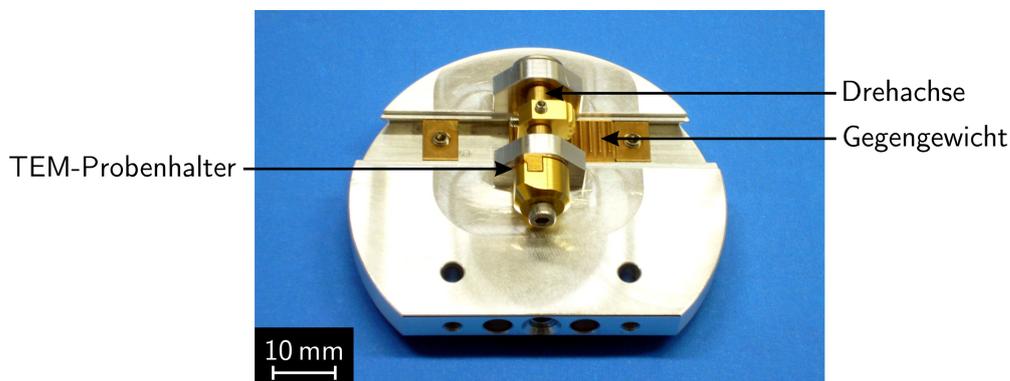


Abbildung 5.17: Probenhalter (Carl Zeiss Microscopy), der für die Enddünnung von TEM-Lamellen nach der X²FIB-Methode verwendet wurde.

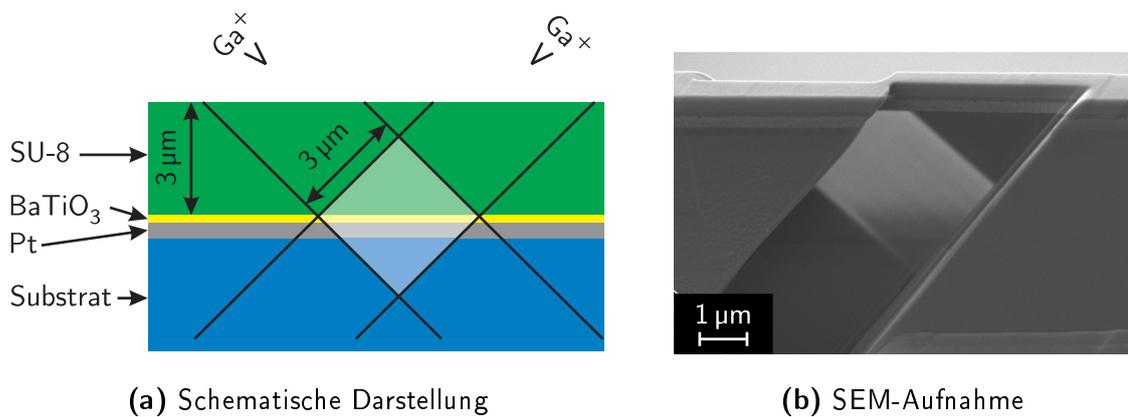


Abbildung 5.18: X²FIB-Enddünnung einer nach der H-bar Methode hergestellten Lamelle.

an der Probenoberfläche verwendet werden. Deshalb wird auf die Proben eine etwa 3 µm dicke Photolack-Schicht aufgebracht. Aufgrund seiner hohen Stabilität im quervernetzten Zustand hat sich hierfür der Negativlack SU-8 als geeignet erwiesen (siehe Abschnitt 3.2.2).

Prinzipiell kann diese Methode der Enddünnung auch an Proben, die nach der H-bar Methode hergestellt wurden, durchgeführt werden. In Abbildung 5.18a ist diese Situation dargestellt. Um die Probe auf einer Fläche von 3 µm × 3 µm zu dünnen, ist eine Lamelle mit einer Breite von mindestens 11 µm notwendig. Bei dieser Variante trifft der Ionenstrahl nicht senkrecht auf die Probenoberfläche, sondern in einem Winkel von 45°. Der Ätzabtrag ist damit in der Tiefe nicht mehr gleichmäßig und der gedünnte Bereich weist eine inhomogenen Schichtdicke auf. Dies ist in der SEM-Aufnahme in Abbildung 5.18b zu erkennen. Das untere Drittel des gedünnten Bereichs ist noch zu dick, so dass es noch nicht transparent erscheint, während im oberen Drittel bereits die optimale Dicke erreicht wurde.

Ein weiteres Problem stellt die Haftung des SU-8 auf der Probe dar. In der Regel delaminiert die SU-8-Schicht bei der Bearbeitung mit der Drahtsäge. Daher wurde stattdessen auf der in Abbildung 5.18b dargestellten Lamelle ein Ionenstrahl-induziert abgeschiedener Platin-Schutzstreifen aufgebracht. Dieser ist nur wenige 100 nm dick. Dies hat zur Folge, dass sich die BaTiO₃-Schicht nicht im Zentrum des gedünnten Bereichs befindet.

Eine alternative Möglichkeit, um dünne Lamellen herzustellen, ist ein FIB-Liftout. Dabei wird der fokussierte Ionenstrahl verwendet, um die zu untersuchende Probe zu einer Lamelle zu ätzen, die dann unter Zuhilfenahme eines Mikromanipulators auf einen TEM-Probenträger transferiert wird. Die für das Schichtsystem Ti-Pt-BaTiO₃ optimierten Parameter und Details dieses Prozesses sind im Anhang A.3 aufgeführt.

Für den Liftout werden zunächst zwei Gräben geätzt, so dass dazwischen eine Lamelle mit einer Breite von 1 µm bis 1,5 µm stehen bleibt (Abb. 5.19a). Die Gräben müssen groß genug sein, so dass bei einem geeigneten Kippwinkel die Lamelle seitlich mit dem Ionenstrahl bearbeitet werden kann. Die Lamelle wird nahezu komplett frei geschnitten. Lediglich über einen kleinen Steg bleibt sie mit der Probe verbunden (Abb. 5.19b). Die Lamelle hat eine Breite von etwa 15 µm und eine Höhe von etwa 10 µm. Eine Wolfram-Nadel,

5. Analytik an Bariumtitanat

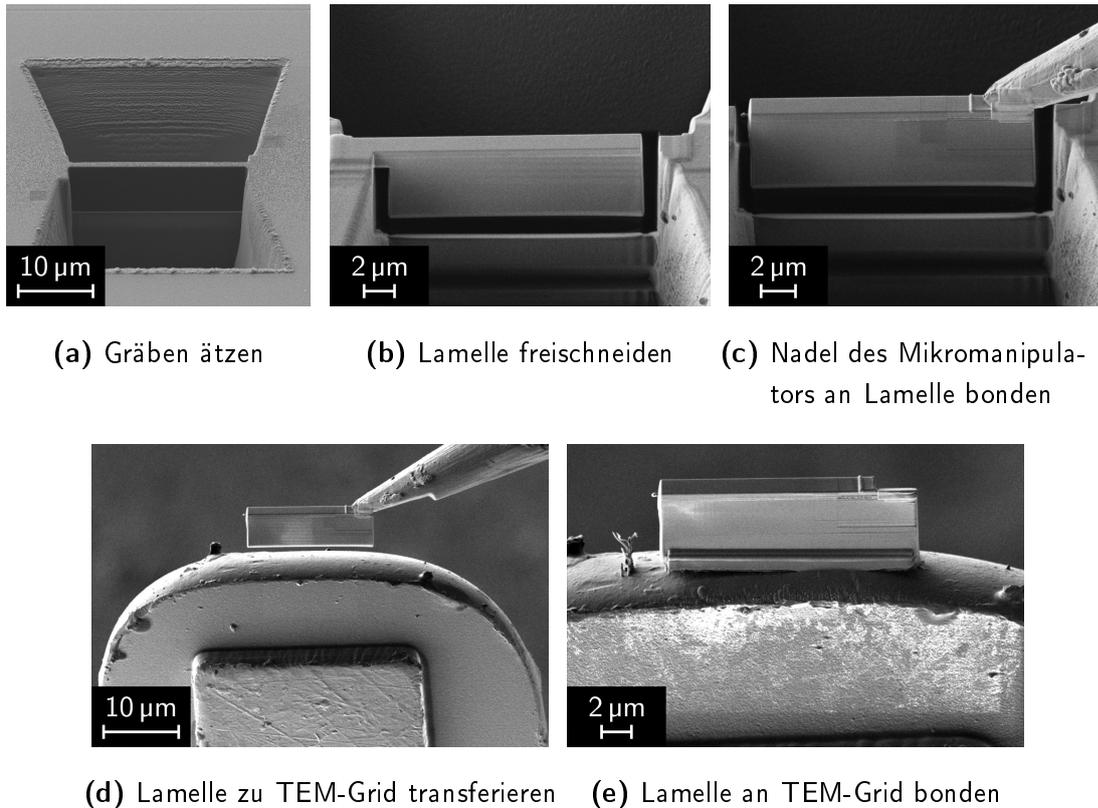


Abbildung 5.19: SEM-Aufnahmen der einzelnen Arbeitsschritte eines FIB-Liftouts.

die sich an der Spitze eines Mikromanipulators befindet, wird auf die Lamelle aufgesetzt. Es wurde ein Mikromanipulator von Kleindiek Nanotechnik verwendet. Am Spalt zwischen der Nadel und der Lamelle wird Ionenstrahl-induziert Platin abgeschieden, so dass eine stabile Verbindung entsteht. Danach wird der Steg getrennt und die Lamelle kann aus der Probe gehoben werden (Abb. 5.19c). Die Lamelle wird zu einem TEM-Probenhalter transferiert und dort an einer geeigneten Stelle positioniert (Abb. 5.19d). Durch eine Platin-Abscheidung wird eine Verbindung zwischen Lamelle und Probenhalter hergestellt, so dass die Verbindung zur Mikromanipulator-Nadel wieder getrennt werden kann. Diese Lamelle kann nun nach der X²FIB-Methode auf die Zieldicke gedünnt werden (Abb. 5.19e).

Die Lamelle wird so angeordnet, dass der Ionenstrahl senkrecht zu einer der seitlichen Kanten der Lamelle steht. Dann wird zunächst auf einer Breite von 3 µm mit einem Strahlstrom von 50 pA Material abgetragen, bis die Dicke noch etwa 500 nm beträgt. Diese Fläche wird mit einem reduzierten Strom von 10 pA poliert. Danach wird die Beschleunigungsspannung auf 5 kV reduziert und weiter geätzt, um amorphisierte Reste von der Oberfläche des gedünnten Bereichs zu entfernen. Um die Lamelle von der Rückseite her kommend ebenfalls zu dünnen, wird sie um 180° gedreht und um 90° gekippt. Der Ionenstrom steht jetzt senkrecht zur Oberkante der Lamelle. Die Dünnung erfolgt mit den selben Parametern wie die Dünnung der Vorderseite und wird gestoppt, sobald der ge-

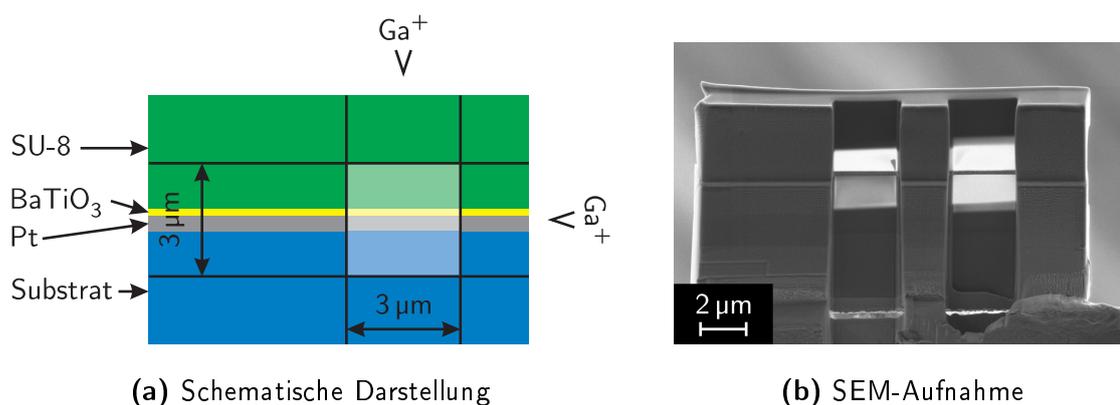


Abbildung 5.20: X²FIB-Enddünnung einer Liftout-Lamelle.

dünnte Bereich im Sekundärelektronenbild (bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV) hell erscheint oder wenn die Lamelle bereits so dünn ist, dass an einzelnen Stellen Löcher entstehen. Abbildung 5.20 zeigt eine Lamelle, die auf diese Art und Weise gedünnt wurde. Hier wurde die Dünnung der Rückseite versetzt wiederholt, so dass nebeneinander zwei Fenster entstanden sind.

5.3.4 TEM-Aufnahmen

Die nach der oben beschriebenen X²FIB-Methode präparierten TEM-Proben wurden ebenfalls in einem JEOL 2000FX bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV abgebildet. Es handelt sich bei allen gezeigten TEM-Aufnahmen um Hellfeld-Abbildungen, die mit einer CCD-Kamera (Gatan 791) mit 1024 × 1024 Bildpunkten aufgezeichnet wurden. Abbildung 5.21 ist eine Übersichtsaufnahme der in Abbildung 5.20b dargestellten Lamelle. Aufgrund der hohen Ordnungszahl von Platin erscheint dieses in den Aufnahmen sehr dunkel, während der SU-8 (hauptsächlich Kohlenstoff) sehr hell erscheint. Die Parameter für den Bildeinzug wurden so gewählt, dass die Kornstruktur im BaTiO₃ gut zu erkennen ist,

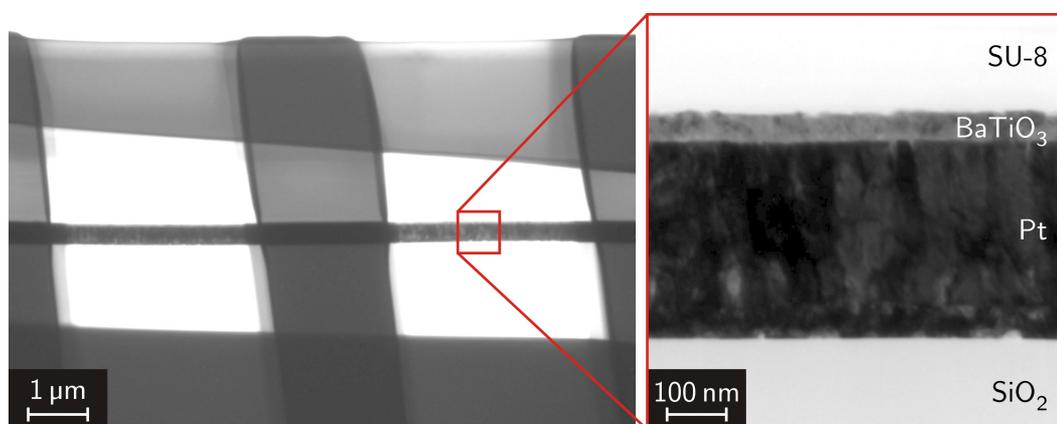


Abbildung 5.21: TEM-Übersichtsaufnahme einer nach der X²FIB-Methode gedünnten Probe.

5. Analytik an Bariumtitanat

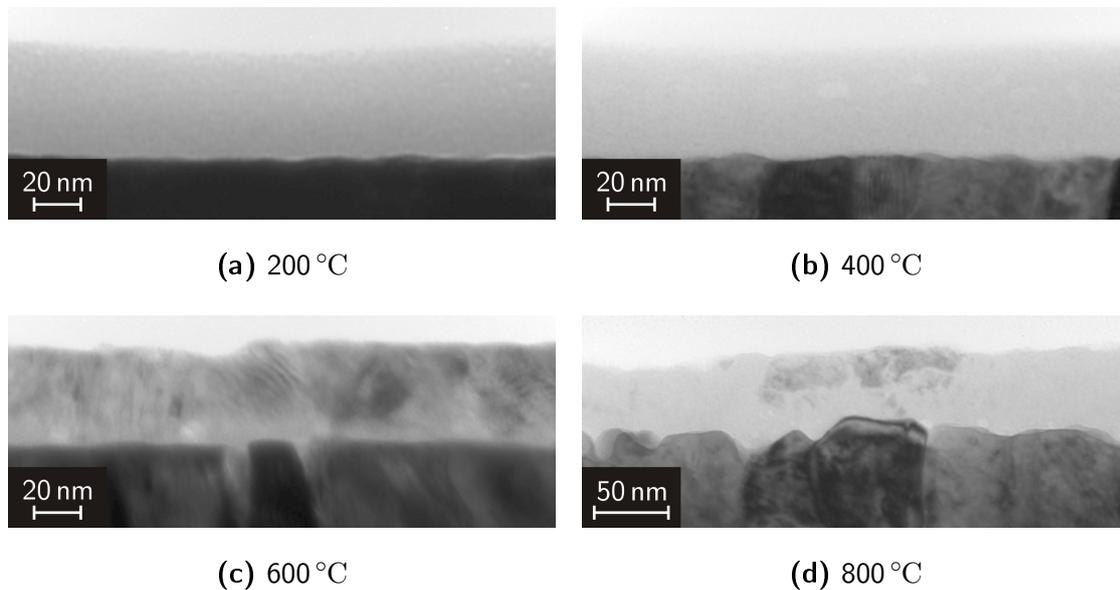


Abbildung 5.22: TEM-Aufnahmen an BaTiO_3 , das nach der $X^2\text{FIB}$ -Methode gedünnt wurde, für verschiedene Annealing-Temperaturen.

ohne die Pixel der Kamera, die den SU-8-Bereich abbilden zu sättigen, da dieser Bereich sonst das Bild überstrahlen würde.

Die TEM-Aufnahmen der Lamellen sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Gefüge zwischen einer Annealing-Temperatur von 400 °C und 600 °C stark ändert. Es findet ein Übergang von einer amorphen Schicht zu einem nanokristallinen Gefüge statt. Diese Annahme wurde bereits aufgrund von AFM-Messungen (Abschnitt 5.2.2) getroffen und ist durch diese TEM-Aufnahmen bestätigt. Mittels AFM-Oberflächenscans (Abb. 5.8) konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob die Zunahme der Oberflächenrauigkeit dazu führt, dass Löcher im Dielektrikum entstehen. In den TEM-Aufnahmen konnten keine derartigen Fehlstellen identifiziert werden. Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass bis zu einer Annealing-Temperatur von 800 °C keine Vermischung aufgrund von Diffusion zwischen Platin und BaTiO_3 stattfindet. Die beiden Schichten bleiben erhalten. Der in Abschnitt 3.3.5 beschriebene Prozess ist demnach geeignet, ein dichtes, nanokristallines Dielektrikum auf einer Platin-Elektrode zu erzeugen.

Die in Abbildung 4.8 dargestellte Erhöhung der Permittivität mit zunehmender Annealing-Temperatur lässt sich wie folgt erklären: das abgeschiedene BaTiO_3 ist zunächst amorph, beziehungsweise es weist äußerst kleine Körner auf und es bilden sich noch keine ferroelektrischen Domänen. Durch das Annealing wird die Korngröße erhöht. Dies hat, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, eine Erhöhung der Curie-Temperatur zur Folge. Bei dieser Temperatur weist die Permittivität ein Maximum auf und je näher sich das Dielektrikum an der Curie-Temperatur befindet, desto höher ist die Permittivität. Durch das Annealing

5.3 TEM-Untersuchung

wird das Dielektrikum also näher an die Curie-Temperatur gebracht, was sich positiv auf dessen Permittivität auswirkt.

5. Analytik an Bariumtitanat

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Neuartige Neuroprothesen benötigen langzeitstabile, mikrostrukturierbare Elektroden. Da bei kapazitiven Elektroden gleichstrominduzierte Degradationsprozesse unterbunden sind, stellen diese eine Möglichkeit dar, Mikroelektroden mit hoher Langzeitstabilität zu realisieren.

Kapazitive Elektroden können in Dünnschichttechnik durch Beschichtung einer elektrisch leitenden Elektrode mit einem Dielektrikum hergestellt werden. Es wurden Dielektrika mit hoher relativer Permittivität (BaTiO_3 , TiO_2), hoher Bandlücke (HfO_2), sowie Materialien, die diese Eigenschaften kombinieren ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) untersucht. Zur Abscheidung von TiO_2 und HfO_2 wurde Atomic Layer Deposition (ALD) benutzt. BaTiO_3 und $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ wurden gesputtert. Die Anodische Oxidation von Titan hat sich aufgrund der hohen Leckströme als ungeeignet für die Herstellung kapazitiver Elektroden erwiesen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Prozess zur Abscheidung dünner BaTiO_3 -Schichten etabliert. Dieser basiert auf direktem oder reaktivem Sputtern von einem keramischen BaTiO_3 -Target. Die Parameter des Prozesses (Sputtergase, Temperaturbehandlung) wurden durch WDX- und XRD-Messungen, sowie durch TEM-Aufnahmen evaluiert und angepasst. Die Beschichtungen mit $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, TiO_2 und HfO_2 wurden von externen Partnern des NMI durchgeführt.

Es wurden Testsysteme und Messaufbauten zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften realisiert. Zu den untersuchten Parametern gehören die Flächenkapazität, die effektive relative Permittivität, das Leckstromverhalten, die Durchschlagsfestigkeit und das elektrische Rauschen. Die oben genannten Dielektrika wurden sowohl in der Metall-Isolator-Metall- als auch in der Metall-Isolator-Elektrolyt-Anordnung untersucht.

Die untersuchten gesputterten Schichten zeigen deutlich höhere Permittivitäten, als die ALD-Schichten, wohingegen diese geringere Leckströme und höhere Durchschlagsfestigkeiten aufweisen. Es wurde gezeigt, dass die Durchschlagsfestigkeit in der Metall-Isolator-Elektrolyt-Anordnung hauptsächlich durch extrinsische Einflüsse bestimmt wird. Dazu gehören neben Defekten im Dielektrikum auch Inhomogenitäten in dessen Schichtdicke, sowie Ab-

6. Zusammenfassung und Ausblick

weichungen von der Planarität der Metallelektrode. Die geringere Defektdichte und die hohe Homogenität der ALD-Schichten wirkt sich positiv auf deren Durchschlagsfestigkeit aus.

Die Flächenkapazität einer kapazitiven Elektrode eines bestimmten Materials wird durch die Dicke des Dielektrikums bestimmt. Für eine definierte Spannung ergibt sich aus der Durchbruchfeldstärke ein theoretischer Wert für die minimal mögliche Dicke des Dielektrikums. Mit anderen Worten: die Flächenkapazität skaliert linear mit der Permittivität und antiproportional mit der Schichtdicke. Die theoretisch minimal möglich Schichtdicke skaliert wiederum antiproportional mit der Durchbruchfeldstärke. Dies bedeutet, die maximal mögliche Flächenkapazität wird durch das Produkt aus Permittivität und Durchbruchfeldstärke bestimmt. In der Praxis kommen weitere Faktoren hinzu, wie das Zahlenbeispiel in Tabelle 6.1 exemplarisch darstellt. Hierfür wurde angenommen, dass die minimale Schichtdicke einer PVD-Schicht fertigungstechnisch auf 30 nm, die einer ALD-Schicht auf 10 nm begrenzt ist.

Tabelle 6.1: Flächenkapazität kapazitiver Elektroden in unterschiedlichen Anwendungen.

Anwendung	U_{\max}	Dielektrikum	minimale Schichtdicke		Kapazität
			theoretisch	praktisch	
Neuroimplantat	1 V	BaTiO ₃ (PVD)	31,3 nm	31,3 nm	4,8 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
		Ti _x Zr _{1-x} O ₂ (PVD)	18,5 nm	30 nm	4,0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
		TiO ₂ (ALD)	3,7 nm	10 nm	3,1 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
		HfO ₂ (ALD)	2,7 nm	10 nm	1,6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
Neurochip	5 V	BaTiO ₃ (PVD)	156,3 nm	156,3 nm	1,0 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
		Ti _x Zr _{1-x} O ₂ (PVD)	92,6 nm	92,6 nm	1,3 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
		TiO ₂ (ALD)	18,3 nm	18,3 nm	1,7 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$
		HfO ₂ (ALD)	13,6 nm	13,6 nm	1,2 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

Aus diesem Zahlenbeispiel wird ersichtlich, dass bei niedrigen Betriebsspannungen, wie sie typischerweise bei Neuroimplantaten verwendet werden, gesputterte Dielektrika mit hohen Permittivitäten im Vorteil sind, da hier die Durchbruchfeldstärke nur eine untergeordnete Rolle spielt. In Laborversuchen mit dem Neurochip, bei denen auch höhere Betriebsspannungen eingesetzt werden können, wird die maximal mögliche Kapazität allein durch das Produkt aus Permittivität und Durchbruchfeldstärke bestimmt. Im oben gezeigten Beispiel wird in diesem Fall die höchste Kapazität bei einer ALD-Schicht erreicht.

Je nach Anwendung und daraus resultierenden Anforderungen an die Elektroden wie beispielsweise notwendiger Ladungsübertrag oder maximal zulässiger Leckstrom können die in dieser Arbeit gewonnenen Daten als Grundlage für das Design kapazitiver Elektroden auf neuen Neuroprothesen verwendet werden.

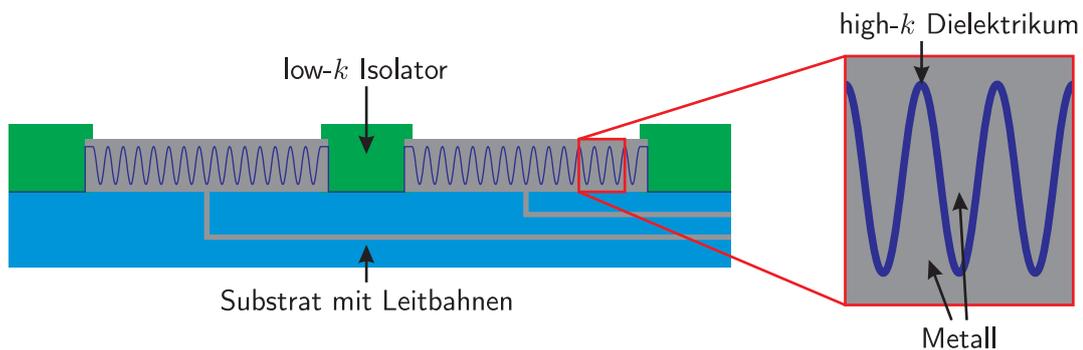


Abbildung 6.1: Vergrößerte aktive Fläche des Dielektrikums durch dreidimensionale Strukturierung.

6.2 Ausblick

Eine kapazitive Mikroelektrode in der MIE-Konfiguration stellt immer eine Serienschaltung mehrerer Einzelkapazitäten dar. Die dominierenden Kapazitäten dieser Serienschaltung sind die elektrochemische Doppelschicht und das Dielektrikum. Da sich diese Kapazitäten reziprok addieren, ist die Gesamtkapazität einer solchen kapazitiven Elektrode immer kleiner als die einer unbeschichteten Metallelektrode. Möchte man dieses physikalische Limit überschreiten, so ist es notwendig, die elektrisch aktiven Flächen, welche die jeweiligen Kapazitäten definieren, zu vergrößern. Dies gilt insbesondere für das Dielektrikum. Eine Möglichkeit dies zu realisieren, ist eine dreidimensionale Strukturierung der Elektrode, wie es in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt ist. Durch die zusätzliche Metallschicht oberhalb des Dielektrikums weist die Elektrode dennoch eine planare Oberfläche auf.

Um den Einfluss der Topographie auf die dielektrische Beschichtung zu untersuchen, ist es notwendig, texturierte Substrate und Elektroden herzustellen. Eine Möglichkeit, dies zu realisieren ist die FIB-Lithographie. Hierfür wurde das Lithographiesystem ELPHY Quantum (Raith GmbH) zur Ansteuerung der Ionenstrahl-optik am Zweistrahlgerät LEO 1540 XB verwendet. Bei diesem Verfahren wird ein fokussierter Ionenstrahl über die Probe geführt und dadurch an definierten Stellen Material von der Substratoberfläche entfernt. Diese Variante bietet eine sehr hohe Flexibilität hinsichtlich der Formen und Strukturgrößen, sowie der Topographie und des Aspektverhältnisses. Bei der Wahl des Substrat- beziehungsweise Elektrodenmaterials gibt es kaum Einschränkungen, da nahezu alle Materialien bearbeitet werden können.

Als Substratmaterial für kapazitive Elektroden kommen unter anderem Floatglas, Polyimid und der Negativlack SU-8 in Frage. Die Strukturierung dieser Materialien mittels FIB-Lithographie wurde erfolgreich getestet. Darüber hinaus kann diese Methode auch verwendet werden, um die Oberfläche einer Metallelektrode direkt zu strukturieren. Dies ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Hierfür wurden Platin-Elektroden mit einer Schichtdicke von etwa $3\ \mu\text{m}$ hergestellt und anschließend mit dem Ionenstrahl bearbeitet. Durch geschickte Wahl des Dosisprofils lassen sich unterschiedliche Topographien realisieren (Abb. 6.2c).

6. Zusammenfassung und Ausblick

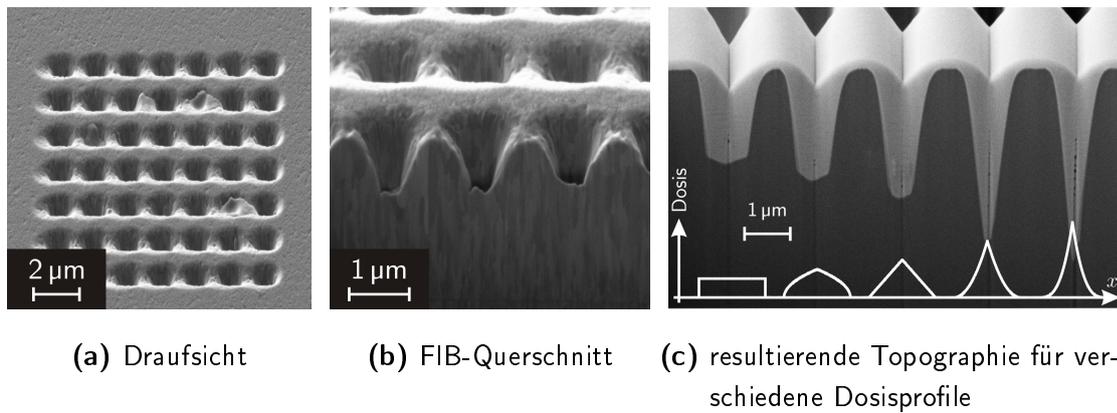


Abbildung 6.2: SEM-Aufnahmen von Mikroelektroden, deren Oberfläche durch FIB-Lithographie vergrößert wurde.

Die Leckströme eines MIM- oder MIE-Systems hängen empfindlich von der Schichtdicke ab. Bei inhomogener Schichtdicke tragen die Bereiche, an denen das Dielektrikum besonders dünn ist, überproportional zum Gesamt-Leckstrom bei. Außerdem kommt es an diesen dünnen Stellen schneller zum elektrischen Durchbruch. Daher ist es auch auf texturierten Substraten notwendig, dafür zu sorgen, dass das Dielektrikum überall dieselbe Schichtdicke aufweist. Mit PVD-Verfahren, wie dem Sputtern, ist dies nur bedingt möglich, wie in Abbildung 6.3 deutlich wird. Hier wurde der Negativ-Lack SU-8 mittels FIB-Lithographie dreidimensional strukturiert und dann darauf die MIM-Schichtfolge Platin-TiO₂-Platin aufgesputtert. An den exponierten Stellen wird deutlich mehr Material abgeschieden, als in den Gräben. Es ist daher nicht möglich mit dieser Technik ein sinnvolles MIM-System herzustellen. Die Beschichtung mittels ALD (siehe Abschnitt 3.3.2) ist hier besser geeignet,

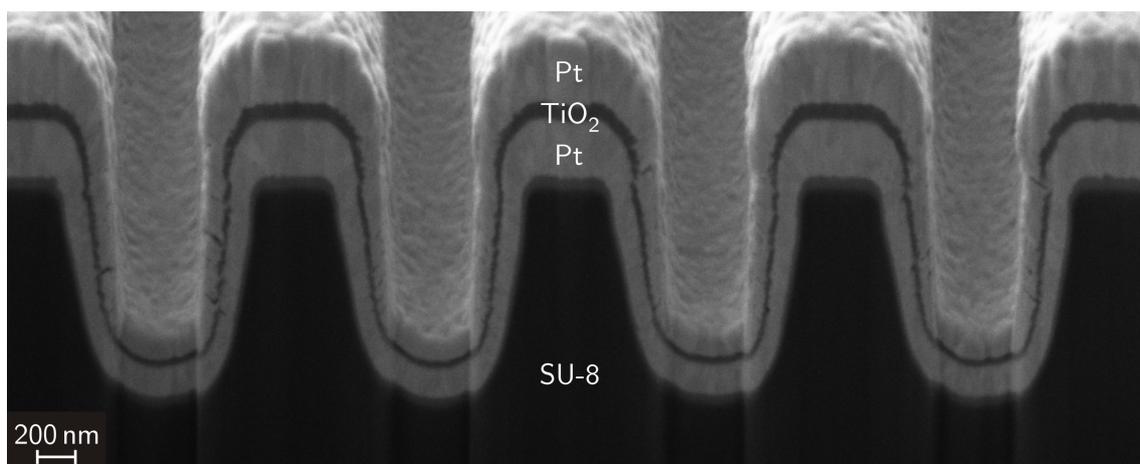


Abbildung 6.3: Dreidimensional strukturiertes Substrat (SU-8), auf dem mittels PVD die Schichtfolge Platin-TiO₂-Platin abgeschieden wurde.

da durch das Aufwachsen einzelner Monolagen eine konformale Beschichtung und damit eine homogene Schichtdicke sichergestellt wird.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit war es aufgrund apparativer Einschränkungen nicht möglich, mittels ALD ein MIM-System auf texturierten Substraten herzustellen. Die Herstellung und Charakterisierung von kapazitiven Elektroden, bei denen die elektrisch aktive Fläche nach der hier beschriebenen Methode vergrößert wurde, wäre damit Gegenstand zukünftiger Betrachtungen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Anhang A

A.1 Prozessdetails

A.1.1 Metallisierung

Tabelle A.1: Strukturierung der Metallisierung durch Trockenätzen.

Prozessschritt	Gerät	Parameter
Metall sputtern	Leybold Z550	Anätzen: 500 W; 10 sccm Ar; 40 sccm O ₂ ; 5 min Titan: 1000 W; 110 sccm Ar; 8 min Platin: 1000 W; 110 sccm Ar; 12 min ⇒ Schichtdicke: 390 nm ± 10 nm
Belackung mit Shipley S1818	Lackschleuder	5 s bei 1000 rpm 20 s bei 3500 rpm ⇒ Lackdicke: 2 µm
Softbake	Heizplatte	2 min bei 115 °C
Belichtung	SÜSS Microtec MA6	10 s bei 20 mW/cm ²
Entwicklung	Ultraschallbad	ca. 1 min in Microposit Developer verdünnt mit Wasser 2:1
Hardbake	Konvektionsofen	30 min bei 120 °C
Metall ätzen	Leybold Z401	50 W, 5 · 10 ⁻² mbar, 100 sccm Ar, 230 min ⇒ Ätzrate Platin: ca. 1,5 nm/min 50 W, 5 · 10 ⁻² mbar, 70 sccm Ar, 30 sccm CF ₄ , 45 min ⇒ Ätzrate Titan: ca. 1 nm/min
Lack entfernen	Ultraschallbad	DMSO/Cyclopentanon-Gemisch bei ca. 65 °C ca. 10 min Ultraschall spülen in Isopropanol

Tabelle A.2: Strukturierung der Metallisierung per Lift-off.

Prozessschritt	Gerät	Parameter
Belackung mit AZ nLof 2070	Lackschleuder	5 s bei 1000 rpm 20 s bei 3000 rpm ⇒ Lackdicke: 7 μm
Softbake	Heizplatte	2 min bei 115 °C
Belichtung	SÜSS Microtec MA6	10 s bei 20 mW/cm ²
Post-Exposure Bake (PEB)	Heizplatte	1 min bei 110 °C
Entwicklung		3 min in AZ 826 MIF
Flutbelichtung	SÜSS Microtec MA6	3 min bei 20 mW/cm ²
2. PEB	Heizplatte	2 min bei 110 °C
Metall sputtern	Leybold Z550	Anätzen: 500 W; 10 sccm Ar; 40 sccm O ₂ ; 5 min Platin: 1000 W; 110 sccm Ar; 12 min ⇒ Schichtdicke: 350 nm \pm 10 nm
Lift-off	Ultraschallbad	DMSO/Cyclopentanon-Gemisch bei ca. 65 °C ca. 10 min Ultraschall spülen in Isopropanol

A.1.2 Isolator mit niedriger Permittivität

Tabelle A.3: Prozessdetails der Herstellung und Strukturierung der Si₃N₄-Isolationsschicht.

Prozessschritt	Gerät	Parameter
Si ₃ N ₄ abscheiden	Oxford Plasma-lab 800+	350 °C; 1 Torr; 60 min; 15 sccm SiH ₄ ; 14 sccm NH ₃ ; 785 sccm N ₂ ; RF-Leistung: 40 W (13,56 MHz) LF-Leistung: 40 W (50 kHz bis 460 kHz) RF und LF im Wechsel: 15 s RF, 7 s LF ⇒ Schichtdicke: 700 nm
Belackung mit Shipley S1818	Lackschleuder	5 s bei 1000 rpm 20 s bei 3500 rpm ⇒ Lackdicke: 2 μm
Softbake	Heizplatte	2 min bei 115 °C

Tabelle A.3: Prozessdetails der Herstellung und Strukturierung der Si₃N₄-Isolationsschicht (Fortsetzung).

Prozessschritt	Gerät	Parameter
Belichtung	SÜSS Microtec MA6	10 s bei 20 mW/cm ²
Entwicklung	Ultraschallbad	ca. 1 min in Microposit Developer verdünnt mit Wasser 2:1
Hardbake	Konvektionsofen	30 min bei 120 °C
Si ₃ N ₄ ätzen	Oxford Plasma-lab 800+	300 mTorr; 100 sccm O ₂ ; 400 W; 5 min (O ₂ -Flash um Resist-Reste zu entfernen, da diese sonst im nächsten Prozessschritt zu Teflonisierung neigen) 300 mTorr; 100 sccm CF ₄ ; 200 W; 15 min ⇒ Ätzrate: ca. 50 nm/min
Lack entfernen	Ultraschallbad	DMSO/Cyclopentanon-Gemisch bei ca. 65 °C ca. 10 min Ultraschall spülen in Isopropanol

Tabelle A.4: Prozessdetails der Herstellung und Strukturierung der Isolationsschicht aus SU-8.

Prozessschritt	Gerät	Parameter
Belackung mit SU-8 3005	Lackschleuder	10 s bei 500 rpm 30 s bei 4000 rpm ⇒ Lackdicke: 5 µm
Softbake	Heizplatte	3 min bei 95 °C
Belichtung	SÜSS Microtec MA6	60 s bei 12 mW/cm ² (i-line Filter)
PostbExposure Bake (PEB)	Heizplatte	1 min bei 65 °C 2 min bei 95 °C
Entwicklung		ca. 1 min in mr-Dev 600 (micro resist technology GmbH) spülen in Isopropanol
Hardbake	Konvektionsofen	30 min bei 200 °C

A.1.3 Dielektrikum

Tabelle A.5: Strukturierung des Dielektrikums durch Trockenätzen.

Prozessschritt	Gerät	Parameter
Belackung mit Shipley S1818	Lackschleuder	5 s bei 1000 rpm 20 s bei 3500 rpm ⇒ Lackdicke: 2 μm
Softbake	Heizplatte	2 min bei 115 °C
Belichtung	SÜSS Microtec MA6	10 s bei 20 mW/cm ²
Entwicklung	Ultraschallbad	ca. 1 min in Microposit Developer verdünnt mit Wasser 2:1
Hardbake	Konvektionsofen	30 min bei 120 °C
Dielektrikum ätzen	Leybold Z550	300 W; 55 sccm Ar; 20 min bis 120 min (Dauer je nach Dicke)
Lack entfernen	Ultraschallbad	DMSO/Cyclopentanon-Gemisch bei ca. 65 °C ca. 10 min Ultraschall spülen in Isopropanol

A.2 Elektrische Messgeräte

A.2.1 Spannungsfolger

Für die Messung der Kapazität der MIE-Systeme (Abschnitt 4.1.1) wurde ein Spannungsfolger verwendet. Die Aufgabe des Spannungsfolgers besteht darin, die Spannung, die am Eingang anliegt, am Ausgang auszugeben, ohne die Signalquelle zu belasten. Dies kann mit einem Operationsverstärker realisiert werden. Der verwendete Operationsverstärker vom Typ TL071 weist einen Eingangswiderstand von $10^{12} \Omega$ auf. Das Schaltbild ist in Abbildung A.1 dargestellt. Die 100 nF-Kondensatoren dienen der Glättung der Stromversorgung. Zur Vermeidung von Rückkopplungen ist dem Spannungswandler ein Tiefpass mit einer Abschneidefrequenz von 160 kHz nachgeschaltet. Die zugehörige Zeitkonstante $\tau = RC$ beträgt 1 μs .

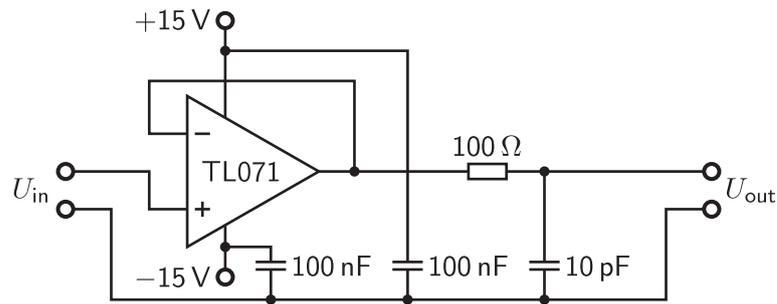


Abbildung A.1: Schaltplan des für die Kapazitätsmessung verwendeten Spannungsfolgers.

Zur Kontrolle wurde die Verstärkung und die Phasenverschiebung des Spannungsfolgers für verschiedene Frequenzen gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung A.2 aufgetragen. Für Frequenzen unterhalb 10 kHz wird die Amplitude des Eingangssignals korrekt wieder ausgegeben und die Phasenverschiebung ist nahezu null.

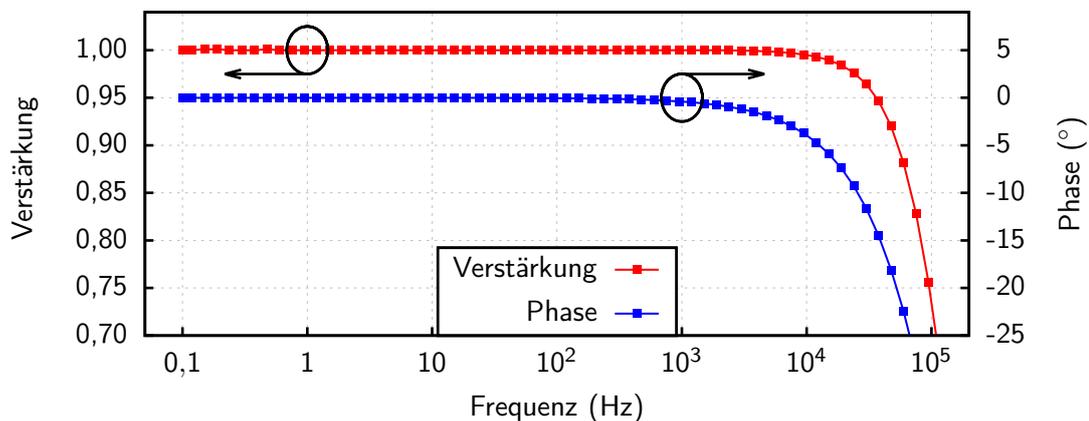


Abbildung A.2: Verstärkungsfaktor und Phasenverschiebung des Spannungsfolgers.

A.2.2 Spannungsverstärker

Für die Bestimmung des elektrischen Rauschens (Abschnitt 4.4) wurde ein rauscharmer Spannungsverstärker vom Typ DLPVA-100-F (FEMTO Messtechnik GmbH) verwendet. Der Verstärkungsfaktor beträgt 10^4 (80 dB). Abbildung A.3 zeigt das Ergebnis der Rauschmessung an einem $22 \text{ M}\Omega$ -Widerstand, dem ein 100 pF -Kondensator parallelgeschaltet wurde. Das theoretisch erwartete Spektrum ist gestrichelt eingezeichnet. Das gemessene Spektrum stimmt gut mit der Theorie überein. Zudem wurde das Eingangsrauschen (Eingang des Verstärkers kurzgeschlossen) bestimmt. Das Eingangsrauschen beträgt im Mittel $5,1 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ (Herstellerangabe: $5,5 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$). Im Frequenzband von 5 Hz bis 10 kHz entspricht dies einem Untergrundrauschen von $5,1 \cdot 10^{-7} \text{ V}$ (RMS).

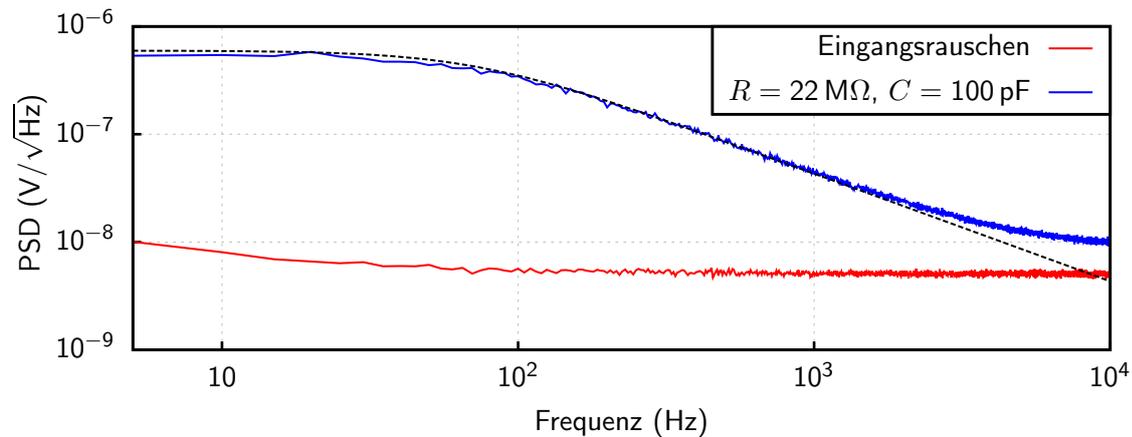


Abbildung A.3: Test des für die Bestimmung des elektrischen Rauschens verwendeten Kleinsignalverstärkers.

A.3 FIB-Liftout

In diesem Abschnitt sind die Parameter zusammengefasst, mit denen an einem FIB/SEM-Gerät (Auriga 40, Carl Zeiss Microscopy) eine TEM-Lamelle hergestellt und nach der X²FIB-Methode gedünnt wurde.

Vorbereitung

- SU-8 in einer Schichtdicke von etwa 3 μm aufschleudern, flutbelichten und ausheizen.
- Grid in X²-Halter einbauen.
- Probe auf separatem Probenhalter einschleusen.
- SEM imaging: 3 kV, FIB imaging: 30 kV, 50 pA
- *M*-Achse der 6-Achsen-Probenbühne so justieren, dass sich Probe in euzentrischer Höhe befindet. Das ist zwar nicht unbedingt notwendig, vereinfacht jedoch die Fokussierung beim Überkippen der Probe.

Gräben ätzen

- Probe auf 54° kippen (Oberfläche senkrecht zum Ionenstrahl).
- Grobes milling: 25 μm \times 20 μm , Tiefe: 10 μm , Strahlstrom: 10 nA
- Feines milling: 24 μm \times 2,5 μm , Tiefe: 10 μm , Strahlstrom: 2 nA, 2° Überkippung
- Stage um 180° drehen, zweiten Graben ätzen.
- Lamellendicke sollte 1 μm bis 1,5 μm betragen.

Lamelle freischneiden

- Probe auf 10° kippen.
- Lamelle unten freischneiden: 20 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 3 min, Strahlstrom: 2 nA
- Lamelle seitlich freischneiden: 1 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, 2 min, Strahlstrom: 2 nA
- ca. 1 μm breiten Steg stehen lassen.

Lift-out

- FIB imaging: 30 kV, 10 pA
- Mikromanipulator einfahren, andocken.
- Nadel an Lamelle bonden (Platin): 2,5 $\mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$, 3 min, Strahlstrom: 10 pA
- Lamelle freischneiden: 1 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, 1 min, Strahlstrom: 2 nA
- Lift-out mittels Mikromanipulator.
- Probenhalter ausschleusen.

Lamelle an Grid bonden

- X²-Halter (mit Grid) einschleusen, auf 54° kippen (bei ausreichend großem Arbeitsabstand). Probe so drehen, dass die Unterseite des Grids von der GIS-Nadel wegzeigt, auf 10° zurückkippen.
- FIB imaging: 30 kV, 20 pA
- Lamelle an Grid bonden (Platin): 16 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 10 min, Strahlstrom: 20 pA
- Nadel abschneiden: 5 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 3 min, Strahlstrom: 200 pA

Enddünnung

- FIB imaging: 30 kV, 50 pA
- Dünnen: 3 $\mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$, Tiefe: 10 μm , Strahlstrom: 50 pA, 1° Überkipfung
- FIB imaging: 30 kV, 10 pA
- Polieren: 3 $\mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$, Tiefe: 5 μm , Strahlstrom: 10 pA, 2° Überkipfung
- Probe um 180° drehen (so dass Grid um 90° seitlich gekippt wird).
- Rückseite dünnen und polieren (stoppen, sobald Fenster "transparent" wird).
- FIB imaging: 5 kV, 20 pA
- low-kV Polishing: 3 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, 3 min, Strahlstrom: 20 pA, 3° Überkipfung

A. Anhang

Literatur

- [1] K. Warwick, M. Gasson, B. Hutt, I. Goodhew, P. Kyberd, B. Andrews, P. Teddy und A. Shad. „The application of implant technology for cybernetic systems“. *Archives of Neurology* **60** (2003), S. 1369–1373.
- [2] A. B. Schwartz. „Cortical Neural Prosthetics“. *Annual Review of Neuroscience* **27** (2004), S. 487–507.
- [3] B. S. Wilson und M. F. Dorman. „Cochlear implants: A remarkable past and a brilliant future“. *Hearing Research* **242** (2008), S. 3–21.
- [4] M. S. Humayun *et al.* „Interim Results from the International Trial of Second Sight’s Visual Prosthesis“. *Ophthalmology* **119** (2012), S. 779–788.
- [5] E. Zrenner. „Fighting Blindness with Microelectronics“. *Science Translational Medicine* **5** (2013), 210ps16.
- [6] D. A. Nathan, S. Center, C.-y. Wu und W. Keller. „An implantable synchronous pacemaker for the long term correction of complete heart block“. *The American Journal of Cardiology* **11** (1963), S. 362–367.
- [7] R. Elmqvist, J. Landegren, S. O. Pettersson, A. Senning und G. William-Olsson. „Artificial pacemaker for treatment of Adams-Stokes syndrome and slow heart rate“. *American Heart Journal* **65** (1963), S. 731–748.
- [8] D. T. Hartong, E. L. Berson und T. P. Dryja. „Retinitis pigmentosa“. *The Lancet* **368** (2006), S. 1795–1809.
- [9] NIDCD. *Cochlear Implants, NIH Publication No. 11-4798*. Website. www.nidcd.nih.gov/health/hearing/pages/coch.aspx (abgerufen am 21.11.13). 2013.
- [10] Y. Li und D. J. Mogul. „Electrical Control of Epileptic Seizures“. *J. Clin. Neurophysiol.* **24** (2007), S. 197–204.
- [11] H. C. Walker, R. L. Watts, C. J. Schrandt, H. Huang, S. L. Guthrie, B. L. Guthrie und E. B. Montgomery. „Activation of subthalamic neurons by contralateral subthalamic deep brain stimulation in Parkinson disease“. *J. Neurophysiol.* **105** (2011), S. 1112–1121.

Literatur

- [12] P. J. Karas, C. B. Mikell, E. Christian, M. A. Liker und S. A. Sheth. „Deep brain stimulation: a mechanistic and clinical update“. *Neurosurgical Focus* **35** (2013), E1.
- [13] N. J. M. Rijkhoff, H. Wijkstra, P. E. V. Van Kerrebroeck und F. M. J. Debruyne. „Urinary bladder control by electrical stimulation: Review of electrical stimulation techniques in spinal cord injury“. *Neurourology and Urodynamics* **16** (1997), S. 39–53.
- [14] R. van Swigchem, H. J. R. van Duijnhoven, J. den Boer, A. C. Geurts und V. Weerdesteyn. „Effect of Peroneal Electrical Stimulation Versus an Ankle-Foot Orthosis on Obstacle Avoidance Ability in People With Stroke-Related Foot Drop“. *Physical Therapy* **92** (2012), S. 398–406.
- [15] C. Hassler, T. Boretius und T. Stieglitz. „Polymers for neural implants“. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **49** (2011), S. 18–33.
- [16] J. Ordonez, M. Schuettler, C. Boehler, T. Boretius und T. Stieglitz. „Thin films and microelectrode arrays for neuroprosthetics“. *MRS Bulletin* **37** (2012), S. 590–598.
- [17] C. A. Thomas, P. A. Springer, G. E. Loeb, Y. Berwald-Netter und L. M. Okun. „A miniature microelectrode array to monitor the bioelectric activity of cultured cells“. *Exp. Cell Res.* **74** (1972), S. 61–66.
- [18] W. Nisch, J. Böck, U. Egert, H. Hämmerle und A. Mohr. „A thin film microelectrode array for monitoring extracellular neuronal activity in vitro“. *Biosens. Bioelectron.* **9** (1994), S. 737–741.
- [19] H. Hämmerle, U. Egert, A. Mohr und W. Nisch. „Extracellular recording in neuronal networks with substrate integrated microelectrode arrays“. *Biosens. Bioelectron.* **9** (1994), S. 691–696.
- [20] A. Stett, W. Barth, S. Weiss, H. Haemmerle und E. Zrenner. „Electrical multisite stimulation of the isolated chicken retina“. *Vision Res.* **40** (2000), S. 1785–1795.
- [21] M. Chiappalone, M. Bove, A. Vato, M. Tedesco und S. Martinoia. „Dissociated cortical networks show spontaneously correlated activity patterns during in vitro development“. *Brain Research* **1093** (2006), S. 41–53.
- [22] A. Stett, U. Egert, E. Guenther, F. Hofmann, T. Meyer, W. Nisch und H. Haemmerle. „Biological application of microelectrode arrays in drug discovery and basic research“. *Anal. Bioanal. Chem.* **377** (2003), S. 486–495.
- [23] T. Meyer, K.-H. Boven, E. Günther und M. Fejtl. „Micro-Electrode Arrays in Cardiac Safety Pharmacology“. *Drug Safety* **27** (2004), S. 763–772.
- [24] S. M. Potter, D. A. Wagenaar und T. B. DeMarse. „Closing the Loop: Stimulation Feedback Systems for Embodied MEA Cultures“. *Advances in Network Electrophysiology*. Hrsg. von M. Taketani und M. Baudry. Springer US, 2006, S. 215–242.

- [25] A. J. Moulson und J. M. Herbert. *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd Edition. Wiley, 2003.
- [26] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Hrsg. von K. Müller und C. Witte. 4., überarb. Aufl. de Gruyter, 2006.
- [27] J. C. Dyre. „The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids“. *J. Appl. Phys.* **64** (1988), S. 2456–2468.
- [28] K. Sreenivas, A. Mansingh und M. Sayer. „Structural and electrical properties of rf-sputtered amorphous barium titanate thin films“. *J. Appl. Phys.* **62** (1987), S. 4475–4481.
- [29] A. R. v. Hippel. *Dielectrics and waves*. Artech House, 1995.
- [30] J. G. Simmons. „Conduction in thin dielectric films“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** (1971), S. 613.
- [31] H. B. Michaelson. „The work function of the elements and its periodicity“. *J. Appl. Phys.* **48** (1977), S. 4729–4733.
- [32] D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version*. CRC Press, 2005.
- [33] J. Robertson. „High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors“. *Rep. Prog. Phys.* **69** (2006), S. 327.
- [34] P. R. Emtage und W. Tantraporn. „Schottky Emission Through Thin Insulating Films“. *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962), S. 267–268.
- [35] W. Tantraporn. „Electron current through metal-insulator-metal sandwiches“. *Solid-State Electron.* **7** (1964), S. 81–91.
- [36] M. Wu, Y. I. Alivov und H. Morkoç. „High-k dielectrics and advanced channel concepts for Si MOSFET“. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **19** (2008), S. 915–951.
- [37] O. Auciello, W. Fan, B. Kabius, S. Saha, J. A. Carlisle, R. P. H. Chang, C. Lopez, E. A. Irene und R. A. Baragiola. „Hybrid titanium-aluminum oxide layer as alternative high-k gate dielectric for the next generation of complementary metal-oxide-semiconductor devices“. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005), S. 042904.
- [38] F. Hofmann *et al.* „Technology aspects of a CMOS neuro-sensor: back end process and packaging“. *33rd European Solid-State Device Research Conf.* Estoril, Portugal, 2003, S. 167–170.
- [39] E. P. Gusev *et al.* „Ultrathin high-K gate stacks for advanced CMOS devices“. *Electron Devices Meeting, 2001. IEDM '01. Technical Digest. International*. 2001, S. 20.1.1–20.1.4.

Literatur

- [40] Y. Sun, S. A. Boggs und R. Ramprasad. „The intrinsic electrical breakdown strength of insulators from first principles“. *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012), S. 132906.
- [41] A. v. Hippel. „Electric Breakdown of Solid and Liquid Insulators“. *J. Appl. Phys.* **8** (1937), S. 815–832.
- [42] T. H. DiStefano und M. Shatzkes. „Dielectric instability and breakdown in wide bandgap insulators“. *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (1975), S. 37–46.
- [43] M. H. Yeh, Y. C. Liu, K. S. Liu, I. N. Lin, J. Y. M. Lee und H. F. Cheng. „Electrical characteristics of barium titanate films prepared by laser ablation“. *J. Appl. Phys.* **74** (1993), S. 2143–2145.
- [44] S. Abermann, G. Pozzovivo, J. Kuzmik, G. Strasser, D. Pogany, J. F. Carlin, N. Grandjean und E. Bertagnolli. „MOCVD of HfO₂ and ZrO₂ high-k gate dielectrics for InAlN/AlN/GaN MOS-HEMTs“. *Semiconductor Science and Technology* **22** (2007), S. 1272.
- [45] S. M. Sze. „Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films“. *J. Appl. Phys.* **38** (1967), S. 2951–2956.
- [46] C. Sire, S. Blonkowski, M. J. Gordon und T. Baron. „Statistics of electrical breakdown field in HfO₂ and SiO₂ films from millimeter to nanometer length scales“. *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007), S. 242905.
- [47] W. Schmickler. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg, 1996.
- [48] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Wiley, 2001.
- [49] C. H. V. W. Hamann. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, 2005.
- [50] S. R. Morrison. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. Plenum Pr., 1980.
- [51] D. R. Merrill, M. Bikson und J. G. R. Jefferys. „Electrical stimulation of excitable tissue: design of efficacious and safe protocols“. *J. Neurosci. Meth.* **141** (2005), S. 171–198.
- [52] S. F. Cogan. „Neural Stimulation and Recording Electrodes“. *Ann. Rev. Biomed. Eng.* **10** (2008), S. 275–309.
- [53] J. D. Wiley und J. G. Webster. „Analysis and Control of the Current Distribution under Circular Dispersive Electrodes“. *IEEE Trans. Biomed. Eng.* **BME-29** (1982), S. 381–385.
- [54] J. C. Myland und K. B. Oldham. „Uncompensated Resistance. 1. The Effect of Cell Geometry“. *Anal. Chem.* **72** (2000), S. 3972–3980.
- [55] J. C. Myland und K. B. Oldham. „Supporting Information“. *Anal. Chem.* **72** (2000), S. 3972–3980.

- [56] H. Nyquist. „Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors“. *Phys. Rev.* **32** (1928), S. 110–113.
- [57] K. H. Lundberg. „Noise sources in bulk CMOS“. *Unpublished paper* (2002), S. 3.
- [58] C. E. Shannon. „Communication in the Presence of Noise“. *Proc. IRE* **37** (1949), S. 10–21.
- [59] A. Hassibi, R. Navid, R. W. Dutton und T. H. Lee. „Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces“. *J. Appl. Phys.* **96** (2004), S. 1074–1082.
- [60] U. Böttger. „Dielectric Properties of Polar Oxides“. *Polar Oxides: properties, characterization and imaging*. Hrsg. von R. Waser. WILEY-VCH, 2005, S. 11–38.
- [61] K. M. Rabe, C. H. Ahn und J.-M. Triscone. *Physics of Ferroelectrics*. Springer, 2007.
- [62] M. Okuyama und Y. Ishibashi. *Ferroelectric thin films*. Springer, 2005.
- [63] K. Uchino. *Ferroelectric Devices*. 2nd ed. CRC Press, 2009.
- [64] J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu und L. Q. Chen. „Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO₃ from first-principles“. *J. Appl. Phys.* **108** (2010), S. 034107.
- [65] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge und S. W. Cheong. „Structures of the ferroelectric phases of barium titanate“. *J. Phys. Chem.* **97** (1993), S. 2368–2377.
- [66] H. Hu und S. B. Krupanidhi. „Current-voltage characteristics of ultrafine-grained ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ thin films“. *Journal of Materials Research* **9** (1994), S. 1484–1498.
- [67] G. Arlt, D. Hennings und G. de With. „Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics“. *J. Appl. Phys.* **58** (1985), S. 1619–1625.
- [68] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson und P. Nanni. „Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics“. *Phys. Rev. B* **70** (2004), S. 024107.
- [69] B. Eversmann *et al.* „A 128 × 128 CMOS biosensor array for extracellular recording of neural activity“. *IEEE J. Solid-State Circuits* **38** (2003), S. 2306–2317.
- [70] L. Berdondini, K. Imfeld, A. Maccione, M. Tedesco, S. Neukom, M. Koudelka-Hep und S. Martinoia. „Active pixel sensor array for high spatio-temporal resolution electrophysiological recordings from single cell to large scale neuronal networks“. *Lab on a Chip* **9** (2009), S. 2644–2651.

Literatur

- [71] A. Lambacher, V. Vitzthum, R. Zeitler, M. Eickenscheidt, B. Eversmann, R. Thewes und P. Fromherz. „Identifying firing mammalian neurons in networks with high-resolution multi-transistor array (MTA)“. *Appl. Phys. A* **102** (2011), S. 1–11.
- [72] M. Hutzler, A. Lambacher, B. Eversmann, M. Jenkner, R. Thewes und P. Fromherz. „High-Resolution Multitransistor Array Recording of Electrical Field Potentials in Cultured Brain Slices“. *J. Neurophysiol.* **96** (2006), S. 1638–1645.
- [73] M. J. Eickenscheidt. „Kapazitive Stimulation der Retina auf CMOS-Chip“. Dissertation. Technische Universität München, 2010.
- [74] I. Schoen und P. Fromherz. „The Mechanism of Extracellular Stimulation of Nerve Cells on an Electrolyte-Oxide-Semiconductor Capacitor“. *Biophys. J.* **92** (2007), S. 1096–1111.
- [75] M. Eickenscheidt, M. Jenkner, R. Thewes, P. Fromherz und G. Zeck. „Electrical stimulation of retinal neurons in epiretinal and subretinal configuration using a multicapacitor array“. *J. Neurophysiol.* **107** (2012), S. 2742–2755.
- [76] G. E. Moore. „Cramming more components onto integrated circuits“. *Electronics* **38** (1965), S. 4.
- [77] International Roadmap Committee (IRC). *International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2012 Update*. Website. <http://www.itrs.net/Links/2012ITRS/Home2012.htm> (abgerufen am 04.03.2012). 2012.
- [78] G. Bai. *Multi-layer gate dielectric*. Patent, US 8193593 B2. 2012.
- [79] S. Van Elshocht *et al.* „Alternative high-k dielectrics for semiconductor applications“. *J. Vac. Sci. Technol. B* **27** (2009), S. 209–213.
- [80] C. S. Hwang. „(Ba,Sr)TiO₃ thin films for ultra large scale dynamic random access memory: A review on the process integration“. *Mater. Sci. Eng. B* **56** (1998), S. 178–190.
- [81] K.-H. Chen, Y.-C. Chen, Z.-S. Chen, C.-F. Yang und T.-C. Chang. „Temperature and frequency dependence of the ferroelectric characteristics of BaTiO₃ thin films for nonvolatile memory applications“. *Appl. Phys. A* **89** (2007), S. 533–536.
- [82] S.-M. Yoon, S. Yang, C.-W. Byun, S.-W. Jung, M.-K. Ryu, S.-H. K. Park, B. Kim, H. Oh, C.-S. Hwang und B.-G. Yu. „Nonvolatile memory thin-film transistors using an organic ferroelectric gate insulator and an oxide semiconducting channel“. *Semiconductor Science and Technology* **26** (2011), S. 034007.
- [83] Q. X. Jia, L. H. Chang und W. A. Anderson. „Low leakage current BaTiO₃ thin film capacitors using a multilayer construction“. *Thin Solid Films* **259** (1995), S. 264–269.

- [84] O. Auciello. „Microchip-Embedded Capacitors for Implantable Neural Stimulators“. *Implantable Neural Prostheses 2*. Hrsg. von D. Zhou und E. Greenbaum. Springer, 2010, S. 331–344.
- [85] A.-C. D. Salter, S. D. Bagg, J. L. Creasy, C. Romano, D. Romano, F. J. R. Richmond und G. E. Loeb. „First Clinical Experience with BION Implants for Therapeutic Electrical Stimulation“. *Neuromodulation* **7** (2004), S. 38–47.
- [86] G. E. Loeb, R. A. Peck, W. H. Moore und K. Hood. „BION(TM) system for distributed neural prosthetic interfaces“. *Med. Eng. Phys.* **23** (2001), S. 9–18.
- [87] A. d. Campo und C. Greiner. „SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography“. *J. Micromech. Microeng.* **17** (2007), R81.
- [88] A. K. Vijh. „Solid-state properties and electrochemical behaviour: Anodic oxide films“. *Electrochim. Acta* **14** (1969), S. 921–923.
- [89] L. A. Majewski, R. Schroeder und M. Grell. „One Volt Organic Transistor“. *Adv. Mater.* **17** (2005), S. 192–196.
- [90] J. Lausmaa. „Mechanical, Thermal, Chemical and Electrochemical Surface Treatment of Titanium“. *Titanium in Medicine*. Hrsg. von D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor und P. Thomsen. Springer Berlin Heidelberg, 2001, S. 231–266.
- [91] M. J. Jackson und W. Ahmed. „Anodization: A Promising Nano-Modification Technique of Titanium-based Implants for Orthopedic Applications“. *Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices*. Springer US, 2007, S. 21–47.
- [92] T. Suntola und J. Antson. *Method for producing compound thin films*. Patent, US4058430 A. 1977.
- [93] L. Niinistö, M. Nieminen, J. Päiväsaari, J. Niinistö und M. Putkonen. „Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials“. *Phys. Status Solidi A* **201** (2004), S. 1443–1452.
- [94] M. Cernea. „Methods for preparation of BaTiO₃ thin films“. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **6** (2004), S. 1349–1356.
- [95] A. Ianculescu, B. Despax, V. Bley, T. Lebey, R. Gavrilă und N. Dragan. „Structure-properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering“. *J. European Ceram. Soc.* **27** (2007), S. 1129–1135.
- [96] Q. X. Jia, Z. Q. Shi und W. A. Anderson. „BaTiO₃ thin film capacitors deposited by r.f. magnetron sputtering“. *Thin Solid Films* **209** (1992), S. 230–239.
- [97] M. Schreiter, R. Gabl, M. Jenkner, B. Eversmann und F. Hofmann. *Biochip zur kapazitiven Stimulation und/oder Detektion biologischer Gewebe sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung*. Patent, DE10251243B3. 2004.

Literatur

- [98] M. Schreiter, R. Gabl, M. Jenkner, B. Eversmann und F. Hofmann. *Biochip for the capacitive stimulation and/or detection of biological tissue and a method for its production*. Patent, US 7034371 B2. 2006.
- [99] I. N. Bronstein, K. A. Semendjaev, G. Musiol und H. Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. 6., vollst. überarb. und erg. Aufl. Harri Deutsch, 2005.
- [100] M. Schumacher und R. Waser. „Curie - Von Schweidler behaviour observed in ferroelectric thin films and comparison to superparaelectric thin film materials“. *Integr. Ferroelectr.* **22** (1998), S. 109–121.
- [101] A. K. Jonscher. „Dielectric relaxation in solids“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32** (1999), R57.
- [102] R. D. Deslattes, E. G. Kessler, P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth und J. Anton. „X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation“. *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003), S. 35.
- [103] J. H. Kim und S. Hishita. „The effects of substrates on the thin-film structures of BaTiO₃“. *J. Mater. Sci.* **30** (1995), S. 4645–4650.
- [104] P. Scherrer. „Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen“. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **2** (1918), S. 98.
- [105] A. L. Patterson. „The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination“. *Phys. Rev.* **56** (1939), S. 978–982.
- [106] D. M. Longo, J. M. Howe und W. C. Johnson. „Development of a focused ion beam (FIB) technique to minimize X-ray fluorescence during energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of FIB specimens in the transmission electron microscope (TEM)“. *Ultramicroscopy* **80** (1999), S. 69–84.
- [107] L. A. Giannuzzi und F. A. Stevie. „A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation“. *Micron* **30** (1999), S. 197–204.
- [108] N. I. Kato, Y. Kohno und H. Saka. „Side-wall damage in a transmission electron microscopy specimen of crystalline Si prepared by focused ion beam etching“. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1999), S. 1201–1204.
- [109] Y. Greenzweig, Y. Drezner, S. Tan, R. H. Livengood und A. Raveh. „Current density profile characterization and analysis method for focused ion beam“. *Microelectron. Eng.* **155** (2016), S. 19–24.
- [110] L. Lechner, J. Biskupek und U. Kaiser. „Improved Focused Ion Beam Target Preparation of (S)TEM Specimen - A Method for Obtaining Ultrathin Lamellae“. *Microsc. Microanal.* **18** (2012), S. 379–384.

Danksagung

Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde mir die Unterstützung und der Zuspruch mehrerer Personen zuteil, denen ich hiermit meinen Dank aussprechen möchte.

Prof. Dr. Dieter P. Kern danke ich für die Bereitschaft, diese Doktorarbeit zu betreuen, sowie für die konstruktive Unterstützung bei der Ausarbeitung der wissenschaftlichen Kernthemen.

Für die Überlassung des Themas bedanke ich mich bei Dr. Alfred Stett.

In ganz besonderer Weise möchte ich mich bei Dr. Claus J. Burkhardt für die großartige Unterstützung bedanken. Ich bedanke mich sowohl für den Freiraum, der mir bei der Entwicklung dieses Themas eingeräumt wurde, als auch für die wertvollen Ratschläge, wenn es darum ging, knifflige Probleme zu lösen. Für die am Helium-Ionen-Mikroskop erstellten Aufnahmen an Bariumtitanat bedanke ich mich ebenfalls.

Dr. Wilfried Nisch danke ich für viele besonders wertvolle und lehrreiche Diskussionen.

Für die Unterstützung in allen Fragen, die die Analytik betrafen, danke ich Dr. Birgit Schröppel, Clementine Warres, Werner Dreher und Tarek Lutz.

Mein besonderer Dank gilt dem Reinraum-Team am NMI: Franziska Besca, Silvia Dreher, Katja Gutöhrlein, Andrea Herzog, Edith Knapp, Angelika Stumpf, Wolfgang Barth, Dr.-Ing. Jochen Held, Dr. Gerhard Heusel, Stefan Klaus, Manuel Martina, Boris Stamm und Kia Tavakoli.

Für die geduldige Beantwortung meiner Fragen im Bereich der Elektrochemie bedanke ich mich bei Dr. Ramona Samba, Kai Fuchsberger und Dr. Massimo Kubon.

Gordon Link und Simon Werner danke ich für wertvolle Tipps zur Realisierung elektronischer Schaltungen.

Dem Werkstattmeister Thomas Geiger danke ich für die Anfertigung diverser Hilfsmittel.

Für alle Infos rund um den Neurochip und die kapazitive Stimulation danke ich Dr. Günther Zeck, Dr. Max Eickenscheidt und Thoralf Herrmann.

Für die Aufnahme der WDX-Spektren bedanke ich mich bei Dr. Markus Turad.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir nicht zuletzt durch ihre finanzielle Unterstützung ein universitäres Studium ermöglicht haben.

Der größte Dank gebührt meiner Frau Tanja, die mich immer wieder motiviert und mir den Rücken frei gehalten hat. Vielen Dank für Deine Geduld, Dein Verständnis und Deine bedingungslose Unterstützung!

Publikationen

- S. Röhler, J. Held, W. Nisch, D. P. Kern, C. J. Burkhardt, A. Stett. „Development and characterization of a needle-type microelectrode array for stimulation and recording of neuronal activity“. In: *37th Int. Conf. on Micro and Nano Engineering*. Berlin, Deutschland, 2011, S. 474.
- S. Röhler, J. Held, W. Nisch, A. Stett, D. P. Kern und C. J. Burkhardt. „Entwicklung eines Arrays aus Mikronadelelektroden für biomedizinische Anwendungen“. In: *Mikrosystemtechnik-Kongress*. Darmstadt, Deutschland, 2011, S. 473–476.
- S. Röhler, J. Held, W. Nisch, D. P. Kern, C. J. Burkhardt und A. Stett. „Development and characterization of a needle-type microelectrode array for stimulation and recording of neuronal activity“. In: *Microelectron. Eng.* **98** (2012), S. 453–457.
- S. Röhler, J. Held, W. Barth, W. Nisch, A. Stett und C. J. Burkhardt. „Fabrication of microelectrode arrays with needle-type electrodes“. In: *8th Int. Meeting on Substrate-Integrated Microelectrode Arrays*. Reutlingen, Deutschland, 2012, S. 329–330.
- S. Röhler, A. Stett, D. P. Kern und C. J. Burkhardt. „High-k dielectrics for capacitive microelectrodes for neurotechnological applications“. In: *38th Int. Conf. on Micro and Nano Engineering*. Toulouse, Frankreich, 2012.
- S. Röhler, J. Held, W. Barth, W. Nisch, A. Stett und C. J. Burkhardt. „Development and characterization of a needle-type microelectrode array for stimulation and recording of neural activity“. In: *State-of-the-art trends of scientific research of artificial and natural nanoobjects (STRANN)*. Saint Petersburg, Russland, 2012, S. 34–36.
- S. Röhler, B. Schröppel, C. J. Burkhardt, A. Stett und D. P. Kern. „Characterization and optimization of a barium titanate deposition process for fabrication of capacitive microelectrodes“. In: *Microscopy Conference*. Regensburg, Deutschland, 2013, S. 623–624.

- S. Röhler, C. J. Burkhardt, A. Stett und D. P. Kern. „Evaluation of metal-insulator-electrolyte systems for neurotechnological applications“. In: *39th Int. Conf. on Micro and Nano Engineering*. London, UK, 2013, S. 394.
- S. Röhler, C. J. Burkhardt, D. P. Kern und A. Stett. „Evaluation of Materials and Fabrication Techniques for Capacitive Electrodes“. In: *9th Int. Meeting on Substrate-Integrated Microelectrode Arrays*. Reutlingen, Deutschland, 2014, S. 272-273.