

Исследование электрохимических сенсоров на подложке

Аннотация

В данной работе представлен метод исследования электрохимических сенсоров на уровне подложки. Как правило, такие сенсоры перед проведением их электрохимического тестирования подвергаются резке на кристаллы, а затем корпусируются. В настоящее время для снижения затрат тестирование происходит непосредственно перед резкой на кристаллы без необходимости корпусировки, которая может быть дороже, чем изготовление самого сенсора. В статье описан способ характеристики с применением зондовой станции для обеспечения электрического контакта к отдельным кристаллам простых электрохимических сенсоров на подложке, которые изготовлены с использованием гидрофобной плёнки фоторезиста, удерживающей электролит.

I. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимический сенсор – востребованное изделие, которое используется в самых разных областях промышленности: от производственного мониторинга до фундаментальных научных исследований [1]–[4]. Одним из наиболее распространенных способов изготовления электрохимических сенсоров является МЭМС-технология (микроэлектромеханические системы), которая позволяет изготавливать необходимое количество сенсоров, идентичных по своим параметрам и характеристикам. Такие сенсоры могут быть масштабированы до микронного размера и изготовлены в едином процессе с КМОП-структурами (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) [5]–[7], что позволяет применить средства и способы измерений, используемые в полупроводниковом производстве, для исследования характеристик электрохимических сенсоров до этапа корпусирования [8]. Как правило, электроды электрохимического сенсора тестируются уже после резки и корпусировки, что является дорогостоящим и трудоемким процессом

производства сенсоров. В этой работе продемонстрирован метод тестирования электрохимических сенсоров на уровне подложки. Преимущество метода заключается в возможности быстрой характеристики множества различных топологий электрохимических сенсоров без необходимости их корпусирования. Это позволит значительно ускорить процесс разработки технологии производства сенсоров путем корректировки топологии электродов и систематической оценки результатов измерений. Кроме того, предложенный подход дает возможность проводить контроль стадий технологического процесса и выявлять брак на различных этапах производства.

Для демонстрации применимости предложенного метода измерения электрохимических тестовых структур, выполненные на ручной зондовой станции, были сопоставлены с измерениями, выполненными в традиционной электрохимической измерительной установке. Также была показана возможность использования зондовой станции для получения карты распределения характеристик сенсоров по подложке, и были предложены требования к полностью автоматизированной системе.



Рис. 1. Топология тестовой структуры, включающей трехэлектродную ячейку на кристалле

II. ТОПОЛОГИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТЕСТОВОЙ СТРУКТУРЫ

А. Топология тестовой структуры

Тестовые структуры представляют собой трехэлектродные ячейки, расположенные на кристаллах размером 3 x 3 мм (рис. 1). Напряжение и ток подаются и измеряются на центральном рабочем электроде (РЭ). Внутренний кольцевой электрод вокруг РЭ является псевдо-электродом сравнения (ЭС) с известным потенциалом, относительно которого подаются и измеряются потенциалы на РЭ. С помощью внешнего кольцевого электрода (противоэлектрод – ПЭ) подается ток, необходимый для химических реакций, происходящих на РЭ. В данной работе РЭ изготавливался в виде одиночного квадратного или дискового микроэлектрода с длиной стороны квадрата или диаметром 20, 50 и 100 мкм либо в виде квадратной матрицы дисков диаметром 20 и 50 мкм и шагом 100 и 150 мкм. Для удержания жидкости над электродами использовался слой позитивного фоторезиста с вытравленной квадратной областью (рис. 1).

Б. Изготовление тестовой структуры

Тестовая структура состоит из металлического слоя, расположенного между двумя изолирующими слоями. На кремниевой (Si) подложке диаметром 100 мм был термически выращен слой диоксида кремния (SiO₂) толщиной 500 нм. Затем был напылен слой платины (Pt) толщиной 50 нм с адгезионным подслоем титана (Ti) толщиной 10 нм, и выполнена фотолитография с целью создания электродов, контактных площадок и межсоединений.

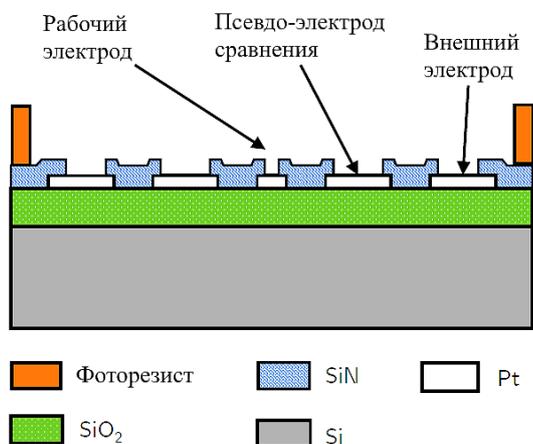


Рис. 2. Поперечное сечение топологии тестовой структуры

Далее с помощью метода PECVD (химическое осаждение из газовой фазы, усиленное плазмой) был нанесен слой нитрида кремния (SiN) толщиной 500 нм для защиты металла от раствора. В данном слое были вытравлены окна для доступа к контактным площадкам и электродам. Поперечное сечение кристалла по РЭ представлено на рис. 2. Толщина слоев увеличена для удобства.

В. Гидрофобный слой

Для удержания жидкого электролита над электродами на подложку нанесли методом центрифугирования слой фоторезиста Rohm&Haas SPR 350-1.2, в котором были проэкспонированы и проявлены области над контактными площадками для обеспечения электрического контакта и квадратная область размером 900 x 900 мкм над электродами. Данное решение помогло предотвратить затекание жидкости на контактные площадки, поскольку фоторезист является более гидрофобным, чем изолирующий слой SiN. В таблице 1 представлены значения краевых углов смачивания фоторезиста и SiN, измеренные с использованием деионизованной воды. Разницы в угле смачивания в 34° достаточно для удержания жидкости над электродами. На рис. 3 показана фотография фоторезиста, удерживающего деионизованную воду над электродом. Можно использовать более гидрофобные материалы, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ) или моноклор-п-ксилилен (парилен С) [9], [10], однако применение данных материалов усложнит технологический процесс. И хотя фоторезист не является столь гидрофобным материалом, его преимущество заключается в простоте применения и последующего удаления после измерений.

Таблица 1. Краевые углы смачивания SiN и фоторезиста

Материал	Угол смачивания
SiN	36° ± 7°
SPR350-3	70° ± 8°

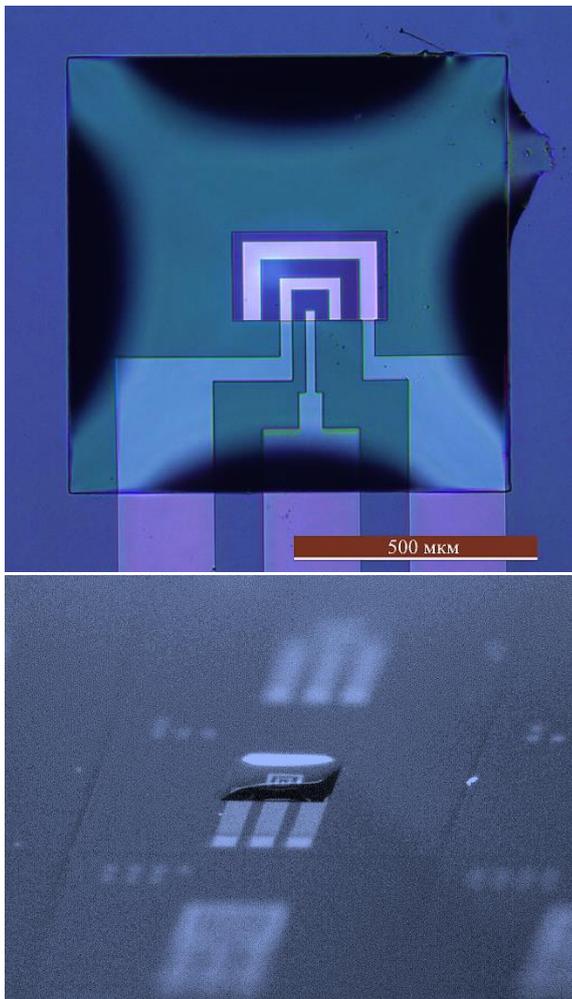


Рис. 3. Фоторезист, удерживающий деионизованную воду над электродом

III. ЭКСПЕРИМЕНТ

А. Экспериментальная установка

Электрохимические измерения проводились с использованием ручной зондовой станции Everbeing EB-8 в экранированной камере. Зондовые иглы были размещены на контактных площадках кристалла и подключены к потенциостату Metrohm Autolab Micro III. Раствор дозировался через микропипетку, держатель которой был закреплён на микроманипуляторе и находился над областью электродов. Силиконовая трубка соединяла держатель пипетки со шприцем, с помощью которого контролировался поток жидкости. Общий вид экспериментальной установки, включающей ручную зондовую станцию, представлен на рис. 4.

Результаты измерений сравнивались с эталонными измерениями, которые были выполнены на традиционной электрохимической измерительной установке, включающей стеклянную мензурку, расположенную в клетке Фарадея с отдельными платиновыми противозлектродом и псевдоэлектродом сравнения. Данные электроды представляли собой Si, покрытый слоем SiN толщиной 500 нм, слоем Pt толщиной 50 нм с адгезионным подслоем Ti толщиной 10 нм. РЭ – Pt-диск диаметром 20 мкм.

Б. Измерения

Для исследования электродов в установке с зондовой станцией применялась стандартная электрохимическая методика измерения, называемая циклической вольтамперометрией. Данная методика заключается в циклическом линейном изменении потенциала на рабочем электроде (относительно электрода сравнения) между двумя заданными значениями и измерении протекающего тока. Указанная методика применяется в растворах электролитов, содержащих вещество, которое подвергается электрохимическому окислению и восстановлению в используемом диапазоне потенциалов – окислительно-восстановительная пара. В данной работе использовался широко распространенный ферри/ферроцианид ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) [11], [12]. Раствор состоял из 1 мМ феррицианида калия и 1 мМ ферроцианид калия растворённых в фоновом электролите



Рис. 4. Экспериментальная установка, включающая зондовую станцию, манипуляторы с зондами и держатель пипетки

100 мМ хлорида калия. Несмотря на экранировку зондовой станции было замечено, что измерения искажались электрическими помехами, влияющими на электрохимическую реакцию. Поэтому для коррекции данных использовался алгоритм 8-точечного быстрого преобразования Фурье в программном обеспечении для построения и анализа графиков Originlab Origin 2016.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ

А. Сравнение результатов на подложке и в мензурке

Возможность проведения достоверных электрохимических измерений на подложке была подтверждена сравнением измерений, сделанных с использованием зондовой станции, с измерениями, проведенными в традиционной электрохимической измерительной системе. Циклические ВАХ окислительно-восстановительной реакции ферри/ферроцианида, полученные в мензурке и на установке с использованием зондовой станции, представлены на *рис. 5*.

В обоих случаях форма циклических ВАХ является типичной для электрохимической реакции микроэлектрода. По мере подачи положительного потенциала ферроцианид окисляется до феррицианида, генерируя положительный ток, в то же время при подаче отрицательного потенциала отрицательный ток генерируется восстановлением феррицианида до ферроцианида. В рассматриваемых условиях ток ограничивается диффузией анализируемого вещества к электроду и достигает стационарного значения (i_L). Данную величину количественно можно определить с помощью формулы [13], [14]:

$$i_L = BnFDcr \quad (1)$$

где n – число электронов, переданных в реакции, F – постоянная Фарадея, D и c – коэффициент диффузии и концентрация реагента соответственно, а r – радиус дискового электрода (или l – длина стороны квадрата), B – безразмерный коэффициент, зависящий от геометрии электрода, равен 4 для диска и 2,3 для квадрата.

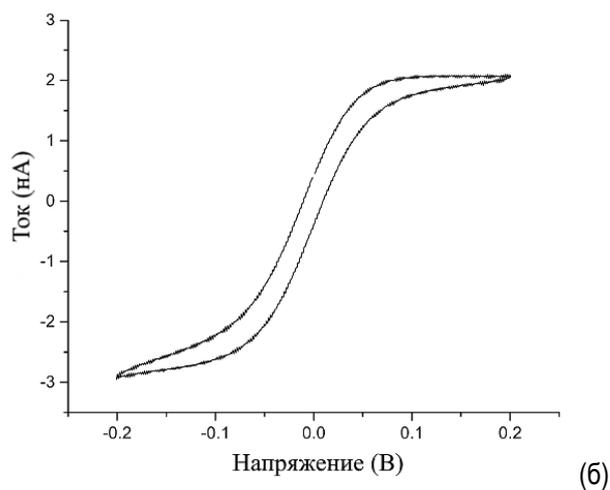
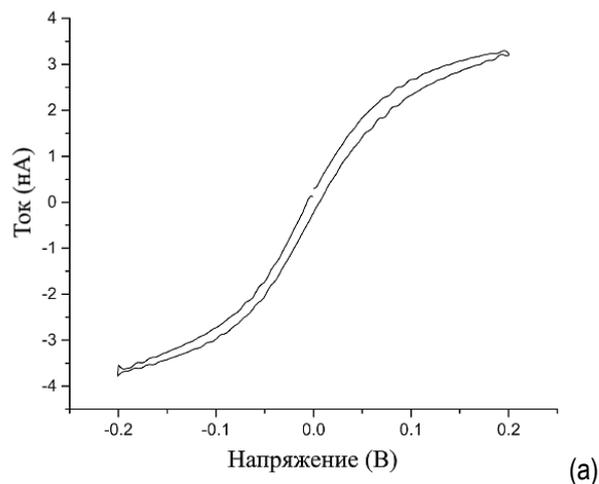


Рис. 5. ВАХ, полученная на дисковом электроде диаметром 20 мкм при $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ с использованием зондовой станции (а), и такое же измерение в установке с мензуркой (б)

Данная формула позволяет сравнить теоретические и измеренные токи. Используя справочное значение для D , равное $6,67 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [15], был рассчитан теоретический предельный ток для реакции восстановления, величина которого представлена в *таблице II* вместе с измеренными токами обеих установок.

Таблица II. Теоретическое значение тока и среднее значение измеренного предельного тока двух установок, $N = 5(\pm 3\sigma)$

Эксперимент	Ток, нА
Теория	2,57
Подложка	$2,77 \pm 0,45$
Мензурка	$2,48 \pm 0,29$

Указанные в *таблице II* значения совпадают друг с другом в пределах погрешности, что подтверждает возможность использования зондовой станции при проведении электрохимических исследований. Кроме того, форма циклической ВАХ характерна для электрохимической реакции, проходящей на микроэлектроде, где диффузия является ограничивающим фактором скорости реакции.

Следует отметить, что погрешность тока на подложке выше, чем в мензурке. Данный факт может быть обусловлен шумами зондовой станции, возникающими в соединительных кабелях, проведенных к потенциостату, который расположен вне экранированной камеры. На результат измерений также влияла разница в температуре окружающей среды двух экспериментов или, что более вероятно, изменение концентрации анализируемого вещества с течением времени. Повидимому, это было вызвано испарением жидкости из капли, что привело к увеличению относительной концентрации раствора электролита. Этот эффект можно увидеть на циклических ВАХ, представленных на *рис. 6*, где токи, относящиеся к реакциям восстановления/окисления, со временем увеличиваются. В конечном итоге ток внезапно падает почти до нуля, что указывает на полное испарение жидкости и, следовательно, потерю электрического контакта между электродами. Другое различие между этими двумя экспериментами заключается в сложности электрохимической очистки электродов на подложке, обусловленной необходимостью смены чистящего и анализируемого раствора.

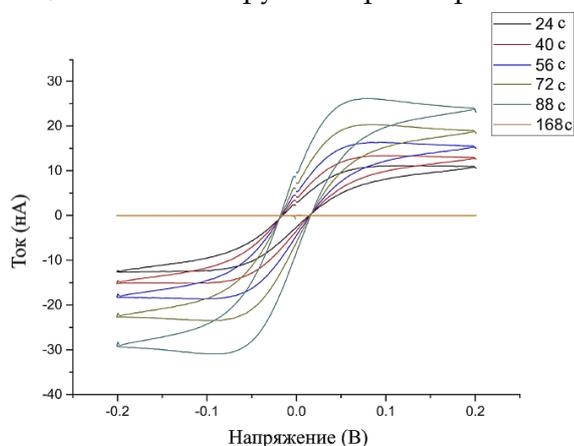


Рис. 6. ВАХ, полученные с разным временем при 100 мВс^{-1} на дисковом электроде диаметром 50 мкм

Указанная необходимость смены растворов способствовала небольшим различиям в форме циклических ВАХ, а также увеличению погрешности измерений на зондовой станции.

Б. Измерения различных электродов

Составление карты распределения параметров устройств на подложке является мощным инструментом для оценки технологических процессов, а также увеличения выхода годных и однородности характеристик изделий [16]. Чтобы показать, что данная методика может использоваться при изготовлении электрохимических сенсоров, были проведены те же измерения циклической вольтамперометрии для девяти соседних электрохимических ячеек (*рис. 7 (а)*).

Полученные циклические ВАХ показаны на *рис. 7 (б)*. В *таблице III* представлены данные топологий электродов. Все электроды дали прогнозируемую электрохимическую реакцию, причем более крупные электроды (VI) и (IX) размером 100 мкм, представленные на *рис. 7* дали пики, характерные для электрохимических реакций, проходящих на поверхности макроэлектродов. Такой переход между макро- и микроэлектродным поведением обычно происходит в промежутке размеров $20 \div 50$ мкм и наблюдался для электродов (V) и (VI) на *рис. 7*. Массивы электродов (I), (II) и (III) на *рис. 7* дали большие токи, которые пропорциональны количеству электродов, но форма циклической ВАХ при этом сохранилась.

Таблица III. Данные топологий электродов

Электрод	Геометрия	Размер (мкм)	Шаг (мкм) / кол-во электродов
(I)	Массив дисков	20	100/12
(II)	Массив дисков	50	100/9
(III)	Массив дисков	50	150/9
(IV)	Диск	20	-/1
(V)	Диск	50	-/1
(VI)	Диск	100	-/1
(VII)	Квадрат	20	-/1
(VIII)	Квадрат	50	-/1
(IX)	Квадрат	100	-/1



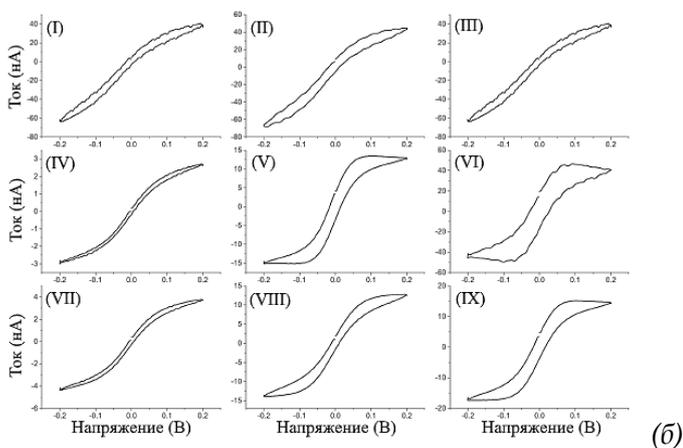
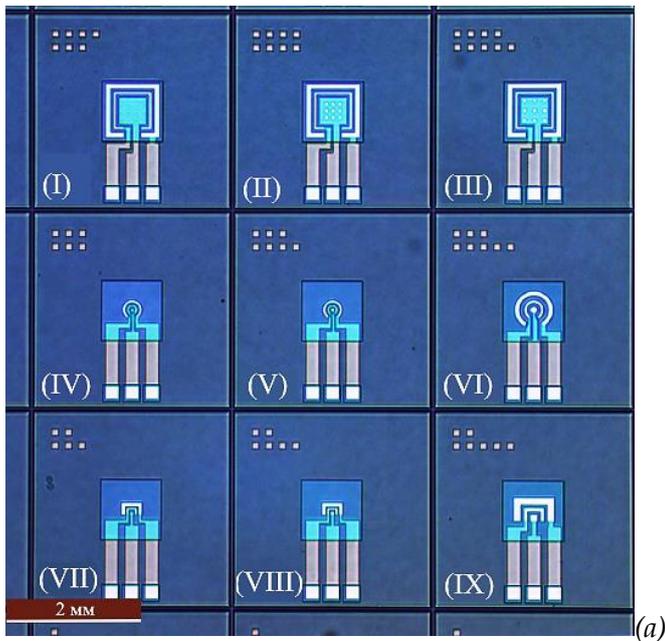


Рис. 7. Девять электрохимических ячеек на поверхности подложек (а) и их ВАХ (б)

V. ВЫВОДЫ

Результаты, приведенные в *таблице II* и на *рис. 5*, подтверждают, что поддающиеся количественной оценке электрохимические измерения могут быть выполнены на подложке с использованием зондовой станции. Тем не менее, испарение электролита создаёт сложности в процессе проведения измерений, поскольку концентрация электролита меняется со временем, и накладывает ограничение на максимальное время измерений. Таким образом время измерения тока ограничено 30÷60 секундами в связи с необходимостью поддержания известной концентрации раствора. Испарение также ограничивает максимальное

время эксперимента, так как капля со средним размером 1 мм при нормальных условиях полностью испаряется в течение 5 минут. Столь малое время испарения раствора создало проблему для измерений, однако позволило провести электрохимическую оценку времени испарения капли. Существуют способы устранения процесса испарения. Например, решение может заключаться в использовании уплотнений [17], которые предотвратят испарение жидкости, или в постоянной дозированной подаче раствора для сохранения концентрации. Хотя после высыхания капли на поверхности подложки остаются соли, они легко смываются деионизованной водой. Также представляет проблему электрохимическая очистка, так как смена между чистящим и анализируемым растворами может привести к попаданию воздуха на электроды, что приведет к образованию поверхностных оксидов. Данную проблему можно решить комбинацией окислительно-восстановительного и чистящего растворов, однако такой подход возможно использовать не во всех случаях. Данную систему с зондовой станцией можно использовать для исследования электрохимических сенсоров и выявления бракованных изделий даже с учетом процесса испарения, поскольку величина тока зависит от радиуса круглого или длины стороны квадратного электрода (см. *уравнение (1)*). Отклонение измеренного значения тока от теоретического может указывать на дефекты верхнего изолирующего слоя. Измерение с помощью зондовой станции намного быстрее, чем с мензуркой, особенно в случае исследования столь малых микросенсоров как в данной статье, которые при стандартных измерениях необходимо корпусировать для защиты контактов. Возможность проведения электрохимических исследований на подложках позволяет быстро проводить большое количество измерений. К примеру, получение десяти циклических ВАХ на каждом из девяти электродов, представленных на *рис. 7 (б)*, заняло около 10 минут. Процесс измерений может быть ускорен путём установки автоматического дозатора жидкости и автоматического перемещения столика с образцом, что доступно в полностью автоматизированной электрохимической измерительной установке.

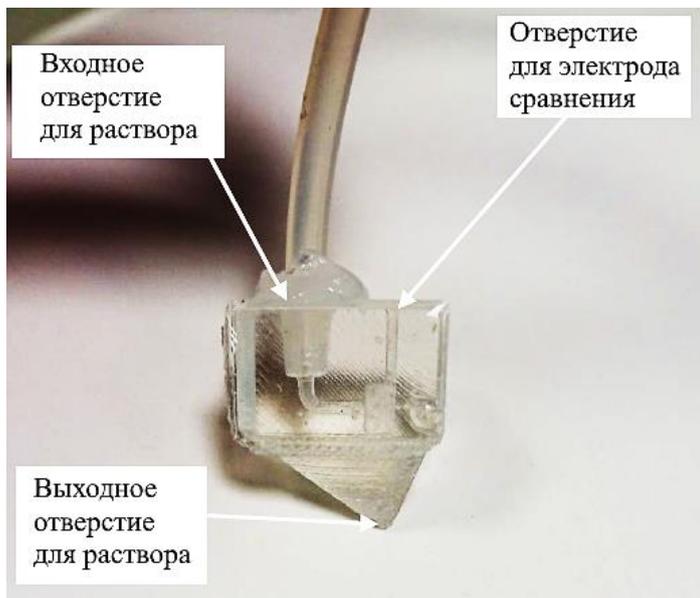


Рис. 8. Фотография микрофлюидной системы, предназначенной для замены пипетки

В будущем планируется разработка установки, описанной выше. На данный момент на заказ разработана микрофлюидная система, которая служит заменой пипетки (рис. 8). Корпус изготовлен из полидиметилсилоксана (ПДМС). С использованием 3D-печати был сделан каркас из акрилонитрил-бутадиен-стирола. Вокруг него был отлит ПДМС, а сам каркас был растворен в ацетоне [18]. Корпус включает два входных отверстия в верхней части: одно для раствора и одно для электрода сравнения, который расширит диапазон электрохимических измерений. Отверстие внизу предназначено для уплотнения вокруг области электродов, уменьшающего испарение раствора.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирован метод проведения измерений электрохимических структур на подложке с помощью зондовой станции и системы для дозирования капель. Электрохимические измерения, проводимые на подложке, при количественной оценке соответствуют характеристикам, полученным с помощью стандартной электрохимической измерительной установки. Были исследованы различные электроды, которые дали прогнозируемую реакцию. Также было продемонстрировано быстрое получение характеристик электродов различных топологий на одной подложке.

Благодарности

Благодарим исследовательский совет по инженерным и физическим наукам Великобритании за предоставление грантов по программам IMPACT (EP/K034510/1) и PACIFIC (EP/L018616/1). Авторы также выражают благодарность EPSRC CDT за помощь в проведении измерений. Все данные, представленные в этой статье, доступны по адресу <http://dx.doi.org/10.7488/ds/2295>. Авторы благодарят EverBeing за предоставление ручной зондовой станции, использованной в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] D. K. Corrigan, J. P. Elliott, E. O. Blair, S. J. Reeves, I. Schmüser, A. J. Walton, and A. R. Mount, "Advances in electroanalysis, sensing and monitoring in molten salts," *Faraday Discussions*, vol. 190, pp. 351–366, 2016.
- [2] E. Gonzalez-Fernandez, N. Avlonitis, A. F. Murray, A. R. Mount, and M. Bradley, "Methylene blue not ferrocene: Optimal reporters for electrochemical detection of protease activity," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 84, pp. 82–88, Oct. 2016.
- [3] M. A. Johnson, "In vivo electrochemical measurements: past, present and future," *Bioanalysis*, pp. 119–122, 2013.
- [4] R. J. Forster, "Microelectrodes: new dimensions in electrochemistry," *Chemical Society Reviews*, vol. 23, no. 4, pp. 289–297, 1994.
- [5] J. G. Terry, I. Schmüser, I. Underwood, D. K. Corrigan, N. J. Freeman, A. S. Bunting, A. R. Mount, and A. J. Walton, "Nanoscale electrode arrays produced with microscale lithographic techniques for use in biomedical sensing applications," *IET nanobiotechnology*, vol. 7, no. 4, pp. 125–134, Dec. 2013.
- [6] N. Jamil, S. Smith, Y. Yang, J. Jia, P. Bagnaninchi, and E. Gonzalez-Fernandez, "Design and fabrication of microelectrodes for electrical impedance tomography of cell spheroids," in *IECBES 2016 - IEEEEMBS Conference on Biomedical Engineering and Sciences*, Feb. 2017, pp. 426–431.
- [7] E. O. Blair, D. K. Corrigan, J. G. Terry, A. R. Mount, and A. J. Walton, "Development and Optimization of Durable Microelectrodes for Quantitative Electroanalysis in Molten Salt," *Journal Of Microelectromechanical Systems*, vol. 24, no. 5, pp. 1346–1354, 2015.
- [8] S. Bahukudumbi and K. Chakrabarty, *Wafer-Level Testing and Test During Burn-In for Integrated Circuits*. Artech House, 2010.

- [9] H. Zou, Y. Li, S. Smith, A. Bunting, A. J. Walton, and J. Terry, "Modification and characterisation of material hydrophobicity for surface acoustic wave driven microfluidics," in *Microelectronic Test Structures (ICMTS)*, 2012 IEEE International Conference on, 2012, pp. 61–65.
- [10] Y. Li, E. O. McKenna, W. Parkes, P. A. R., and A. J. Walton, "The application of fixed hydrophobic patterns for confinement of aqueous solutions in proteomic microarrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, pp. 073 703–1 – 073 703–3, 2011.
- [11] P. H. Daum and C. G. Enke, "Electrochemical kinetics of the ferriferrocyanide couple on platinum," *Analytical Chemistry*, vol. 41, no. 4, pp. 653–656, May 2002.
- [12] J. J. Van Benschoten, J. Y. Lewis, W. R. Heinemann, D. A. Roston, and P. T. Kissinger, "Cyclic voltammetry experiment," *Journal of Chemical Education*, vol. 60, no. 9, pp. 772 – 776, 1983.
- [13] Y. Saito, "A theoretical study on the diffusion current at the stationary electrodes of circular and narrow band types," *Review of Polarography (Japan)*, vol. 15, no. 6, pp. 177 – 187, 1968.
- [14] I. Schmüeser, A. J. Walton, J. G. Terry, H. L. Woodvine, N. Freeman, and A. R. Mount, "A systematic study of the influence of nanoelectrode dimensions on electrode performance and the implications for electroanalysis and sensing," *Faraday Discussions*, vol. 164, pp. 295 – 314, 2013.
- [15] S. J. Konopka and B. McDuffie, "Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry," *Analytical Chemistry*, vol. 42, no. 14, pp. 1741 – 1746, 1970.
- [16] S.-C. Hsu and C.-F. Chien, "Hybrid data mining approach for pattern extraction from wafer bin map to improve yield in semiconductor manufacturing," *International Journal of Production Economics*, vol. 107, pp. 88 – 103, 2007.
- [17] A. Poghossian, K. Schumacher, J. Kloock, C. Rosenkranz, J. Schultze, M. Müller-Veggian, and M. Schöning, "Functional Testing and Characterisation of ISFETs on Wafer Level by Means of a Micro-droplet Cell," *Sensors*, vol. 6, no. 4, pp. 397–404, Apr. 2006.
- [18] A. Buchoux, P. Valluri, S. Smith, A. A. Stokes, P. R. Hoskins, and V. Sboros, "Manufacturing of microcirculation phantoms using rapid prototyping technologies," 2015 37th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC), pp. 5908–5911, Aug. 2015.