

**Entwicklung und Charakterisierung von
Kohlenstoffnanoröhren-Mikroelektroden
auf Basis eines CVD-Prozesses**

Dissertation

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

vorgelegt von
Boris Stamm
aus Bidingen

Tübingen
2017

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	23.02.2018
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Dieter P. Kern
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. David A. Wharam

Ich erkläre hiermit, dass ich die zur Promotion eingereichte Arbeit mit dem Titel: Entwicklung und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren-Mikroelektroden auf Basis eines CVD-Prozesses selbständig 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.

Für Helena!
1977 – 2014

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs¹) zur Nutzung als biokompatible Mikroelektrode mittels eines CVD²-Verfahrens direkt auf Mikroelektroden-Arrays (MEAs) synthetisiert.

MEAs dienen der Detektion und Stimulation elektrischer Signale von Zellkulturen. Eingesetzt werden MEAs beispielsweise in der Grundlagenforschung zur in vitro Untersuchung der Netzwirkbildung neuronaler Zellen oder in der angewandten Forschung zur Untersuchung des Einflusses neuer pharmazeutisch aktiver Wirkstoffe auf verschiedene Zellkulturen. Neben Biokompatibilität und -stabilität gehören eine geringe Impedanz sowie ein hoher Ladungsübertrag zum Anforderungskatalog der Mikroelektroden; zur Wiederverwendbarkeit sollte der MEA zudem via autoklavieren reinig- und sterilisierbar sein.

Diesen Anforderungen genügen MEAs mit etablierten Titannitrid-Mikroelektroden, welche am NMI in Kleinserie gefertigt werden. Eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften, d. h. geringere Impedanzen und höhere Ladungsüberträge, verspricht man sich von der Nutzung von CNTs als Mikroelektrode. CNTs sind eine Modifikation des Kohlenstoffes mit einer im Vergleich zu Metallen sehr hohen Stromleitfähigkeit. Die Synthese kann mittels CVD-Verfahren unmittelbar auf einem Substrat erfolgen.

Für die Anwendbarkeit dieses bei bis zu 640 °C ablaufenden Verfahrens mußte das in der Serienfertigung des MEAs verwendete Schichtsystem bestehend aus Titan-Leiterbahnen und Siliziumnitrid-Isolator ersetzt werden, da bei dieser Materialkombination und der genannten Temperatur der Siliziumnitrid-Isolator reißt. Es wurde daher ein hochtemperaturfestes Schichtsystem bestehend aus Titannitrid-Leiterbahnen und einer Isolatorschicht aus Siliziumoxid samt dazugehöriger Abscheide- und Lithographieprozesse entwickelt. Nach Vorversuchen zur Etablierung eines zuverlässigen und stabilen CVD-Prozesses zur Abscheidung von CNTs wurden diese mittels einer lithographisch strukturierten Nickel-Katalysatorschicht als CNT-Elektroden mit einem Durchmesser von 30 µm auf MEA-Substraten synthetisiert.

Die CNT-Elektroden können reproduzierbar auf den MEA-Substraten synthetisiert werden; Optimierungsbedarf besteht noch bezüglich der Reproduzierbarkeit einer definierten Höhe der CNTs, welche von Prozeß zu Prozeß variieren kann. Als Grund hierfür kommt eine Beschädigung der TiN-Beschichtung in Betracht; diese ist kurzzeitig einem Plasma ausgesetzt ist, daß auch in der Lage ist, TiN zu ätzen. Dies kann zum übermäßigen Anätzen mit folglich Porosität und Änderung der Stöchiometrie des TiNs führen, so daß die anschließend abgeschiedene Nickel-Katalysatorschicht nicht mehr im vollen Umfang zur CNT-Synthese zur Verfügung steht (sog. „Vergiftung“ des Nickel-Katalysators).

Erfolgreich synthetisierte CNT-Elektroden wurden mittels Impedanzspektroskopie, zyklischer Voltammetrie und ihrem Ladungsübertrag elektrisch und mittels Raman-Spektroskopie sowie REM- und EDX-Analytik materialwissenschaftlich charakterisiert. Darüber hinaus wurde die

¹engl. *Carbon Nanotubes*, siehe auch Abkürzungsverzeichnis auf Seite 76

²engl. *Chemical Vapor Deposition*, dt. chemische Gasphasenabscheidung

zur CNT-Synthese notwendige Aktivierungsenergie berechnet und die CNT-Elektroden bezüglich ihrer Autoklavierbarkeit sowie ihrer Tauglichkeit zur Detektion elektrischer Signale neuronaler Zellen unterzogen.

Es zeigte sich, daß bei CNT-Elektroden in der für MEA-Anwendungen wichtigen Frequenz von 1 kHz die Impedanz um bis zu 52 % niedriger und die Ladungsübertragungskapazität um den Faktor 3,7 höher liegt als bei konventionellen TiN-Elektroden. Zur Reinigung, Sterilisierung und anschließender Wiederverwendung eines CNT-MEAs ist grundsätzlich seine Autoklavierbarkeit gegeben und geht lediglich mit leicht steigenden Impedanzen einher. Ebenso erfolgreich verliefen anwendungsorientierte Versuche mit einer neuronalen Zellkultur: hier konnten Cortex-Neurone embryonaler Ratten für den Zeitraum von 12 Wochen kultiviert und deren Spikeaktivität gemessen werden; ebenso die Ausbildung eines neuronalen Netzwerkes konnte auf dem CNT-MEA beobachtet und somit seine Biokompatibilität und -stabilität gezeigt werden.

Abstract

In the present thesis carbon nanotubes (CNTs) for the use as biocompatible microelectrode were synthesized via a CVD process directly onto microelectrode arrays (MEAs).

The purpose of MEAs is the detection and stimulation of biological cell cultures. MEAs are used e. g. in basic research to explore the formation of neuronal networks or in applied research to explore the influence of new pharmaceutical agents on different cell cultures. Besides biocompatibility and biostability, a low impedance and high charge transfer should characterize a good microelectrode. In order to reuse the MEA, it should be cleanable and sterilizable via autoclave.

These requirements are met by titanium nitride microelectrodes, produced in a small batch series at the NMI. An improvement, meaning lower impedances and a higher charge transfer, is expected by the use of CNTs as microelectrode. CNTs are a modification of elemental carbon. Their electric conductivity is much higher compared to metals. The synthesis can be carried out via CVD processes directly on a substrate.

The batch production of MEAs uses a layer system of titanium circuit paths and silicon nitride insulator. Since the CVD process for synthesizing CNT electrodes runs at a temperature of up to 640 °C and the silicon nitride isolator cracks at this temperature, a new layer system had to be developed. Therefore, a temperature stable layer system made of titanium nitride as circuit paths and silicon oxide as isolator including corresponding coating and lithography processes were newly developed. After a series of preliminary experiments in order to establish a reliable and stable CVD process for synthesizing CNTs, via a lithographic structured nickel catalyst layer CNT electrodes with a diameter of 30 μm were synthesized on MEA substrates.

The CNT electrodes can be synthesized reproducibly on MEA substrates. Nevertheless, there is still room for improvement regarding the reproducibility of a defined CNT height, which can vary from process to process. As reason a damaged titanium nitride layer can be considered. For a short period, this layer is exposed to a plasma capable of etching titanium nitride. This might cause an exceeding etching of the titanium nitride and thus lead to porosity or a shifting in the stoichiometry. As a result, the following deposited nickel catalyst layer may not be entirely available for the CNT synthesis (so called „poisoning“ of the nickel catalyst layer).

The electrical properties of successfully synthesized CNT electrodes were characterized via impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and charge transfer. Furthermore, the CNT electrodes were characterized via Raman spectroscopy, SEM and EDX. The activation energy needed for CNT synthesis was calculated and cleaning the MEA substrates with its CNT electrodes in an autoclave was tested. Finally, experiments in order to detect electrical signals from neuronal cells were performed.

It was shown, that CNT electrodes exhibit an impedance at the critical 1 kHz frequency up to 52 % lower compared to conventional titanium nitride electrodes. The charge transfer capacity of CNT electrodes outperforms titanium nitride electrodes by a factor of 3,7. The repeated usage of a CNT-MEA after cleaning and sterilizing via autoclave is possible, despite a slightly rising

impedance. It was also successful to perform experiments with a neuronal cell culture. Cortex neurons from embryonal rats could be cultivated for a time period of 12 weeks. Within this time, the spike activity could be measured and the formation of a neuronal network was observed, which proved the biocompatibility and biostability of CNT-MEAs.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VI
Abstract	VIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
2.1 PVD- und CVD-Verfahren	2
2.1.1 PVD-Verfahren	2
2.1.2 CVD-Verfahren	6
2.2 Kohlenstoff-Nanoröhren	8
2.2.1 Allgemeines	8
2.2.2 Struktur	8
2.2.3 Synthese und Wachstumsmodelle	11
2.2.4 Aktivierungsenergie und Arrhenius-Gleichung	14
2.2.5 Biokompatibilität	15
2.3 Mikroelektrodenarrays	20
2.3.1 Standard-MEA	20
2.3.2 CNT-MEAs: Stand der Technik	22
2.4 Elektrochemische Vorgänge an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt	24
2.5 Elektrochemische Meßmethoden	26
2.5.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	26
2.5.2 Zyklische Voltammetrie	27
2.5.3 Ladungsübertrag	27
2.6 Raman-Spektroskopie	28
2.7 REM und EDX	31
2.8 Anlagentechnik	34
2.8.1 PECVD-Anlage Aixtron Black Magic	34
2.8.2 PECVD-Anlage Leybold Z401	36
3 Experimenteller Teil und Ergebnisse	38
3.1 Substrate	38
3.2 Abscheidung und Strukturierung von Leiterbahnen, Isolator und Katalysator	38
3.3 CNT-Synthese	43
3.4 Charakterisierung der Schichtsysteme, CNTs und CNT-Elektroden	51
3.4.1 Raman-Spektroskopie	51
3.4.2 Arrhenius-Graph und Aktivierungsenergien	53
3.4.3 EDX-Analysen	57
3.4.4 Impedanzmessung bei 1 kHz	61
3.4.5 Impedanzspektroskopie	63
3.4.6 Zyklische Voltammetrie	64
3.4.7 Ladungsübertrag	66

3.4.8	Autoklavierbarkeit	67
3.4.9	Zelltests	69
4	Diskussion und Ausblick	73
5	Abkürzungsverzeichnis	76
6	Danksagung	77
	Literaturverzeichnis	78

1 Einleitung

KOHLENSTOFFNANORÖHREN sind eine künstlich hergestellte Modifikation des Elementes Kohlenstoff. Der Beginn der systematischen Erforschung von Kohlenstoffnanoröhren (kurz CNTs, von engl. *Carbon Nanotubes*) datiert auf das Jahr 1991 und die Nature-Publikation „Helical microtubules of graphitic carbon“ des japanischen Physikers Sumio Iijima [1]. Obgleich faserartige Kohlenstoff-Strukturen – wie von Monthieux and Kuznetsov [2] dargelegt – bereits seit den 1950er Jahren wiederholt dokumentiert und veröffentlicht wurden, war es jedoch erst Iijima der diese bis dato eher als Nebenprodukt entstandenen Strukturen zielgerichtet und in hoher Qualität synthetisiert sowie beschrieben hat. Diese fortan als „Carbon Nanotube“ bezeichnete Kohlenstoff-Struktur hat seitdem ein immenses Interesse gefunden; seit dem Jahr 2001 liegt die Anzahl der jährlichen Publikationen bei weit über 1000 und über 5000 seit dem Jahr 2007 [3]. Grund hierfür sind außergewöhnliche physikalische Eigenschaften: das schadlose Überstehen von Stromdichten von bis zu $2,4 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$ [4], was um den Faktor 1000 höher liegt als die zulässige Stromdichte von Kupfer [5] oder die im Vergleich zu Stahl um rund 20-fach gesteigerte Zugfestigkeit von bis zu 63 GPa [6] sind nur 2 von mehreren Beispielen, welche sich wie eine Liste von Superlativen liest. Daß die hohe Zugfestigkeit sogar ausreichend sein könnte um die Idee des Weltraumliftestes umzusetzen zeigen die hierzu angestellten Überlegungen von Pugno [7] oder Edwards [8].

Sehr irdische, jedoch in greifbare Nähe gerückte oder bereits umgesetzte Anwendungen von CNTs liegen beispielsweise im Bereich der Nanoelektronik, wo die Eignung von CNTs als Feldemitter [9] oder Feldeffekt-Transistor [10] gezeigt wurde; den Materialwissenschaften, z. B. zur Leitbarkeitmachung von Kunststoffen durch Einbetten von CNTs in ein Polymer [11] und nicht zuletzt in biomedizinischen Forschungsfeldern. Im letztgenannten Bereich sind u. a. die Funktionalisierbarkeit von CNTs durch Anheften von Wirkstoffen, beispielsweise zur gezielten Wirkstofffreigabe (sog. *drug delivery*) im Rahmen einer Tumorbehandlung [12] oder die Möglichkeit der DNA-Detektion via CNT-basierter Biosensoren von Interesse [13]. Seit in mehreren Publikationen die positiven Auswirkungen von substratbasierten CNTs auf neuronale Zellen dokumentiert wurden rückt neben der Nutzung von CNTs als Gerüst bzw. Mustervorlage (sog. *scaffold*) in der Gewebekonstruktion (sog. *Tissue Engineering*) [14] vor allem die Nutzung von CNTs als Elektrode für neuronale Anwendungen in das Blickfeld der Forschung. Bei Letztgenanntem handelt es sich in erster Linie um zur extrazellulären elektrischen Signalableitung eingesetzte MEAs (Mikroelektroden-Arrays). Die grundsätzliche Tauglichkeit von CNTs als Elektrode hierfür wurde bereits gezeigt; eine Literaturübersicht hierzu findet sich in Kapitel 2.3.2.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von CNTs als Elektrode via Chemical Vapor Deposition (CVD)-Verfahren auf eine etablierte MEA-Struktur. Die Charakterisierung der CNT-Elektrodeneigenschaften und deren Vergleich mit konventionellen TiN-Elektroden bilden einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

2 Grundlagen

2.1 PVD- und CVD-Verfahren

Bei PVD- und CVD-VERFAHREN (engl. *Physical Vapor Deposition* und *Chemical Vapor Deposition*) handelt es sich um Verfahren zur Abscheidung dünner Festkörper-Schichten. Ein je nach Anwendungszweck und Methode unterschiedlich anspruchsvolles Vakuum vor Prozeßbeginn zur Vermeidung unerwünschter Wechselwirkungen zwischen Beschichtungsmaterial und Restgasteilchen ist eine grundlegende Gemeinsamkeit beider Verfahren.

2.1.1 PVD-Verfahren

Bei PVD-Verfahren liegt das Beschichtungsmaterial grundsätzlich als Festkörper vor, welcher in die Gasphase überführt wird. Gängige Methoden hierzu sind beispielsweise Verdampfen und das sog. Sputtern (engl. *zerstäuben*). Typisches Anwendungsgebiet für PVD-Verfahren ist die Abscheidung von dünnen metallischen oder metallhaltigen Schichten, aber auch Isolatoren auf einem Substrat³.

Beim Verdampfen wird ein Beschichtungsmaterial soweit erhitzt, daß es verdampft und sich auf dem zu beschichtenden Substrat niederschlägt. Die Teilchenenergie liegt hierbei im Bereich von $< 1,0$ eV. Das Verdampfen eines Beschichtungsmaterials kann beispielsweise über Widerstandsheizung eines Tiegels oder über einen Elektronenstrahl erfolgen. Voraussetzung ist in der Regel ein Vakuum im Bereich von $< 1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Zentrales Merkmal zur Erzeugung dünner Schichten mittels Sputterverfahren ist ein Plasma, das zwischen dem Substrat und dem als Festkörper vorliegenden Beschichtungsmaterial brennt. Der nun als Target bezeichnete Festkörper ist elektrisch vom Rezipienten isoliert und wird über eine Spannungsquelle auf Kathodenpotential gelegt. Voraussetzung zur Initialisierung und Aufrechterhaltung des Gasentladungsprozesses eines Plasmas ist neben der Energiezufuhr in Form einer Spannungsquelle außerdem ein Sputtergas, welches nach Erreichen eines Vakuums von meist $< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar in den Rezipienten eingeleitet wird.

Der Sputtereffekt, das Herausschlagen und Zerstäuben von Atomen einer Targetoberfläche basiert auf dem Impulsübertrag der im Plasma erzeugten Ionen des Sputtergases, welche im elektrischen Feld des Plasmas zum Target beschleunigt werden und dort ihren Impuls auf die Targetoberfläche übertragen. Es handelt sich hierbei nicht um ein thermisches, sondern um ein physikalisches Verdampfen der Targetoberfläche. Neben dem erwünschten Sputtereffekt sind eine Vielzahl weiterer Wechselwirkungen zwischen der Targetoberfläche und dort eintreffenden Ionen möglich: es kann zu chemischen Reaktionen zwischen den auftreffenden Ionen und dem Target kommen, zur Adsorption oder Reflexion der Ionen, zum Emittieren von Sekundär-Elektronen oder Redeposition von gesputterten Teilchen. Im unmittelbaren Bereich unterhalb der Oberfläche können Modifika-

³ dieses Kapitel basiert auf dem Lehrbuch „Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing“ von Donald M. Mattox [15]

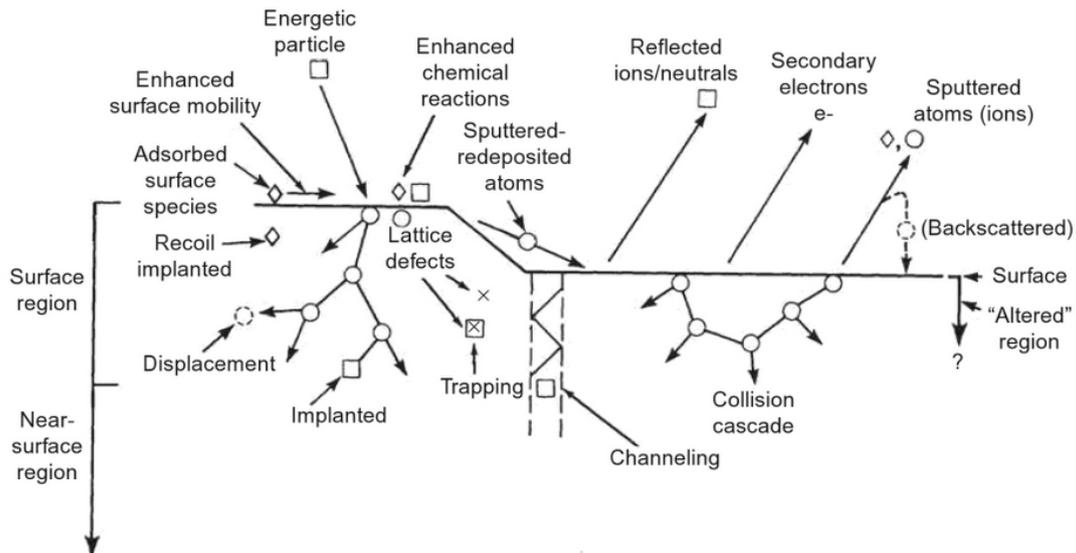


Abbildung 1. Mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Target und der dort auftreffenden Ionen.
Bildquelle: Mattox [15]

tionen durch Ionenimplantation oder Gitterdefekte bis hin zur Amorphisierung entstehen. Eine graphische Übersicht dieser und weiterer möglicher Wechselwirkungen findet sich in Abbildung 1.

Die Sputterrate hängt neben dem eingesetzten Targetmaterial von der Masse und Energie der im Plasma entstehenden Ionen ab. Die hierbei übertragene Energie berechnet sich nach der Gleichung

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{4M_t M_i}{(M_i + M_t)^2} \cos^2(\Theta) \quad (1)$$

mit Θ als Einfallswinkel der Ionen auf die Targetoberfläche, M_i der Masse der auftreffenden Ionen und M_t der Masse der Targetatome [15]. Hieraus ergibt sich, daß die höchste Sputterrate bei senkrecht auf die Targetoberfläche auftreffenden Ionen sowie gleich schweren Targetatomen und Ionen ($M_i = M_t$) erzielt wird. Sputterfähig sind alle (vakuumtauglichen) Festkörper wie Metalle, Legierungen, Silizium und zahlreiche als Festkörper vorliegende chemische Verbindungen wie beispielsweise Zirkonitrid oder Titanoxid. Gemäß obiger Gleichung eignen sich zum Sputtern schwerer Elemente wie beispielsweise Kupfer (64 amu), Silber (106 amu), Wolfram (184 amu) oder Gold (197 amu) dementsprechend Ionen aus den schweren Sputtergasen Krypton (84 amu), Xenon (131 amu) oder sogar Quecksilber (210 amu), während analog hierzu für leichtere Elemente wie beispielsweise Titan (47 amu), Nickel (59 amu) oder Eisen (55 amu) eher Argon-Ionen (40 amu) in Frage kommen. In der Praxis wird dennoch meist materialunabhängig für alle Sputtertargets Argon als Sputtergas verwendet, da dieses im Vergleich zu Krypton und Xenon deutlich ökonomischer und im Vergleich zu Quecksilber ungiftig ist.

Beim Auftreffen von Ionen auf ein Target wird mit rund 95 % der überwiegende Anteil der übertragenen Energie in Wärme umgewandelt. Targets sind daher häufig gekühlt, damit die ansonsten warme Targetoberfläche nicht ein eventuell temperaturempfindliches Substrat schädigt.

Darüber hinaus kann eine Targetkühlung im Fall eines Targets aus einer Legierung etwaige Diffusionsprozesse im Metallgefüge verhindern. Das Sputtern an sich setzt eine Ionenenergie von mindestens 25 eV voraus; zu hohe Ionenenergien senken jedoch die Sputterrate, da die Ionen dann die oberste Atomlage des Targets passieren und ihre Energie unterhalb der Oberfläche verlieren. Elektronen tragen nicht zum Sputtern bei. Herausgesputterte Target-Teilchen haben mit 5- bis 15 eV eine höhere Energie als thermisch verdampfte Teilchen. Ebenfalls im Gegensatz zum thermischen Verdampfen bleibt beim Sputtern und anschließenden Kondensieren der Teilchen auf dem Substrat dort dann die Stöchiometrie einer Legierung erhalten, da das Sputtertarget schichtweise abgetragen wird und die unterschiedlichen Dampfdrücke der Legierungsbestandteile keine Rolle spielen.

Zur technologischen Umsetzung des Sputtereffektes existieren verschiedene Möglichkeiten.

Beim DC-Diodensputtern wird das Target mittels einer Gleichspannungsquelle auf Kathodenpotential gelegt, während das Substrat zusammen mit dem Rezipienten auf Anodenpotential liegt; Anodenpotential ist hierbei meist das Erdpotential. Das Plasma brennt hier vor allem in der Nähe der Kathode, wo auch das meiste Potential abfällt. Das Target muß elektrisch leitfähig sein, da isolierende Oberflächen Oberflächenladungen ausbilden, welche den Ionenbeschuß verhindert. Die beim DC-Diodensputtern im Target entstehenden hochenergetischen Sekundär-Elektronen werden von diesem wegbeschleunigt und tragen zur Ionisierung des Prozeßgases bei, können aber auch unerwünschterweise das Substrat aufheizen. Nachteil dieser Methode ist eine verhältnismäßig geringe Sputterrate; ein großer Vorteil die gleichförmige Erfassung des Plasmas auch größerer Targetflächen und somit die Möglichkeit einer gleichmäßigen Beschichtung größerer Substrate.

Beim RF-Sputtern wird dem Target eine dieser Methode namensgebende Hochfrequenzspannung (**R**adio-**F**requency) in Höhe von meist 13,56 MHz angelegt. Bei dieser und vergleichbaren Frequenzen sind die Ionen aufgrund ihrer Masse zu träge um eine dem DC-Diodensputtern vergleichbare Entladung zu generieren. Das Potential fällt nun im gesamten Raum zwischen Anode und Kathode (Target) ab und die Ionen sind im gesamten Raum zwischen Substrat und Kathode hinreichend energiereich um dort ein Plasma zu generieren. Target und Plasma sind hierbei kapazitiv gekoppelt, weswegen beim RF-Sputtern auch schlecht leitfähige oder isolierende Targets verwendet werden können.

Während beim konventionellen DC-Sputtern die Elektronen von der Kathode weg beschleunigt werden kommen beim DC-Magnetronspattern Magnetfelder zum Einsatz, welche die Elektronen in einer geschlossenen Bahn in unmittelbarer Nähe des Targets rotieren lassen. Dies hat den Vorteil, daß dadurch die Plasmadichte erhöht wird und somit eine höhere Anzahl von Ionen zur Erzeugung des Sputtereffektes zur Verfügung gestellt werden kann. Da das Plasma nun direkt vor der Kathode brennen Ionen auf dem Weg zu Kathode weniger Energie durch Stöße. Dadurch kann im Vergleich zum reinen DC-Sputtern das Targetpotential gering gehalten werden und das Sputtern bei niedrigerem Druck erfolgen. Ein Aufheizen des Substrates durch beschleunigte Sekundär-Elektronen wird hiermit ebenso verringert.

Gesputterte Teilchen verlassen das Target nicht senkrecht, sondern gemäß der Kosinus-Verteilung. Zwischen dem Target und dem Substrat kommt es zu Stößen zwischen den neutralen Teilchen und

den Gasatomen oder -molekülen des Sputtergases und seiner Ionen. Je nach Druckverhältnissen im Rezipient sowie Masse der vorkommenden Atome, Moleküle, Ionen und gesputterten Teilchen kommt es zur Thermalisation der Teilchen, d. h. diese geben durch Stöße Energie an die jeweiligen Stoßpartner ab. Bei sehr hohen Drücken kann es zu Rückstreuung der Teilchen auf das Target kommen. Nach Stoßprozessen auf dem Weg zum Substrat treffen die Teilchen aus verschiedenen Raumrichtungen auf das Substrat. Dies kann zu unerwünschtem kolumnaren Schichtwachstum führen. Eine Möglichkeit dies zu verhindern sind Abschirmbleche zwischen Target und Substrat, die in Ihrer Funktion ähnlich einer Kollimatorlinse den Teilchenstrom parallelisieren. Eine weitere Möglichkeit zur Parallelisierung des Teilchenstromes stellt eine Ionisierung und anschließende Beschleunigung der gesputterten Teilchen dar. Nach der Ionisierung der Teilchen mittels beschleunigter Elektronen können die nun positiv geladenen Teilchen durch Anlegen eines entsprechend negativen Potential an das Substrat auf dieses beschleunigt werden und treffen dort senkrecht auf.

Die gesputterten Teilchen kondensieren an der Oberfläche des Substrates (sowie allen anderen auftreffenden Stellen des Rezipienten) und geben dort ihre kinetische Energie ab. In Folge dessen heizt sich das Substrat auf. Darüber hinaus kann das Substrat zusätzlich auch durch die vom Plasma abgegebene Strahlung sowie das Auftreffen neutraler Teilchen erwärmt werden. Durch gezieltes Anlegen eines Potentials (sog. Bias-Spannung) an das Substrat kann dieser Effekt durch Ionenbeschuß weiter verstärkt werden. Diese nun „Bias-Sputtern“ genannte Technik verringert Kontaminationen in der entstehenden Schicht und verbessert zudem die Oberflächenbedeckung des Substrates.

Neben dem Sputtern elementarer Metalle ist auch das Sputtern von Legierungen möglich. Durch das schichtweise Abtragen der Target-Oberfläche bleibt hierbei die Stöchiometrie der zum Target verarbeiteten Elemente erhalten. Auch ein Sputtern von Metalloxiden und -nitriden wie beispielsweise Indium-Zinn-Oxid oder Titan-Nitrid ist möglich. Eine weitere Möglichkeit diese und andere Verbindungen via Sputtern zu erzeugen ist das sog. *reaktive Sputtern*, bei dem das Metall elementar als Target vorliegt und während des Sputterprozesses ein Reaktivgas, beispielsweise Stickstoff im Falle einer Nitrid-Schicht, in den Rezipienten eingeleitet wird. Hierbei kommt es zu einer chemischen Verbindung zwischen dem Reaktivgas und den gesputterten Teilchen, welche auf dem Substrat kondensieren und somit zum gewünschten Schichtwachstum führen. Da die hierbei typischerweise eingesetzten Sauerstoff- und Stickstoff-Moleküle zu leicht sind um für das eigentliche Sputtern eine gute Abscheiderate zu erzielen wird beim reaktiven Sputtern weiterhin Argon als Sputtergas verwendet. Als gutes Mischungsverhältnis und brauchbare Grundlage für individuelle anlagen- und prozeßbezogene Versuche haben sich vier Anteile Argon zu einem Anteil Reaktivgas herausgestellt. Idealerweise können in einem Rezipienten Argon und Reaktivgas räumlich getrennt voneinander eingeleitet werden: das Argon in unmittelbarer Nähe zum Target und das Reaktivgas in unmittelbarer Nähe des Substrates. Diese Maßnahme verringert die Wahrscheinlichkeit eines „Vergiftens“ des Targets durch die unerwünschte Bildung einer Verbundschicht auf seiner Oberfläche, beispielsweise Titanoxid im Fall eines Titan-Targets und Sauerstoff als Reaktivgas zur Erzeugung von Titanoxidschichten (auf dem Substrat). Im Fall eines „Vergiftens“ der Targetoberfläche mit Titanoxid sinkt die Sputterrate.

2.1.2 CVD-Verfahren

Während bei PVD-Verfahren das Beschichtungsmaterial stets als Festkörper vorliegt, durch Energiezufuhr in die Dampfphase überführt wird und dann auf einem Substrat wieder als Festkörper kondensiert, ist das grundsätzliche Merkmal von CVD-Verfahren das Vorhandensein von Gasen oder Dämpfen, die sog. *Präkursoren*, welche im Zuge des Beschichtungsprozesses durch eine chemische Reaktion auf dem Substrat in eine Festkörperschicht umgewandelt werden⁴. Auch bei CVD-Verfahren ist hierzu eine externe Energiezufuhr notwendig; diese erfolgt entweder thermisch oder durch das Zünden eines Plasmas. Thermische- oder plasmagestützte CVD ist eine grundsätzliche und in der Regel auch die erste Unterscheidungsmöglichkeit innerhalb verschiedener CVD-Verfahren. In beiden Fällen dient die Energiezufuhr der Dissoziation von Präkursor-Molekülen und der Aktivierung chemischer Reaktionen, die zum Schichtwachstum auf dem Substrat führen.

Die Gemeinsamkeiten aller CVD-Verfahren sind das Auftreten folgender Prozessschritte:

- Transport der Präkursoren durch Diffusion oder Konvektion vom Gaseinlaß hin zum Substrat
- chemische Reaktionen in der Gasphase, welche zur Bildung von reaktiven Spezies und Beiprodukten führen
- Transport der Präkursoren und entstandenen Spezies sowie Beiprodukte auf die Substratoberfläche
- Adsorption der Spezies auf der Substratoberfläche
- von der Substratoberfläche katalysierte Reaktionen, die zum Schichtwachstum führen
- Desorption flüchtiger Verbindungen von der Substratoberfläche
- Abtransport von Beiprodukten des Reaktionsprozesses durch Konvektion oder Diffusion

Eine graphische Übersicht hierzu ist in Abbildung 2 dargestellt.

Thermische CVD-Verfahren unterteilen sich in Atmosphären- und Niederdruck-CVD (APCVD, engl. *Atmospheric Pressure CVD* und LPCVD, engl. *Low Pressure CVD*). Typische Anwendungsbeispiele von heißen (850- bis 1200 °C) APCVD-Verfahren sind die Abscheidung von Halbleitern oder Oxidschichten auf temperaturunempfindlichen Si-Wafern oder die Abscheidung von verschleißmindernden Hartstoffschichten wie Titan-Nitrid, Titan-Carbid oder Aluminiumoxid auf Werkzeugen. Neben dem o. g. Temperaturbereich sind APCVD-Verfahren auch im vergleichsweise moderaten Temperaturbereich von 450- bis 700 °C anwendbar; typisches Anwendungsbeispiel ist hier die Abscheidung von Siliziumoxid oder anderen Isolatoren auf temperaturempfindlichen IC-Elementen in der Mikroelektronik.

Mittels LPCVD-Verfahren lassen sich in der Regel die selben Schichten wie in APCVD-Verfahren

⁴ dieses Kapitel basiert auf dem Lehrbuch „Materials science of thin films“ von Milton Ohring [16] sowie „Principles of chemical vapor deposition“ von Dobkin and Zuraw [17]

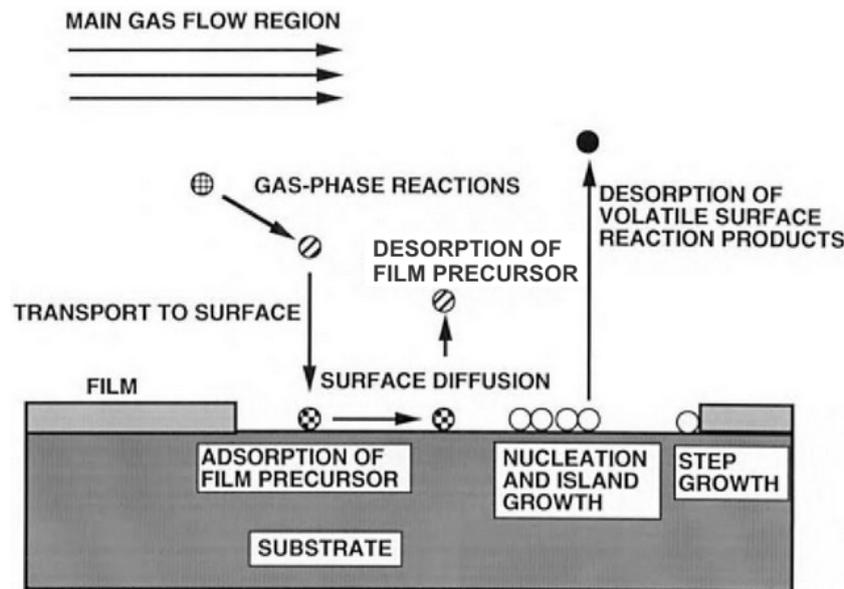


Abbildung 2. Übersicht der im CVD-Reaktor auftretenden Prozesse. Bild angelehnt an Ohring [16]

erzeugen, jedoch bieten LPCVD-Verfahren eine Reihe von verfahrenstechnischen Vorteilen gegenüber APCVD-Verfahren. Durch den verringerten Druck im Rezipienten und die damit einhergehende erhöhte mittlere freie Weglänge sowie erhöhte Diffusivität können die Präkursoren nun unmittelbar auf das Substrat gelangen; die Abscheidung ist nun im Vergleich zur Abscheidung bei hohen Drücken nicht länger durch den Massentransfer begrenzt, sondern kann über die Reaktionsrate kontrolliert werden. Im Vergleich zu APCVD-Verfahren können bei LPCVD-Verfahren die Substrate im Rezipienten dichter gepackt werden; darüber hinaus erzielen LPCVD-Verfahren eine höhere Schichtkonformität, höhere Abscheideraten, eine verbesserte Kantenbedeckung sowie eine erhöhte Kontrolle über die Stöchiometrie der Schicht.

Neben den thermischen CVD-Verfahren bilden plasmagestützte CVD-Verfahren, die sog. PECVD- (Plasma Enhanced CVD) Verfahren einen weiteren Zweig innerhalb der CVD-Verfahren. Da die Energiezufuhr zur Dissoziation der Präkursoren nun im Plasma statt rein thermisch erfolgt liegt der größte Vorteil von PECVD-Verfahren in der damit einhergehenden thermischen Entlastung des Substrates; beispielsweise können nun Oxidschichten wie Al_2O_3 oder SiO_2 bei 300- oder sogar 100 °C erzeugt werden. Die Ionisierung der Präkursoren sowie Prozeßgase und Erzeugung eines Plasmas erfolgt durch kapazitive oder induktive Einkopplung einer hochfrequenten Spannungsquelle, welche typischerweise im RF- oder Mikrowellenbereich liegt. Die im Plasma vorkommenden Elektronen haben eine mittlere Energie von 1- bis 10 eV; ausreichend, um aus Präkursoren verschiedene Spezies wie Atome, Ionen, freie Radikale oder Molekülfragmente zu erzeugen und somit chemische Reaktionen zu ermöglichen, die zu Schichtwachstum auf dem Substrat führen. Ein Anwendungsbeispiel für PECVD-Prozesse ist die elektrische Passivierung von Halbleiterbauteilen, welche nach ihrer Herstellung nicht mehr auf Temperaturen über 300 °C erwärmt werden dürfen. Zur finalen Passivierung dieser Bauteile mittels einer Nitridschicht werden typischerweise PECVD-Prozesse angewandt.

Auf Wachstumsmodelle speziell zur CNT-Synthese in CVD-Prozessen wird in Kapitel 3.3 eingegangen.

2.2 Kohlenstoff-Nanoröhren

2.2.1 Allgemeines

Kohlenstoff ist ein in der Natur elementar sowie in zahlreichen Verbindungen vorkommendes natürliches Element mit der Ordnungszahl 6 und der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Die bekanntesten Allotrope des Kohlenstoffs sind Graphit und Diamant. Beim Graphit verbleibt ein 2p-Elektron auf seinem ursprünglichen Energieniveau während sich die beiden 2s-Elektronen mit dem verbliebenen 2p-Elektron zu 3 im Winkel von 120° zueinander in der Ebene liegenden sp^2 -Orbitalen hybridisieren. Im Diamant hybridisieren die 2s-Elektronen mit den 2p-Elektronen und bilden 4 sp^3 -Orbitale, welche tetraederförmig einen Winkel von $109,5^\circ$ zueinander einnehmen; siehe auch Abbildung 3 hierzu.



Abbildung 3. sp^2 -Orbitale des Graphit (links) und sp^3 -Orbitale des Diamant (rechts). Bildquelle: Wikipedia

2.2.2 Struktur

Zur strukturellen Beschreibung von CNTs wird eine Notation aus dem Aufroll-Vektor \mathbf{C} (Chiral-Vektor) und dem senkrecht dazu stehenden Translations-Vektor \mathbf{T} verwendet⁵. Diese beiden Vektoren spannen die Einheitszelle auf. Im Gedankenexperiment betrachtet man eine *single-walled* CNT (SWCNT) ihrer Längsachse nach entrollt als ebenes Gitter – entsprechend den sp^2 -gebundenen Kohlenstoffatomen des Graphen. Der Aufroll-Vektor \mathbf{C} beschreibt eine Linie ausgehend von einem als Ursprung 0 gewählten Kohlenstoffatom entlang des Umfanges der CNT und ist definiert als

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2)$$

mit den Indizes $n \geq m$ als ganzzahligen Werten. \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 sind hierbei die im 60° -Winkel zueinander stehenden Basisvektoren des 2-dimensionalen Kohlenstoffgitters und weisen in Richtung des Verlaufs der zig-zag-Linien. Die Länge der Basisvektoren beträgt 0,246 nm. Verläuft der Aufroll-Vektor einer CNT entlang einer zig-zag-Linie spricht man entsprechend von einer *zig-zag*-CNT; der Index m nimmt hierbei den Wert 0 an. Beim Verlauf des Aufroll-Vektors im

⁵ dieses Kapitel und die darin enthaltenen Gleichungen basieren auf dem Lehrbuch „Physics of carbon nanotubes“ von Mildred S. Dresselhaus et al. [18]

Winkel von jeweils genau 30° zwischen den Basis-Vektoren, also entlang der kürzesten Verbindung zweier benachbarter Kohlenstoff-Atome, spricht man von einer *armchair*-CNT; n ist hierbei gleich m . Bei $n \neq m$ spricht man von *chiral*-CNTs; siehe hierzu auch Abbildung 4 und die drei vergleichenden Darstellungen in Abbildung 5. Während *armchair*-CNTs grundsätzlich elektrisch leitfähig sind gilt dies bei *zig-zag*- und *chiral*-CNTs nur, wenn die Gleichung $\frac{n-m}{3}$ eine ganze Zahl ergibt; anderenfalls hat die CNT elektrisch halbleitenden Charakter.

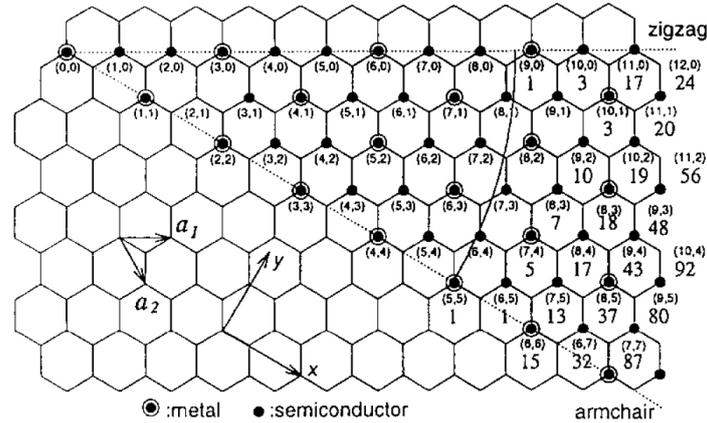


Abbildung 4. Darstellung einer Lage Graphen zur Veranschaulichung der möglichen Aufroll-Vektoren und ihrer Indizes n und m . CNTs mit einem durch eingekreisten Punkt markierten Aufroll-Vektorindex haben elektrisch leitenden Charakter, anderenfalls halbleitenden Charakter. Bildquelle: Dresselhaus et al. [18]

Weiterhin zur CNT-Beschreibung von Bedeutung ist der Chiral-Winkel θ . Dieser Winkel wird zwischen dem Aufroll-Vektor \mathbf{C} und dem Basis-Vektor \mathbf{a}_1 aufgespannt, nimmt Werte zwischen 0° und 30° an und berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\sin(\theta) = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (3)$$

Bei $\theta = 0^\circ$ handelt es sich um *zig-zag*-, bei $\theta = 30^\circ$ um *armchair*- und bei θ zwischen 0° und 30° um *chiral*-CNTs.

Der Umfang U einer CNT entspricht dem Betrag von \mathbf{C} , daher gilt

$$U_{CNT} = |\mathbf{C}| = 0,246\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (4)$$

und für den Durchmesser D dementsprechend

$$D_{CNT} = \frac{0,246}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (5)$$

Senkrecht zu \mathbf{C} entlang der Längsachse steht \mathbf{T} und ist definiert als

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (6)$$

mit

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_r} \quad \text{und} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_r} \quad (7)$$

als ganzzahligen Werten und d_r als größtem gemeinsamen Teiler von $(2n + m, 2m + n)$. Der Betrag von \mathbf{T} berechnet sich nach

$$T = \frac{\sqrt{3}U}{d_r} \quad (8)$$

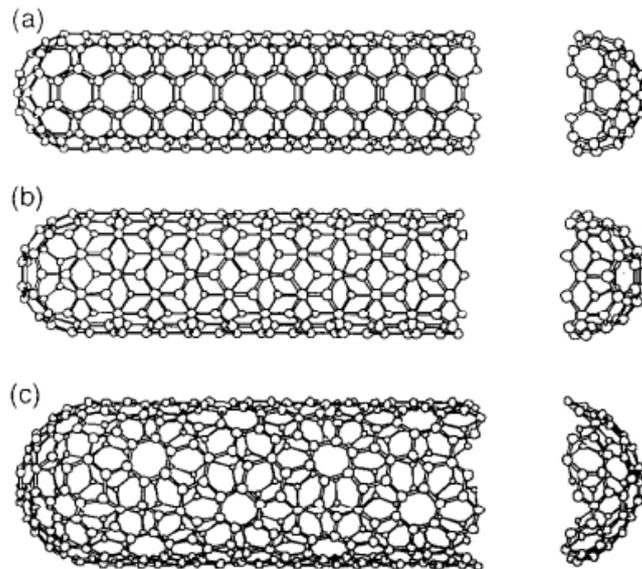


Abbildung 5. Veranschaulichung der 3 möglichen Aufroll-Vektoren: (a) armchair-, (b) zig-zag- und (c) chiral-CNT. Bildquelle: Dresselhaus et al. [18]

Während es sich bei den obigen Betrachtungen um einwandige CNTs, also SWCNTs handelt, kann es bei der CNT-Synthese auch zu mehrwandigen-, sog. *Multi Walled CNTs* (MWCNTs) kommen. MWCNTs kann man sich in einem Gedankenexperiment als ineinander geschobene Röhren vorstellen; zu SWCNTs und MWCNTs vergleichenden TEM-Aufnahmen siehe Abbildung 6.

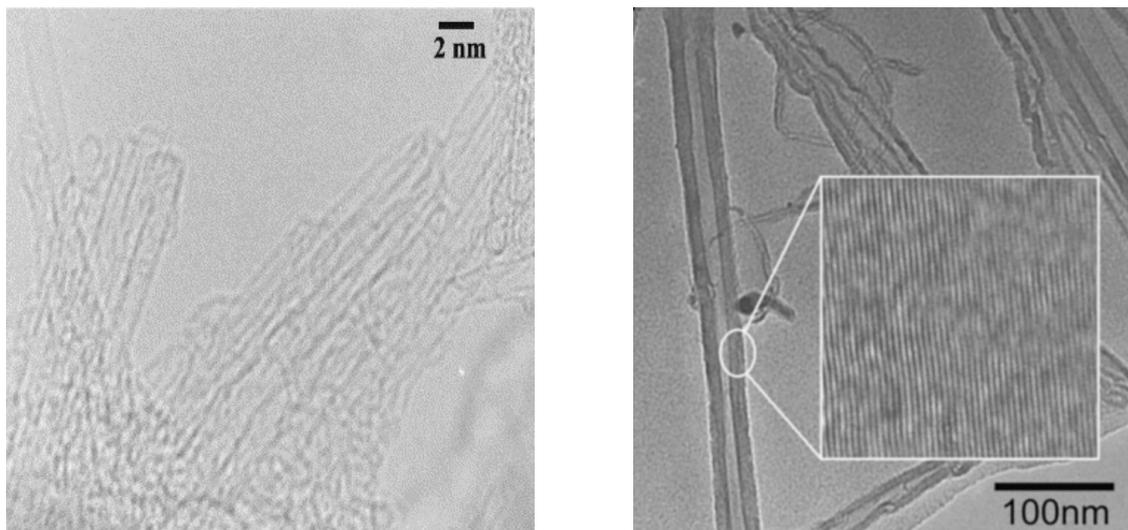


Abbildung 6. TEM-Aufnahmen von SWCNTs (links) und MWCNTs (rechts). Bildquellen: Kymakis et al. [19] und Teo et al. [20]

2.2.3 Synthese und Wachstumsmodelle

Die zur CNT-Synthese gängigen 3 Verfahren sind

1. Lichtbogenverdampfung,
2. Laser-Ablation und
3. CVD-Verfahren

Das ursprünglichste und auch von Iijima [1] angewandte Verfahren zur CNT-Synthese ist die Lichtbogenverdampfung (engl. *arc-evaporation*). Hierzu wird in He-Atmosphäre eines Rezipienten zwischen zwei sich gegenüberstehenden und wassergekühlten Graphit-Elektroden ein DC-Plasma gezündet. Typische Prozeßparameter sind 20- bis 500 Torr Druck, 1 mm Elektrodenabstand, 20 V angelegte Spannung und ein von geometrischen Faktoren sowie dem Druck abhängiger Stromfluß von 50- bis 100 A. Die Lichtbogenentladung kann für gewöhnlich nur einige Minuten aufrecht erhalten werden; die Syntheserate liegt bei 20- bis 100 mg CNTs pro Minute [3].

Bei der Laser-Ablation (engl. *Laser-Ablation* oder auch *Laser-Vaporization*) wird ein mit 0,5- bis 1,0 % Co- und Ni-Katalysator dotierter Graphitzylinder von einem Laser beschossen und somit lokal verdampft. Typische Prozeßparameter hierbei sind 500 Torr Ar-Atmosphäre bei einer Temperatur von 1200 °C im Rezipienten. Die synthetisierten CNTs kondensieren an einem in Strömungsrichtung des Argon angebrachten und gekühlten Kupferkollektor. Die Syntheserate liegt bei diesem Verfahren im Bereich von maximal 25 mg pro Minute [3].

Lichtbogenverdampfung und Laser-Ablation haben die Gemeinsamkeit, daß die CNTs zunächst im Rezipienten synthetisiert werden und es zur anschließenden Strukturierung eines Substrates mit CNTs einer Transfermethode bedarf. Die Möglichkeit, CNTs strukturiert und unmittelbar auf einem Substrat zu synthetisieren erlauben die in der vorliegenden Arbeit angewandten CVD-Verfahren. Da CVD-Verfahren grundsätzlich einen Katalysator zur CNT-Synthese voraussetzen wird die Strukturierung der CNTs letztlich durch die Strukturierung des Katalysators vorgenommen. Dazu eignen sich gängige in der Mikrosystemtechnik angewandte Lithographiemethoden; für die in der vorliegenden Arbeiten angewandten Lithographiemethoden siehe auch Kapitel 3.2, die verwendeten CVD-Reaktoren werden in Kapitel 2.8 vorgestellt.

Als Katalysator eignen sich die 3 Übergangsmetalle Fe, Co und Ni. Als Grund hierfür nennen Deck and Vecchio [21] die in diesen 3 Metallen gegebene Kohlenstofflöslichkeit von 0,5- bis 1,5 Gewichtsprozent (bei 800- bis 900 °C); bei den weiterhin untersuchten Metallen (Cr, Mn, Zn, Cd, Zr, La, V, Ti, Cu, Gd) lag die Kohlenstofflöslichkeit entweder nahezu bei Null, oder aber es bilden sich Carbide, welche die Diffusion des Kohlenstoffs verhindern. Als Katalysator eignen sich jedoch Schichtkombinationen aus bzw. mit Fe, Co oder Ni wie beispielsweise Al-Fe-Mo [22, 23] oder Fe-Co-MgO [24].

Ein endgültiges Wachstumsmodell existiert zum gegenwärtigen Zeitpunkt (dem Jahr 2017) nicht. Wachstumsmodelle, welche eine Diffusion des Kohlenstoffs durch den Katalysator in flüssiger Phase annehmen, werden für die bei 900- bis 1200 °C ablaufende Synthese von SWCNTs in Be-

tracht gezogen – gelten jedoch für die Synthese von MWCNTs letztlich als unzureichend, da die Schmelzpunkte wichtiger Katalysatoren wie Fe und Ni mit 1536- bzw. 1453 °C weit über den bei der MWCNT-Synthese herrschenden Temperaturen von 500- bis 700 °C liegen. Dies wird durch den Umstand, daß der Schmelzpunkt von 10 nm großen Fe- und Ni-Nanopartikeln mit 940- bzw. 1130 °C geringer ist als bei den entsprechenden makroskopischen Äquivalenten ebenso unzureichend relativiert wie der mit 1130- bzw. 1326 °C angegebene Schmelzpunkt von Fe- bzw. Ni-Carbid. Durch Indizien untermauert sind von in fester Phase des Katalysators ausgehende Modelle. Hierfür spricht, daß die aus Arrhenius-Darstellungen berechnete Aktivierungsenergie (siehe hierzu auch nächstes Kapitel) für die MWCNT-Synthese via Ni-Katalysator gut mit der notwendigen Energie zur Diffusion von Kohlenstoff durch Ni-Katalysator in fester Phase (Bulk-Diffusion) korreliert.

Das von Helveg et al. [25] via TEM in situ aufgenommene CNT-Wachstum an 5- bis 20 nm großen Ni-Katalysatorpartikeln deutet ebenfalls auf einen weitestgehend in fester Phase vorliegenden Katalysator hin. Aufgrund der Beobachtung, daß der Katalysatorpartikel während des Wachstums rhythmisch seine Form zwischen länglich und sphärisch ändert, also ein sog. Stick-Slip-Verhalten zeigt, gehen Helveg et al. von einer Mobilität der Ni-Atome an der Oberfläche sowie von Oberflächendiffusion des Kohlenstoffs aus. Ebenfalls von Oberflächen- statt Bulk-Diffusion gehen Hofmann et al. [26] aus und teilen hierbei das Wachstumsmodell in 4 Schritte auf: 1.) Adsorption der Kohlstoffträgermoleküle an der Katalysatoroberfläche, 2.) Dissoziation des Moleküls, 3.) Diffusion der für das CNT-Wachstum verantwortlichen Spezies im oder auf dem Katalysator-Partikel und 4.) Nukleation und Einbettung des Kohlenstoffes in die wachsende Struktur; siehe hierzu auch Abbildung 7.

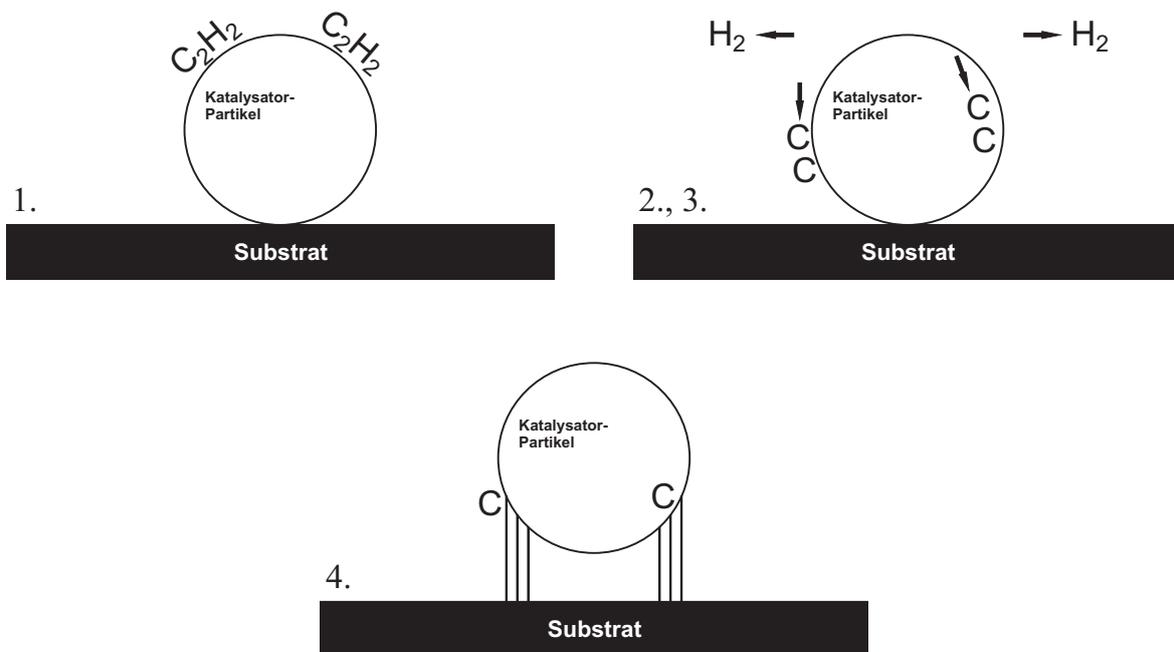


Abbildung 7. CNT-Wachstumsmodell in 4 Schritten [26]. 1.) Adsorption der Kohlstoffträgermoleküle, hier beispielhaft C_2H_2 , an der Katalysatoroberfläche; 2.) Dissoziation des Moleküls; 3.) Diffusion der für das CNT-Wachstum verantwortlichen Spezies im oder auf dem Katalysator-Partikel und 4.) Nukleation und Einbettung des Kohlenstoffes in die wachsende Struktur.

Typische Kohlenstoff-Trägergase zur CNT-Synthese sind CO oder Kohlenwasserstoffe wie CH_4 , C_2H_2 oder C_2H_4 .

Darüber hinaus sind wasserstoffhaltige Gase wie NH_3 oder H_2 bzw. deren reaktive Spezies vonnöten, welche die Bildung von amorphen Kohlenstoff verringern. Dieser würde sich ansonsten im Rezipient und somit auch auf der Oberfläche des Substrates abscheiden und dort durch „Vergiften“ des Katalysators die Bildung von CNTs unterbinden [27, 28]. Während des Wachstums hat ein Teil des Katalysators direkten Kontakt mit der Gasphase; das Wachstum kommt zum Erliegen, wenn der Katalysator komplett von Kohlenstofflagen umhüllt, also „vergiftet“ ist [25].

Eine gängige Gasmischung ist $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3$ in Verhältnissen von 1:1 bis 1:8 in Kombination mit Ni-Katalysator [26, 29]; Teo et al. [30] heben hierbei die den amorphen Kohlenstoff wegätzende Rolle des NH_3 hervor. Bei der CNT-Synthese via Ni-Katalysator verbleibt der Ni-Partikel für gewöhnlich an der Spitze der CNT – man spricht daher von Tip-Growth [25, 29, 30]; siehe Abbildung 8. Fe-Katalysatorpartikel hingegen verbleiben auf dem Substrat und somit am unteren Ende der CNT, man spricht hier von Base-Growth [31, 32].

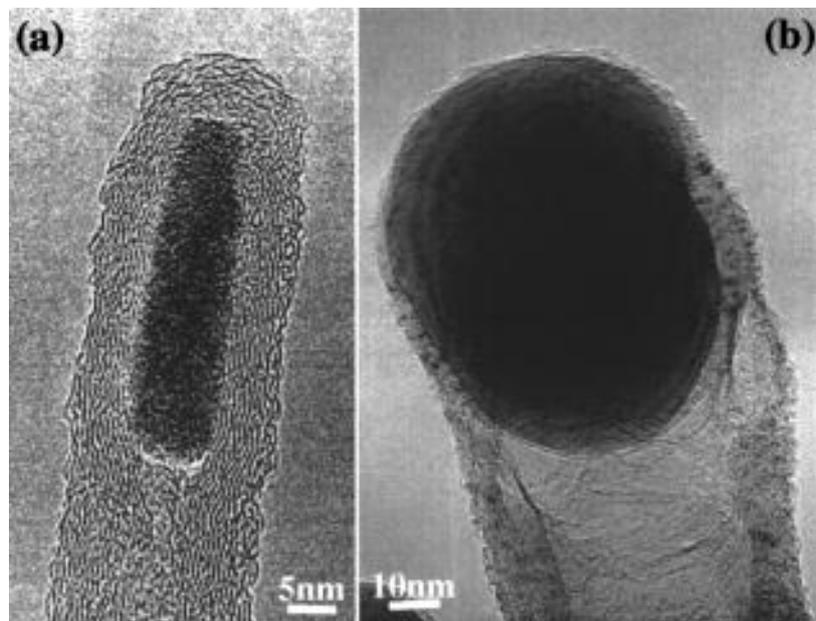


Abbildung 8. TEM-Aufnahmen von Ni-Katalysatorpartikeln nach CNT-Synthese im Tip-Growth bei (a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ und (b) $850\text{ }^\circ\text{C}$. Bildquelle: Ducati et al. [29]

Als Substrat eignen sich temperaturfeste Materialien, typischerweise Metall, Si oder Quarzglas. Um beim Hochheizen chemische Reaktionen des Katalysators mit dem Substrat oder ein Hineindiffundieren des Katalysators in das Substrat zu vermeiden wird eine Diffusionsbarriere auf dem Substrat aufgebracht. Hierzu eignen sich Schichten aus SiO_x , TiN oder ITO [27, 28, 29, 33, 34].

2.2.4 Aktivierungsenergie und Arrhenius-Gleichung

Zur Berechnung der zum CNT-Wachstum notwendigen Aktivierungsenergie E_A eignet sich die Arrheniusgleichung, welche die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeits-Konstanten k von der Temperatur T und Aktivierungsenergie E_A beschreibt. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit reaktionsbegrenzt ist; d. h., daß die Reaktionspartner im CVD-Prozeß im „Überfluß“ zur Verfügung stehen. Anderenfalls wäre die Wachstumsrate bedingt durch einen Mangel von mindestens einem Reaktionspartner anlieferungsbegrenzt.

Ausgehend von der allgemeinen Form der Arrheniusgleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (9)$$

mit

k = Wachstumsgeschwindigkeits-Konstante,

A = präexponentieller Faktor,

E_A = Aktivierungsenergie pro Mol,

R = universelle Gaskonstante und

T = absolute Temperatur in Grad Kelvin

wird zur Berechnung der Aktivierungsenergie zunächst der natürliche Logarithmus von k gebildet:

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R \cdot T} + \ln(A) \quad (10)$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie muß im Experiment bei 2 verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2 die jeweilige CNT-Wachstumsrate k_1 und k_2 bestimmt werden. Durch Subtraktion der logarithmierten Arrheniusgleichungen $\ln(k_2) - \ln(k_1)$ und Umstellung nach E_A erhält man die Gleichung

$$E_A = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot R \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)^{-1} \quad (11)$$

welche nun die Berechnung von E_A in J/mol ermöglicht. Zur Umrechnung in eV/Atom muß der entsprechende Wert durch den Umrechnungsfaktor von J in eV ($1,602 \cdot 10^{-19}$) und durch die Avagadro-Konstante N_A ($6,022 \cdot 10^{23}$) dividiert werden.

2.2.5 Biokompatibilität

Die Biokompatibilität von CNTs wird in der Literatur abhängig von Faktoren wie beispielsweise Testverfahren, Dosis oder Expositionsdauer differenziert beurteilt. Entsprechende Studien haben häufig einen der 3 folgenden Schwerpunkte:

1. Tierversuche zur Untersuchung der Auswirkungen von CNTs auf die Lungenfunktion
2. *in vitro*-Experimente zur Untersuchung der Auswirkungen von gelösten, nicht-substratbasierten CNTs auf Zellen. Der Fokus liegt dabei häufig auf der Bewertung der Zelltoxizität von CNTs
3. *in vitro*-Experimente zur Untersuchung der Auswirkungen von substratbasierten, nicht-gelösten CNTs auf Zellen

Tierversuche an Mäusen und Ratten zur Untersuchung der Auswirkungen von CNTs auf die Lungenfunktion führten u. a. Lam et al. [35], Muller et al. [36] und Ma-Hock et al. [37] durch.

Lam et al. instillierten die Lungen von Mäusen mit CNTs in einer Dosis von 0,1- und 0,5 μg gelöst in 50 μL Mäuse-Serum. Es wurden hierbei neben CNTs mit Fe- und Ni-Katalysatorrückständen auch von Katalysatorrückständen gereinigte CNTs verwendet. Grundsätzlich verursachten alle 3 CNT-Proben dosisabhängige Verletzungen, charakterisiert durch die Bildung von interstitiellen Granulomen in der Lungen der untersuchten Tiere. Da sowohl die von Katalysatorrückständen gereinigten CNTs als auch jene CNTs mit Rückständen von als gering toxisch eingestuften Fe-Partikel die Granulom-Bildung hervorriefen schlussfolgern die Autoren, daß CNTs an sich für die Bildung der Granulome verantwortlich sind. Als besonders gefährlich haben sich CNTs mit Ni-Katalysatorrückständen erwiesen: hier kam es zu erhöhter Sterblichkeit der Versuchstiere.

Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Muller et al. nach der Instillation von CNTs in Rattenlungen. Die Dosis lag hier bei 1-, 2- oder 5 mg von Katalysatorrückständen gereinigten MWCNTs jeweils gelöst in 500 μL einer emulgatorhaltigen (Polysorbat 80, Handelsname: Tween 80) Salzlösung. Bereits 3 Tage nach der Instillation konnten Entzündungsreaktion nachgewiesen werden, welche auch am 60. Tag nach der Instillation anhielten. Darüber hinaus kam es bei den Versuchstieren ebenfalls zur Bildung von Granulomen.

Die Auswirkung von inhalierten CNTs auf die Lunge von Mäusen untersuchten Ma-Hock et al. Hierzu wurden MWCNTs mit einer Konzentration von 0,1-, 0,5-, oder 2,5 mg/m^3 und 0 mg/m^3 (zur Kontrolle) in Aerosol gelöst. Die Versuchstiere waren für insgesamt 13 Wochen 5 Tage pro Woche und 6 Stunden pro Tag den genannten Konzentrationen ausgesetzt. Es zeigten sich hier zwar keine systemische – also das gesamte Tier betreffende – Toxizität, wie in den zuvor zitierten Studien wurden auch hier jedoch Entzündungsreaktion und Granulom-Bildung in der Lunge festgestellt.

Zur Untersuchung der *in-vitro* Zelltoxizität von CNTs wurden in den im folgenden zitierten Veröffentlichungen Zellen CNTs mit einem Gewichtsanteil zwischen 0,002- und 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ausgesetzt.

Magrez et al. [38] untersuchten den Einfluß von MWCNTs auf die humanen Lungentumor-

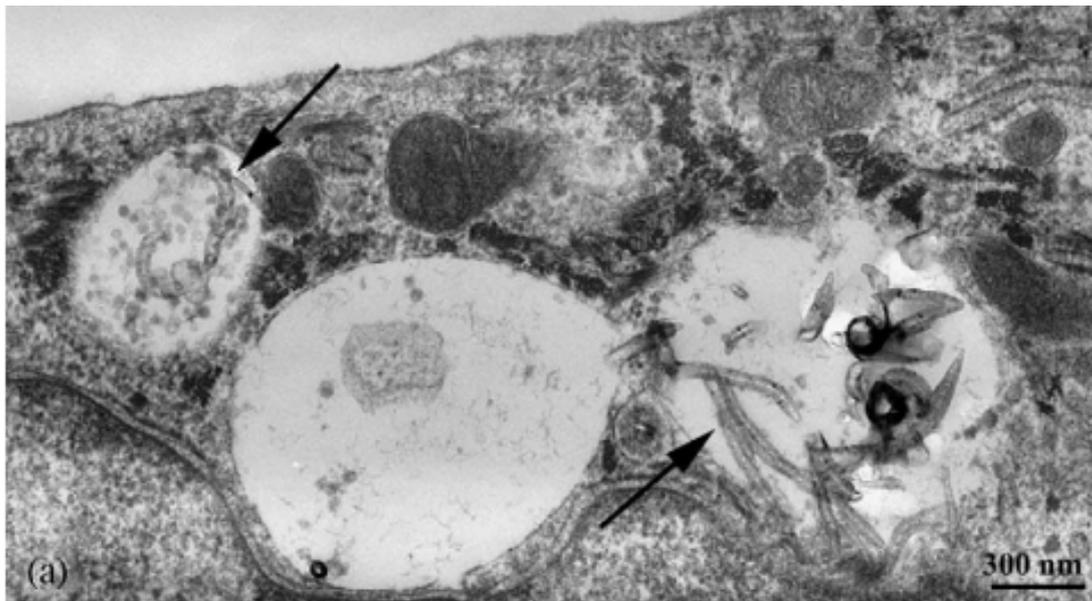


Abbildung 9. TEM-Aufnahme von in eine Zelle (epidermale Keratinozyten) eingedrungenen CNTs, markiert durch die schwarzen Pfeile. Bildquelle: Monteiro-Riviere et al. [39]

Zelllinien H596, H446 und Calu-1. Bereits nach 24 Stunden wiesen die Zellen aller 3 Linien eine verringerte Lebensfähigkeit als die Zellen der Vergleichsproben in einem Standard-Medium⁶ ohne CNTs auf. Darüber hinaus wurde im selben Zeitraum beobachtet, daß die Zellen nur noch gering oder gar nicht mehr an den Petrischalen hafteten und der Zellkern schrumpfte – was als Zeichen von irreversiblen Zellschäden und Zelltod gewertet wurde.

Untersuchungen mit humanen Lungenzellen der Linie A549 führten Pulskamp et al. [40], Davoren et al. [41], Simon-Deckers et al. [42] und Barillet et al. [43] durch. Basierend auf den Meßergebnissen verschiedener Assays (AB, CB, MTT) schätzen Davoren et al. die akute Zelltoxizität von SWCNTs auf A549-Zellen als sehr gering ein; zudem wurden in TEM-Aufnahmen nach 24 Stunden keine in die Zellen eindringende SWCNTs beobachtet. Pulskamp et al. haben ebenfalls keine akute Zelltoxizität von SW- und MWCNTs auf A549-Zellen festgestellt; auch Entzündungsreaktionen anzeigende Marker konnten nicht gemessen werden. Von Metallrückständen nicht gereinigte CNTs führten jedoch zu einem intrazellulären, zeit- und dosisabhängigen Anstieg reaktiver O₂-Spezies. Da dies bei von Metallrückständen gereinigten SWCNTs nicht auftrat schlußfolgern die Autoren, daß biologische Effekte Metallrückstände zur Ursache haben. Ein anderes Bild zeichnet sich bei Simon-Deckers et al.: hier wurde beobachtet, daß CNTs schnell in eine A549-Zelle eindringen und sich im Zellplasma verteilen können. Die Autoren bewerten CNTs unabhängig von ihrer Länge und etwaigen metallischen Katalysatorrückständen als toxisch. Diese Auffassung wird von Barillet et al. geteilt, welche ebenfalls ein Eindringen von CNTs in A549-Zellen beobachtet haben und CNTs unabhängig von Länge und Katalysatorrückständen als zelltoxisch einstufen.

Bei Shvedova et al. [44] riefen von Fe-Katalysator ungereinigte SWCNT morphologische Veränderungen der Zellstruktur von epidermalen Keratinozyten⁷ hervor; außerdem wurde neben

⁶ die Autoren nennen leider nicht welches Medium hierbei verwendet wurde, wahrscheinlich PBS

⁷ Keratinozyten: hornbildende Zellen in der Oberhaut (Epidermis)



Abbildung 10. Auf einem CNT-beschichteten Substrat kultiviertes Neuron, gekennzeichnet mit einem Asterisks. Skala: $5\ \mu\text{m}$. Bildquelle: Mattson et al. [47]

einem erhöhten Anteil von freien Radikalen und Peroxid-Bildung samt verringerter Reserven an Antioxidanten auch eine verringerte Lebensfähigkeit der Zellen beobachtet. Hier wurde jedoch angemerkt, daß die Beobachtungen auf den hohen Anteil von rund 30 % Fe-Katalysatorrückständen zurückgeführt werden kann. Bei Monteiro-Riviere et al. [39] wurden von Katalysatorrückständen gereinigte MWCNTs ebenfalls mit epidermalen Keratinozyten inkubiert. Nach 48 Stunden wurden Entzündungsreaktionen anzeigende Zytokine dedektiert und eine dosisabhängige verringerte Lebensfähigkeit der Zellen festgestellt. Zudem wurde, siehe Abbildung 9, das Eindringen von MWCNTs in die Zellen dokumentiert. Da in dieser Studie im Gegensatz zu Shvedova et al. keine Katalysatorrückstände vorhanden waren schließen die Autoren auf eine Gefahrenwirkung der CNTs an sich. Dosisabhängige Entzündungsreaktionen an alveolaren⁸ Makrophagen und eine verringerte phagozytische Funktion bedingt durch SWCNT und MWCNTs wurden von Jia et al. [45] berichtet; SWCNT-dosisabhängige Verringerung der Zellhaftung und -proliferation haben Cui et al. [46] beobachtet.

Im Kontrast zu den bisher zitierten und gegen Biokompatibilität sprechenden Publikationen stehen eine Reihe von Publikation mit dokumentierten positiven Auswirkungen von CNTs auf Zellen. Während in den bisher besprochenen Publikation CNTs gelöst in einem Medium mit Zellen oder dem Organismus eines Versuchstieres in Kontakt kamen, handelt es sich bei den im Folgenden besprochenen Publikationen um Untersuchungen, in denen substratgebundene CNTs mit Zellen in Kontakt kamen. Daß sich CNTs grundsätzlich als Substrat für neuronale Zellen eignen, berichten u. a. Mattson et al. [47], Hu et al. [48] und Gabay et al. [49]. Alle drei genannten Autoren arbeiteten mit Neuronen aus dem Hippocampus einer Ratte.

Mattson et al. beschichteten Glassubstrate mit in Ethanol dispergierten MWCNTs. Die nun auf diesem Substrat kultivierten Neuronen, siehe Abbildung 10, zeigten Wachstum von Neuriten⁹

⁸ Alveole: Lungenbläschen

⁹ Zellfortsatz; Oberbegriff für Axon und Dendriten

und überlebten für mindestens 8 Tage, was von den Autoren als langzeitunterstützend für die neuronalen Zellen bewertet wurde.

Ebenfalls mit in Ethanol dispergierten und auf Glassubstraten beschichteten MWCNTs arbeiten Hu et al.. Auch hier wurde innerhalb einer Woche das Wachstum von Neuriten beobachtet und daraus die Tauglichkeit von MWCNTs als Substrat für Neuronen geschlußfolgert. Zudem wurde der Einfluß dreier verschiedener chemischer Funktionalisierungen – entsprechend positiver, neutraler und negativer Oberflächenladung – auf die Neuronen untersucht. Eine grundsätzliche Tauglichkeit als Substrat für Neuronen zeigte sich auch hier; als für die Länge der Neurite und Anzahl der Verzweigungen am förderlichsten erwiesen sich mit positiver Oberflächenladung funktionalisierte MWCNTs.

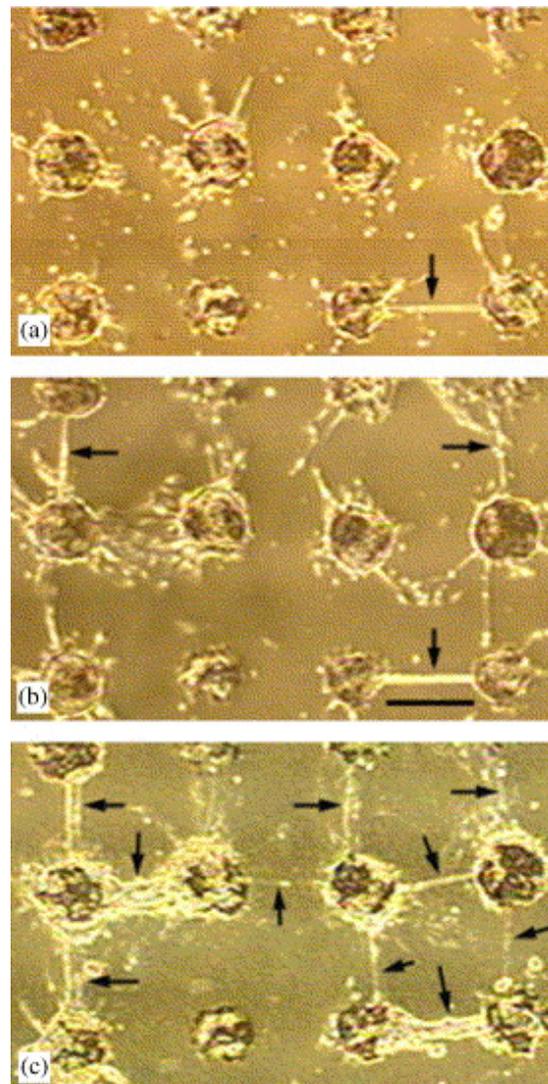


Abbildung 11. Von Gabay et al. beobachtete Migration der Zellen auf die CNT-Strukturen (kreisförmige Flächen) sowie Netzwerkbildung zwischen den Neuronen, markiert durch die schwarzen Pfeile. Bild (a) zeigt die Netzwerkausbildung und Verteilung der Neuronen nach 96-, Bild (b) nach 128- und Bild (c) nach 150 Stunden. Skala: $150\ \mu\text{m}$, Bildquelle: Gabay et al. [49]

Mit lithographisch strukturierten und unmittelbar auf dem Substrat via Fe-Katalysator und thermischer CVD synthetisierten CNTs arbeiteten Gabay et al. Es handelte sich hierbei um

CNT-Strukturen mit einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ im Abstand von $300\ \mu\text{m}$ zueinander. Die Autoren machten die Beobachtung, daß die anfangs über das Substrat gleichverteilten Neuronen bereits nach 4 Tagen auf die CNT-Strukturen migrieren und dort haften blieben. Darüber hinaus bildeten sich zwischen diesen akkumulierten Neuronen Netzwerke, welche sich nach den CNT-Strukturen ausrichteten; siehe hierzu Abbildung 11.

2.3 Mikroelektrodenarrays

MEAs haben die Ableitung und Stimulation extrazellulärer elektrischer Spannungssignale zum Zweck. Typische Anwendungsfelder von MEAs sind beispielsweise in vitro-Untersuchungen zur Netzwerkbildung und -dynamik neuronaler Zellen in der Grundlagenforschung oder die Untersuchung der Auswirkungen neuer pharmazeutisch aktiver Wirkstoffe auf Hirn, Herz-, Muskel- oder Retinazellkulturen in der angewandten Forschung [50]. Wichtige Anforderungen an die Elektroden sind hierbei eine geringe Impedanz, hoher Ladungsübertrag und gute Haftung der Elektroden auf dem Substrat. Darüber hinaus müssen sowohl die Elektroden als auch das Substrat als Ganzes biokompatibel und biostabil sein sowie eine gute Zellhaftung und gutes Zellwachstum ermöglichen. Idealerweise sollten die MEAs zur Wiederverwendung nach einem Experiment ohne Einbuße ihrer Eigenschaften reinig- und sterilisierbar sein.

Zur Sterilisation vor einem Experiment mit Zellen eignen sich 2 Verfahren: die Bestrahlung des MEAs mit UV-Licht für mindestens 12 Stunden oder Autoklavieren. Beim Autoklavieren, auch Dampfsterilisieren genannt, werden die MEAs für 20 Minuten bei einem Druck von 2,0 bar 121 °C heißem Dampf aus deionisiertem Wasser ausgesetzt. Dies tötet unerwünschte Mikroorganismen mit einer Wahrscheinlichkeit von $10^6 : 1$ ab.

2.3.1 Standard-MEA

Der am NMI entwickelte und gefertigte Standard-MEA von Typ 200iR 30 weist 59 Arbeitselektroden mit 30 μm Durchmesser auf, welche im Abstand von 200 μm zueinander in einem quadratischen 8 x 8-Muster angeordnet sind (siehe Abbildungen 14) und bei der Frequenz von 1 kHz eine Impedanz von 30- bis 50 k Ω aufweisen. Die 60. Elektrode ist eine 7,81 mm² große Referenzelektrode. Zur Kontaktierung der Elektroden mit einer Meßspitze sind diese über eine Leiterbahn mit 2 x 3 mm² großen Außenpads verbunden. Diese Anordnung wurde auch in der vorliegenden Arbeit benutzt; es existieren jedoch je nach Anwendungszweck zahlreiche weitere Elektrodenanordnungen. Die Zellkulturen befinden sich in der späteren Anwendung in einem transparenten Glasring mit ca. 1 ml Fassungsvermögen, welcher auf den MEA aufgeklebt wird; siehe Abbildung 12 und Schema in Abbildung 13. Die Leiterbahnen des Standard-MEA bestehen aus photolithographisch strukturiertem und naßchemisch geätztem Titan, der Isolator aus photolithographisch strukturiertem und trockenchemisch geätztem Si₃N₄ und die Elektroden sowie Kontaktpads aus via Lift-Off strukturiertem kolumnaren TiN [51].

Dieses Schichtsystem hält jedoch nicht den zur CNT-Synthese in CVD-Prozessen notwendigen Temperaturen von mindestens 500- bis 600 °C stand – in ersten Experimenten kam es nach Aufheizen auf diese Temperaturen im Isolator zu Rissen (siehe auch Abbildung 28 in Kapitel 3.2 hierzu). Die Ursache für das Auftreten von Rissen im Isolator nach dem Hochheizen sind die ca. um Faktor 6,5 weit auseinanderliegenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten α von Titan mit $10,37 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [52] und CVD-abgeschiedenem Si₃N₄ mit $1,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ [53], welche bei steigenden Temperaturen im Zusammenspiel mit aus dem Si₃N₄ herausdiffundierenden Wasserstoff das Auftreten von Rissen begünstigen [54].

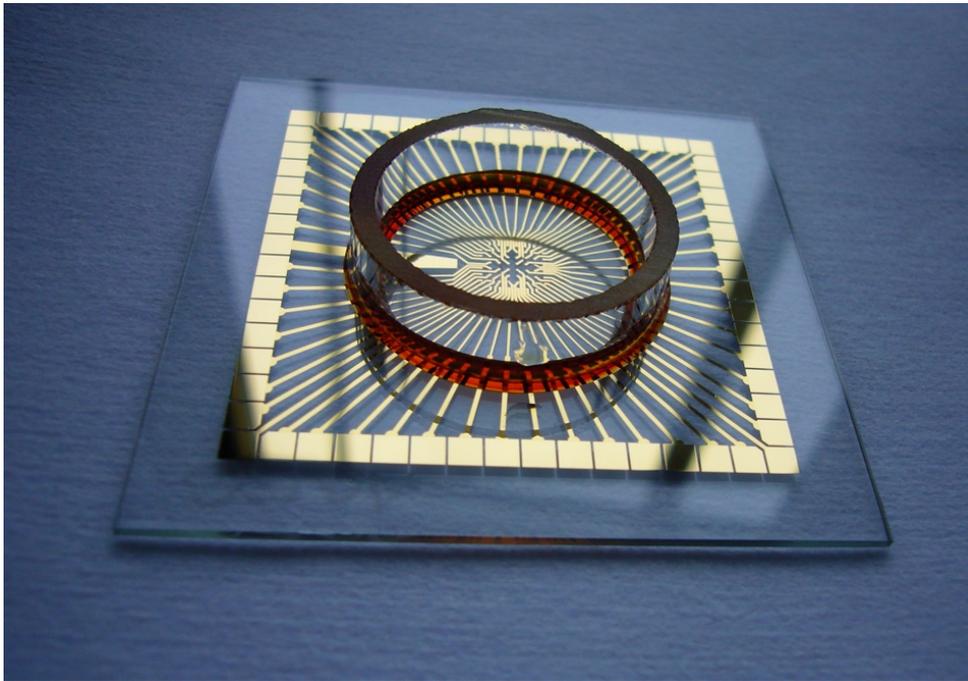


Abbildung 12. Gesamtansicht eines Mikroelektroden-Arrays.

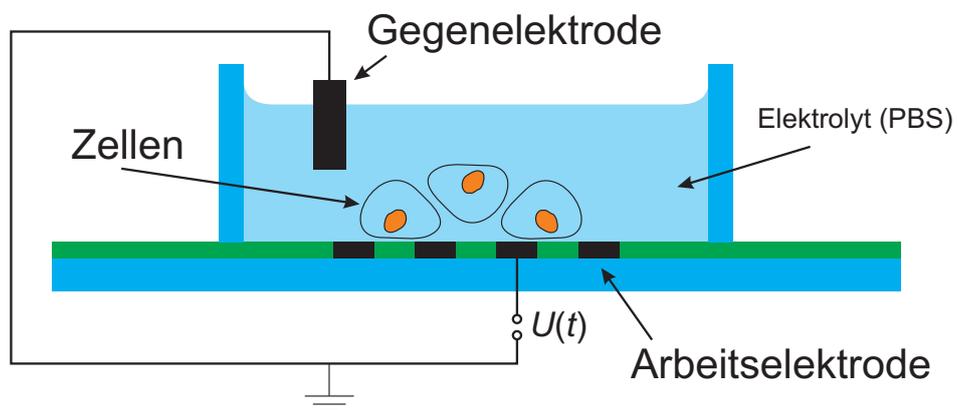


Abbildung 13. Schema eines MEAs mit Zellkultur.

Zur Lösung dieses Problems wurde ein neues Schichtsystem mit reaktiv gesputtertem TiN als Leiterbahn sowie Kontaktpad und CVD-abgeschiedenem SiO_x als Isolator samt dazugehöriger Lithographieprozesse entwickelt; zudem wurden die Schichtdicken von Leiterbahn und Isolator verringert. Die Wahl auf diese beiden Materialien fiel aufgrund der im Vergleich zum Schichtsystem $\text{Ti-Si}_3\text{N}_4$ näher beieinanderliegenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten: mit $9,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für TiN [55] und ca. $8,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ für SiO_x [56]¹⁰ liegen nun die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Leiterbahn und Isolator nahezu beieinander. Zudem fungiert TiN gleichzeitig als Diffusionsbarriere für den Katalysator [27, 28, 29, 33, 34]. Der genaue Herstellungs- und Strukturierungsprozeß des verwendeten und bis mindestens 800°C temperaturstabilen TiN- SiO_x Schichtsystems ist in Kapitel 3.2 beschrieben und dargestellt.

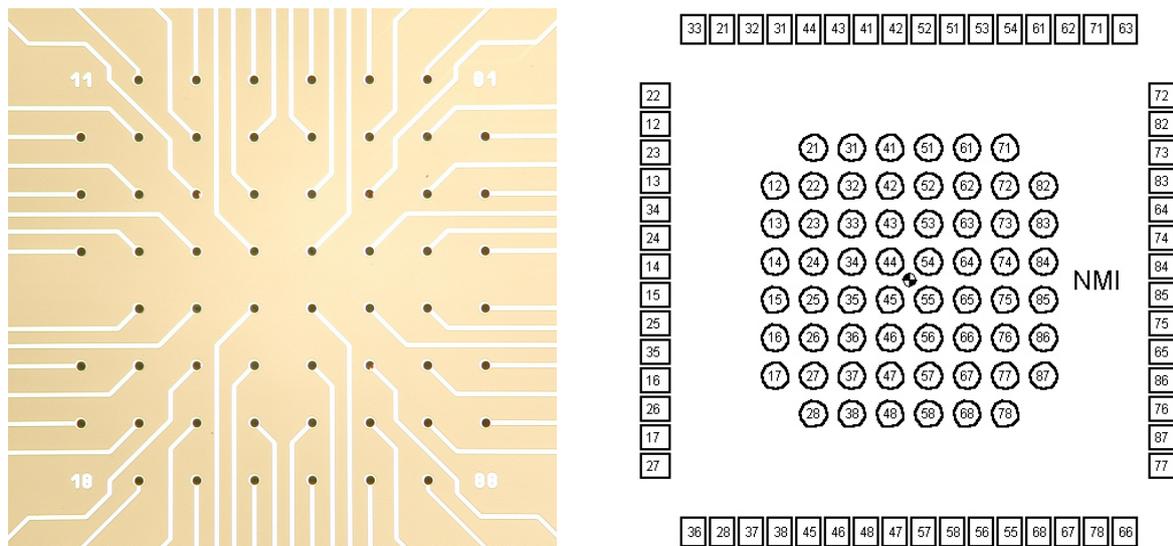


Abbildung 14. Nahaufnahme des eigentlichen Mikroelektroden-Arrays (links), hier bereits mit den charakteristisch schwarzen CNT-Elektroden. Bei den in den Ecken abgebildeten Zahlen handelt es sich nicht um eine fortlaufende Numerierung, sondern um ein im Bild rechts skizziertes Koordinatensystem mit Angabe der Spalte an 1.- und Angabe der Zeile an 2. Stelle. Die in der linken Abbildung vermeintlich fehlende Elektrode 15 ist die in Abbildung 12 gut erkennbare großflächige Referenzelektrode.

2.3.2 CNT-MEAs: Stand der Technik

Zur Integration von CNTs auf Substraten gibt es grundsätzlich 2 verschiedene Ansätze: den Transfer von bereits synthetisierten CNTs auf das Substrat und die Synthese von CNTs unmittelbar auf dem Substrat.

Die mitunter ersten CNT-Elektrodenarrays für Bioanwendungen stammen aus dem Jahr 2003 von Li et al. [57] und Koehne et al. [58]. In beiden Fällen wurden CNTs auf Si-Substraten mithilfe von Ni als Katalysator mit PECVD-Prozessen synthetisiert. Es handelte sich jedoch um Nanoelektroden-Arrays zur Detektion von DNA und nicht um Mikroelektroden-Arrays für Zellanwendungen.

Die erste Veröffentlichung von einem Mikroelektroden-Array mit CNT-Elektroden für neuronale

¹⁰ in FIG.3 dieser Veröffentlichung läßt sich für ein N_2O zu SiH_4 Mischungsverhältnis von 3 ein α von ca. $9,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ablesen. Das hier verwendete Mischungsverhältnis lag bei 3,125; siehe auch Kapitel 3.2

Anwendungen stammt aus dem Jahre 2006 von Wang et al. [59]. Basierend auf $\langle 100 \rangle$ Si-Wafern mit lithographisch strukturierten Leiterbahnen aus phosphordotierten amorphen Si und 2 nm Fe als Katalysator synthetisierten die Autoren via thermischer CVD 50 μm hohe CNTs. Als Isolatorschicht diente eine Kombination aus 100 nm SiO_x und 200 nm Si_3N_4 . Die CNT-Elektroden wurden in einem Elektrolyten (PBS, engl. *Phosphate Buffered Saline*) elektrochemisch charakterisiert.

Ebenfalls mit Si-Substraten und thermischer CVD zur CNT-Synthese arbeiteten Gabay et al. [60]. Wichtige Unterschiede zum CNT-MEA von Wang et al. sind 80 nm lithographisch strukturiertes TiN als Leiterbahn und 300 nm gesputtertes Si_3N_4 als Isolator. Die Messung der Elektrodenkapazität via zyklischer Voltammetrie ergab eine spezifische Kapazität von $10 \text{ mF}/\text{cm}^2$, was im Vergleich zu $2,5 \text{ mF}/\text{cm}^2$ bei TiN-Elektroden eine Vervierfachung darstellt. Darüber hinaus konnten die Autoren für eine Periode von 3 Wochen Kortexneuronen aus einer Ratte auf dem CNT-MEA kultivieren und nach 14 Tagen spontan induzierte extrazelluläre Signale aufzeichnen. Im Vergleich zu TiN-Elektroden wurde die Signalqualität der CNT-Elektroden als signifikant höher bewertet. Die Autoren führen dies auf eine bessere Einkopplung der CNT-Elektroden in die Zelle bedingt durch hohe Oberflächenrauigkeit der CNT-Strukturen zurück und betonen zusätzlich, daß die CNTs nicht funktionalisiert waren.

Eine Transfermethode zur Integration von CNTs auf MEA-Substrate stellen Gabriel et al. [61] vor. Die Autoren lösten kommerziell erhältliche SWCNTs in Dimethylformamid (DMF), tropften die Suspension auf Elektroden mit Durchmessern von 10- bis 300 μm auf und ließen das Substrat anschließend bei 90- bis 100 °C trocknen. Anschließende Impedanzmessungen der CNT-Elektroden im Vergleich zu Platin-Black-Elektroden ergaben eine Verbesserung der Impedanz von 25 % bei den Elektroden mit 10 μm Durchmesser, 20 % bei 30 μm und 4 % bei Elektroden mit 300 μm Durchmesser. Die Kapazität der 40 μm CNT-Elektrode war im Vergleich zu der gleichgroßen Platin-Black-Elektroden deutlich höher; wie bereits zuvor beim Vergleich der Impedanzen relativierte sich die Verbesserung der Kapazität jedoch beim Vergleich der beiden 300 μm -Elektroden. Im Gegensatz zu den Vergleichsmessungen der Impedanz machen die Autoren beim Vergleich der Kapazität leider keine prozentualen Angaben. Die selben Autoren nutzten ein Jahr später in [62] die zuvor beschriebene CNT-MEA-Eigenentwicklung zur Messung der Spikeaktivität von Retina-Zellgewebe aus einem Hasen und erklären die CNT-Elektroden als hierfür geeignet. Im Vergleich zu reinen Platin-Elektroden, wo lediglich bei 30- bis 40 % aller Elektroden brauchbare Signale ausgewertet werden konnten, konnten bei den CNT-Elektroden 60- bis 70 % aller Signale ausgewertet werden. Außerdem heben die Autoren das geringe elektrische Rauschniveau der CNT-Elektroden von 10- bis 15 μV im Vergleich zu 35 μV der Platin-Elektroden hervor.

2.4 Elektrochemische Vorgänge an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt

Aufgrund der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit von Elektrode und dem umgebenden Elektrolyt, in der vorliegenden Arbeit stets PBS, kommt es an der Grenzfläche beim Anlegen eines Potentials jeweils in Elektrode und Elektrolyt zu Ladungstrennung und somit zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Ein Modell hierzu ist die nach Hermann von Helmholtz benannte Helmholtz-Doppelschicht. Dieses Modell geht elektrolytseitig von einer statischen Lage Ladungsträger – positiv geladene Ionen – unmittelbar an der Elektrode aus. Die Ebene, welche vom Mittelpunkt der Ionen gebildet wird, wird innere, die Ebene, welche der Rand der Ionen bildet, wird äußere Helmholtz-Ebene genannt. Die Potentialverteilung wird dementsprechend nur zwischen dem Rand der Elektrode mit den sich dort befindlichen Elektronen und der inneren Helmholtz-Ebene betrachtet. Im Gegensatz hierzu geht das Gouy-Chapman-Modell aufgrund thermischer Bewegung im Elektrolyten anstatt von einer statischen Lage Ionen von beweglichen Ionen aus, deren Konzentration an der Elektrode am höchsten ist und mit zunehmender Entfernung abnimmt; analog hierzu nimmt das Potential auch mit der Entfernung ab. Eine Kombination, bzw. eine Vereinigung dieser beiden Modelle ist das Gouy-Chapman-Stern-Modell, welches sowohl von einer statischen Lage Ionen unmittelbar an der Elektrode als auch von beweglichen Ionen im Elektrolyten ausgeht, deren Konzentration mit zunehmender Entfernung von der Elektrode abnimmt (siehe Abbildung 15). Bei hinreichend hoher Ionenkonzentration im Elektrolyten wird das Potential jenseits der Helmholtz-Ebene vernachlässigbar klein, so daß man im Grenzbereich Elektrode-Elektrolyt auf das Modell nach Helmholtz zurückgreifen kann.

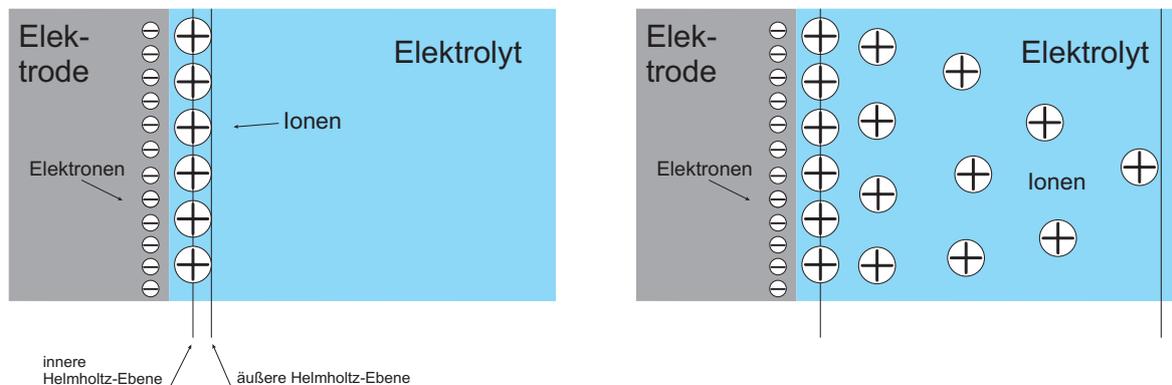


Abbildung 15. Modell der elektrochemischen Doppelschicht nach Helmholtz (links) und Gouy-Chapman-Stern (rechts).

Die Doppelschicht kann als Plattenkondensator aufgefaßt und seine Kapazität C dementsprechend beschrieben werden:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (12)$$

Hierbei sind

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum,

ϵ_r = materialabhängige (hier der Elektrolyt) Dielektrizitätskonstante,

A = die Oberfläche der Elektrode und

d = der Abstand vom Rand der Elektrode zur äußeren Helmholtz-Ebene.

Über die als Plattenkondensator auffaßbare elektrochemische Doppelschicht hinaus lassen sich die Bestandteile des MEAs mit gängigen System-Elementen im Abbildung 16 dargestellten Ersatzschaltbild beschreiben. Beginnend bei einem Ohm'schen Widerstand am Übergang einer Meßspitze zum Kontaktpad des MEAs $R_{Kontakt}$ schließt sich der in Reihe geschaltete Ohm'sche Widerstand der Leiterbahn R_L an, welcher sich aufgrund der 3 unterschiedlichen Breiten der Leiterbahn in R_{L_1} , R_{L_2} und R_{L_3} aufteilen läßt. Es folgt der in Reihe geschaltete Übergangswiderstand von der TiN-Elektrodenfläche zur CNT $R_{TiN-CNT}$, weiterhin in Reihe hierzu der zuvor beschriebene Plattenkondensator $C_{Doppelschicht}$, welcher sich in Parallelschaltung zum Übergangswiderstand der CNT-Elektrode zum Elektrolyten $R_{CNT-PBS}$ befindet.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß sich der mit Elektrolyt befüllte Glasring zur Aufnahme einer Zellkultur über Leiterbahnabschnitt mit mittlerer und dünner Breite (im Ersatzschaltbild R_{L_2} und R_{L_3} entsprechend) befindet; dort muß neben einem Widerstand von der Leiterbahn durch den Isolator hindurch zum PBS (R_{SiO_x}) auch berücksichtigt werden, daß das Schichtsystem Leiterbahn-Isolator-PBS wie ein Kondensator ($C_{Isolator}$) wirkt. Dargestellt ist das entsprechende Teil-Ersatzschaltbild mit R_{SiO_x} und $C_{Isolator}$ im gestrichelten Kästchen von Abbildung 16. Ist ein geringer Ohm'scher Widerstand zwischen Leiterbahn und Elektrolyt meßbar, so ist dies ein Indiz für einen z. B. durch Pinholes defekten Isolator.

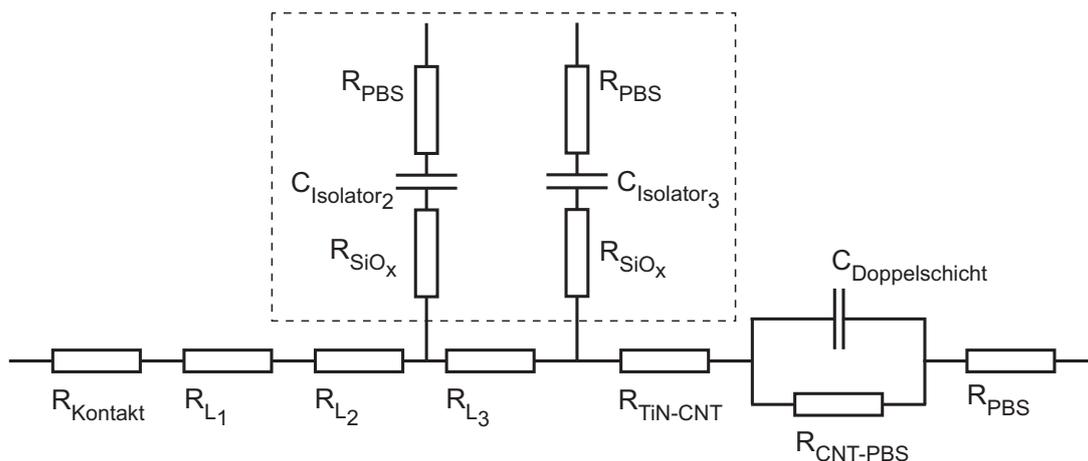


Abbildung 16. Ersatzschaltbild eines Mikroelektroden-Arrays. Bezeichnungen von links nach rechts: Übergangswiderstand $R_{Kontakt}$ von Meßspitze zu Kontaktpad; Leiterbahnwiderstände R_{L_1} bis R_{L_3} ; Übergangswiderstand $R_{TiN-CNT}$ vom TiN zur CNT; Übergangswiderstand $R_{CNT-PBS}$ von CNT-Elektrode zum Elektrolyten (PBS); Kapazität $C_{Doppelschicht}$ der elektrochemischen Doppelschicht. Gestricheltes Kästchen: Widerstand R_{L-PBS} von Leiterbahn durch den Isolator zum PBS; Kapazität $C_{Isolator}$ des Schichtsystems Leiterbahn-Isolator-Elektrolyt.

2.5 Elektrochemische Meßmethoden

2.5.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine Spektroskopiemethode zur Untersuchung frequenzabhängiger elektrischer Eigenschaften in einem Elektrode-Elektrolytsystem. Grundlage hierfür ist das Vorhandensein von Systembestandteilen, welche sich als komplexe Größe auffassen und beschreiben lassen – wie beispielsweise die in Kapitel 2.4 beschriebene elektrochemische Doppelschicht als Kondensator. Das zu untersuchende System wird über einen Potentiostaten mit einer sinusförmigen Wechselspannung konstanter Amplitude, meist einige mV, bei unterschiedlichen Frequenzen, welche in ihrer Gesamtheit später das Spektrum ergeben, angeregt. Die Wechselspannung wird durch die Gleichung

$$U(\omega, t) = U_0 \sin(\omega t + \varphi_U)$$

bzw.

$$U(\omega, t) = U_0 e^{i(\omega t + \varphi_U)}$$

mit

ω = Kreisfrequenz,
 U_0 = Spannungsamplitude und
 φ_U = Phasenwinkel

beschrieben. Aus dieser Anregung resultiert eine ebenfalls sinusförmige Stromantwort gleicher Frequenz, beschreibbar durch die Gleichung

$$I(\omega, t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi_I)$$

bzw.

$$I(\omega, t) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi_I)}$$

Da sich die Impedanz Z analog zum rein Ohm'schen Widerstand aus dem Quotient von Strom und Spannung zusammensetzt gilt die Gleichung

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{U_0}{I_0} e^{i\varphi(\omega)}$$

mit dem Phasenverschiebungswinkel $\varphi = \varphi_U - \varphi_I$.

Im Fall eines idealen Kondensators hat φ den Wert von $+\frac{\pi}{2}$, d. h., der Strom eilt der Spannung um 90° voraus. Im realen Fall ist φ bedingt durch unvermeidliche Ohm'sche Anteile im zu messenden System jedoch $< +\frac{\pi}{2}$.

Die Phasenverschiebung und die Impedanz werden gemessen und in späteren Auswertungen in einem Bode-Diagramm, d. h. in doppeltlogarithmischer Auftragung der Impedanz und des

Phasenverschiebungswinkels gegen die Frequenz, dargestellt.

2.5.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie, auch Cyclovoltammetrie oder Dreieckspannungsmethode genannt, handelt es sich um eine Methode zur Aufzeichnung einer Stromkurve in Abhängigkeit einer Wechselspannung. Der Spannungsverlauf ist hierbei dreieckförmig, d. h., es wird mit einer voreingestellten und konstanten Spannungsänderung pro Zeiteinheit, meist einige $100 \frac{mV}{s}$, jeweils der positive und negative Bereich einer Periode bis zu einem voreingestellten Spannungsmaximalwert durchlaufen. Von der Meßapparatur wird hierbei der resultierende Strom zwischen der zu messenden Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode bestimmt. Die Elektroden befinden sich hierbei in einem Elektrolyten. Der Spannungswert, bei dem der Wechsel von steigendem zu abfallendem Stromfluß stattfindet wird anodisches Umkehrpotential genannt; der umgekehrte Wechsel von abfallendem zu steigendem Stromfluß wird dementsprechend kathodisches Umkehrpotential genannt. Die Darstellung des Stromverlaufes wird CV-Diagramm genannt.

2.5.3 Ladungsübertrag

Zur elektrischen Stimulation von Zellen müssen Ladungen übertragen werden. Die pro Pulsdauer übertragene Ladung Q berechnet sich nach der Gleichung

$$Q = \int_0^T I(t)(dt) = \int_0^T \frac{U(t)}{|Z|} dt. \quad (16)$$

Hierbei sind

T = Pulsdauer,

U = Stimulationsspannung,

I = Strom und

$|Z|$ = Betrag der Impedanz des Elektrode-Elektrolytsystems.

Aufgrund der kapazitiven Eigenschaften des Elektrode-Elektrolytsystems entsprechen der Stromverlauf und Ladungsübertrag dieses Systems nach Anlegen eines Spannungspulses dem in Abbildung 17 dargestellten Stromverlauf und Ladungsübertrag eines Kondensators. Voraussetzung hierbei ist jedoch, daß ein rein kapazitiver Ladungsübertrag, d. h. eine reversible Umkehr der Ladungsträger an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt stattfindet und es nicht zu unerwünschten irreversiblen und zellschädigenden elektrochemischen Reaktionen an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt kommt.

Eine Kenngröße für die Fähigkeit einer Elektrode Ladungen zu übertragen ist die Ladungsübertragungskapazität. Dazu wird für verschiedene Werte von U_0 (siehe Kapitel 3.4.7) der maximale Ladungsübertrag Q_{max} auf eine Fläche normiert und in der Einheit mC/cm^2 angegeben.

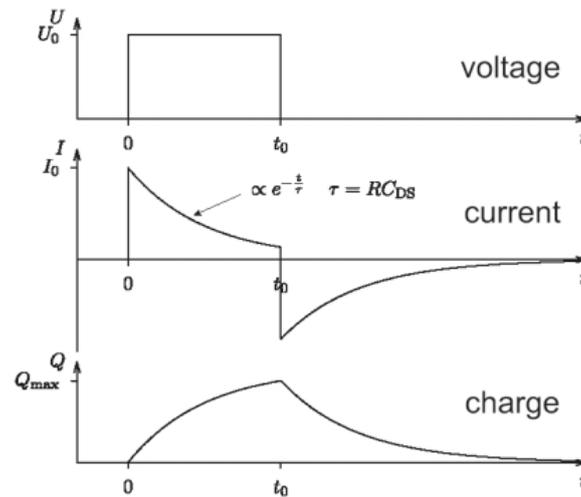


Abbildung 17. Zeitabhängiger Verlauf von Strom und Ladungsübertrag eines Kondensators nach Anlegen eines Spannungspulses.

2.6 Raman-Spektroskopie

Werden Moleküle mit monochromatischem Licht, heute üblicherweise Laserlicht, bestrahlt, so wird ein geringer Teil des eingestrahlten Lichtes frequenzverschoben, also inelastisch gestreut. Es lassen sich hierbei mit Bezug auf die monochromatisch eingestrahlte Lichtfrequenz sowohl höhere als auch geringere Frequenzen detektieren. Diese von der elastischen Streuung, der Rayleigh-Streuung, abweichende inelastische Streuung wird nach dem indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman als Raman-Streuung bezeichnet und ist Grundlage und Namensgebung der Raman-Spektroskopie. Man unterscheidet bei der Raman-Streuung zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Streuung; siehe Abbildung 18.

In beiden Fällen absorbiert ein Molekül das eingestrahlte Photon und geht vom Grundzustand in einen virtuellen, energetisch höheren Vibrationszustand über. Hat das anschließend abgestrahlte, neue Photon eine geringere Energie und somit niedrigere Frequenz, bzw. höhere Wellenlänge als das zuvor eingestrahlte Photon, spricht man von Stokes-Strahlung; das Molekül verbleibt hierbei in einem über dem Grundzustand liegenden Vibrationszustand.

Umgekehrt verhält es sich im Falle der Anti-Stokes-Streuung: nach der Absorption des eingestrahlten Photons und dem damit einhergehenden Übergang des Moleküls in einen energetisch höheren Vibrationszustand liegt dieser nach der anschließenden Abstrahlung eines neuen Photons unter seinem ursprünglichen Grundzustand. Das abgestrahlte Photon hat eine um die entsprechende Energiedifferenz höhere Energie und somit höhere Frequenz, bzw. geringere Wellenlänge.

Diese Verschiebungen der Frequenz bzw. Wellenlänge werden Raman-Verschiebung genannt, in Wellenzahlen angegeben und sind materialabhängig, womit sie sich zur Materialcharakterisierung und -bestimmung eignen.

In der Raman-Spektroskopie von CNTs sind insbesondere die Wellenzahlen bei 1330 cm^{-1} und

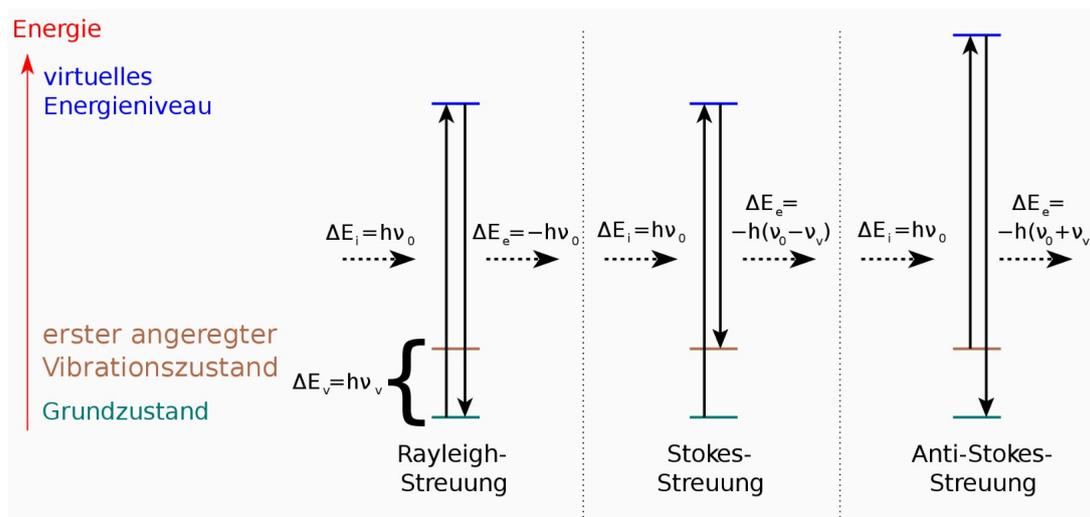


Abbildung 18. Illustration von Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Bildquelle: Wikipedia

1589 cm^{-1} von Interesse¹¹. Die Wellenzahl bei 1330 cm^{-1} wird D-Peak genannt¹² und ist ein Maß für die Defektheit, d. h. Abweichung von der idealen hexagonalen Graphit-Struktur einer CNT [63, 64]. Der G-Peak bei 1589 cm^{-1} ist ein Maß für den Grad der Graphitisierung einer Kohlenstoffstruktur.

Bei Peaks im Wellenzahlenbereich von 400-bis 1800 cm^{-1} handelt es sich um Raman-Streuung erster Ordnung, bei Peaks im Wellenzahlenbereich von $2300\text{ - bis }3300\text{ cm}^{-1}$ um Raman-Streuung zweiter Ordnung; im Wellenzahlenbereich von $1800\text{ - bis }2350\text{ cm}^{-1}$ tritt bei als Festkörper vorliegendem Kohlenstoff keine Raman-Streuung auf [65]¹³.

Beim in Raman-Spektren von CNTs meist deutlich detektierbaren Peak bei der Wellenzahl von ca. 2700 cm^{-1} handelt es sich um die 1. Oberschwingung des bei 1330 cm^{-1} auftretendem D-Peak. Dieser Peak wird je nach Autor als D*-Peak [67] oder als G'-Peak [66] bezeichnet; siehe hierzu auch Darstellung der 3 beschriebenen Peaks in Abbildung 19.

Zur Quantifizierung der Qualität von CNTs wird daher das Verhältnis der Intensitäten von G- und D-Peak zueinander berechnet. Bei Literaturangaben zu diesem Intensitäts-Verhältnis findet man sowohl das I_D / I_G - als auch umgekehrt das I_G / I_D -Verhältnis; ersteres beispielsweise bei Endo et al. [63] oder Lee et al. [68], letzteres beispielsweise bei Su et al. [69]. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Arbeiten von Su et al. wurde im Rahmen dieser Arbeit das I_G / I_D -Verhältnis berechnet (siehe Kapitel 3.4.1).

Über die Quantifizierung der Qualität von CNTs hinaus erlaubt die Raman-Spektroskopie eine Unterscheidung von Carbon Nanofibers (CNFs) und CNTs: im Raman-Spektrum von CNFs ist im Gegensatz zum Raman-Spektrum von CNTs ein am G-Peak „anhängender Schulter-Peak“ bei der Wellenzahl 1612 cm^{-1} meßbar [70]; siehe hierzu auch die vergleichenden Abbildungen 41

¹¹ je nach Autor auch leicht andere Werte, z. B. 1355 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} bei Endo et al. [63]

¹² in der Literatur auch „disordered“ [64] oder „defect mode“ [63]

¹³ je nach Autor abweichende Werte, z. B. $1100\text{ - bis }1700\text{ cm}^{-1}$ (erste Ordnung) und $2300\text{ - bis }3500\text{ cm}^{-1}$ (zweite Ordnung) bei Antunes et al. [66] oder $1250\text{ - bis }1750\text{ cm}^{-1}$, bzw. $2400\text{ - bis }3200\text{ cm}^{-1}$ bei Chandrabhas et al. [64]

und 42 in Kapitel 3.4.1.

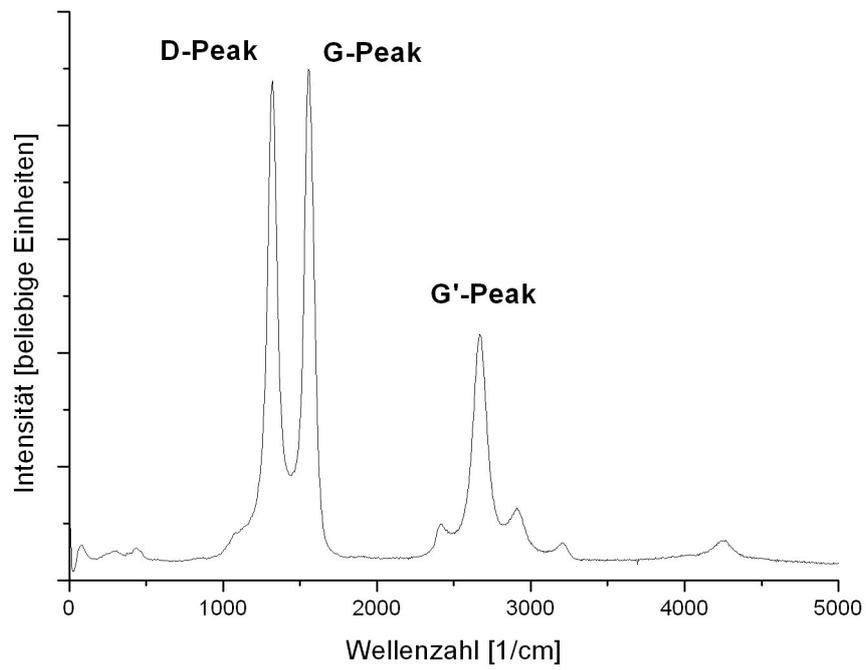


Abbildung 19. Typisches Raman-Spektrum von CNTs mit jeweils gut sichtbarem D-, G- und G'-Peak, aufgenommen unmittelbar nach Synthese einer CNT-Elektrode.

2.7 REM und EDX

Zur Analyse der erzeugten Schichtsysteme und CNT-Elektroden wurden REM-Aufnahmen und EDX-Spektren erstellt¹⁴. Bei der Rasterelektronen-Mikroskopie und EDX-Analyse werden aus einer Kathode stammende Primär-Elektronen im elektrischen Feld zwischen der Kathode und einer Anode beschleunigt auf das zu analysierende Objekt geleitet. Als Elektronenquelle kommen thermische- oder Feldemissions-Kathoden zum Einsatz. Bei thermischen Kathoden wird ein hochschmelzendes Metall derart aufgeheizt, daß die somit gegebene thermische Energiezufuhr für einen Teil der Elektronen ausreicht um den Potentialwall des Festkörpers zu überwinden und aus diesem auszutreten. Für thermische Kathoden werden typischerweise Wolfram, Aufheizung auf ca. 2500 °C, oder Lanthanhexaborid, Aufheizung auf ca. 1500 °C, verwendet. Feldemissions-Kathoden nutzen den Tunneleffekt; in der technologischen Umsetzung wird an eine sehr dünne Metallspitze, Durchmesser ca. 100 nm, eine Spannung von ca. 1000 V bezogen auf eine Extraktionsanode angelegt. Die sich daraus ergebende Feldstärke in Höhe von einigen 10^9 V/m resultiert in einer Feldemission mit einer im Vergleich zur thermischen Kathode sehr hohen Elektronen-Stromdichte.

Zur Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Restgasteilchen wird die Probenkammer auf ein Vakuum von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar oder geringer evakuiert. Mithilfe von in stromdurchflossenen Spulen erzeugten Magnetfeldern, welche als magnetische Linse fungieren, wird der Elektronenstrahl auf einen Durchmesser zwischen 2- und 10 nm gebündelt und zeilenweise über den zu analysierenden Flächenausschnitt des Objektes geführt – das namensgebende Rastern.

Beim Auftreffen der auf 3- bis 30 kV beschleunigten Primär-Elektronen auf der Oberfläche kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Primär-Elektronen und dem Festkörper, u. a. Rückstreuung der Primär-Elektronen, Erzeugung von Sekundär-Elektronen, Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung und Röntgenbremsstrahlung; siehe hierzu auch Abbildung 20. Diese Wechselwirkungen finden innerhalb eines je nach Material und Höhe der Beschleunigungsspannung 0,1- bis 10,0 μm großen Volumens unterhalb des Auftreffpunktes des Primär-Elektronenstrahls statt, dem sog. Wechselwirkungsvolumen oder auch der „Streubirne“ (siehe Abbildung 21). Zur Bildgebung werden am häufigsten die oberflächennahen Sekundär-Elektronen genutzt, welche in einem Detektor in Bildsignale umgewandelt werden. In diesem Detektor, nach seinen Erfindern Thomas E. Everhart und Richard F. M. Thornley „Everhart-Thornley-Detektor“ genannt, werden die Sekundärelektronen zunächst von einem mit bis zu 300 V positiver Spannung beaufschlagten Gitter angezogen und anschließend auf einen Szintillator beschleunigt, dessen mit ca. 50 nm Schichtdicke aluminiumbedampfte Oberfläche auf einem positiven Potential von 10 kV liegt. Die folglich im Szintillator erzeugten Photonen werden via eines Lichtwellenleiters zu einer Photokathode geleitet, welche unmittelbar an einen Photovervielfacher angekoppelt ist. Die nun in der Photokathode entstehenden Elektronen werden vom Photovervielfacher verstärkt und von einer nachfolgenden Datenverarbeitung in ein Bild umgerechnet und dargestellt.

¹⁴ dieses Kapitel basiert auf den Lehrbüchern „Elektronenmikroskopie: eine anwendungsbezogene Einführung“ von Colliex [71], „Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung“ von Goodhew and Humphreys [72] sowie „Elektronenmikroskopie“ von Flegler et al. [73]

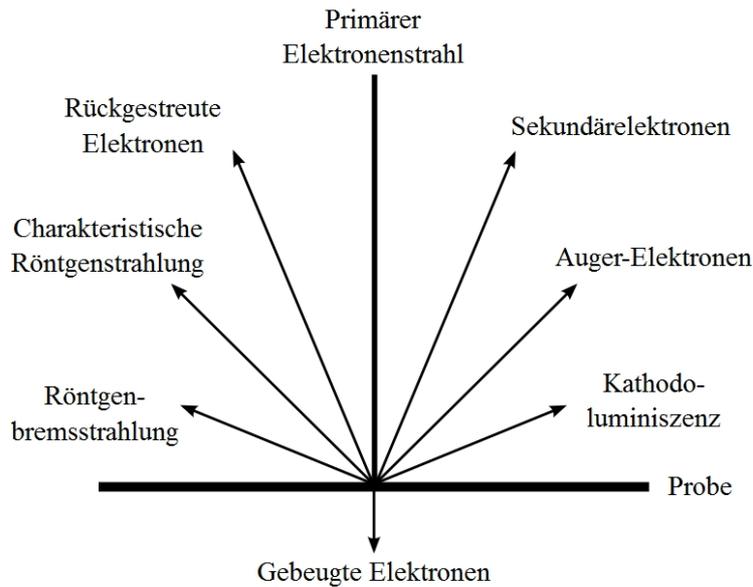


Abbildung 20. Übersicht möglicher und nutzbarer Wechselwirkungen zwischen beschleunigten Elektronen und Festkörpern. Bildquelle: Wikipedia

Zur Bestimmung der sich in einer Probe befindlichen chemischen Elemente wurden EDX-Analysen erstellt. Beim EDX wird der Effekt genutzt, daß die auf die Probe beschleunigten Primärelektronen dort in den oberflächennahen Atomen Elektronen heraus schlagen – die Sekundärelektronen. Die so auf einem Orbital des Atoms entstandene Lücke wird unmittelbar von einem Elektron aus einem höheren, energiereicheren Orbital des Atoms wieder aufgefüllt. Die Energiedifferenz dieser beiden Orbitale wird als Röntgenstrahlung emittiert, welche für das jeweilige chemische Element charakteristisch ist und somit zur Analyse geeignet ist; siehe auch Abbildung 21.

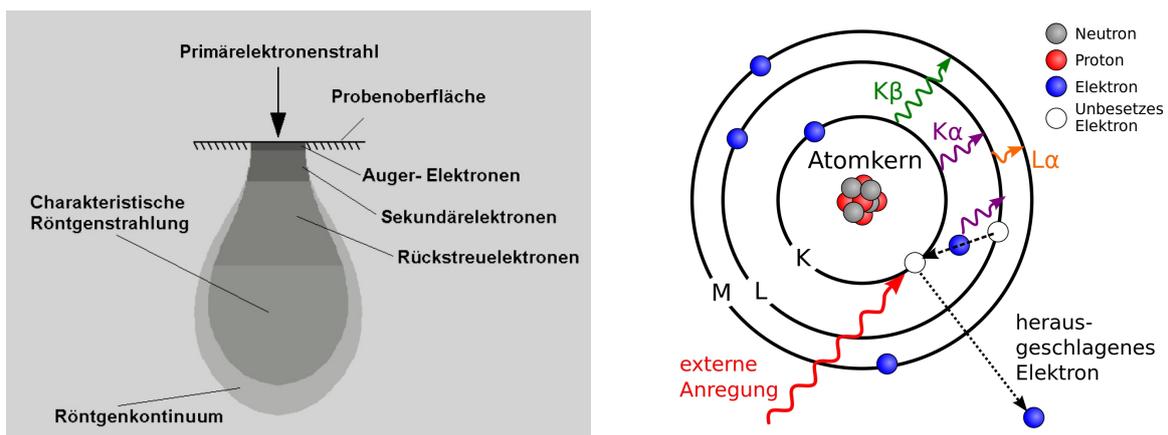


Abbildung 21. EDX-Streubirne. Bildquelle: Handbuch „SmartSEM V 05.00“, Fa. Zeiss. Rechts: Model zur Veranschaulichung der zur Element-Analyse nutzbaren Vorgänge eines Atoms. Nach der externen Anregung des Atoms durch ein beschleunigtes Elektron wird aus dem Atom ein Elektron herausgeschlagen, welches durch ein Elektron aus einem höheren, energiereicheren Orbital ersetzt wird. Die bei diesem Vorgang frei werdende Energiedifferenz wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert, welche für das jeweilige Element charakteristisch ist und zur Analyse detektiert werden kann. Bildquelle: Wikipedia.

Zur Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung werden Halbleiter-Detektoren verwendet. Im Halbleiter werden beim Auftreffen der Röntgenstrahlung Elektronen-Lochpaare in einer zur Energie des Röntgenquants proportionalen Anzahl erzeugt, welche beim Anlegen einer Spannung an den Halbleiter einen entsprechend proportionalen Stromfluß zur Folge haben. Über das Erfassen und Auswerten dieses Stromes wird ein Spektrum, das EDX-Spektrum der zu analysierenden Probe, errechnet und graphisch dargestellt.

2.8 Anlagentechnik

2.8.1 PECVD-Anlage Aixtron Black Magic

Beim Anlagenmodell Black Magic der Fa. Aixtron (siehe Abbildung 22, hier in der 2 Zoll-Ausführung) handelt es sich um einen CVD-Reaktor mit einem $58 \times 100 \text{ mm}^2$ großen Heizelement als Substrathalter und zentralen Bauteil. Das Heizelement ist ein Graphitplättchen, welches sich mit einer Temperaturrampe von bis zu $300 \text{ °C} / \text{min}$ auf bis zu 1000 °C Endtemperatur (Herstellangaben) hochheizen läßt. Zur Messung der Temperaturen dienen 2 Thermoelemente, jeweils eines auf der Unter- und Oberseite des Heizers messend. Eines der beiden Thermoelemente wird, je nach Belegung der Steckplätze, zur Regelung der Heizleistung verwendet. Als Vakuumpumpe dient eine Drehschieberpumpe; der Gaseinlaß, optional mit einer „Gasdusche“, erfolgt überhalb des Heizelementes und Elektrodenhalters.



Abbildung 22. Gesamtansicht der Aixtron „Black Magic“.

Zusätzlich zum rein thermischen CVD-Betrieb besteht die Möglichkeit plasmagestützt zu arbeiten. Hierzu befindet sich 25 mm unter dem Heizelement eine aus 3 Scheiben bestehende Elektrodenkonfiguration. Der Abstand der Scheiben voneinander beträgt 10 mm, der jeweilige Durchmesser ist 52 mm; siehe auch Ansicht in Abbildung 23 und Anlagenschema in Abbildung 24. Die Elektroden werden über ein Netzgerät versorgt, welches optional eine Pulsung der Versorgungsspannung mit bis zu 100 kHz erlaubt.

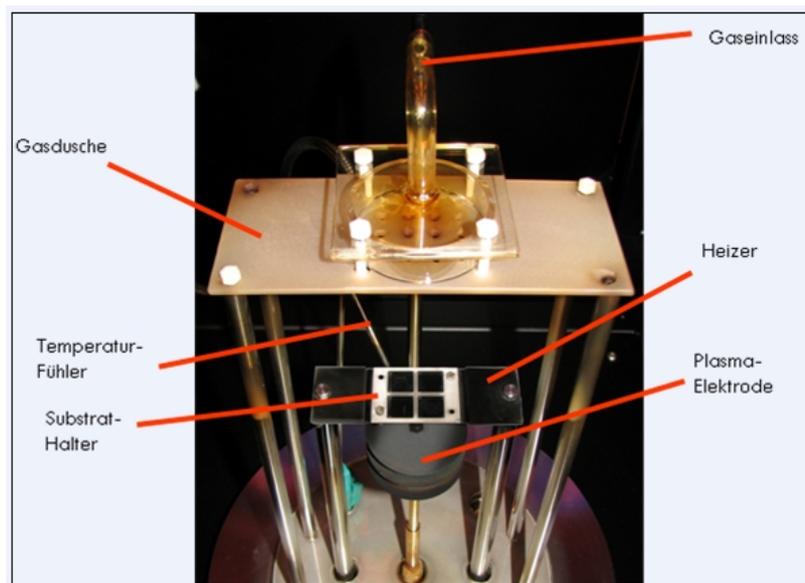


Abbildung 23. Ansicht von Gasversorgung, Elektroden und Heizer bzw. Substrathalter der Aixtron „Black Magic“.

Die Bedienung und Regelung der Anlage erfolgt rechnergestützt über ein mitgeliefertes Programm. Die Anlage arbeitet nach Erstellen eines Rezeptes mit Ausnahme eines manuell einzustellenden Drosselventils zur Konstanthaltung eines Druckes im Rezipienten automatisiert.

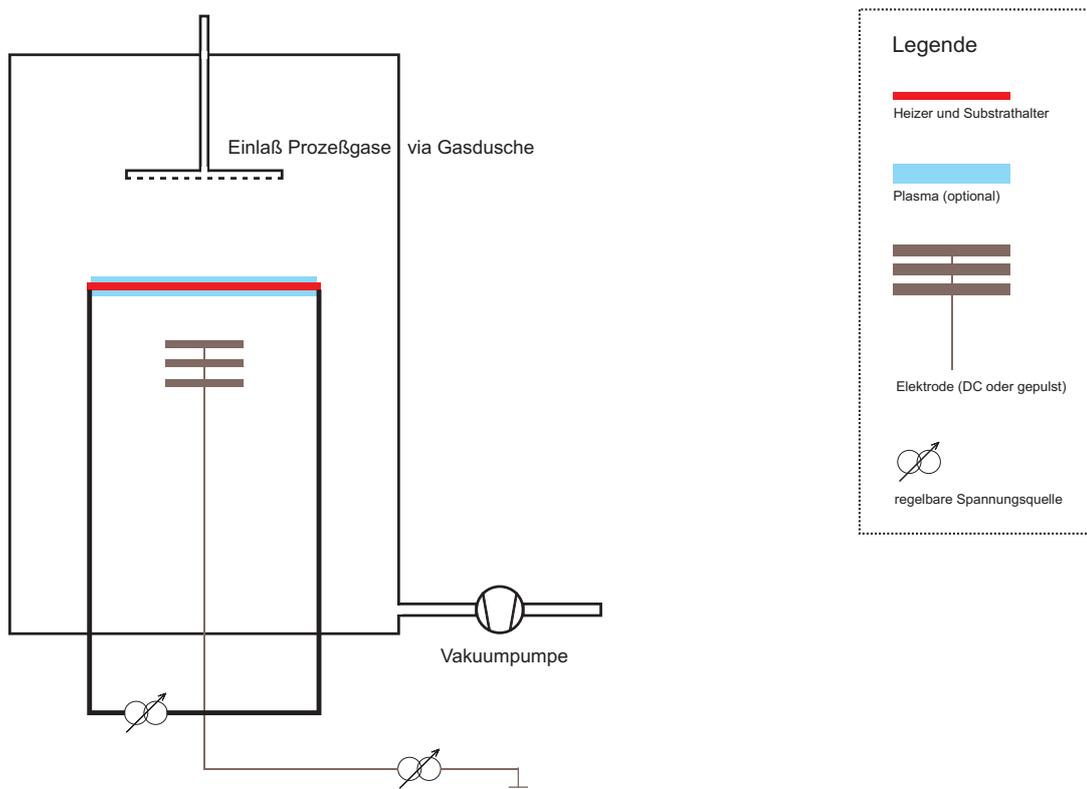


Abbildung 24. Anlagenschema der „Black Magic“ (nicht maßstäblich).

2.8.2 PECVD-Anlage Leybold Z401

Beim Anlagenmodell Z401 der Fa. Leybold, siehe Abbildung 25, handelt es sich um einen Parallelplattenreaktor für Trockenätz-Anwendungen (auch Reactive Ion Etching, kurz RIE genannt).



Abbildung 25. Gesamtansicht der Leybold „Z401“.

Hauptkomponenten dieser Anlage sind neben dem wasserkühlbaren Substratteller von 28 cm Durchmesser, welcher gleichzeitig auch Kathode ist, ein Drosselventil zur automatischen Konstanthaltung eines vorgegebenen Prozedrucks sowie auf elektrotechnischer Seite ein bei 13,56 MHz betriebener Plasmagenerator samt Anpassungsnetzwerk (sog. „Matchbox“) zur Angleichung der Impedanzen von Kathode und Plasmagenerator. Der Pumpstand ist eine Kombination aus Drehschieber- und Turbomolekularpumpe. Eingesetzt wurde die Anlage sowohl zu den in Kapitel 3.2 beschriebenen Trockenätzprozessen als auch zur in Kapitel 3.3 beschriebenen CNT-Synthese. Für letztere Anwendung wurde die Anlage um eine $5,5 \times 5,5 \text{ cm}^2$ große widerstandsbeheizbare keramische Heizplatte aus heißgepreßtem Siliziumnitrid (Fa. BACH RC GmbH) mit $700 \text{ }^\circ\text{C}$ Endtemperatur erweitert. Die Heizplatte wurde mit einem Halterungsblech aus Edelstahl, welches gleichzeitig auch Abschirmung für die beiden Zuleitungen des Heizers ist, direkt an der Anode befestigt (siehe Abbildung 26 und Anlagenschema in Abbildung 27). Die Substrate werden mit, je

nach Größe, ein bis zwei auf dem Halterungsblech befestigten Klammern auf dem Heizer fixiert.

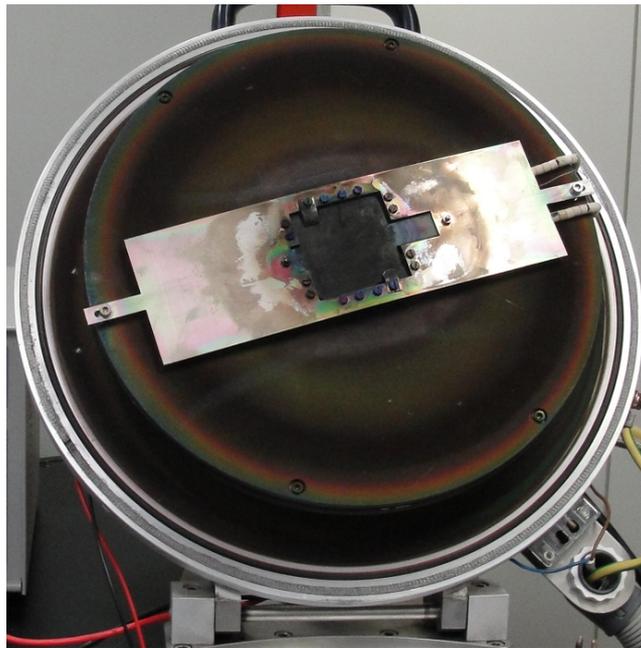


Abbildung 26. Heizelement und Halterungsblech im Anodenteil der Leybold Z401.

Benutzerschnittstelle der Anlage ist das rechnerbasierte Programm „WinCC“ der Fa. Siemens. Das Drosselventil sowie der Plasmagenerator werden unmittelbar über eine entsprechende Steuereinheit im Schaltschrank der Anlage bedient. Die Heizertemperatur wurde mit einem Thermoelement vom Typ K (NiCr-Ni) überwacht und mit einem stufenlos einstellbaren Trenntransformator geregelt.

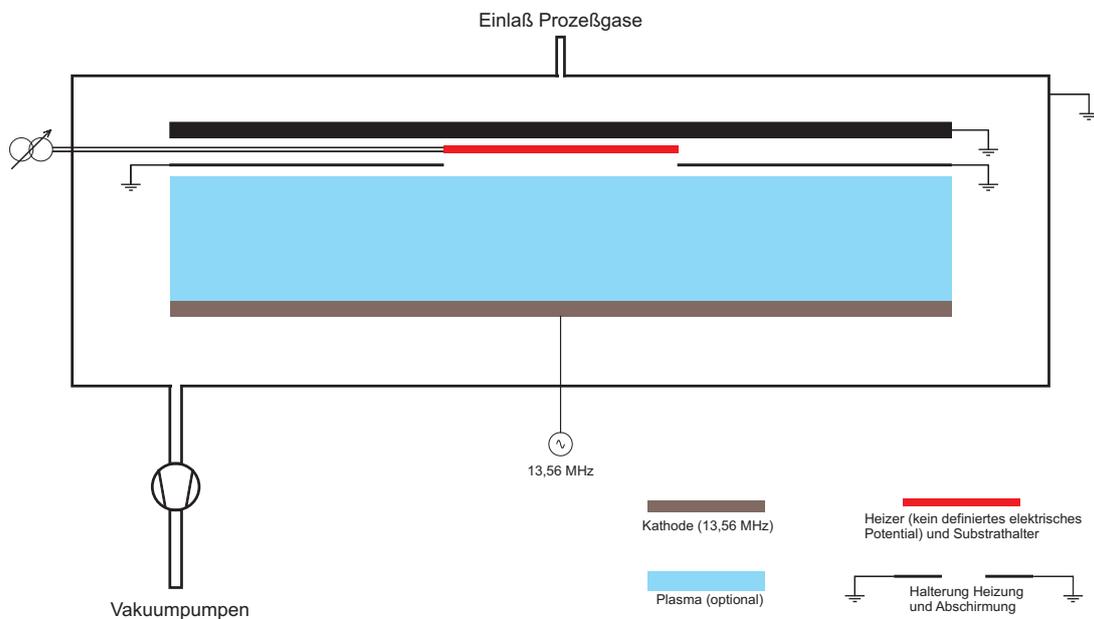


Abbildung 27. Anlagenschema der Leybold Z401 (nicht maßstäblich).

3 Experimenteller Teil und Ergebnisse

3.1 Substrate

Als Substratmaterial kam optisch transparentes Quarzglas in den Maßen $49 \times 49 \times 1 \text{ mm}^3$ zum Einsatz. Quarzglas mußte verwendet werden, da gängiges Floatglas bereits unterhalb der zur CNT-Synthese notwendigen Temperaturen von über 600 °C zu schmelzen beginnt. Die Reinigung der Substrate erfolgte in einem Ultraschallbecken mit 60 °C Wassertemperatur nach folgendem Ablauf:

1. Abspülen von etwaigen größeren Partikeln mit deionisiertem Wasser (DIW)
2. 10 Minuten RBS-Reiniger (5 % in DIW) unter Ultraschalleinwirkung
3. je 10 Minuten 3 x DIW unter Ultraschalleinwirkung
4. 10 Minuten Isopropanol unter Ultraschalleinwirkung
5. 30-minütiges Trocknen der Gläser bei 120 °C in einem Ofen

3.2 Abscheidung und Strukturierung von Leiterbahnen, Isolator und Katalysator

Die nicht gegebene Temperaturfestigkeit des Schichtsystems des Standard-MEAs, welche sich durch die in Abbildung 28 gezeigten Risse äußerte (siehe auch Kapitel 2.3.1), machte aufgrund der nun neu verwendeten Materialien TiN und SiO_x eine Neuentwicklung bzw. Anpassung der Lithographieprozesse notwendig, welche im Folgenden beschrieben werden.

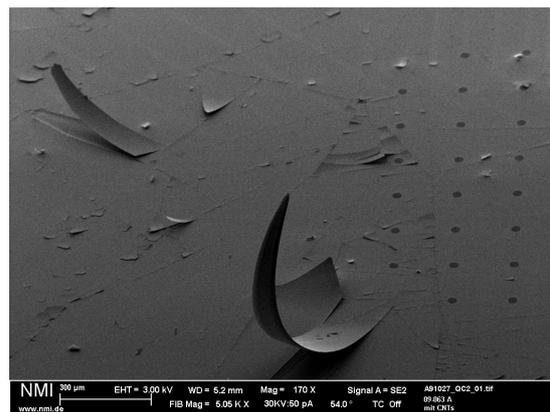
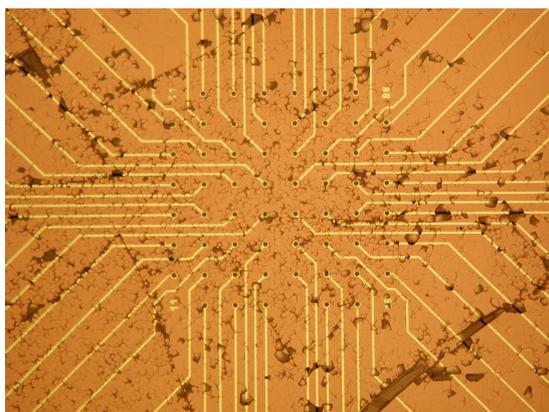


Abbildung 28. Nach dem Aufheizen auf 700 °C gerissene Isolatoroberfläche des Standard-MEA Schichtsystems

Als Leiterbahnmaterial wurde reaktiv aufgesputtertes TiN verwendet. Nach Abpumpen der 10 Substrate pro Lauf fassenden PVD-Anlage vom Typ Leybold L560 auf einen Startdruck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ wurde zunächst für 2 Minuten in einer Ar-Atmosphäre gegen einen Shutter vorgesputtert. Anschließend erfolgte einminütiges Aufputtern von Ti als Haftvermittlerschicht, bevor unter schritt-

weiser Anhebung des N_2 -Flusses bis zu einem Enddruck von 5,0 mbar die TiN-Schicht ganzflächig auf den Substraten abgeschieden wurde. Während des gesamten Prozesses befinden sich die Substrate in einer parallel über dem Target rotierenden Halterung; für eine Umdrehung werden 6 Sekunden benötigt. Die Dicke der TiN-Schicht wurde nach jedem 7- bis 9-minütigen (je nach Alter des Ti-Targets) Lauf mittels eines Profilometers des Typs Dektak 3030 ST bestimmt und betrug im Mittel 149 nm bei einer Standardabweichung von 7 nm. Zur Verifizierung der TiN-Leiterbahnen wurden EDX-Analysen erstellt, siehe hierzu Kapitel 3.4.3 auf Seite 57.

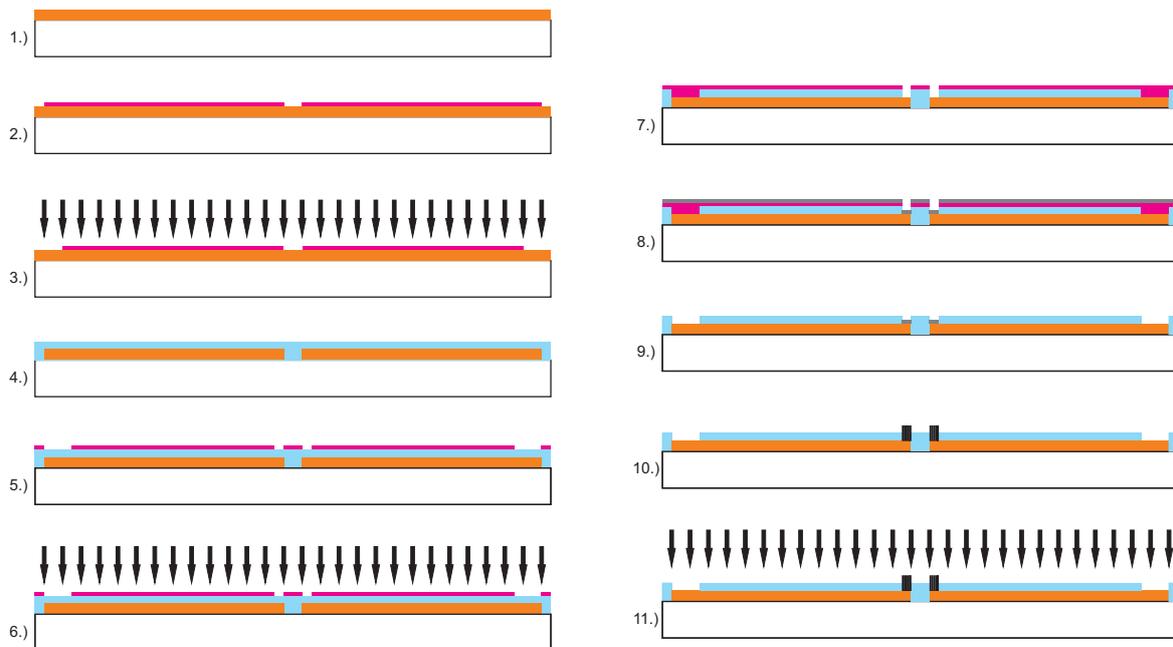


Abbildung 29. Prozessschema der MEA-Herstellung: 1.) aufspatzen von TiN; 2.) belackern, belichten und entwickeln der 1. Photolackschicht; 3.) Strukturierung der Leiterbahnen via Trockenätzen im CF_4 / O_2 -Plasma; 4.) Abscheiden einer SiO_x -Schicht; 5.) belackern, belichten und entwickeln der 2. Photolackschicht; 6.) Strukturierung des Isolators via CF_4 / O_2 -Plasma; 7.) Abdecken der freigeätzten Kontaktpads mit Photolack; 8.) aufspatzen des Katalysators; 9.) Lift-Off des Katalysators; 10.) Synthese der CNT-Elektroden und 11.) Anwenden eines O_2 -Plasmas.

Die Strukturierung des TiNs in das unter Kapitel 2.3 beschriebene Design erfolgte mittels optischer Lithographie und eines Trockenätzprozesses. Nach dem Aufschleudern und Softbake des Positivlackes S1818 (Fa. micro resist technology, Berlin), Belichtung (MA6/BA6 der Fa. SÜSS MicroTec, Garching), Hardbake und Entwicklung (Microposit Developer, Fa. micro resist technology, Berlin) wurden die Substrate in der RIE-Anlage Leybold Z401 (siehe Kapitel 2.8.2) trockengetätzt. Dazu wurde für 15 Minuten bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar in einer Gasmischung aus CF_4 und O_2 im Verhältnis von 5 zu 1 ein Plasma gezündet; die eingekoppelte Leistung betrug 70 W bei einer Bias-Spannung von 315 V. Unmittelbar nach dem Ätzen wurden die Substrate zum Entfernen des Lackes für mindestens 12 Stunden in 80 °C heißen NMP-Ersatz eingelegt. Danach erfolgte für mindestens 20 Minuten Ultraschalleinwirkung, im Anschluß Abspülen der Substrate mit Isopropanol und Trockenpusten mit Stickstoff.

Anfängliche Strukturierungs-Versuche mit der deutlich höheren Bias-Spannung von 740 V bei einer eingekoppelten Leistung von 200 W resultierten zwar in einer deutlichen höheren Ätzrate, gingen jedoch mit festgebranntem und auch nach mehrtägigen Einlegen in 80 °C heißen NMP-

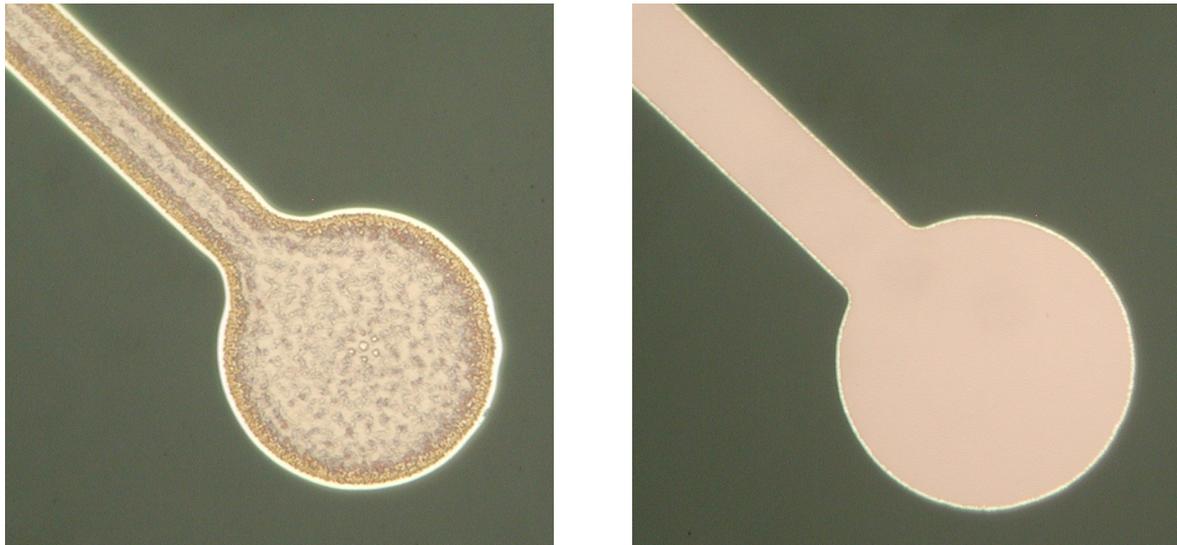


Abbildung 30. Durch zu hohe Plasmaleistung und Biasspannung festgebrannter und nicht entfernbare Lack im Bild links und zum Vergleich direkt daneben im Bild rechts eine Struktur mit rückstandlos entferntem Lack.

Ersatz nicht entfernbarem Lack einher. Diese Problematik ließ sich zwar durch Absenken der Leistung und Biasspannung auf 100 W bzw. 370 V lösen, jedoch kam es nun aufgrund von aufspritzenden und sich wieder niederschlagenden Lacktröpfchen zu unerwünschten Abschattungseffekten, welche sich in nicht weggeätzten punktförmigen TiN-Resten zeigten. Erst eine erneute Absenkung von Leistung und Biasspannung auf 70 W bzw. 315 V führte zum Ziel einer definiert geätzten Struktur *und* rückstandlos entfernbaren Lack. Zur Überprüfung, daß es sich bei den festgebrannten Lack auch um solchen handelt wurden EDX-Analysen in Hinblick auf Kohlenstoff durchgeführt. Da zu diesem Zeitpunkt der MEA-Herstellung keine kohlenstoffhaltigen Schichten oder andere Kohlenstoffquellen zu erwarten sind, die Polymere des Lithographielackes jedoch kohlenstoffhaltig sind, sollte ein entsprechendes Kohlenstoff-Signal im EDX-Spektrum detektierbar sein, wenn es sich um Lackreste handelt; siehe hierzu Kapitel 3.4.3 auf Seite 57.

Als weiterer kritischer Prozeßparameter erwies sich die Ätzdauer: bereits ein 3-minütiges Überschreiten der optimalen Ätzdauer von 15 Minuten bei den endgültigen Parametern führt zu Überätzungen, welche ein Substrat anschließend irreversibel unbrauchbar machen; siehe hierzu auch die Abbildungen 30 und 31.

Nach erfolgreicher Strukturierung des TiNs wurde pro Substrat bei 4 Leiterbahnen der Ohm'sche Widerstand mit einem 2-Spitzenmeßplatz gemessen; er betrug im Mittel 18,2 k Ω bei einer Standardabweichung von 5,7 k Ω . Die Messung des Mittelwertes erfolgte über mehrere verschiedene Chargen mit jeweils schwankenden Ohm'schen Leiterbahnwiderständen hinweg, so daß sich eine verhältnismäßig hohe Standardabweichung ergibt.

Als Isolationsschicht dienen 300 nm SiO_x aus einem bei 300 °C ablaufendem PECVD-Prozeß. 500 sccm N₂O und 160 sccm SiH₄ (2% in N₂) sind hierbei die Präkursoren, der Druck beträgt 1,33 mbar (1 Torr), die eingekoppelte Leistung 200 W, die Prozeßdauer beträgt 4,5 Minuten; die verwendete PECVD-Anlage ist das Model Plasmalab 80+ der Fa. Oxford Instruments.

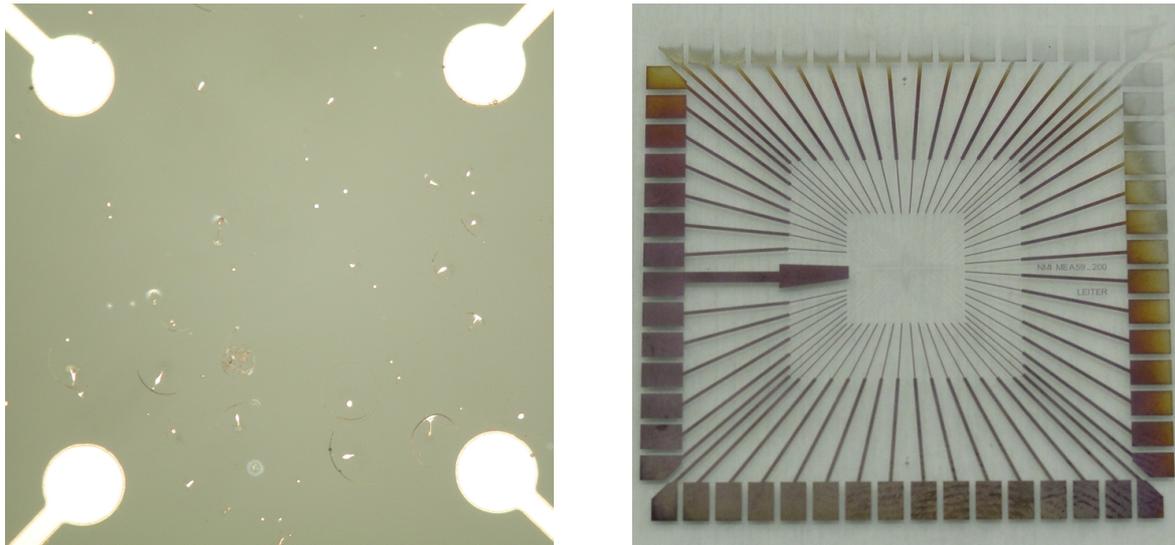


Abbildung 31. Bild links zeigt durch Abschattungseffekte aufspritzender Lacktröpfchen entstandene TiN-Reste und Bild rechts eine Überätzung im oberen und oberen rechten Bereich des MEAs durch zu lange Ätzdauer.

Für den anschließenden Lithographieschritt, erneut optische Lithographie und Trockenätzen, wurde der Positivlack ECI 3027 (Fa. MicroChemicals, Ulm) aufgeschleudert, nach dem Softbake im zuvor erwähnten Belichter belichtet und nach dem Hardbake im Entwickler AZ351b (Fa. MicroChemicals, Ulm) entwickelt. Die nun eigentliche Strukturierung des Isolators, sprich das Freiätzen der Elektroden und Kontaktpads, erfolgte ebenfalls in der RIE-Anlage Z401; für 10 Minuten ein Plasma aus den Gasen CF_4 und O_2 im Verhältnis von 5 zu 1 bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar und 90 W eingekoppelte Leistung bei 340 V Bias-Spannung sind nun die Prozessparameter.

Die erfolgte Öffnung des Isolators über den Elektroden und Kontaktpads wurde über eine Messung und Vergleich der bei der Strukturierung des TiNs ermittelten Leiterbahnwiderstände mit dem 2-Spitzenmeßplatz überprüft.

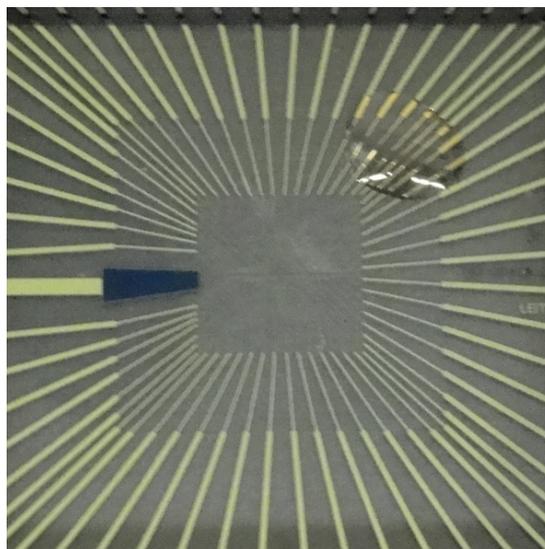


Abbildung 32. Tropfen Elektrolyt (PBS) zur Messung der Intaktheit des Isolators; siehe auch Tabelle 1.

Zur Überprüfung der Isolationseigenschaften des SiO_x wurde bei einigen Substraten mittels des in Kapitel 3.4.4 beschriebenen Meßstandes stichprobenartig eine Impedanzmessung bei der Frequenz von 1 kHz vorgenommen. Dabei wurde zunächst kein Elektrolyt (PBS) auf den MEA pipettiert, der MEA also „trocken“ vermessen. Eine Impedanz von $4,0 \text{ M}\Omega$ und höher wurde hierbei als ausreichend für Isolationszwecke angesehen. Gleichzeitig läßt sich so auch überprüfen, ob zwei oder mehrere Leiterbahnen z. B. durch Lithographiefehler kurzgeschlossen oder ordnungsge-
mäß voneinander isoliert sind. Im nächsten Schritt wurde ein Tropfen Elektrolyt auf den Isolator des MEAs, nicht jedoch auf die Elektroden selbst aufpipettiert (Abbildung 32) und eine erneute Impedanzmessung bei 1 kHz vorgenommen. Bei dieser Frequenz darf die Impedanz jener Elektroden, über deren Leiterbahn sich PBS befindet, auf $1,0 \text{ M}\Omega$, nicht jedoch darunter absinken – siehe Tabelle 1. Deutlich geringere Impedanzen deuten auf einen defekten, z. B. durch Pinholes undichten Isolator hin, welcher bei regulärer Messung der Impedanzen mit PBS auf den Elektroden unentdeckt geblieben wäre und zu einer fälschlichen Messung unrealistisch niedriger Elektrodenimpedanzen geführt hätte.

Elektrode Nr.	Impedanz [$\text{M}\Omega$]	
	Messung ohne PBS	Messung mit Tropfen PBS (siehe Abbildung 32)
14	7,327	1,573
13	6,909	1,403
22	7,849	1,272
33	7,464	1,270
32	7,592	1,253
31	6,011	1,298

Tabelle 1. Impedanzmessung bei 1 kHz an einem MEA zur Überprüfung der Isolareigenschaften nach der CNT-Synthese. In einer Messung ohne jegliches PBS müssen die Werte, wie in der mittleren Spalte zu sehen, über $4,0 \text{ M}\Omega$ liegen. Deckt ein Tropfen PBS, wie in Abbildung 32 zu erkennen, einige Leiterbahnen, jedoch nicht die Elektroden selber ab, darf die Impedanz der dazugehörigen Elektroden nicht weniger als $1,0 \text{ M}\Omega$ betragen. Die Messung ergab, daß die Impedanz bei über $1,0 \text{ M}\Omega$ lag. An allen anderen Elektroden lag bei beiden Messungen die Impedanz über dem Wert von $4,0 \text{ M}\Omega$.

Im nächsten Prozeßschritt wird das Substrat mit der für die CNT-Synthese notwendigen, 10 nm dicken Nickel-Katalysatorschicht besputtert. Verwendet wurde hierzu der Sputtercoater HR208 der Fa. Cressington. Vor dem Sputtern wurden die außenliegenden Kontaktpads mit Photolack verschlossen, damit der Ni-Katalysator zielgerichtet nur auf den Elektroden abgeschieden wird. Nach dem Lift-Off in Aceton unter Ultraschalleinwirkung ist der MEA nun für die im folgenden Kapitel beschriebene CNT-Synthese bereit.

3.3 CNT-Synthese

Zur CNT-Synthese in der in Kapitel 2.8.1 vorgestellten Anlage „Black Magic“ wurde nach Abpumpen des Rezipienten auf einen Startdruck von $1,0 \cdot 10^{-1}$ mbar mit einem Fluß von 200 sccm NH_3 eingeleitet und gleichzeitig der MEA mit einer einstellbaren Temperaturrampe hochgeheizt. Der Druck im Rezipienten betrug hierbei 3,3 mbar. Nach Erreichen der voreingestellten Heizertemperatur von 600°C wurden 200 sccm C_2H_2 eingeleitet, der Druck stieg nun auf 5,0 mbar. Die Temperatur auf der Oberfläche des MEAs lag im Mittel bei 522°C bei einer Standardabweichung von 15°C . Nach Ablauf von 30 min Prozeßdauer wurden der NH_3 - und C_2H_2 -Fluß abgestellt und die Temperatur mit der selben Temperaturrampe des Hochheizens nun heruntergeregelt (siehe auch graphische Darstellung in Abbildung 33).

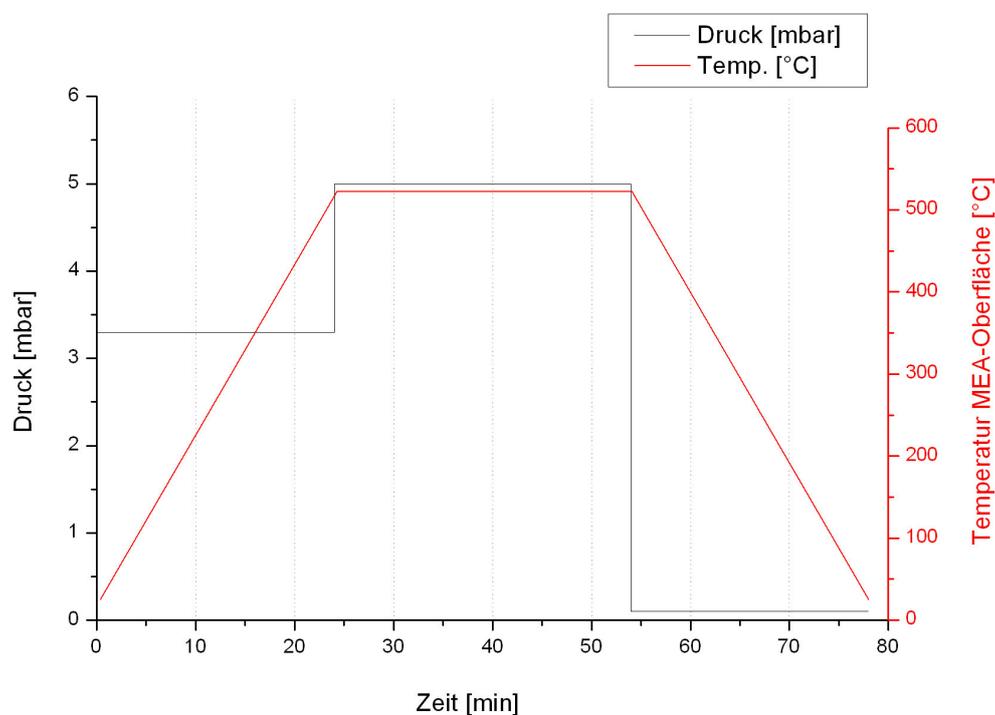


Abbildung 33. Graphische Darstellung von Druck und Temperatur zur CNT-Synthese auf MEAs in der Aixtron „Black Magic“.

Anschließende Überprüfungen der SiO_x -Isolator-Schicht mit der in Kapitel 3.2 beschriebenen Impedanzmessung¹⁵ ergaben, daß die SiO_x -Isolator-Schicht im Zuge der CNT-Synthese – im Gegensatz zu den sofort erkennbaren Rissen im hochgeheizten Si_3N_4 – unbeschadet blieb und weiterhin gute Isolationseigenschaften aufwies.

Zu Beginn der Experimente wurden die MEAs mit einer Temperaturrampe von $25^\circ\text{C} / \text{min}$ hoch- und runtergeheizt; die guten Isolationseigenschaften blieben in späteren Experimenten auch bei steileren Temperaturrampen in Höhe von 50- und $100^\circ\text{C} / \text{min}$ erhalten.

¹⁵ wenn nicht anders angegeben wurde die Impedanz stets bei der Frequenz von 1 kHz gemessen

Für erstmalige Erprobungen und Prozeßbewertungen der CNT-Synthese in der in Kapitel 2.8.2 vorgestellten Anlage „Z401“ wurde zunächst mit $5 \times 10 \times 0,675 \text{ mm}^3$ großen Si-Substraten experimentiert. In Hinblick auf die spätere CNT-Synthese auf MEA-Substraten wurde auf den Si-Substraten die identische zu Beginn des Kapitels 3.2 beschriebene TiN-Schicht abgeschieden wie sie als Leiterbahnmaterial und Diffusionsbarriere für MEAs verwendet wurde.

In der „Z401“ wurden in den ersten Versuchen die nahezu identischen Prozeßparameter angewandt wie in der Anlage „Black Magic“: nach Erreichen des Startdruckes von $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ wurde das Si-Substrat mit einer Rate von $150 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ auf die gewünschte Temperatur hochgeheizt und währenddessen bei $3,3 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ einer NH_3 -Atmosphäre mit einem Fluß von 200 sccm ausgesetzt. Der Startdruck lag in dieser Anlage aufgrund des schnellen Abpumpens der Turbomolekularpumpe niedriger als in der „Black Magic“; zudem konnten bei Experimenten mit Si-Substraten höhere Temperaturrampen eingestellt werden, da nicht auf ein empfindlicheres Leiterbahn-Isolatorschichtsystem Rücksicht genommen werden mußte. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde mit einem Fluß von 200 sccm C_2H_2 eingeleitet und der Druck auf 5,0 mbar hochgeregelt. Zum Beenden des Prozesses wurden die beiden Prozeßgase sowie der Heizer abgestellt; zum schnelleren Abkühlen des Heizers sowie zum Ausspülen der Prozeßgase wurde N_2 in den Rezipienten eingeleitet.

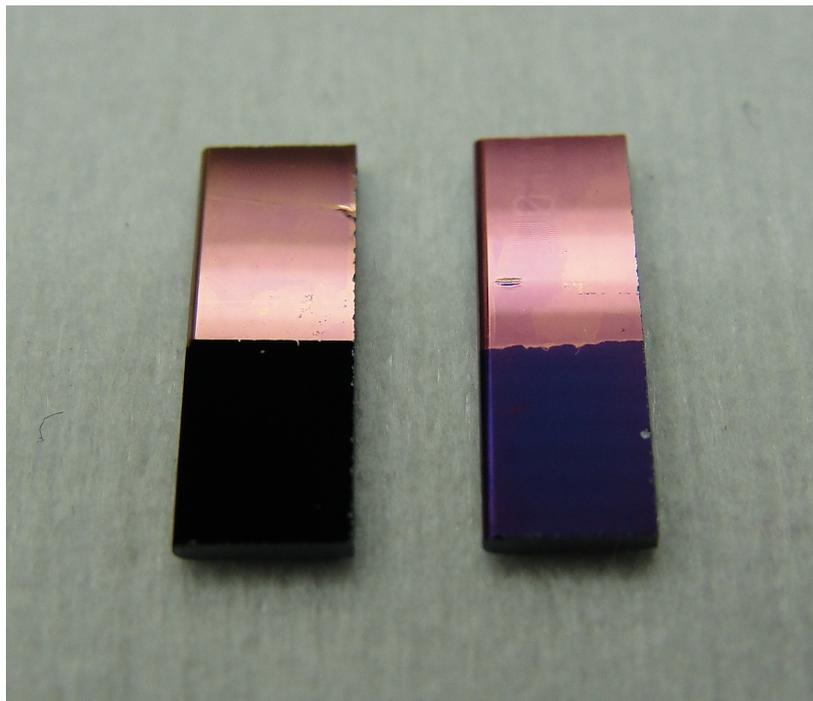


Abbildung 34. Vergleich zweier Si-Substrate mit jeweils 150 nm TiN-Diffusionsbarriere und in der unteren Hälfte katalysatorbeschichtet. Substrat links: flächige Synthese dichter CNTs, erkennbar an der mattschwarzen, kaum reflektierenden Oberfläche. Substrat rechts: nicht- oder nur „spärlich“ erfolgte CNT-Synthese, erkennbar an der zwar schwarzen, aber noch gut reflektierenden Oberfläche.

In den ersten Versuchen zeigten sich Probleme mit der Reproduzierbarkeit der CNT-Synthese auf den Si-Substraten: es konnte bei stets identischen Prozeßparametern nicht vorhergesagt werden, ob nun CNTs synthetisiert wurden oder nicht. Ob auf einem Si-Substrat eine Fläche von dicht nebeneinanderstehenden CNTs synthetisiert wurde kann in erster Näherung anhand der Verfärbung des Si-Substrates abgeschätzt werden: eine das Licht kaum reflektierende, mattschwarze

Oberfläche deutet auf die erfolgte Synthese einer dichten Fläche von CNTs, während eine zwar schwarz verfärbte, aber noch gut reflektierende Oberfläche oder eine nicht-schwarze Oberfläche auf entweder „spärliche“ oder nicht-erfolgte CNT-Synthese deutet; siehe hierzu zwei entsprechend vergleichende Substrate in Abbildung 34.

Es fiel auf, daß bei Si-Substraten ohne oder mit wenigen CNTs häufig die mit Katalysator beschichtete Fläche eine unregelmäßige und in einigen Fällen an Verätzungen erinnernde Verfärbung aufwies. Als Maßnahme wurden daher in Folge-Versuchen die Si-Substrate der NH_3 -Atmosphäre bei geringerem Druck und für kürzere Dauer ausgesetzt. Ein Druck von $2,0 \cdot 10^{-1}$ mbar für eine Dauer von 2- bis 5 Minuten während des Hochheizens und unmittelbar vor dem Einlaß des C_2H_2 erwiesen sich zur Reproduzierbarkeit von CNTs als optimal; siehe hierzu auch Tabelle 2. Einen FIB-Schnitt durch ein Si-Substrat mit 150 nm TiN-Diffusionsbarriere und CNTs zeigt Abbildung 35.

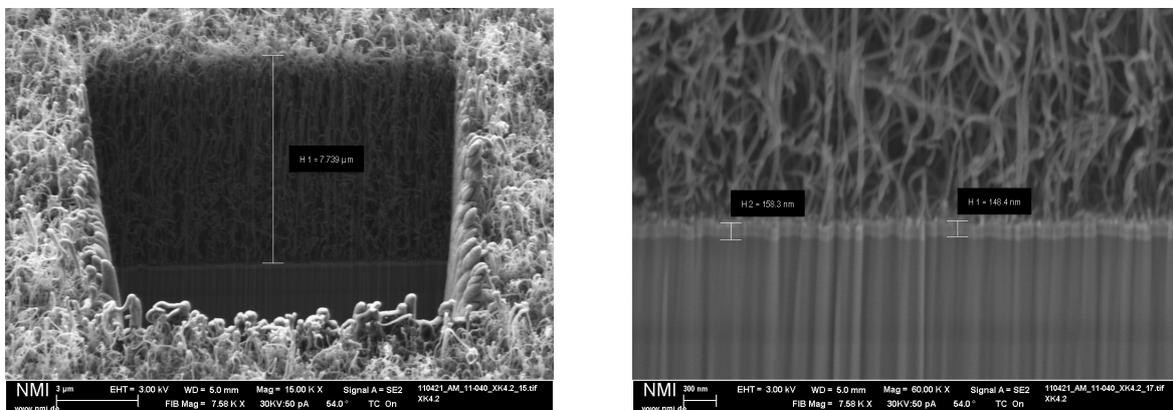


Abbildung 35. FIB-Schnitt durch CNTs, synthetisiert auf Si-Substrat mit im Bild rechts gut erkennbaren 150 nm TiN als Katalysator-Diffusionsbarriere.

Erste Versuche mit plasmagestützter CNT-Synthese auf Si-Substraten bei einer Leistung von 100 W resultierten in einer Polymerisation der Prozeßgase und gelblichen Niederschlag im Rezipienten. Dieses Problem konnte durch eine Begrenzung der Plasmaleistung auf 20 W, bei 28 cm Kathodendurchmesser und 4,0 cm Abstand zwischen Anode und Kathode einer volumenbezogenen Leistung von $8,12 \text{ mW} / \text{cm}^3$ entsprechend, gelöst werden.

Druck im Rezipienten [mbar] während des Hochheizens	Dauer [min], der das Substrat währenddessen NH_3 ausgesetzt war	CNT-Synthese reproduzierbar?
3,3	5	nein
$2,0 \cdot 10^{-1}$	1	nein
$2,0 \cdot 10^{-1}$	2	ja
$2,0 \cdot 10^{-1}$	3	ja
$2,0 \cdot 10^{-1}$	5	ja

Tabelle 2. Übersicht der ziel- und nicht-zielführenden Prozeßparameter zur CNT-Synthese in der „Z401“. Für diese Versuchsreihe wurden Si-Substrate verwendet. Alle Versuche wurden bei einem Enddruck von 5,0 mbar, einem anschließendem Gasfluß von je 200 sccm NH_3 und C_2H_2 sowie bei einer Endtemperatur von 600- bis 640°C durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement unmittelbar an der Oberfläche des Substrates gemessen.

Nach o. g. Optimierung der Prozeßparameter mit Si-Substraten wurden in der „Z401“ nach fol-

gendem Ablauf CNT-Elektroden auf MEA-Substraten synthetisiert (siehe auch graphischer Prozeßverlauf in Abbildung 36): nach Erreichen des Startdruckes von $5,0 \cdot 10^{-4}$ mbar wurde der MEA mit einer Rate von $50 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ auf die gewünschte Temperatur hochgeheizt und für 3 Minuten bei $2,0 \cdot 10^{-1}$ mbar der NH_3 -Atmosphäre ausgesetzt. Im unmittelbaren Anschluß wurde C_2H_2 eingeleitet und binnen einer Minute der Druck auf 5,0 mbar hochgeregelt. Zum Beenden des Prozesses nach 5 min wurden die beiden Prozeßgase abgestellt, N_2 in den Rezipienten eingeleitet und die Temperatur wurde mit $50 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ heruntergeregelt.

Während im Zuge der CNT-Synthese auf Si-Substraten diese aufgrund ihres einfachen, unstrukturierten TiN-Ni-Schichtsystems sowie der guten Wärmeleitfähigkeit der Si-Substrate an sich diese ohne Beschädigung des Schichtsystems mit einer Temperaturrampe von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt werden konnten, wurde zur Vermeidung von Beschädigungen des komplexeren Leiterbahn-Isolator-Schichtsystems von MEA-Substraten dort bei der CNT-Synthese mit einer Temperaturrampe von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gearbeitet. Aufgrund der schlechteren Wärmeleitfähigkeit von MEA-Substraten im Vergleich zu Si-Substraten wurde somit gleichzeitig auch eine hohe Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche des Heizers, bzw. Unterseite des MEAs und Oberfläche des MEAs vermieden.

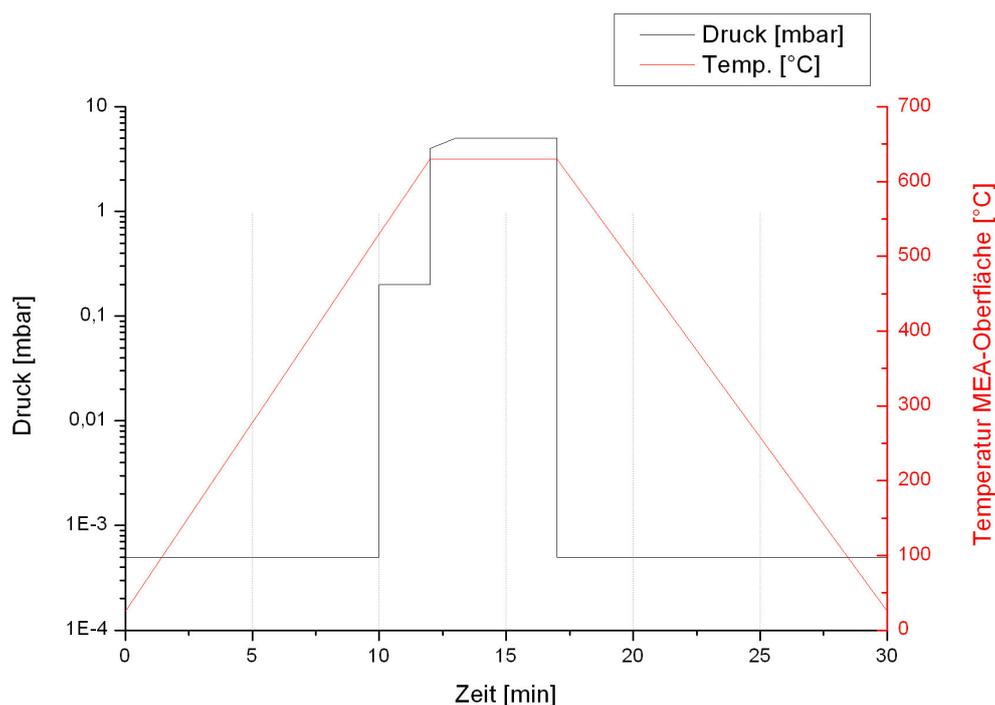


Abbildung 36. Graphische Darstellung von Druck und Temperatur zur CNT-Synthese auf MEAs in der Leybold „Z401“. Nach 10 Minuten wird NH_3 in den Rezipienten eingelassen, nach weiteren 2 Minuten C_2H_2 . Binnen einer Minute regelt das Drosselventil den Druck auf 5,0 mbar hoch. Die Temperatur wird jeweils mit einer Rampe von $50 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ hoch- und runtergeregelt.

Die CNT-Elektroden auf den MEA-Substraten wurden nach ihrer Synthese hinsichtlich ihrer Höhe im REM analysiert (siehe Abbildung 37). Das hierfür verwendete Gerät war das Modell Auriga der Fa. Zeiss, die Aufnahmen entstanden bei Beschleunigungsspannungen zwischen 1,5-

und 3,0 kV, Arbeitsabständen zwischen 5- und 9 mm und einer Apertur von $30 \mu\text{m}$. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der CNT-Elektroden war ein vorheriges Besputtern der MEAs nicht notwendig; aufgrund der isolierenden Oberfläche des weit größeren Teils der Fläche des MEAs kam es jedoch, wie in Abbildung 37 oben rechts erkennbar, vereinzelt zu Aufladungseffekten.

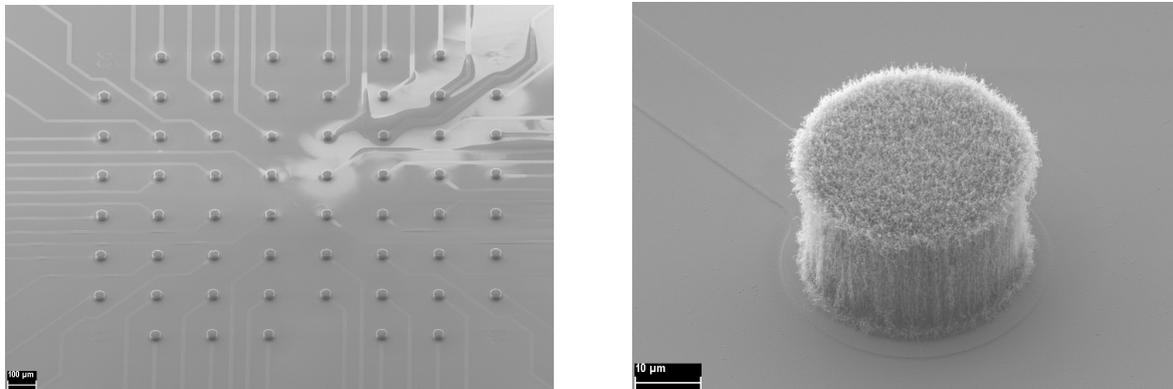


Abbildung 37. Gesamtaufnahme des CNT-Elektrodenarrays (links) und Nahaufnahme einer CNT-Elektrode (rechts), jeweils unmittelbar nach der CNT-Synthese. Die hellen Verfärbungen im oberen rechten Bereich des Arrays sind auf Aufladungseffekte im REM zurückzuführen.

Unmittelbar nach der CNT-Synthese wurden die CNT-Elektroden in einem Elektrolyten einer Impedanzmessung unterzogen; siehe hierzu auch Kapitel 3.4.4. Die CNT-Elektroden wiesen zunächst eine Impedanz von teilweise einigen $\text{M}\Omega$ auf. Diese extrem hohen Werte werden auf amorphen Kohlenstoff zurückgeführt, welcher die CNTs nach ihrer Synthese umgibt und elektrisch schlecht leitfähig ist, sich jedoch in einem O_2 -Plasma problemlos wegätzen lässt [29, 69]. Hierbei muß beachtet werden, daß bei zu kurzer Anwendung des O_2 -Plasmas der amorphe Kohlenstoff nicht in ausreichendem Maß weggeätzt wird, bei zu langer Anwendung jedoch über den amorphen Kohlenstoff hinaus auch die CNTs weggeätzt werden [69].

Im nächsten Schritt wurden die CNT-Elektroden daher einem O_2 -Plasma ausgesetzt. Die CNT-MEAs wurden hierzu auf der Elektrode der „Z401“ platziert und waren somit während der Plasmabehandlung einer Biasspannung sowie direktem Ionenbeschuß ausgesetzt. Erste Versuche mit der Anwendung eines 15-sekündigen O_2 -Plasmas ergaben eine Verbesserung der Impedanz um den Faktor 9,5; siehe hierzu und für die im folgenden beschriebenen Schritte auch Tabelle 3. Ein zweites Anwenden des O_2 -Plasmas für weitere 15 Sekunden ergab eine Verbesserung der Impedanz um weitere 30 %, ein drittes Anwenden des O_2 -Plasmas nun für 60 Sekunden ließ die Impedanz dann jedoch um 51 % steigen. Ein Folge-Experiment, dieses Mal mit noch längeren Anwendungsdauern ergab vergleichbare Resultate.

Die jeweils besten Impedanzwerte dieser beiden CNT-MEAs fielen mit $171 \text{ k}\Omega$ bzw. $194 \text{ k}\Omega$ überraschend hoch aus – es wurden im Vergleich zu $40 \text{ k}\Omega$ der TiN -Elektroden des Standard-MEA geringere statt 4,3- bzw. 4,9-fach höhere Impedanzen erwartet. Als Grund hierfür stellte sich unabhängig von wegzuätzendem amorphen Kohlenstoff die in Abbildung 38 gezeigte nicht vollständig weggeätzte Isolatorschicht auf den Elektroden heraus. Die verbliebenen ca. 22 nm SiO_x blieben zunächst unbemerkt, da die Überprüfung des Isolator-Ätzfortschrittes im Zuge der Lithographie mittels einer Leiterbahnwiderstandsmessung zwischen der Referenzelektrode und dem

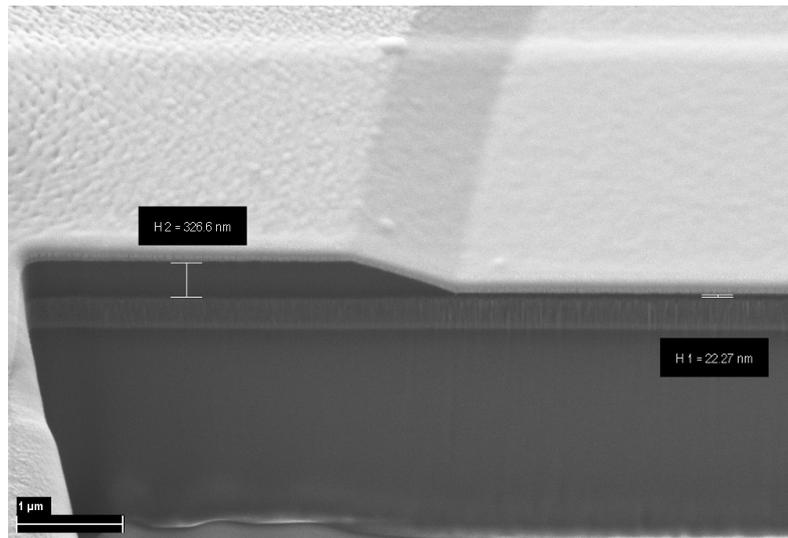


Abbildung 38. FIB-Schnitt an einer Elektrode mit rund 22 nm verbliebener, da unvollständig geätzter Isolatorschicht; gut zu erkennen sind außerdem der Schichtaufbau bestehend aus Glassubstrat, TiN-Leiterbahn und SiO_x-Isolator. Die Flanke in der Mitte der oberen Bildhälfte bildet den Übergang von der Elektrode in der rechten- zum Isolator in der linken Bildhälfte. Die durchgehende Schicht über diesem MEA-Abschnitt ist aus einem Precursorgas via elektronenstrahlinduzierter Deposition (engl. *electron beam induced deposition*) abgeschiedenes Platin zur Verbesserung des Bildkontrastes.

dazugehörigen Kontaktpad mit einem Multimeter vorgenommen wurden – dessen Meßspitzen mühelos die verbliebenen 22 nm SiO_x durchstießen und somit ein vollständiges Ätzen des Isolators bis zum TiN suggerierten. Zur Behebung dieses Problems wurden die Ätzparameter angepaßt sowie weitere Messungen des Leiterbahnwiderstandes nach Ätzen des Isolators nicht mehr mit dem Multimeter, sondern mit den wesentlich empfindlicheren Nadeln eines 2-Spitzenmeßplatzes vorgenommen.

Die Experimente mit der Anwendung des O₂-Plasmas wurden nun erneut durchgeführt. Die CNT-Elektroden weisen nach 15-sekündigen Anwenden des O₂-Plasmas deutlich verbesserte und unter 40 kΩ liegende Impedanzwerte auf, tragen dann jedoch, wie in Abbildung 39 erkennbar, deutliche Schäden davon. Spätestens 90 Sekunden Gesamtanwendungsdauer führen dann, wie in Abbildung 40 erkennbar, zur Zerstörung bzw. zum Wegätzen der CNTs und damit einhergehend größer werdenden Impedanzen.

Um die CNT-MEAs keinem aggressiven Ionenbeschuß, jedoch weiterhin einem O₂-Plasma auszusetzen, wurden die MEAs in einer weiteren Versuchsreihe nicht wie zuvor auf der Elektrode plziert, sondern verblieben nach der CNT-Synthese in der in Abbildung 26 gezeigten Halterung, welche unmittelbar an der Anode befestigt ist. Eine O₂-Plasma-Anwendungsdauer von einer Sekunde erwies sich hier als ausreichend um die Impedanz deutlich zu verbessern; anschließende Impedanzmessungen ergaben Werte unterhalb 40 kΩ von TiN-Elektroden. Zudem sind in vergleichenden vorher-nachher REM-Aufnahmen bei diesen Prozeßparametern keine Beschädigungen der CNTs oder sonstige Unterschiede erkennbar.

Zum Anwenden des O₂-Plasmas wurde im Vorfeld dieses Prozesses das Impedanz-Anpassungsnetzwerk (die sog. „Matchbox“) der Anlage auf die späteren Prozeßparameter – 5,0·10⁻² mbar Prozeßdruck und 50 W eingekoppelte Leistung – voreingestellt, so daß bei der späteren An-

wendung lediglich der Plasmagenerator für eine Sekunde eingeschaltet werden muß. Durch das zuvor vorgenommene Einstellen der Matchbox konnte somit vermieden werden, daß diese erst nach Einschalten des Generators zunächst einige Sekunden den optimalen Arbeitspunkt sucht und währenddessen unvorhersehbare Biasspannungs- und Leistungsverhältnisse im Rezipienten auftreten.

Alle im folgenden dargestellten und besprochenen Messungen mit CNT-Elektroden wurden, wenn nicht anders beschrieben, nach Anwenden des soeben beschriebenen O_2 -Plasmas vorgenommen.

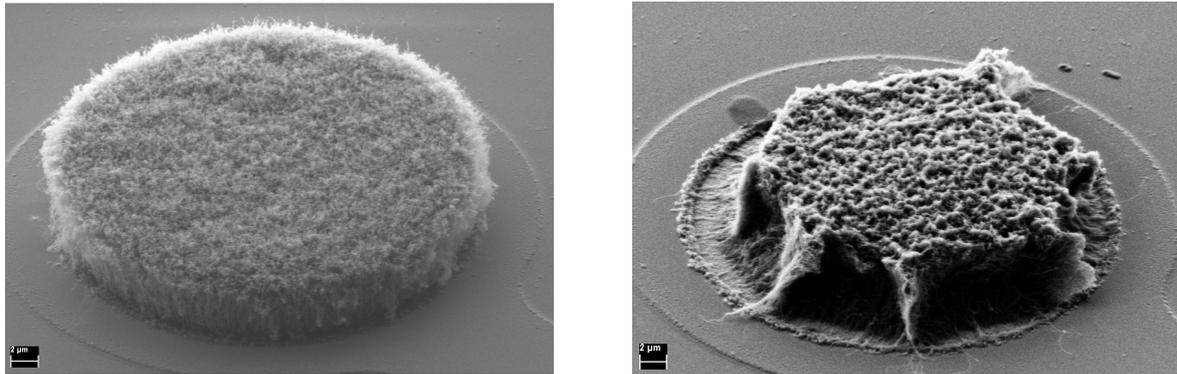


Abbildung 39. CNT-Elektrode nach der Synthese und vor Anwenden eines O_2 -Plasmas (links) und erlittene Schäden nach Anwenden eines 15-sekündigen O_2 -Plasmas (rechts). Die mittlere Impedanz der Elektroden dieses MEAs (QC56, siehe auch Tabelle 3) verringerte sich dennoch deutlich von $1,13\text{ M}\Omega$ vor Anwenden des O_2 -Plasmas auf $35\text{ k}\Omega$ nach Anwenden des O_2 -Plasmas.

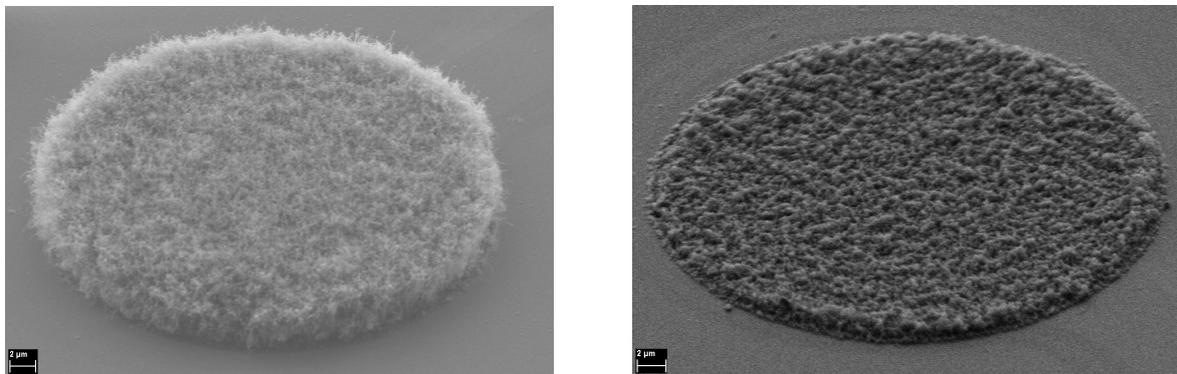


Abbildung 40. CNT-Elektrode nach der Synthese und vor Anwenden eines O_2 -Plasmas (links) und ihre Zerstörung nach Anwenden eines 90-sekündigen O_2 -Plasmas (rechts). Bei diesem MEA (QC45, siehe auch Tabelle 3) verringerte sich ebenfalls die mittlere Impedanz der Elektroden zunächst deutlich von $2,671\text{ M}\Omega$ vor Anwenden des O_2 -Plasmas auf $194\text{ k}\Omega$ nach 2-maligem Anwenden eines 15-sekündigen O_2 -Plasmas, bevor nach weiteren 60- und somit insgesamt 90 Sekunden die Impedanz wieder anstieg. Dieser MEA stammte noch aus einer Charge mit unvollständig geätztem Isolator (siehe Abbildung 38 und Beschreibung in diesem Kapitel) und somit von vornherein erhöhter Impedanz.

Substrat	Impedanz nach CNT- Synthese [k Ω]	Dauer 1. Plasma [sec]	Bias 1. Plasma [V]	Impedanz nach 1. Plasma [k Ω]	Dauer 2. Plasma [sec]	Bias 2. Plasma [V]	Impedanz nach 2. Plasma [k Ω]	Dauer 3. Plasma [sec]	Bias 3. Plasma [V]	Impedanz nach 3. Plasma [k Ω]
QC45	2671	15	250	281	15	250	194	60	250	293
QC49	171	30	250	258	60	380	319	60	440	494
QC60	174	15	260	32	-	-	-	-	-	-
QC56	1130	15	250	35	-	-	-	-	-	-
QC42	5801	10	-	30	-	-	-	-	-	-

Tabelle 3. Übersicht über die Auswirkungen eines O_2 -Plasmas auf die mittlere Impedanz von CNT-Elektroden; zu REM-Aufnahmen der Substrate QC45 und QC56 siehe auch Abbildungen 39 und 40. Der Druck im Rezipienten betrug bei allen Versuchen $5,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, der O_2 -Fluß 100 sccm und die eingekoppelte Plasmaleistung lag mit Ausnahme des Substrates QC49 bei 50 W. Die MEAs QC45 und QC49 befanden sich in einer Charge, bei der sich noch Rückstände der SiO_x -Isolatorschicht auf den Elektroden befanden, siehe auch Abbildung 38. Die Impedanz ist aufgrund dieses Isolatorschicht von vornherein erhöht. Bei den MEAs QC60, QC56 und QC42 trat dieses Problem nicht auf. Der MEA QC42 war während der Plasmabehandlung an der Anode des Rezipienten befestigt, so daß keine Biasspannung am Substrat anlag. Alle anderen hier aufgeführten MEAs lagen während der Plasmabehandlung auf der Kathode, so daß am Substrat die jeweilige angegebene Biasspannung anlag.

3.4 Charakterisierung der Schichtsysteme, CNTs und CNT-Elektroden

Gängige und in der vorliegenden Arbeit angewandte Methoden zur Charakterisierung von Schichtsystemen und CNTs sind

- Raman-Spektroskopie
- Arrhenius-Darstellung und Bestimmung der Aktivierungsenergie
- EDX- und REM-Analysen

Gängige und in der vorliegenden Arbeit angewandte Methoden zur Charakterisierung von Mikroelektroden sind

- Impedanz-Spektroskopie
- Ladungsübertrag
- zyklische Voltammetrie
- Überprüfung der Autoklavierbarkeit
- Versuche in neuronaler Zellkultur

3.4.1 Raman-Spektroskopie

Zur Beurteilung des Einflusses des 1-sekündigen O₂-Plasmas auf die CNT-Elektroden wurde neben vergleichenden vorher-nachher Impedanzmessungen und REM-Aufnahmen auch ein entsprechend vergleichendes Raman-Spektrum aufgenommen. Zur Aufnahme von Messungen wurde ein Raman-Spektrometer von Horiba Jobin Yvon, Typ „LabRAM-Spektrometer“ mit einer Laserwellenlänge von 532 nm verwendet.

Jeweils den Ausschnitt zwischen den Wellenzahlen 1000- und 2000 cm⁻¹ mit dem D-Peak bei 1320- und G-Peak bei 1554 cm⁻¹ zeigt die Abbildung 42. In beiden Spektren ist gut das Fehlen des für CNFs im Gegensatz zu CNTs charakteristischen Schulter-Peaks bei der Wellenzahl 1612 cm⁻¹ [70] zu erkennen; siehe vergleichend hierzu Abbildung 41. Für das I_G / I_D-Verhältnis vor Anwenden des O₂-Plasmas wurde ein Wert von 0,96 und für das I_G / I_D-Verhältnis nach Anwenden des O₂-Plasmas ein Wert von 0,93 ermittelt.

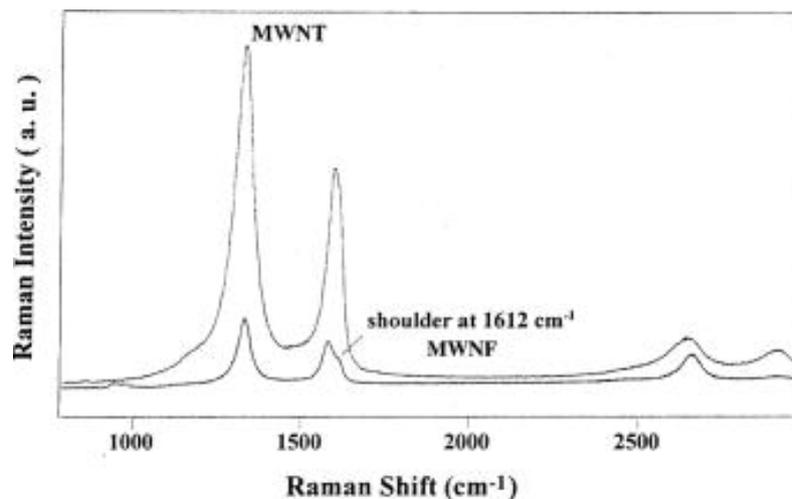


Abbildung 41. Vergleichendes Raman-Spektrum von MWCNTs, hier mit MWNT bezeichnet, und Carbon Nanofibers, hier mit MWNF bezeichnet. CNFs unterscheiden sich im Raman-Spektrum durch den Schulter-Peak bei der Wellenzahl 1612 cm^{-1} von CNTs. Bildquelle: Delzeit et al. [70]

Die grundsätzliche Abnahme des I_G/I_D -Verhältnisses, welche auf eine höhere Defektrate der CNTs [63] nach Anwenden des O_2 -Plasmas deutet, korreliert mit den Messungen von Su et al. [69], welche ein I_G/I_D -Verhältnis von 0,87 vor- und ein I_G/I_D -Verhältnis von 0,70 nach Anwenden des O_2 -Plasmas errechneten. Das bei Su et al. jedoch signifikant niedrigere I_G/I_D -Verhältnis nach Anwenden des O_2 -Plasmas hat die vergleichsweise lange und somit strukturschädigende Anwendungsdauer zur Ursache: 15 Sekunden im Vergleich zu einer Sekunde in der vorliegenden Arbeit.

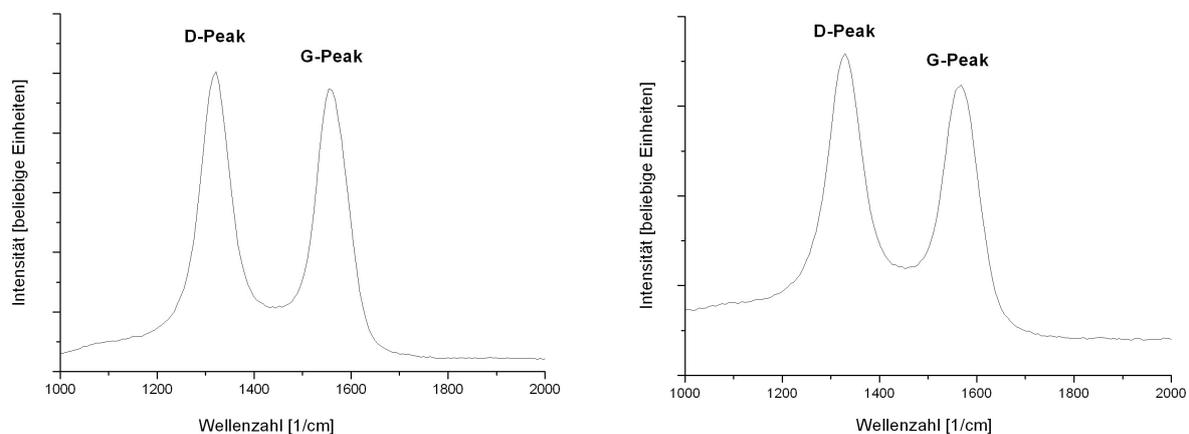


Abbildung 42. Raman-Spektrum einer CNT-Elektrode vor (links) und nach (rechts) dem Anwenden des 1-sekündigen O_2 -Plasmas. Das I_G/I_D -Verhältnis liegt bei 0,96 vor und bei 0,93 nach Anwenden des O_2 -Plasmas.

3.4.2 Arrhenius-Graph und Aktivierungsenergien

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie des CNT-Wachstums via eines Arrhenius-Graphen wurden 4 Versuchsreihen bei je 2 unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt; siehe hierzu Tabelle 4. Variiert wurde hierbei der Druck, zudem wurde rein thermische- mit plasmagestützter CVD verglichen. Im Anschluß an die Synthese wurden zum Vergleich der CNT-Morphologie in Abhängigkeit der Prozeßparameter von jedem Substrat REM-Aufnahmen unter stets dem selben Vergrößerungsfaktor angefertigt. Unterschiede in der Morphologie in Abhängigkeit von Druck oder der Unterscheidung thermischer- und plasmagestützter CVD konnten hierbei nicht festgestellt werden, jedoch zeigte sich eine Temperaturabhängigkeit des CNT-Durchmessers: höhere CNT-Synthesetemperaturen resultieren in allen 4 Versuchsreihen in dickeren CNTs; siehe hierzu auch die im Vergrößerungsfaktor 50000 erstellten, vergleichenden REM-Aufnahmen der Abbildungen 43 bis 46. Gearbeitet wurde mit Si-Substraten, auf deren 1 μm dicken Oxidschicht 130 nm TiN und 10 nm Ni gesputtert wurden.

Substrat-Nr.	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Druck [mbar]	Plasmaleistung [W]	CNT-Höhe [μm]	Wachstumsrate [$\mu\text{m}/\text{min}$]
XK33.6	700	5,0	thermisch	3,380	0,676
XK33.4	550	5,0	thermisch	1,836	0,367
XK34.1	700	1,6	thermisch	6,675	1,335
XK34.4	550	1,6	thermisch	3,202	0,640
XK35.1	700	5,0	20	5,925	1,185
XK35.6	500	5,0	20	2,543	0,509
XK36.1	685	1,6	20	2,565	0,513
XK36.5	500	1,6	20	1,243	0,249

Tabelle 4. Parameterübersicht der Versuchsreihen mit je 2 Experimenten zur Bestimmung der CNT-Wachstumsrate. Alle Substrate wurden in den letzten 3 Minuten des Hochheizens einer NH_3 -Atmosphäre bei $2 \cdot 10^{-1}$ mbar (200 sccm) ausgesetzt; die anschließend eigentliche Prozeßdauer der CNT-Synthese mit jeweils 200 sccm NH_3 und C_2H_2 betrug 5 Minuten.

Zur Messung der CNT-Höhe wurde an jeder der 8 Proben ein FIB-Schnitt durchgeführt, beispielhaft dargestellt in Abbildung 48. Der Ionenstrahl schneidet hierbei beginnend am unteren Bildrand mit definierter Tiefe in das Substrat und führt den Strahl innerhalb eines definierten Flächenausschnittes zeilenweise zu einer vorgegebenen Endlinie am hinteren Bildrand fort. Während dieses Ätzprozesses kommt es unvermeidbar zu Re-Deposition abgetragenen Materials, hier also vor allem Kohlenstoff. Diese Re-Deposition erfolgt insbesondere in jenem Bereich des Grabens und seiner Ränder, wo der Ätzprozeß begonnen wurde und ist dort am schwächsten ausgeprägt, wo der Ionenstrahl zuletzt geätzt hat. Auf dem linken Bild des in Abbildung 48 dargestellten Grabens erscheinen daher die CNTs an vorderen Grabenrändern dicker, da diese mit redeponiertem Material belegt sind; die eigentliche Dicke und Morphologie der CNTs ist an der hinteren Grabenwand erkenntlich.

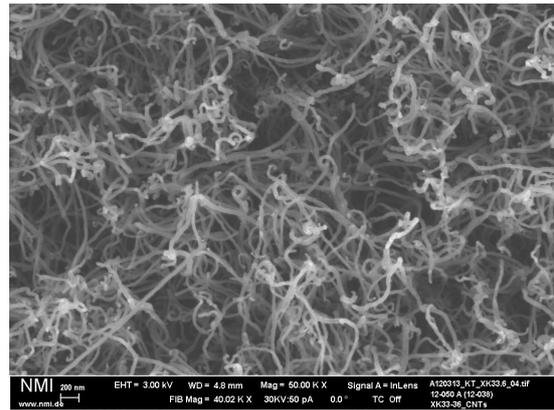
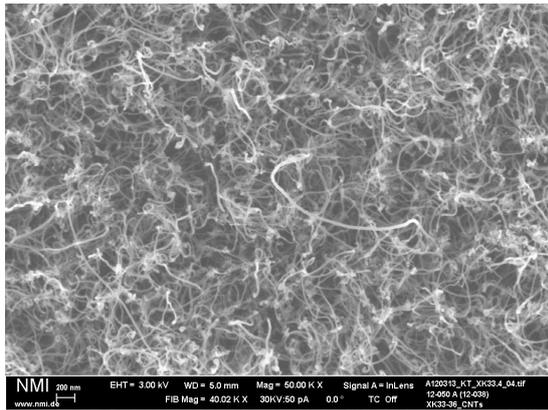


Abbildung 43. Versuchsreihe XK33 (5,0 mbar, thermische CVD); Morphologie bei 550 °C (links) und 700 °C (rechts).

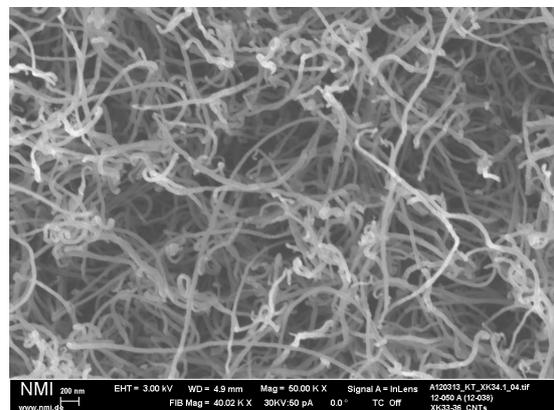
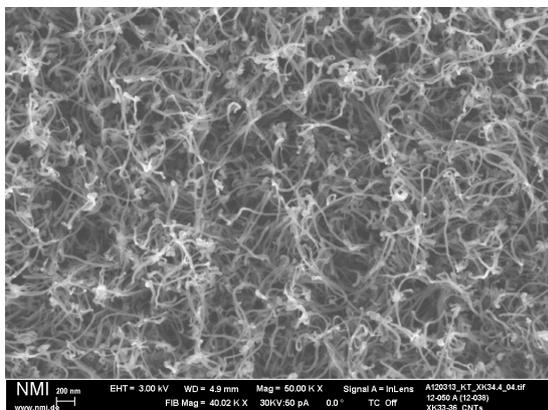


Abbildung 44. Versuchsreihe XK34 (1,6 mbar, thermische CVD); Morphologie bei 550 °C (links) und 700 °C (rechts)

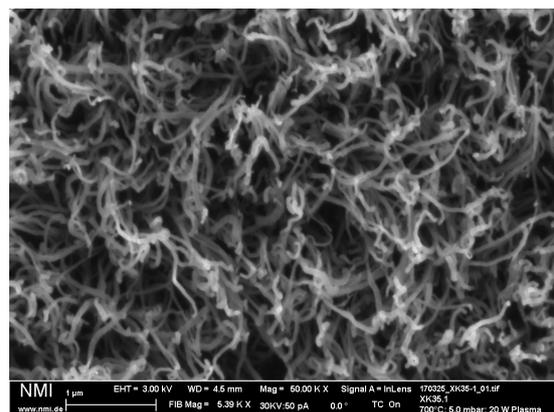
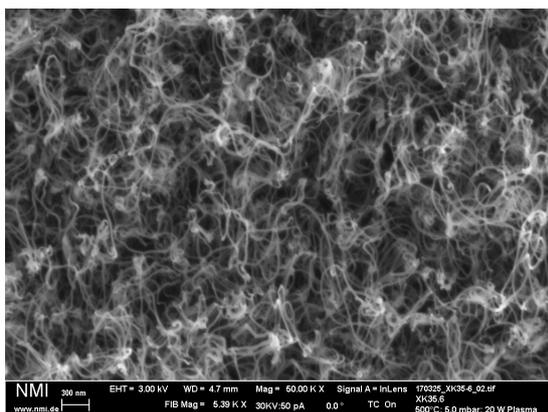


Abbildung 45. Versuchsreihe XK35 (5,0 mbar, plasmagestützte CVD); Morphologie bei 500 °C (links) und 700 °C (rechts).

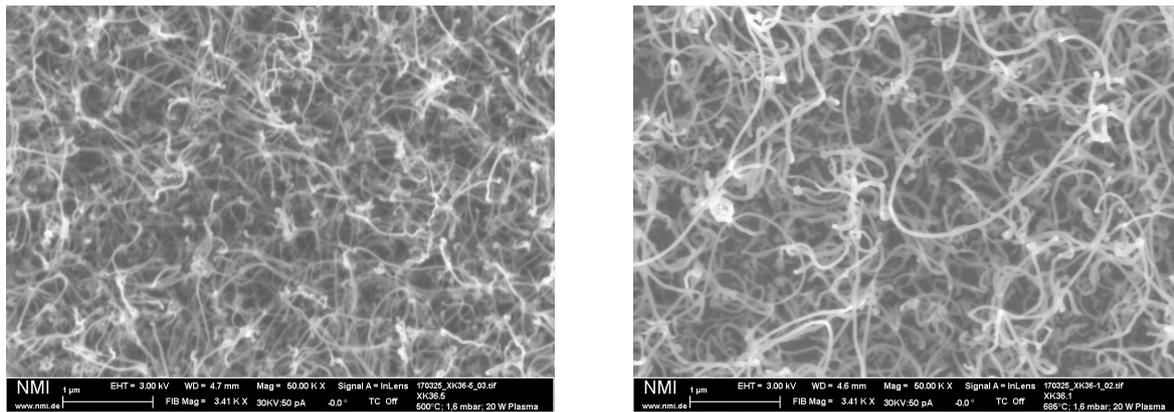


Abbildung 46. Versuchsreihe XK36 (1,6 mbar, plasmagestützte CVD); Morphologie bei 500 °C (links) und 685 °C (rechts).

Basierend auf den experimentell bestimmten und in Tabelle 4 dargestellten CNT-Wachstumsraten wurden die Arrheniusgraphen aufgetragen; siehe hierzu Abbildung 47. Mit den in Kapitel 2.2.4 vorgestellten Gleichungen wurden die in Tabelle 5 dargestellten Aktivierungsenergien E_A berechnet.

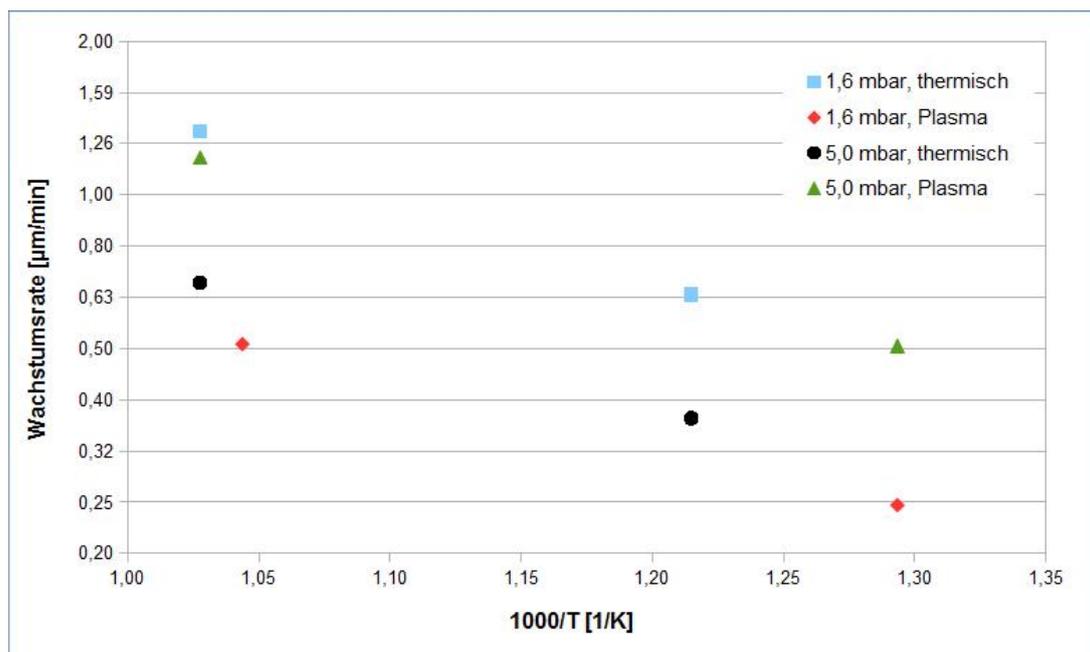


Abbildung 47. Arrhenius-Darstellung der 4 Versuchsreihen mit je 2 unterschiedlichen Drücken sowie rein thermischer und plasmagestützter CVD.

Versuchsreihe	Druck [mbar]	Plasmaleistung [W]	Aktivierungsenergie [eV]
XK33	5,0	thermisch	0,28
XK34	1,6	thermisch	0,34
XK35	5,0	20	0,27
XK36	1,6	20	0,25

Tabelle 5. Aktivierungsenergie für jede der 4 Versuchsreihen.

Die für E_A berechneten Werte zwischen 0,25- und 0,34 eV der Versuchsreihen XK33 bis XK36 stimmen gut mit den von Hofmann et al. [26] veröffentlichten Werten im Bereich von 0,2- bis 0,4 eV überein. Während Hofmann et al. mit plasmagestützter CVD arbeiteten fällt hier auf, daß die Werte sowohl mit rein thermischer als auch plasmagestützter CVD erreicht wurden und diese Unterscheidung im untersuchten Parameterbereich keine signifikanten Auswirkungen auf E_A hat.

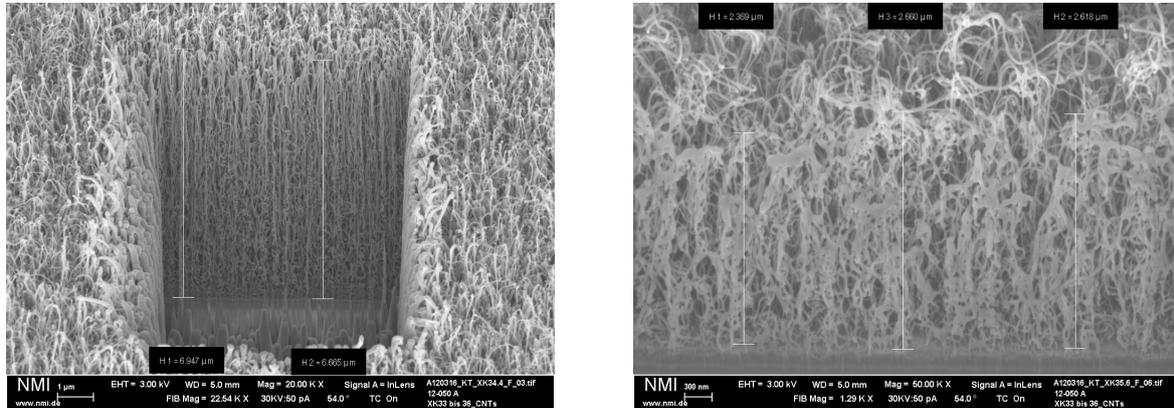


Abbildung 48. FIB-Schnitt zur Bestimmung der CNT-Höhe, hier beispielhaft an je einem Substrat aus der Versuchsreihe XK34 (links) und XK35 (rechts). Die vermeintlich dickeren CNTs insbesondere am vorderen und den seitlichen Rändern des Grabens der linken Aufnahme sind auf redeponierten Kohlenstoff während des Ätzens zurückzuführen.

3.4.3 EDX-Analysen

Zur Materialanalyse des Leiterbahn-Isolator-Elektrodensystems wurden an verschiedenen Stellen eines CNT-MEAs EDX-Messungen vorgenommen. Hierbei sollte insbesondere untersucht werden, ob in den neu entwickelten Prozessen zur Leiterbahn-, Isolator- und CNT-Abscheidung die zu erwartenden Elemente nachweisbar sind.

Hierzu wurde eine CNT-Elektrode ausgesucht, bei der durch einen Fehler bei der Justage der Lithographiemaske im 2. Lithographieschritt (Ätzen des Isolators über den Elektroden und Kontaktpads an den Kanten des Substrates) die Isolatoröffnung versetzt zur eigentlichen Elektrodenfläche erfolgte; siehe Abbildung 49.

Als Nebeneffekt dieses Justierfehlers konnten somit unmittelbar an einer Stelle verschiedene Schichtsysteme untersucht werden:

1. Isolatorschicht unmittelbar auf dem Glassubstrat,
2. Isolatorschicht auf der TiN-Leiterbahn,
3. CNTs unmittelbar auf dem Glassubstrat und
4. TiN-Elektrodenfläche unmittelbar auf dem Glassubstrat



Abbildung 49. REM-Aufnahme einer Elektrode, bei der es aufgrund einer Fehljustage im 2. Lithographieschritt (Ätzen des Isolators) zu einem Versatz kam. Rot markiert sind die 4 Meßpunkte, an denen eine EDX-Messung durchgeführt wurde. Meßpunkt 1: Isolatorschicht unmittelbar auf dem Glassubstrat; Meßpunkt 2: Isolatorschicht und TiN; Meßpunkt 3: CNTs unmittelbar auf dem Glassubstrat; Meßpunkt 4: TiN-Elektrodenfläche.

Um neben den zu erwartenden Elementen Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Silizium mit Anregungsenergien der K_{α} -Linie von unter 2,0 keV auch das zu erwartende Titan (K_{α} -Linie

bei 4,508 keV, L_{α} -Linie bei 0,452 keV) und den zu erwartenden Nickel (K_{α} -Linie bei 7,471 keV, L_{α} -Linie bei 0,851 keV) detektieren zu können wurde die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls auf 20,0 kV eingestellt.

Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche und somit Erhöhung der Bildqualität der REM-Aufnahmen wurde der CNT-MEA mit Gold besputtert, so daß in den EDX-Spektren dieses ursprünglich nicht zu erwartende Element detektierbar ist. Da die EDX-Analysen nach der CNT-Synthese gemacht wurden ist darüber hinaus an allen Meßpunkten Kohlenstoff detektierbar.

An Meßpunkt 1, wo die SiO_x -Isolatorschicht unmittelbar das Glassubstrat bedeckt, sind im EDX-Spektrum (siehe Abbildung 50) erwartungsgemäß vor allem deutliche Signale der Elemente Silizium und Sauerstoff detektierbar – den Bestandteilen des Isolators sowie den Hauptbestandteilen des Glassubstrates. Das Gold-Signal stammt von der entsprechend besputterten Oberfläche.

Das nächste EDX-Spektrum, dargestellt in Abbildung 50 und erstellt an Meßpunkt 2, wo aufgrund des ungewollten Versatzes im 2. Lithographieschritt die Isolatorschicht stellenweise nicht geätzt wurde und dementsprechend noch einen Teil der Elektrode bedeckt, sind die zu erwartenden Elemente Titan und Stickstoff des entsprechenden Titan-Nitrid-Elektrodenausschnittes sowie Silizium und Sauerstoff der darüberliegenden SiO_x -Isolatorschicht und des unter der Elektrode liegenden Glassubstrates detektierbar.

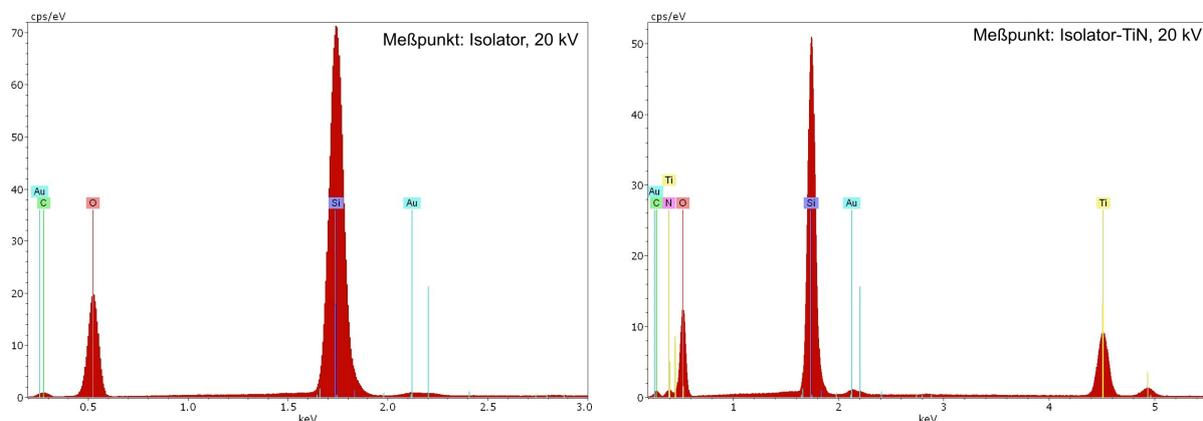


Abbildung 50. EDX-Spektren der Meßpunkte 1 (links) und 2 (rechts). An Meßpunkt 1 (Isolator unmittelbar auf dem Glassubstrat) dominieren die Elemente O und Si, welche sowohl Bestandteil des SiO_x -Isolators als auch des Glassubstrates sind. An Meßpunkt 2 (Isolatorschicht auf der TiN-Leiterbahn) sind neben den Bestandteilen des Isolators und des Glassubstrates auch Ti und N der Elektrodenfläche deutlich detektierbar. Da ab 3,0 kV bzw. ab 5,5 kV keine Elemente mehr detektiert wurden sind die Spektren zur besseren Übersicht ab diesem Wert nicht mehr dargestellt.

An Meßpunkt 3, den CNTs unmittelbar auf dem Glassubstrat, zeigt das in in Abbildung 51 dargestellte EDX-Spektrum nun erwartungsgemäß ein deutliches Kohlenstoffsignal. Auch an diesem Meßpunkt sind Silizium und Sauerstoff des Glassubstrates gut detektierbar, ebenfalls die Elemente Eisen und Natrium als typische Nebenbestandteile von Glas.

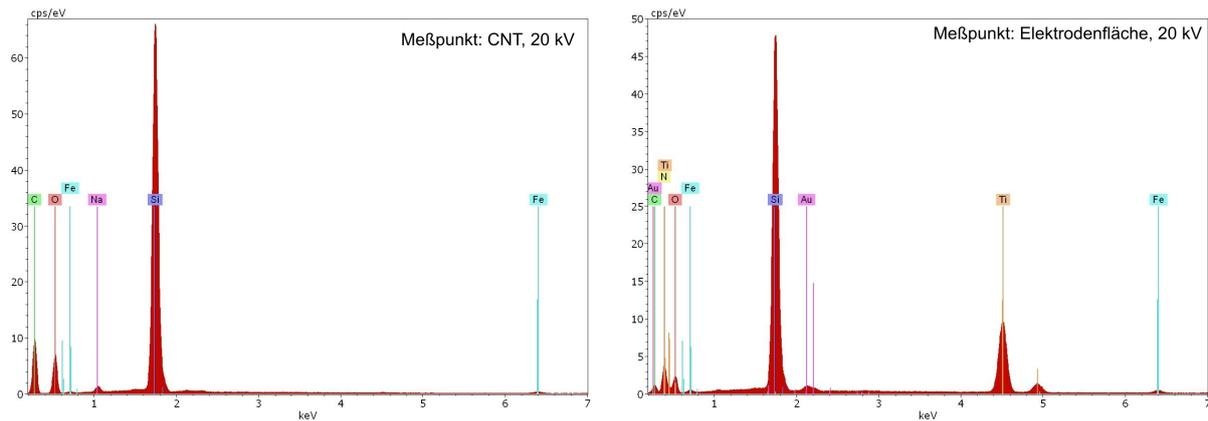


Abbildung 51. EDX-Spektren der Meßpunkte 3 (links) und 4 (rechts). Erwartungsgemäß sind an Meßpunkt 3 (CNTs unmittelbar auf dem Glassubstrat) vor allem die Elemente C der CNTs sowie Si und O des Glassubstrates detektierbar, ebenso an Meßpunkt 4 (TiN-Elektrodenfläche) und dort darüber hinaus Ti und N der Elektrodenfläche. Da ab 7,0 kV keine Elemente mehr detektiert wurden sind die Spektren zur besseren Übersicht ab diesem Wert nicht mehr dargestellt.

Im letzten EDX-Spektrum, ebenfalls dargestellt in Abbildung 51 und erstellt an Meßpunkt 4, inmitten der Elektrodenfläche, sind weiterhin Silizium und Sauerstoff des Glassubstrates deutlich detektierbar, ebenso Titan und Stickstoff der Elektrodenfläche. Erneut wurden bei der Analyse auch an diesem Meßpunkt Eisen als Nebenbestandteil des Glassubstrates und das Gold der Sputterschicht detektiert. Der hier detektierbare Kohlenstoffanteil fällt sehr niedrig aus und ist jeweils mit dem Kohlenstoffanteil der Meßpunkte 1 und 2 vergleichbar, nicht jedoch mit dem deutlichen höheren Kohlenstoff-Peak im EDX-Spektrum bei Meßpunkt 3. Dies korreliert mit der nicht-erfolgten CNT-Synthese an Meßpunkt 4, während an Meßpunkt 3 der im EDX-Spektrum deutliche Kohlenstoff-Peak mit der dort sichtbar erfolgten CNT-Synthese korreliert; siehe hierzu auch Abbildung 49.

Der zu erwartende Nickel-Katalysator konnte nicht nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund hierfür ist eine bedingt durch den im 2. Lithographieschritt angewandten Trockenätzprozeß Änderung der Stöchiometrie der TiN-Elektrodenfläche oder eine durch das Ätzen im TiN entstandene Porosität, welche die sehr geringe Menge Ni-Katalysator „aufgesogen“ hat und daher auch nicht zur CNT-Synthese zur Verfügung stand.

In Kapitel 3.2 (siehe dort auch vergleichende Abbildung 30) wurden nach dem 1. Lithographieschritt (Ätzen der Leiterbahn- und Elektrodenstrukturen) auf einigen Leiterbahnen und Elektroden dunkle Verfärbungen beobachtet, welche nicht der zu erwartenden gelblichen Farbe der TiN-Strukturen entsprechen, sondern Reste nicht entfernbaren, da festgebrannten Lithographielack indizieren; siehe hierzu Abbildung 52.

Zur Überprüfung, ob es sich um Reste festgebrannten Lithographielackes handelt, wurden je auf einer Elektrode und einem Leiterbahnausschnitt EDX-Messungen durchgeführt: da die Polymere des Lithographielackes kohlenstoffhaltig sind sollte ein entsprechendes Kohlenstoff-Signal im EDX-Spektrum detektierbar sein, wenn es sich um Lackreste handelt. Andere Kohlenstoffquellen sind zu diesem Zeitpunkt der Prozessierung nicht zu erwarten. Daß es sich tatsächlich um Lackreste handelt zeigen die in Abbildung 53 deutlich erkennbaren Kohlenstoff-Signale in den

jeweiligen EDX-Spektren.

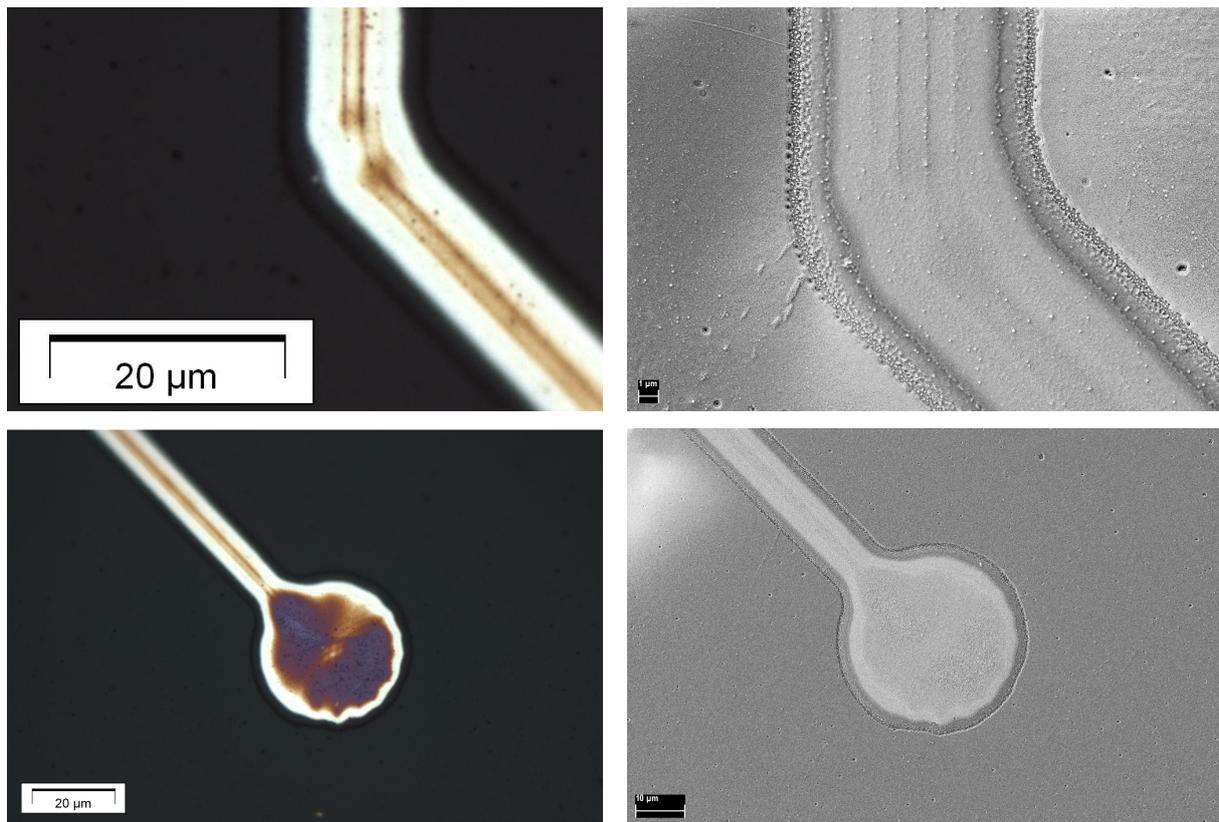


Abbildung 52. Licht- (links) und elektronenmikroskopische (rechts) Aufnahmen mutmaßlicher Reste verbrannten Lithographielackes auf einer Elektrode (unten) und dazugehöriger Leiterbahn (oben); EDX-Spektrum zur Überprüfung dieser These siehe Abbildung 53.

Zur Erstellung der EDX-Spektren wurde eine Elektronenstrahl-Beschleunigungsspannung von 4,0 kV gewählt, um den oberflächennahen, etwaigen Kohlenstoff möglichst gut detektieren zu können. Bei dieser Beschleunigungsspannung durchdringt der Elektronenstrahl die lediglich 130 nm dicken Titan-Nitrid-Strukturen und tritt auch in das darunterliegende Glassubstrat ein. Erwartungsgemäß sind daher in den EDX-Spektren sowohl der Elektrode als auch des Leiterbahnausschnittes die Elemente Silizium und Sauerstoff des Glassubstrates sowie das Element Stickstoff der Titan-Nitrid-Strukturen detektierbar. Das Element Titan ist bei der gewählten Beschleunigungsspannung nicht deutlich detektierbar. Deutlich detektierbar ist jedoch Kohlenstoff – da zum Zeitpunkt nach der Durchführung des 1. Lithographieschrittes jedoch kein Kohlenstoff auf der Oberfläche zu erwarten ist kann daraus gefolgert werden, daß es sich auf der Oberfläche von Teilen der Leiterbahn und Elektroden tatsächlich um Reste festgebrannten Lithographielackes handelt.

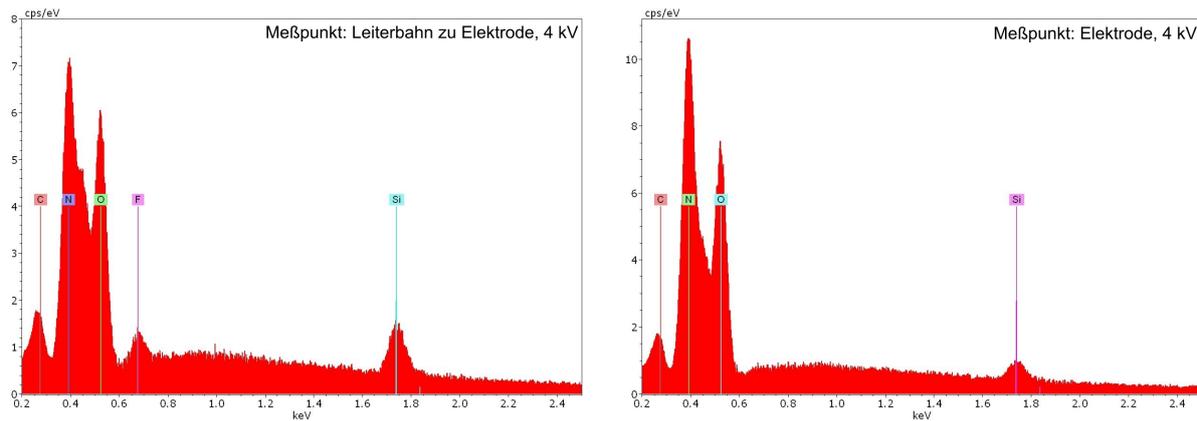


Abbildung 53. EDX-Spektrum des in Abbildung 52 dargestellten Leiterbahnausschnittes (links) und der ebenfalls in Abbildung 52 dargestellten Elektrode (rechts). Das deutliche Kohlenstoff-Signal an beiden Messstellen läßt den Rückschluß zu, daß dort tatsächlich Reste verbrannten Lithographielackes vorhanden sind.

3.4.4 Impedanzmessung bei 1 kHz

Die Impedanz bei 1 kHz wurde mit dem Meßstand „MEA-IT“ der Fa. „multichannel systems“ (MCS) aufgenommen. Dieser mit dem Standard-MEA-Design kompatible Meßstand wird über ein mitgeliefertes Programm bedient und ermittelt automatisiert die Impedanz bei 1 kHz aller 60 Elektroden; Impedanzspektren können mit diesem Meßstand nicht aufgenommen werden. Während der Messung einer Elektrode sind gleichzeitig alle anderen Elektroden kurzgeschlossen und geerdet. Die Impedanz der Referenzelektrode wurde aufgrund ihrer Größe bei den Auswertungen nicht berücksichtigt.



Abbildung 54. Ansicht des Impedanzmeßstandes „MEA-IT“ der Fa. MCS; hier mit eingebautem MEA.

Die mittlere Elektrodenimpedanz von 4 CNT-MEAs lag bei 32,5 k Ω und 10,0 k Ω Standardabweichung. Diese 4 CNT-MEAs stammen aus jeweils unterschiedlichen Chargen bei der Herstellung des TiN_s, des SiO_x sowie der Strukturierung dieser Schichten und auch der CNT-Synthese; aufgrund unvermeidbarer Toleranzen von Charge zu Charge fallen die Impedanzen unterschiedlich aus. Nicht berücksichtigt sind hierbei jene Substrate aus anfänglichen Experimenten, deren Isolator nicht vollständig geätzt war (siehe Kapitel 3.3 und Abbildung 38)

Im Vergleich zum Mittelwert der Impedanz von TiN-Elektroden in Höhe von $40,0\text{ k}\Omega$ stellen $32,5\text{ k}\Omega$ s zwar eine Verbesserung um $18,8\%$ dar, berücksichtigen jedoch nicht die unterschiedlichen Ohm'schen Leiterbahnwiderstände in Höhe von $18,2\text{ k}\Omega$ (siehe Kapitel 3.2) beim CNT- und $3,0\text{ k}\Omega$ des Standard-MEA. Wenn man über die Gleichung

$$|Z|^2 = R_{LB}^2 + X_C^2 \quad (17)$$

mit

- $|Z|$ = Betrag der Impedanz,
- R_{LB} = Ohm'scher Widerstand der Leiterbahn und
- X_C = kapazitiver Blindwiderstand der Elektrode

nun X_C berechnet und anschließend für die CNT-MEAs zur besseren Vergleichbarkeit mit Standard-MEAs mit $3,0$ - statt $18,2\text{ k}\Omega$ Ohm'schen Leiterbahnwiderstand erneut die Impedanz $|Z|$ berechnet, ergeben sich $27,1\text{ k}\Omega$ CNT-Elektrodenimpedanz gegenüber $40,0\text{ k}\Omega$ Elektrodenimpedanz des Standard-MEAs und somit eine Verbesserung um $32,3$ - statt $18,8\%$.

Daß auch hiermit das Potential von CNT-Elektroden nicht voll ausgeschöpft zeigt die Betrachtung eines einzelnen, herausragenden CNT-MEAs: bei einem CNT-MEA wurde eine mittlere Impedanz von $19,1\text{ k}\Omega$ bei $1,5\text{ k}\Omega$ Standardabweichung gemessen. Der mittlere Leiterbahnwiderstand dieses MEAs betrug dabei $13,4\text{ k}\Omega$. Wendet man obige Berechnung, also das Einsetzen von $3,0$ - statt $13,4\text{ k}\Omega$ ohm'schen Leiterbahnwiderstand, auf diesen CNT-MEA an, ergibt sich eine Elektrodenimpedanz $13,9\text{ k}\Omega$ – was im Vergleich zu $40,0\text{ k}\Omega$ Elektrodenimpedanz des Standard-MEAs einer Verbesserung von $65,2\%$ entspricht; siehe hierzu auch Tabelle 6.

Art des betrachteten MEAs	$ Z $ [k Ω]	R_{LB} [k Ω]	Verbesserung gegenüber dem Standard-MEA in %
Standard-MEA	40,0	3,0	-
CNT-MEA	32,5	18,2	18,8
CNT-MEA, wenn $R_{LB} = 3,0\text{ k}\Omega$	27,1	3,0	32,3
CNT-MEA Nr. QC58	19,1	13,4	52,3
CNT-MEA Nr. QC58, wenn $R_{LB} = 3,0\text{ k}\Omega$	13,9	3,0	65,2

Tabelle 6. Vergleich der mittleren Impedanzen von Standard-MEAs mit CNT-MEAs sowie einem einzelnen, besonders herausragenden CNT-MEA (Nr. QC58). Während der Standard-MEA bei $3,0\text{ k}\Omega$ Ohm'schen Leiterbahnwiderstand auf eine Impedanz von $40,0\text{ k}\Omega$ kommt beläuft sich die Impedanz von CNT-MEAs auf den um $18,8\%$ verbesserten Wert von $32,5\text{ k}\Omega$ – trotz deutlich größerer Leiterbahnwiderstände in Höhe von $18,2\text{ k}\Omega$. Rechnet man zur besseren Vergleichbarkeit mit $3,0\text{ k}\Omega$ statt $18,2\text{ k}\Omega$ kommt man auf den um $32,3\%$ verbesserten Wert von $27,1\text{ k}\Omega$ CNT-Elektrodenimpedanz. Führt man selbige Berechnungen mit dem CNT-MEA Nr. QC58 durch läßt sich eine reale Verbesserung der Impedanz um $52,3\%$ und eine potentielle Verbesserung der Impedanz um $65,2\%$ feststellen.

3.4.5 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektren sowie Phasenverschiebungswinkel wurden mit einem Potentiostat der Fa. BioLogic vom Typ VMP3 sowie dem dazugehörigen Programm EC-Lab erstellt. Die Elektroden befanden sich hierbei in PBS. Das Bode-Diagramm der TiN- und CNT-Elektroden ist jeweils in Abbildung 55 und -56 dargestellt. Beide Impedanz-Spektren zeigen aufgrund des kapazitiven Anteils im Elektrode-Elektrolyt-Systems die erwartungsgemäß mit steigender Frequenz entsprechend der Gleichung $|X_C|=1/(\omega C)$ sinkende Impedanz der Elektroden.

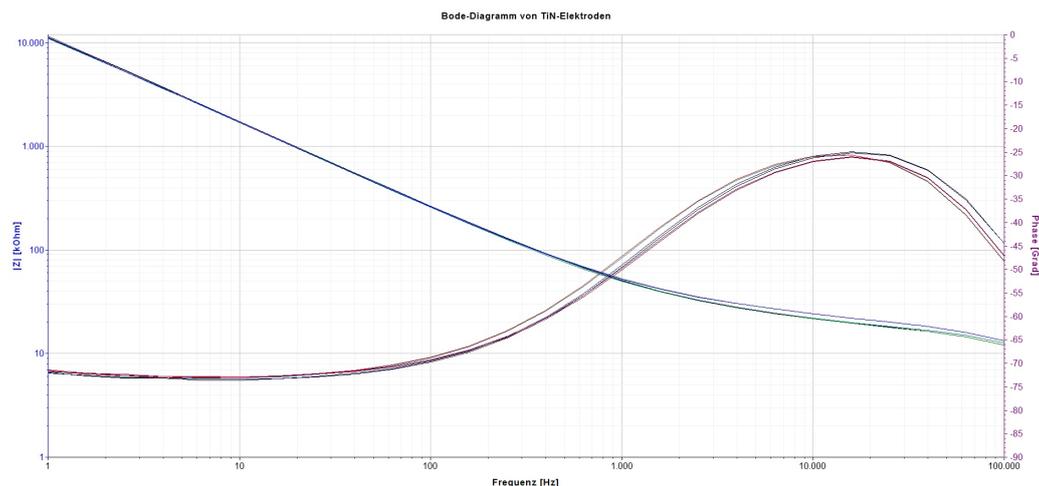


Abbildung 55. Bode-Diagramm von TiN-Elektroden.

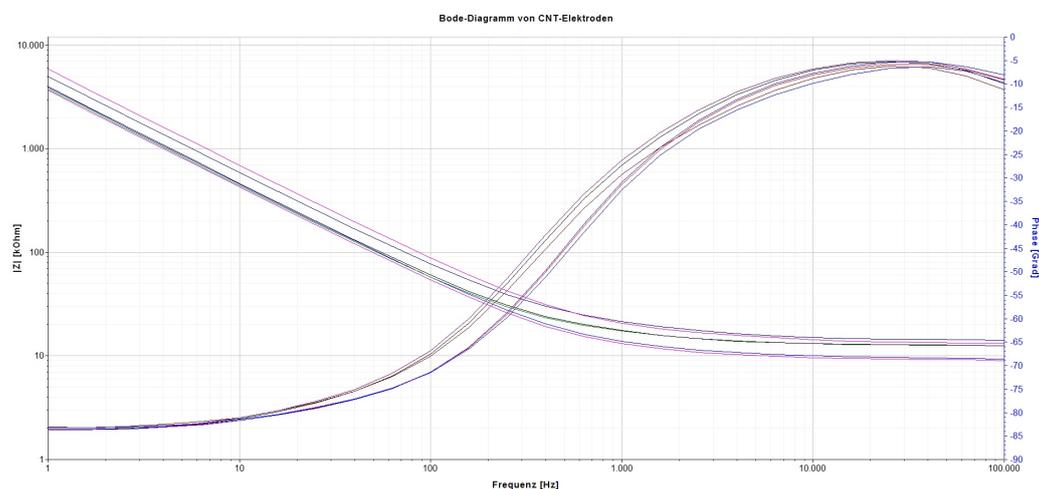


Abbildung 56. Bode-Diagramm von CNT-Elektroden.

Der Impedanzverlauf der CNT-Elektroden fällt bis ca. 0,3 kHz linear ab bevor sich dieser ab ca. 5 kHz den frequenzunabhängigen Ohm'schen Anteilen des Gesamtsystems nähert. Im Phasenverlauf der CNT-Elektroden ist erkennbar, daß die Phase der CNT-Elektroden bei niedrigen Frequenzen (< 10 Hz) mit -80° bis -85° knapp unter der Marke von -90° bleibt und somit stark vom kapazitiven Anteil der Elektroden bestimmt wird. Ab ca. 10 kHz liegt die Phase unterhalb

von -10° , d. h., hier überwiegt der resistive Anteil der Elektrodenimpedanz. Ein je gleich großer kapazitiver wie resistiver Anteil am Betrag der Impedanz, also ein Phasenverschiebungswinkel von -45° , liegt bei der Frequenz von ca. 0,4 kHz vor.

Bei den im Vergleich zu CNT-Elektroden höherohmigen TiN-Elektroden sinkt die Impedanz bis ca. 1,0 kHz linear ab. Im Frequenzbereich bis 10 Hz liegt die Phase der TiN-Elektroden mit ca. -70° niedriger als die Phase der CNT-Elektroden im selben Frequenzbereich. Ab ca. 100 Hz steigt die Phase der TiN-Elektroden an, erreicht bei ca. 1 kHz den Winkel von -45° , bei 10 kHz ihr Maximum von -25° und sinkt anschließend bis zur maximal gemessenen Frequenz von 100 kHz auf ca. -45° ab.

3.4.6 Zyklische Voltammetrie

Die Ermittlung des CV-Diagramms an Elektroden wurde in PBS als Elektrolyten durchgeführt; das hierfür verwendete Gerät war wie bereits zur Bestimmung der Impedanzspektren der Potentiostat der Fa. BioLogic vom Typ VMP3 samt dem dazugehörigen Programm EC-Lab. Die Scan-Rate, d. h. die Spannungsänderung pro Zeiteinheit, betrug hierbei 100 mV / s in einem Spannungsfenster von -300 mV bis +300 mV. Hierbei wurde zunächst ein Impedanzspektrum aufgenommen bevor das eigentliche CV-Diagramm aufgenommen wurde. Der Maximalwert der Spannung beim Ermitteln des CV-Diagramms wurde schließlich in 100 mV-Schritten bis 300 mV erhöht; zur Kontrolle wurde zwischen den einzelnen CV-Messungen stets ein Impedanzspektrum aufgenommen. Unter den selben Bedingungen wurden zum Vergleich CNT- und TiN-Elektroden vermessen; siehe Abbildung 57.

Über den gesamten Spannungsbereich liegt der Stromfluß der CNT-Elektrode über dem der TiN-Elektrode. Dieses Resultat korreliert mit dem in Kapitel 3.4.7 ermittelten und höheren Stromflüssen von CNT- gegenüber TiN-Elektroden zur Bestimmung des Ladungsübertrages.

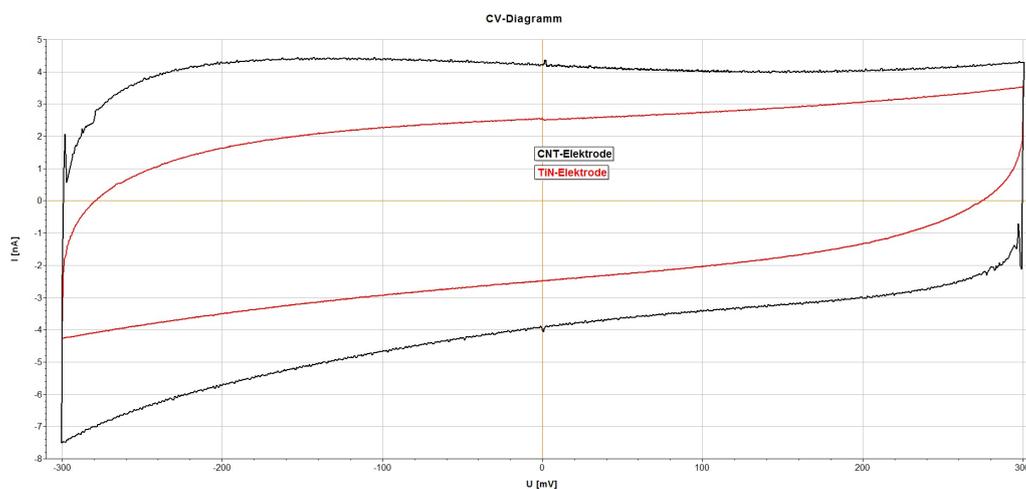


Abbildung 57. Vergleichende Messung des CV-Diagramms an je einer TiN- (rote Kurve) und CNT-Elektrode (schwarze Kurve) im Spannungsbereich von -300 mV bis +300 mV.

In REM-Aufnahmen unmittelbar nach Ermittlung des CV-Diagramms zeigte sich ein in Abbildung 58 erkennbarer „Schrumpfungseffekt“ bezüglich der CNT-Elektroden. Diese Änderung der Geometrie hatte jedoch keinen Einfluß auf das Impedanzspektrum der CNT-Elektroden.

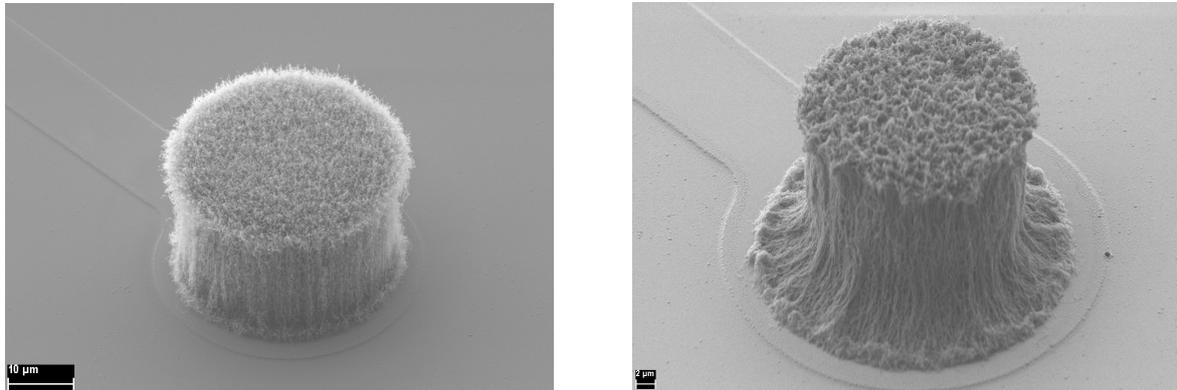


Abbildung 58. Vergleichende REM-Aufnahmen einer CNT-Elektrode jeweils unmittelbar vor (links) und nach (rechts) Messung des CV-Diagramms. Gut zu erkennen ist, daß die CNTs nach der Messung auf der Elektrodenfläche haften bleiben. Einen negativen oder positiven Einfluß auf das Impedanzspektrum hat diese Veränderung der Geometrie nicht.

3.4.7 Ladungsübertrag

Zur Bestimmung des Ladungsübertrages wurden an die CNT- und TiN-Elektroden je eines MEAs Spannungspulse mit einer Pulsdauer T von 1 ms angelegt. Die Amplitude der Spannungspulse U_0 wurde in 200 mV-Schritten von 200 mV bis 1000 mV variiert. Die Elektroden befanden sich hierbei in PBS als Elektrolyten. Aus dem durch den Spannungspuls resultierenden und gemessenen zeitabhängigen Stromverlauf wird durch Integration über die Zeit, also die Pulsdauer, die übertragene Ladung berechnet; siehe Abbildungen 59 und 60. Der zeit- und spannungsabhängige Verlauf des Ladungsübertrages hat einen Maximalwert Q_{max} , welcher zur Charakterisierung von Mikroelektroden herangezogen wird; siehe hierzu Abbildung 61.

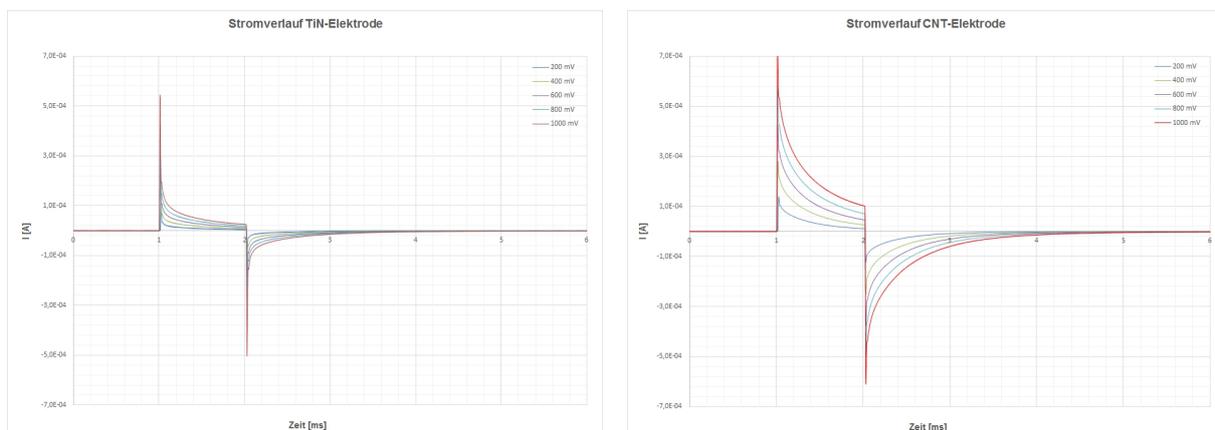


Abbildung 59. Stromverlauf an TiN-Elektroden (links) und CNT-Elektroden (rechts) nach Anlegen eines 1 ms-Spannungspulses. Die Kurven entsprechen dem typischen Stromverlauf eines mit einem Spannungspuls beaufschlagten Kondensators; siehe auch Abbildung 17.

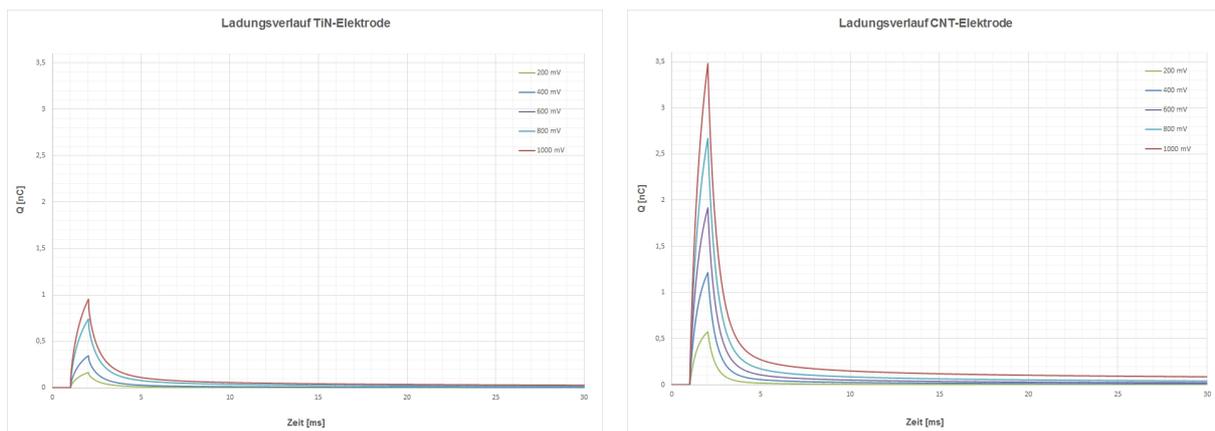


Abbildung 60. Ladungsverlauf an TiN-Elektroden (links) und CNT-Elektroden (rechts) nach Anlegen eines 1 ms-Spannungspulses. Die Kurven entsprechen dem typischen Ladungsverlauf eines mit einem Spannungspuls beaufschlagten Kondensators; siehe auch Abbildung 17.

Bei der Spannung von 1000 mV wurde im Vergleich von CNT- und TiN-Elektroden ein maximaler Ladungsübertrag Q_{max} von 3,48 nC bei CNT- und 0,96 nC bei TiN-Elektroden gemessen. Normiert auf die Fläche und in mC/cm^2 angegeben sind dies $0,49 \text{ mC}/\text{cm}^2$ bei CNT- und $0,14 \text{ mC}/\text{cm}^2$ Ladungsübertragungskapazität bei TiN-Elektroden. Dies entspricht einer Verbesserung um den Faktor 3,7.

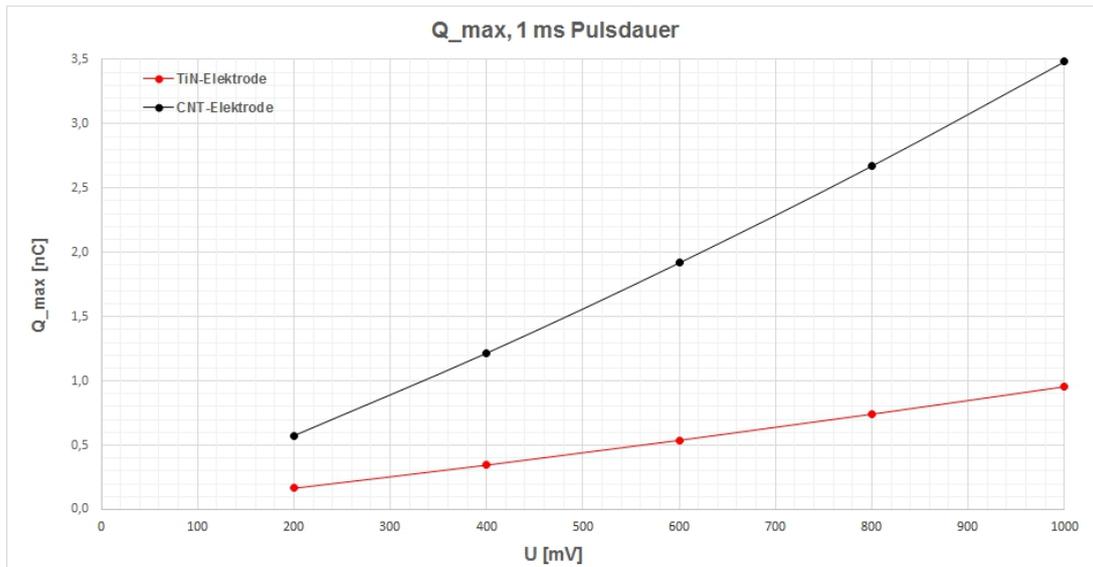


Abbildung 61. Maximaler Ladungsübertrag Q_{max} (bei einer Pulsdauer von 1 ms) in Abhängigkeit der angelegten Pulsspannung von CNT-Elektroden im Vergleich mit TiN-Elektroden.

3.4.8 Autoklavierbarkeit

Zur Überprüfung der Autoklavierbarkeit von CNT-Elektroden wurde ein CNT-MEA drei mal autoklaviert und neben vergleichenden vorher und nachher Impedanzmessungen auch REM-Aufnahmen zur Dokumentation und Beurteilung der CNT-Elektrodenhaftung angefertigt. Der CNT-MEA befand sich jeweils bei 2,0 bar Druck und 121 °C Temperatur für 20 min im Autoklaven. In vergleichenden REM-Aufnahmen vor- und nach ein mal autoklavieren ist erkennbar, daß die CNT-Elektroden haftfest und ohne sichtbare Schäden auf dem MEA verblieben – siehe Abbildung 62. Die Impedanz erhöhte sich nach dem ersten und zweiten mal Autoklavieren, blieb dabei aber noch im für MEA-Anwendungen tolerierbaren Bereich von unter 100 k Ω ; siehe hierzu Tabelle 7.

Impedanz vor dem Autoklavieren [k Ω]	Impedanz nach 1 x Autoklavieren [k Ω]	Impedanz nach 2 x Autoklavieren [k Ω]	Impedanz nach 3 x Autoklavieren [k Ω]
43 (4)	50 (12)	57 (12)	54 (11)

Tabelle 7. Mittelwert der Impedanz über alle 59 CNT-Elektroden des MEAs, in den Klammern ist die Standardabweichung in k Ω angegeben. An den erhöhten Standardabweichungen nach dem Autoklavieren gegenüber der Standardabweichung vor dem Autoklavieren ist ersichtlich, daß die mittlere Impedanz nach dem Autoklavieren aufgrund mehrerer „Ausreißer“ unter den einzelnen Elektrodenimpedanzen gestiegen ist.

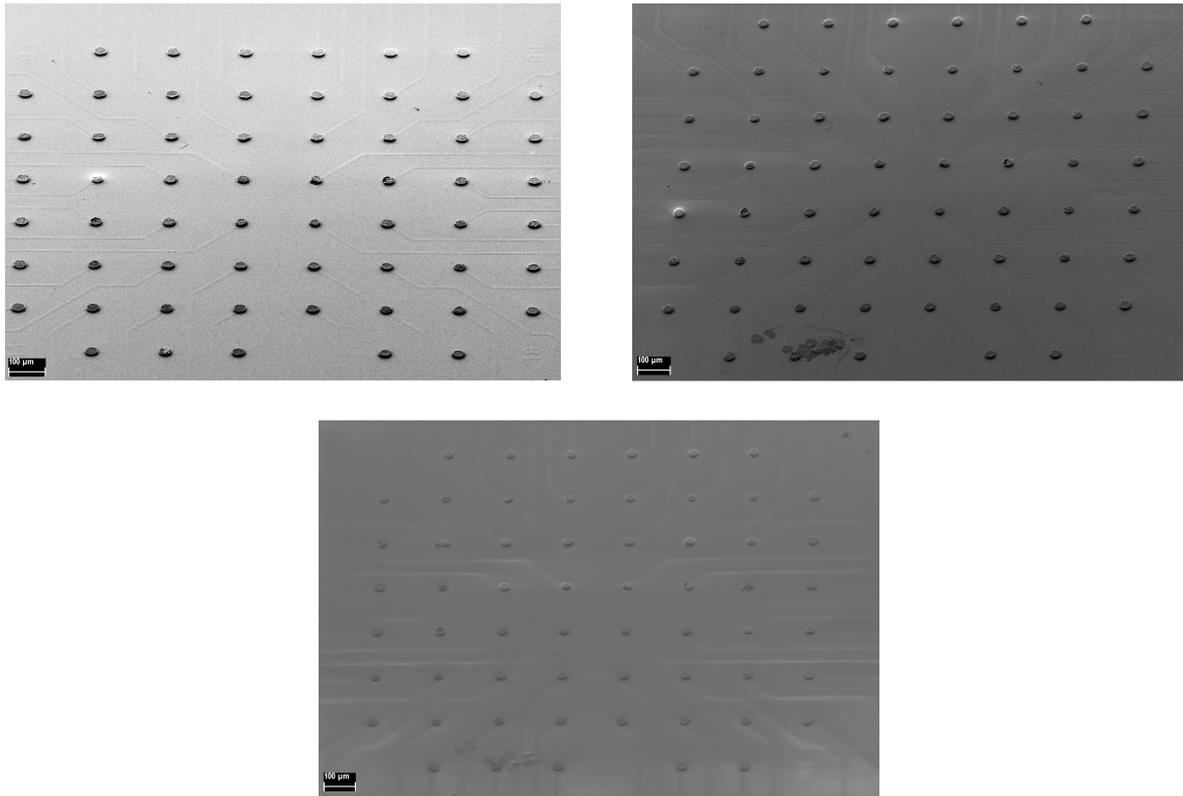


Abbildung 62. Oben links: REM-Aufnahme des CNT-MEAs vor dem Autoklavieren. Oben rechts: Aufnahme nach 1 x Autoklavieren. Unten: Aufnahme nach 3 x Autoklavieren. Die fleckartige Verfärbung im unteren Bildbereich (bei Elektrode 13) ab dem ersten Autoklavieren ist unbekannter Herkunft. Die Impedanz dieser Elektrode erhöhte sich von 56 k Ω vor dem Autoklavieren auf 84- bis 96 k Ω nach 3-maligen Autoklavieren.

Ein Isolortest nach dem dritten mal Autoklavieren analog zu dem in Kapitel 3.2 beschriebem Verfahren bestätigte zudem die Unversehrtheit der Isolatorschicht; siehe hierzu Tabelle 8.

Elektrode Nr.	Impedanz [M Ω]	
	Messung ohne PBS	Messung mit Tropfen PBS (siehe Abbildung 32)
54	7,508	2,111
61	7,204	2,241
62	10,600	2,384
63	10,600	2,510
82	6,809	2,175

Tabelle 8. Überprüfung der Isolareigenschaften nach 3-maligen Autoklavieren, analog zu dem in Kapitel 3.2 beschriebem Verfahren mit je einer „Trockenmessung“ des Isolators und geforderten mindestens 4,0 M Ω Elektrodenimpedanz und mindestens 1,0 M Ω geforderten Impedanz mit einem Tropfen PBS auf der Isolatorfläche. An allen anderen Elektroden lag bei beiden Messungen die Impedanz über dem Wert von 4,0 M Ω .

3.4.9 Zelltests

Für die Zelltests wurden Kortexneuronen embrionaler Ratten verwendet. Als Positivkontrolle zu CNT-Elektroden wurde in der selben Zellkultur stets ein Standard-MEA mit TiN-Elektroden verwendet.

Zur Sterilisation der MEAs wurden diese für mindestens 12 Stunden UV-Licht ausgesetzt. Auf die MEAs werden anschließend 5% Polyethylenimin (PEI) gelöst in Boratpuffer aufpipettiert und für weitere 12 Stunden bei 37°C in einem Brutschrank gelagert. Das im Boratpuffer gelöste PEI dient der Anrauhung der MEA-Oberfläche für eine gute Zellhaftung. Nach dem Abspülen und Reinigen der MEAs mit destilliertem Wasser werden jeweils 0,8- bis 1,0·10⁶ Kortexneuronen in einem Nährmedium auf die MEAs aufpipettiert. Die Anzahl der Neuronen wurde zuvor im Rahmen der Zell-Präparation in einer Neubauer-Zählkammer bestimmt.

Einen Tag nach dem Aufpipettieren der Neuronen wird ein Wechsel des Nährmediums vorgenommen. Dazu wird das komplette Nährmedium mit einer Pipette abgesaugt und der gleichen Menge frischen Nährmediums ersetzt. Die lebenden Neuronen haben sich in der Zwischenzeit gut haftend auf der Oberfläche des MEA niedergelassen und erste Dendrite ausgebildet, während zu diesem Zeitpunkt abgestorbene Neuronen im Zuge des Mediumwechsels aus der Zellkultur entfernt werden. In der Folgezeit, d. h. so lange die Neurone noch leben, wird drei mal pro Woche die Hälfte des Nährmediums mit einer Pipette aufgesaugt und durch eine entsprechende Menge frischen Nährmediums ersetzt.

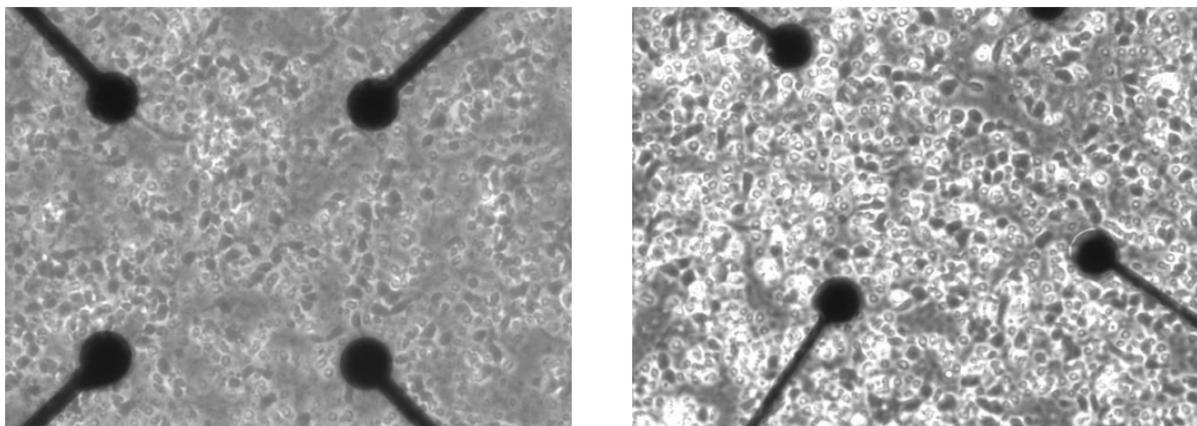


Abbildung 63. Vergleichende lichtmikroskopische Aufnahmen von verhältnismäßig wenig abgestorbenen Zellen (links) und nahezu durchweg abgestorbenen Zellen (rechts). Tritt ein Zustand wie im rechten Bild erkennbar ein werden die Zelltests beendet.

Ob die Neuronen noch leben wird in lichtmikroskopischen Aufnahmen kontrolliert: lebende Zellen weisen eine grünlich-dunkle Farbgebung auf, während abgestorbene Zellen an heller, weißlicher Verfärbung zu erkennen sind; siehe hierzu die vergleichenden Aufnahmen in Abbildung 63. Im Falle eines großangelegten Absterbens von Zellen wird die Zellkultur beendet. Tritt dieser Zustand nach kürzester Zeit (wenige Tage) auf dem Test-, nicht jedoch auf dem Referenz-MEA mit TiN-Elektroden ein, wird der Zelltest als gescheitert und die zu testenden Elektroden, bzw. der zu testende MEA als nicht biokompatibel angesehen. Tritt das Absterben der Zellen auf Test- und

Referenz-MEA binnen kürzester Zeit nahezu gleichzeitig einlag eine verunreinigte, d. h. unsterile Zellkultur oder andere externe Ursache vor.

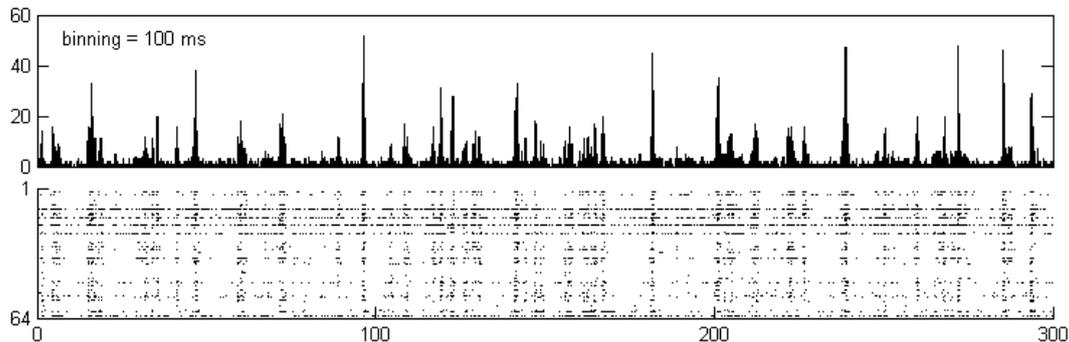


Abbildung 64. 2 Wochen nach Beginn der Zellkultur aufgenommenes Histogramm der auf allen 60 Elektroden gemessenen Spikeaktivität in einem Zeitfenster von 300 s. Die Numerierung in der unteren Bildhälfte (1 und 64) entspricht der Anzahl der Elektroden (bei der Angabe 64 statt 60 handelt es sich um einen Darstellungsfehler). Daß die Vernetzung der Neurone hier noch nicht weit fortgeschritten ist läßt sich an den unscharf voneinander getrennten Spalten im Histogrammen erkennen, d. h., während einige Elektroden keine oder wenig Spikeaktivität messen wird zum gleichen Zeitpunkt auf anderen Elektroden eine erhöhte Spikeaktivität gemessen. Dies bedeutet, daß die Spikeaktivität aller sich auf dem MEA befindlichen Neuronen noch nicht ausgeprägt synchron und die Vernetzung somit noch nicht weit fortgeschritten ist; zum Vergleich siehe Abbildung 65.

In den beschriebenen Zelltests konnte ein MEA mit CNT-Elektroden für den verhältnismäßig langen Zeitraum von 12 Wochen in der neuronalen Zellkultur gehalten werden. Während dieses Zeitraums konnte die Spikeaktivität der Neuronen gemessen werden; die Samplingrate betrug hierbei 25 kHz bei einem Verstärker-Frequenzband von 0,3- bis 3,0 kHz.

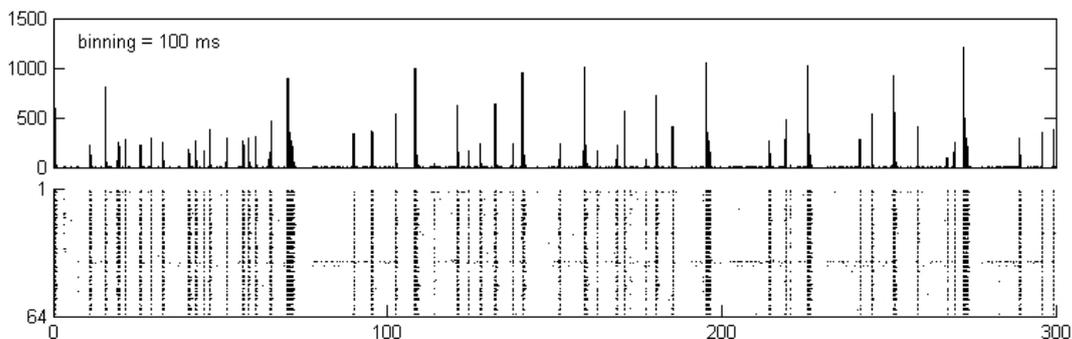


Abbildung 65. Histogramm der gemessenen Spikeaktivität 7 Wochen nach Beginn der Zellkultur, ebenfalls in einem Zeitfenster von 300 s. Daß die Vernetzung der Neurone hier nun sehr gut fortgeschritten ist läßt sich an den scharf voneinander getrennten Spalten im Histogrammen erkennen.

Im Zuge regelmäßiger Messungen der Spikeaktivität konnte die Verknüpfung der Neuronen und das Ausbilden eines Neuronen-Netzwerkes beobachtet werden. Das in Abbildung 64 dargestellte Histogramm zeigt die 2 Wochen nach Beginn der Zellkultur auf allen 60 Elektroden gemessene Spikeaktivität der Neuronen innerhalb eines Zeitfensters von 300 s. Daß zu diesem Zeitpunkt die Vernetzung der Neurone hier noch nicht weit fortgeschritten ist läßt sich an den unscharf voneinander getrennten Spalten im Histogrammen erkennen, d. h., während einige Elektroden keine oder wenig Spikeaktivität messen wird zum gleichen Zeitpunkt auf anderen Elektroden

eine erhöhte Spikeaktivität gemessen. Dies bedeutet, daß die Spikeaktivität aller sich auf dem MEA befindlichen Neuronen noch nicht ausgeprägt synchron und die Vernetzung somit noch nicht weit fortgeschritten ist.

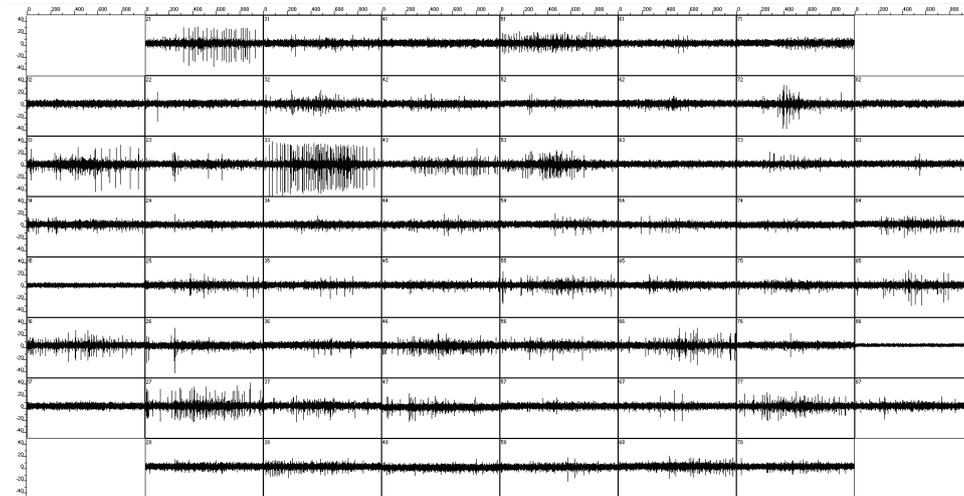


Abbildung 66. Übersicht aller Elektroden eines MEAs während der Messung der Spikeaktivität. Jedes der 60 Fenster (59 Arbeitselektroden sowie die Referenzelektrode) zeigt den gemessenen Spannungsverlauf einer Elektrode im Meßzeitraum von 1000 ms. Die Fensterhöhe entspricht einem Spitze-Spitze-Spannungswert von $-50 \mu\text{V}$ bis $+50 \mu\text{V}$.

Eine gute Vernetzung und Synchronizität der Spikeaktivität der Neurone läßt sich aus dem in Abbildung 65 dargestellten Histogramm ableiten. Dieses nun 7 Wochen nach Beginn der Zellkultur erstellte Histogramm zeigt gut voneinander abgrenzbare Spalten im Histogramm und eine hohe Parallelität der Spikeaktivität auf allen 60 Elektroden, d. h. nahezu alle Elektroden messen entweder gleichzeitig Spikeaktivität oder gleichzeitig keine Spikeaktivität, was eine entsprechend gleichzeitige Aktivität oder gleichzeitige nicht-Aktivität aller nun gut vernetzten Neuronen des MEAs zur Ursache hat.

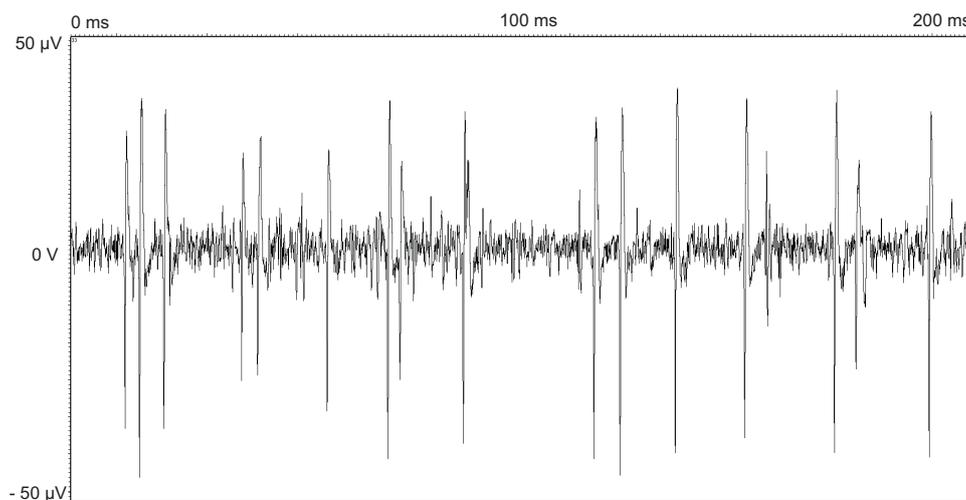


Abbildung 67. Beispielhafter Ausschnitt eines Meßfensters einer Elektrode (Elektrode 33 aus Abbildung 66) während der Messung der Spikeaktivität. Die Fensterbreite entspricht zur besseren Veranschaulichung einem Ausschnitt von 200 ms; die gesamte Meßdauer lag bei 1000 ms. Die Spannungsspitzen der Spikeaktivität in Höhe von $-40 \mu\text{V}$ bis $+40 \mu\text{V}$ lassen sich klar vom $10 \mu\text{V}$ starken Rauschlevel unterscheiden. Mit diesen Werten ergibt sich ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 8:1.

Zur Übersichts-Darstellung der gemessenen Spikeaktivität der Neurone aller 60 einzelnen Elektroden wird eine beispielhaft in Abbildung 66 dargestellte Ansicht mit 60 einzelnen Fenstern, entsprechend den 59 Arbeitselektroden sowie der Referenzelektrode des MEAs, gewählt. Die Fensterbreite entspricht hierbei einem Meßzeitraum von 1000 ms, die Fensterhöhe entspricht einem Spitze-Spitze-Spannungswert von $-50 \mu\text{V}$ bis $+50 \mu\text{V}$. Die in Abbildung 66 dargestellte Übersicht der Spikeaktivität wurde 2 Wochen nach Beginn der Zellkultur und somit zu einem Zeitpunkt noch nicht ausgeprägter neuronaler Vernetzung aufgenommen, erkennbar an der Messung unterschiedlich verlaufenden Spikeaktivitäten auf den einzelnen Elektroden. Einen beispielhaft vergrößerten Ausschnitt eines Elektrodenfensters zeigt Abbildung 67.

Mit diesen Zelltests wurde gezeigt, daß sowohl die neu eingeführte SiO_x -Isolatoroberfläche als auch die neu entwickelten CNT-Elektroden für den vorgesehenen Anwendungszweck biokompatibel und biostabil sind.

4 Diskussion und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Mikroelektroden bestehend aus Carbon-Nanotubes synthetisiert und charakterisiert. Die CNT-Elektroden wurden hierbei in Strukturen etablierter Mikroelektroden-Arrays integriert.

Die am NMI in Serie gefertigten Mikroelektroden-Arrays sind aufgrund ihrer Verwendung von Floatglas-Substraten sowie der verwendeten Materialkombination Titan-Siliziumnitrid für die Leiterbahnen und den Isolator nicht ausreichend hochtemperaturbeständig, um den bei mindestens 550 °C ablaufenden Prozeß der CNT-Synthese unbeschadet überstehen zu können. Entsprechende Vorversuche zeigten insbesondere die Notwendigkeit einer Neuentwicklung eines hochtemperaturbeständigen Leiterbahn-Isolatorsystems, um auf diesem dann den Prozeß der CNT-Synthese anwenden zu können. Das komplette Schichtsystem und dessen Strukturierungen wurden daher in der vorliegenden Arbeit auf Basis von Quarzglas-Substraten neu entwickelt, bevor anschließend auf diesem nun temperaturbeständigen Titannitrid-Siliziumoxid Leiterbahn-Isolatorsystem erfolgreich CNT-Elektroden synthetisiert und charakterisiert werden konnten. Hierbei wurde gezielt auf gängige Prozesse und Materialien der Mikrosystemtechnik zurückgegriffen, um eine spätere Serienfertigung von CNT-MEAs zu ermöglichen.

In den beiden für die Anwendung von MEAs wichtigen Kennwerten Impedanz und Ladungsübertrag weisen CNT-Elektroden im Vergleich zu etablierten TiN-Elektroden eine Verringerung der Impedanz um bis zu 52 % und eine Erhöhung des Ladungsübertrages um den Faktor 3,7 auf. Die verwendete SiO_x-Oberfläche und die CNT-Elektroden erwiesen sich in einem 12-wöchigen Zellkulturtest mit Cortex-Neuronen als biokompatibel und biostabil.

Im Zuge der Prozeßforschung zur Etablierung einer reproduzierbaren CNT-Synthese wurden entsprechende Prozeßparameter entwickelt und erfolgreich angewandt. Obgleich die CNT-Synthese auf MEA-Substraten an sich reproduzierbar ist besteht noch Verbesserungsbedarf bezüglich der Reproduzierbarkeit der CNT-Höhe: die Anwendung identischer Prozeßparameter resultiert gegenwärtig noch nicht in vergleichbaren, sondern in unterschiedlichen CNT-Höhen. Als Grund hierfür kommt eine Beschädigung des TiNs in Betracht. Im 2. Lithographieschritt wird die SiO_x-Isolatorschicht über der TiN-Elektrodenfläche mittels eines CF₄-O₂-Plasmas geätzt. Da dieses Plasma auch in der Lage ist TiN zu ätzen kann es nach dem Durchätzen der SiO_x-Isolatorschicht leicht zu einem übermäßigen Anätzen der unmittelbar darunterliegenden TiN-Schicht kommen, welches zu einer Änderung der Stöchiometrie des TiNs, der Oberflächen-Morphologie oder zu einer Porosität im TiN führen kann. In diesem Fall kann die anschließend aufgesputterte, dünne Nickel-Katalysatorschicht nicht mehr im vollen Umfang zur CNT-Synthese zur Verfügung stehen – es liegt somit eine „Vergiftung“ des Ni-Katalysators durch eine vorgeschädigte TiN-Schicht vor. Die Hypothese der TiN-Schädigung durch übermäßiges Anätzen während des 2. Lithographieschrittes stützt sich auf die Betrachtung zweier beobachteter Phänomene:

1. das bei einem MEA-Substrat versetzt zur TiN-Elektrodenstruktur aufgetretene und in Abbildung 68 dargestellte CNT-Wachstum und
2. das beispielhaft in Abbildung 69 dargestellte Wachstum ringförmiger CNT-Elektroden.

Bei beiden Phänomenen fällt auf, daß über den Durchmesser der Elektrode verteilt die CNT-Höhe teils sehr unterschiedlich ausfällt. Besonders aufschlußreich ist hierbei die nähere Betrachtung des CNT-Wachstums der in Abbildung 68 dargestellten Elektrode: da bei diesem Substrat ein durch unpräzise Ausrichtung der Belichtungsmaske (das sog. *Mask Alignment*) entstandener Versatz bei der Strukturierung des Isolators dementsprechend auch den selben räumlichen Versatz der Katalysatorbeschichtung nach sich zog – beides wird im selben Lithographieschritt strukturiert – kann im vorliegenden Fall gut nachvollzogen werden, daß die CNTs kaum auf der TiN-Elektrodenfläche, jedoch in guter Homogenität und Höhe einerseits umlaufend ringförmig sowie jeweils auf einer größeren Fläche zwischen der 3- und 6-Uhr-Position und auf einer etwas kleineren Fläche zwischen der 6- und 8-Uhr-Position synthetisiert wurden. Das ringförmige CNT-Wachstum konnte stattfinden, da beim Ätzen des SiO_x -Isolators am Übergang vom Isolator runter zur Elektrodenfläche eine ringförmige SiO_x -Flanke bestehen bleibt und diese beispielhaft in Abbildung 69 dargestellte Flanke nach dem Aufputtern des Ni-Katalysators eine geeignete Grundlage zur anschließenden CNT-Synthese darstellt. Das CNT-Wachstum auf den beiden beschriebenen flächigen Stellen fand unmittelbar auf dem Quarzglas-Substrat statt, da an diesen beiden Stellen bedingt durch den räumlichen Versatz der Isolator nicht auf TiN, sondern auf dem Quarzglas-Substrat geätzt wurde. Der im folgenden Prozessschritt somit unmittelbar auf dem Quarzglas-Substrat abgeschiedene Ni-Katalysator ermöglichte dort dann CNT-Wachstum, da Quarzglas ebenfalls eine geeignete Grundlage zur anschließenden CNT-Synthese darstellt.

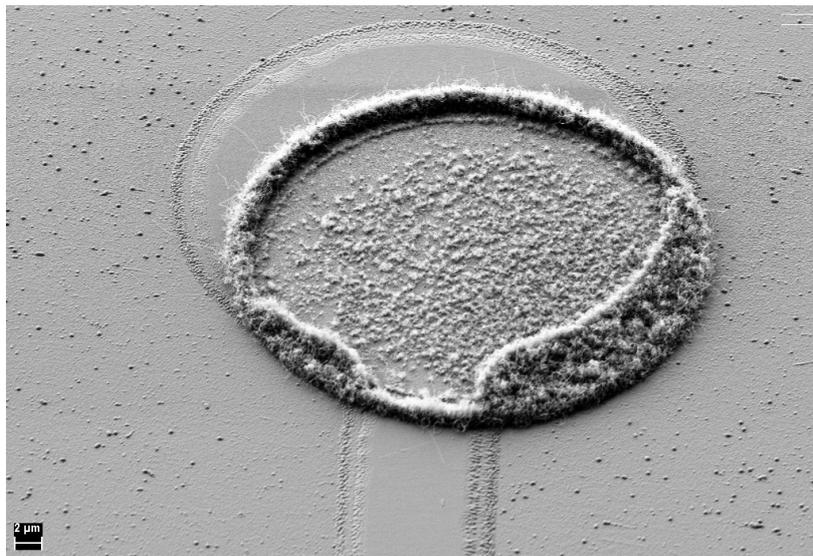


Abbildung 68. Inhomogene Verteilung der CNT-Höhe auf der TiN-Elektrodenfläche. Es fällt auf, daß auf dieser Elektrodenfläche lediglich CNTs von geringer Höhe und Dichte synthetisiert wurden. An anderen Stellen, welche ebenfalls mit Katalysator beschichtet wurden, ist CNT-Wachstum in homogener Dichte und Höhe beobachtbar. Dies ist sowohl auf zwei Flächen jeweils links und rechts des Leiterbahnansatzes als auch umlaufend ringförmig der Fall.

Mit selbiger Überlegung und Schlußfolgerung läßt sich das Auftreten komplett ringförmiger CNT-Elektroden, wie in Abbildung 69 dargestellt, diskutieren und erklären. Auch hier wurde Katalysator auf der umlaufenden, ringförmigen SiO_x -Flanke abgeschieden und ermöglichte dort das CNT-Wachstum, während der auf der angeätzten TiN-Elektrodenfläche abgeschiedene Katalysator dort „vergiftet“ wurde und somit nicht in der zur CNT-Synthese notwendigen katalytischen Wirkung zur Verfügung stehen konnte.

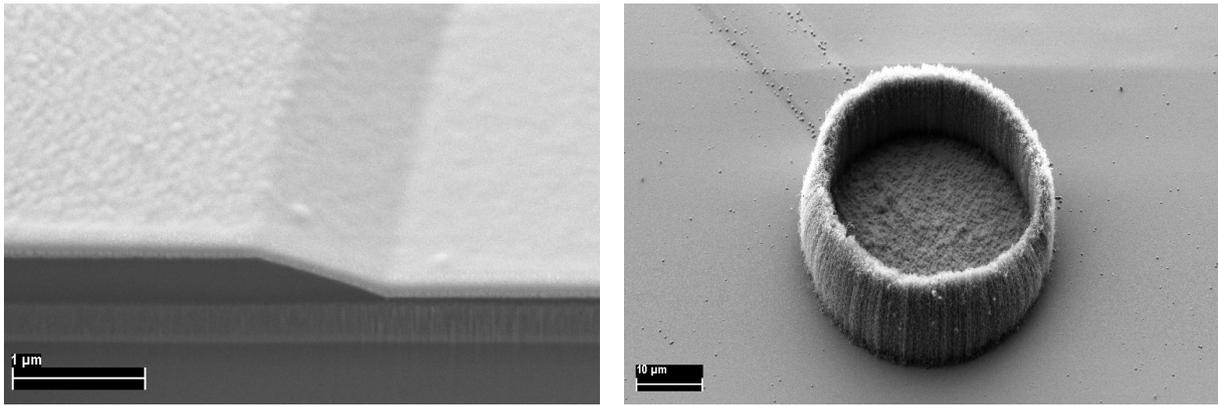


Abbildung 69. Vergrößerte Darstellung von Abbildung 38 (links) zur Sichtbarmachung der SiO_x -Flanke am Übergang zur TiN-Elektrodenfläche. Der auf dieser Flanke abgeschiedene Katalysator findet dort im Gegensatz zur durch den Ätzprozeß vorgeschädigten TiN-Elektrodenfläche eine geeignete Grundlage für die anschließende CNT-Synthese. Das an einem Eierbecher erinnernde Resultat solch einer ringförmigen CNT-Synthese mit sehr gutem CNT-Wachstum am Rand bei nur geringem CNT-Wachstum auf dem Großteil der eigentlichen Elektrodenfläche ist im Bild rechts dargestellt.

Eine mögliche Überprüfung dieser Hypothese ist das Einfügen eines zusätzlichen Prozessschrittes, bei dem nach dem Ätzen des Isolators eine weitere, „frische“ Schicht TiN auf die unmittelbar zuvor freigelegten TiN-Elektrodenflächen abgeschieden wird, welche durch den Ätzprozeß Schaden genommen haben können. Im nächsten Prozessschritt wird dann der Katalysator auf der zweiten, nun unbeschädigten TiN-Schicht abgeschieden und zusammen mit dieser via Lift-Off strukturiert.

Aufgrund des o. g. Auftretens ringförmiger und in ihrer Höhe bisher nicht reproduzierbaren CNT-Elektroden konnte nicht getestet werden, welchen Einfluß die Höhe der CNTs auf die spätere Anwendung in Zellkulturen hat. Denkbar wäre beispielweise, daß sich die Zellen ab einer bestimmten CNT-Höhe, welche sie nicht mehr „erklimmen“ können um sich auf der CNT-Elektrode selbst niederzulassen, dafür vermehrt um die CNT-Elektrode herum ansiedeln und dies eine entsprechend andere Netzwerkbildung zur Folge hat.

Eine weitere Option zur Untersuchung des Einflusses von CNTs auf Zellen stellt die Synthese von CNTs auch zwischen den CNT-Elektroden und der restlichen Fläche des MEA-Substrates dar. Da CNT-Flächen von Zellen als Substrat angenommen und dort gut kultiviert werden können sind im Vergleich zu der jetzigen SiO_x -Fläche, welche für die Zellen die überwiegende Fläche des MEA-Substrates darstellt, ein verändertes Anwachsverhalten und eine veränderte Netzwerkbildung denkbar.

Durch die bei der CNT-Synthese über die Wachstumsdauer gegebene Möglichkeit gezielt CNTs in einer definierten Höhe zu synthetisieren besteht die Möglichkeit, mit der Höhe der CNT-Elektroden weit in den μm -Bereich vorzustößen und diese als 3D-Elektrode zu verwenden.

Obwohl sich eine gute Reinigungs- und Autoklavierbarkeit und somit Haftung der CNT-Elektroden auf dem MEA-Substrat zeigte sollte in zukünftigen Arbeiten überprüft werden, ob die Methoden zur Verbesserung der Haftung von Su et al. [74] auf die vorliegende Arbeit anwendbar sind. Su et al. konnten eine signifikante Verbesserung der Haftung von CNTs auf einem Substrat durch Mikrowellenbestrahlung erzielen.

5 Abkürzungsverzeichnis

CNT	engl. <i>Carbon Nanotube</i> ; dt.: Kohlenstoff-Nanoröhre
CNF	engl. <i>Carbon Nanofiber</i> ; dt.: Kohlenstoff-Nanofaser
CV	engl. <i>Cyclic Voltammetry</i> ; dt.: Zyklische Voltammetrie
CVD	engl. <i>Chemical Vapor Deposition</i> ; dt.: Chemische Gasphasenabscheidung
DIW	deionisiertes Wasser
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	engl. <i>Deoxyribonucleic Acid</i> ; dt.: Desoxyribonukleinsäure
EDX	engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> ; dt.: Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
FIB	engl. <i>Focused Ion Beam</i> ; dt.: Fokussierter Ionenstrahl
ITO	engl. <i>Indium Tin Oxide</i> ; dt.: Indium-Zinn-Oxid
MEA	Mikroelektroden-Array
MWCNT	engl. <i>Multi Walled CNT</i> ; dt.: mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhre
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PBS	engl. <i>Phosphate Buffered Saline</i> ; dt.: phosphat-gepufferte Salzlösung
PECVD	plasmagestützte CVD
PEI	Polyethylenimin
PVD	engl. <i>Physical Vapor Deposition</i> ; dt.: Physikalische Gasphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	engl. <i>Reactive Ion Etching</i> ; dt.: Reaktives Ionenätzen
SWCNT	engl. <i>Single Walled CNT</i> ; dt.: einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TiN	Titannitrid

6 Danksagung

Meiner Familie – für die immerwährende und bedingungslose Unterstützung!

Herrn Prof. Dr. Dieter P. Kern für die Betreuung der Doktorarbeit sowie den Herrn Prof. Dr. David A. Wharam, Frau Prof. Dr. Monika Fleischer und Herrn Prof. Dr. Dieter Kölle für die spontane Bereitschaft zur Erstellung des Zweitgutachtens bzw. Prüfung der Arbeit.

Den Herren Dr. Claus Burkhardt, Prof. Dr. Volker Bucher, Dr. Alfred Stett und Dr. Wilfried Nisch gebührt mein großer Dank für stets offene Türen und Ohren, Ratschläge und die langfristige Unterstützung.

Mein Dank geht selbstverständlich auch an die zahlreichen Helfer und Helferinnen des Labor- und Arbeitsalltages, die mich – sei es fachlich, sei es kulinarisch, sei es durch Worte – unterstützt und mir das Leben erleichtert haben: Angelika Stumpf, Anne Müller, Barbara Vorkauf, Dr. Birgit Schröppel, Christine Dürr, Edith Knapp, Franziska Besca, Dr. Gerhard Heusel, Katja Gutöhrlein, Kerstin Schneider, Kia Tavakoli, Dr. Michael Häffner, Dr. Ramona Samba, Dr. Ronny Löffler, Sebastian Röhler, Stefan Klaus, Sylvia Dreher, Thomas Geiger, Thoralf Herrmann und Dr. Udo Kraushaar.

Literatur

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [2] M. Monthieux and V.L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9):1621–1623, 2006.
- [3] P.J.F. Harris and MyiLibrary. *Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications*. Cambridge University Press Cambridge, 2009.
- [4] BQ Wei, R. Vajtai, and PM Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79:1172, 2001.
- [5] J. Robertson. Realistic applications of cnts. *Materials Today*, 7(10):46–52, 2004.
- [6] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, and R.S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453):637, 2000.
- [7] N.M. Pugno. On the strength of the carbon nanotube-based space elevator cable: from nanomechanics to megamechanics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:S1971, 2006.
- [8] B.C. Edwards. Design and deployment of a space elevator. *Acta Astronautica*, 47(10):735–744, 2000.
- [9] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.M. Cassell, and H. Dai. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. *Science*, 283(5401):512, 1999.
- [10] R. Martel, T. Schmidt, HR Shea, T. Hertel, and P. Avouris. Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73:2447, 1998.
- [11] J. Sandler, MSP Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and AH Windle. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 40(21):5967–5971, 1999.
- [12] Z. Liu, K. Chen, C. Davis, S. Sherlock, Q. Cao, X. Chen, and H. Dai. Drug delivery with carbon nanotubes for in vivo cancer treatment. *Cancer research*, 68(16):6652, 2008.
- [13] J. Wang. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis*, 17(1):7–14, 2005.
- [14] M.A. Correa-Duarte, N. Wagner, J. Rojas-Chapana, C. Morszeck, M. Thie, and M. Giersig. Fabrication and biocompatibility of carbon nanotube-based 3d networks as scaffolds for cell seeding and growth. *Nano letters*, 4(11):2233–2236, 2004.
- [15] Donald M Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew, 2010.
- [16] Milton Ohring. *Materials science of thin films*. Academic press, 2001.
- [17] Daniel Dobkin and Michael K Zuraw. *Principles of chemical vapor deposition*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [18] MS Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7):883–891, 1995.
- [19] E. Kymakis, I. Alexandou, and GAJ Amaratunga. Single-walled carbon nanotube-polymer composites: electrical, optical and structural investigation. *Synthetic Metals*, 127(1-3):59–62, 2002.

- [20] K.B.K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla, and W.I. Milne. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, 10(1), 2003.
- [21] C.P. Deck and K. Vecchio. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. *Carbon*, 44(2):267–275, 2006.
- [22] YS Chen, JH Huang, JL Hu, CC Yang, and WP Kang. Synthesis of single-walled carbon nanotubes produced using a three layer al/fe/mo metal catalyst and their field emission properties. *Carbon*, 45(15):3007–3014, 2007.
- [23] M. Häffner, A. Haug, R.T. Weitz, M. Fleischer, M. Burghard, H. Peisert, T. Chasse, and D.P. Kern. E-beam lithography of catalyst patterns for carbon nanotube growth on insulating substrates. *Microelectronic Engineering*, 85(5):768–773, 2008.
- [24] E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, V. Saini, F. Watanabe, A.R. Biris, A. Bonpain, J.J. Garbay, A. Meriet, M. Richard, et al. The influence of fe-co/mgo catalyst composition on the growth properties of carbon nanotubes. *Particulate Science and Technology*, 27(3):222–237, 2009.
- [25] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J.K. Nørskov. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. *Nature*, 427(6973):426–429, 2004.
- [26] S. Hofmann, G. Csanyi, AC Ferrari, MC Payne, and J. Robertson. Surface diffusion: the low activation energy path for nanotube growth. *Physical review letters*, 95(3):36101, 2005.
- [27] M.S. Bell, K.B.K. Teo, R.G. Lacerda, WI Milne, D.B. Hash, and M. Meyyappan. Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Pure and applied chemistry*, 78(6):1117–1126, 2006.
- [28] MS Bell, KBK Teo, and WI Milne. Factors determining properties of multi-walled carbon nanotubes/fibres deposited by pecvd. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40:2285, 2007.
- [29] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, and J. Robertson. Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Journal of Applied physics*, 92:3299, 2002.
- [30] KBK Teo, M. Chhowalla, GAJ Amaratunga, WI Milne, DG Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wycisk, and D. Pribat. Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon. *Applied Physics Letters*, 79:1534, 2001.
- [31] C.J. Lee and J. Park. Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 77:3397, 2000.
- [32] J.I. Sohn, C.J. Choi, S. Lee, and T.Y. Seong. Growth behavior of carbon nanotubes on fe-deposited (001) si substrates. *Applied Physics Letters*, 78:3130, 2001.
- [33] T. De los Arcos, F. Vonau, MG Garnier, V. Thommen, H.G. Boyen, P. Oelhafen, M. Düggelin, D. Mathis, and R. Guggenheim. Influence of iron–silicon interaction on the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 80:2383, 2002.
- [34] J. Garcia-Cespedes, S. Thomasson, KBK Teo, IA Kinloch, WI Milne, E. Pascual, and E. Bertran. Efficient diffusion barrier layers for the catalytic growth of carbon nanotubes on copper substrates. *Carbon*, 47(3):613–621, 2009.

- [35] C.W. Lam, J.T. James, R. McCluskey, and R.L. Hunter. Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicological Sciences*, 77(1):126, 2004.
- [36] J. Muller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J.F. Heilier, M. Delos, M. Arras, A. Fonseca, J.B. Nagy, and D. Lison. Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207(3):221–231, 2005.
- [37] L. Ma-Hock, S. Treumann, V. Strauss, S. Brill, F. Luizi, M. Mertler, K. Wiench, A.O. Gamer, B. Van Ravenzwaay, and R. Landsiedel. Inhalation toxicity of multiwall carbon nanotubes in rats exposed for 3 months. *Toxicological Sciences*, 112(2):468, 2009.
- [38] A. Magrez, S. Kasas, V. Salicio, N. Pasquier, J.W. Seo, M. Celio, S. Catsicas, B. Schwaller, and L. Forró. Cellular toxicity of carbon-based nanomaterials. *Nano Letters*, 6(6):1121–1125, 2006.
- [39] N.A. Monteiro-Riviere, R.J. Nemanich, A.O. Inman, Y.Y. Wang, and J.E. Riviere. Multi-walled carbon nanotube interactions with human epidermal keratinocytes. *Toxicology Letters*, 155(3):377–384, 2005.
- [40] K. Pulskamp, S. Diabaté, and H.F. Krug. Carbon nanotubes show no sign of acute toxicity but induce intracellular reactive oxygen species in dependence on contaminants. *Toxicology Letters*, 168(1):58–74, 2007.
- [41] M. Davoren, E. Herzog, A. Casey, B. Cottineau, G. Chambers, H.J. Byrne, and F.M. Lyng. In vitro toxicity evaluation of single walled carbon nanotubes on human a549 lung cells. *Toxicology in vitro*, 21(3):438–448, 2007.
- [42] A. Simon-Deckers, B. Gouget, M. Mayne-L’Hermite, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, and M. Carrière. In vitro investigation of oxide nanoparticle and carbon nanotube toxicity and intracellular accumulation in a549 human pneumocytes. *Toxicology*, 253(1-3):137–146, 2008.
- [43] S. Barillet, A. Simon-Deckers, N. Herlin-Boime, M. Mayne-L’Hermite, C. Reynaud, D. Cassio, B. Gouget, and M. Carrière. Toxicological consequences of tio₂, sic nanoparticles and multi-walled carbon nanotubes exposure in several mammalian cell types: an in vitro study. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(1):61–73, 2010.
- [44] A. Shvedova, V. Castranova, E. Kisin, D. Schwegler-Berry, A. Murray, V. Gandelsman, A. Maynard, and P. Baron. Exposure to carbon nanotube material: assessment of nanotube cytotoxicity using human keratinocyte cells. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 66(20):1909–1926, 2003.
- [45] G. Jia, H. Wang, L. Yan, X. Wang, R. Pei, T. Yan, Y. Zhao, and X. Guo. Cytotoxicity of carbon nanomaterials: single-wall nanotube, multi-wall nanotube, and fullerene. *Environmental science & technology*, 39(5):1378–1383, 2005.
- [46] D. Cui, F. Tian, C.S. Ozkan, M. Wang, and H. Gao. Effect of single wall carbon nanotubes on human hek293 cells. *Toxicology Letters*, 155(1):73–85, 2005.
- [47] M.P. Mattson, R.C. Haddon, and A.M. Rao. Molecular functionalization of carbon nanotubes and use as substrates for neuronal growth. *Journal of Molecular Neuroscience*, 14(3):175–182, 2000.
- [48] H. Hu, Y. Ni, V. Montana, R.C. Haddon, and V. Parpura. Chemically functionalized carbon nanotubes as substrates for neuronal growth. *Nano letters*, 4(3):507–511, 2004.

- [49] T. Gabay, E. Jakobs, E. Ben-Jacob, and Y. Hanein. Engineered self-organization of neural networks using carbon nanotube clusters. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 350(2):611–621, 2005.
- [50] A. Stett, U. Egert, E. Guenther, F. Hofmann, T. Meyer, W. Nisch, and H. Haemmerle. Biological application of microelectrode arrays in drug discovery and basic research. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 377(3):486–495, 2003.
- [51] M. Janders, U. Egert, M. Stelzle, and W. Nisch. Novel thin film titanium nitride micro-electrodes with excellent charge transfer capability for cell stimulation and sensing applications. In *Engineering in Medicine and Biology Society, 1996. Bridging Disciplines for Biomedicine. Proceedings of the 18th Annual International Conference of the IEEE*, volume 1, pages 245–247. Ieee, 1996.
- [52] K. Akagi, Y. Okamoto, T. Matsuura, and T. Horibe. Properties of test metal ceramic titanium alloys. *The Journal of prosthetic dentistry*, 68(3):462–467, 1992.
- [53] TF Retajczyk, AK Sinha, et al. Elastic stiffness and thermal expansion coefficients of various refractory silicides and silicon nitride films. *Thin Solid Films*, 70(2):241–247, 1980.
- [54] M. Gupta, VK Rathi, R. Thangaraj, OP Agnihotri, and KS Chari. The preparation, properties and applications of silicon nitride thin films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 204(1):77–106, 1991.
- [55] J. Mukerji and S.K. Biswas. Synthesis, properties, and oxidation of alumina-titanium nitride composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(1):142–145, 1990.
- [56] F. Jansen, MA Machonkin, N. Palmieri, and D. Kuhman. Thermal expansion and elastic properties of plasma-deposited amorphous silicon and silicon oxide films. *Applied physics letters*, 50(16):1059–1061, 1987.
- [57] J. Li, H.T. Ng, A. Cassell, W. Fan, H. Chen, Q. Ye, J. Koehne, J. Han, and M. Meyyappan. Carbon nanotube nanoelectrode array for ultrasensitive dna detection. *Nano letters*, 3(5):597–602, 2003.
- [58] J. Koehne, J. Li, A.M. Cassell, H. Chen, Q. Ye, H.T. Ng, J. Han, and M. Meyyappan. The fabrication and electrochemical characterization of carbon nanotube nanoelectrode arrays. *J. Mater. Chem.*, 14(4):676–684, 2003.
- [59] K. Wang, H.A. Fishman, H. Dai, and J.S. Harris. Neural stimulation with a carbon nanotube microelectrode array. *Nano letters*, 6(9):2043–2048, 2006.
- [60] T. Gabay, M. Ben-David, I. Kalifa, R. Sorkin, Z.R. Abrams, E. Ben-Jacob, and Y. Hanein. Electrochemical and biological properties of carbon nanotube based multi-electrode arrays. *Nanotechnology*, 18:035201, 2007.
- [61] G. Gabriel, R. Gómez-Martínez, and R. Villa. Single-walled carbon nanotubes deposited on surface electrodes to improve interface impedance. *Physiological measurement*, 29:S203, 2008.
- [62] G. Gabriel, R. Gómez, M. Bongard, N. Benito, E. Fernández, and R. Villa. Easily made single-walled carbon nanotube surface microelectrodes for neuronal applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(7):1942–1948, 2009.
- [63] M. Endo, YA Kim, Y. Fukai, T. Hayashi, M. Terrones, H. Terrones, and MS Dresselhaus. Comparison study of semi-crystalline and highly crystalline multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79:1531, 2001.

- [64] N. Chandrabhas, AK Sood, D. Sundararaman, S. Raju, VS Raghunathan, GVN Rao, VS Sastry, TS Radhakrishnan, Y. Hariharan, A. Bharathi, et al. Structure and vibrational properties of carbon tubules. *Pramana-Journal of Physics*, 42(5):375–385, 1994.
- [65] H Hiura, TW Ebbesen, K Tanigaki, and H Takahashi. Raman studies of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 202(6):509–512, 1993.
- [66] EF Antunes, AO Lobo, EJ Corat, VJ Trava-Airoldi, AA Martin, and C Verissimo. Comparative study of first-and second-order raman spectra of mwcnt at visible and infrared laser excitation. *Carbon*, 44(11):2202–2211, 2006.
- [67] Padmnabh Rai, Dipti R Mohapatra, KS Hazra, DS Misra, Jay Ghatak, and PV Satyam. Appearance of radial breathing modes in raman spectra of multi-walled carbon nanotubes upon laser illumination. *Chemical Physics Letters*, 455(1):83–87, 2008.
- [68] Y.T. Lee, J. Park, Y.S. Choi, H. Ryu, and H.J. Lee. Temperature-dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800-1100° c. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31):7614–7618, 2002.
- [69] H.C. Su, C.M. Lin, S.J. Yen, Y.C. Chen, C.H. Chen, S.R. Yeh, W. Fang, H. Chen, D.J. Yao, Y.C. Chang, et al. A cone-shaped 3d carbon nanotube probe for neural recording. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(1):220–227, 2010.
- [70] L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han, and M. Meyyappan. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor. *Journal of applied physics*, 91:6027, 2002.
- [71] Christian Colliex. *Elektronenmikroskopie: eine anwendungsbezogene Einführung*. Wiss. Verlag-Ges., 2008.
- [72] Peter J Goodhew and John F Humphreys. *Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung*. McGraw-Hill, 1991.
- [73] Stanley L Flegler, John W Heckman, and Karen L Klomparens. *Elektronenmikroskopie. Spektrum Akademischer, Heidelberg*, 1995.
- [74] H.C. Su, C.H. Chen, Y.C. Chen, D.J. Yao, H. Chen, Y.C. Chang, and T.R. Yew. Improving the adhesion of carbon nanotubes to a substrate using microwave treatment. *Carbon*, 48(3):805–812, 2010.