

Entwurf, Herstellung und Charakterisierung eines mikromechanischen Quecksilbersensors

**An der Fakultät für
Elektrotechnik und Informationstechnik
der
Universität Dortmund**

Dissertation

**zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften**

Dipl.-Ing. Kwan Schambach

Danksagung:

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als Projektingenieurin mit Förderung der **Deutschen Bundesstiftung Umwelt** bei der Fa. **Gemius e.G.** in Dortmund.

Für den erfolgreichen Abschluß möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen der Fa. **Gemius e.G.** und der **Deutschen Bundesstiftung Umwelt** herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern an der Lehr- und Forschungseinheit Bauelemente der Elektrotechnik, **Arbeitsgebiet Mikroelektronik** für die Sensorherstellung.

Prof. Dr. rer. nat. **K. Eden** und Prof. Dr. rer. nat. **G. Wiegleb**, denen ich diese interessante Themenstellung verdanke, haben die Arbeit mit stetem Interesse und zahlreichen Diskussionen begleitet. Ihre Erfahrung waren mir bei meiner Arbeit eine große Hilfe, sie werden mir sowohl in fachlicher als auch in menschlicher Hinsicht immer ein Vorbild sein.

Dank schulde ich ebenfalls Herrn Prof. Dr. Ing. **H. Gebhard** für seine große Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Ing. **Schumacher** danke ich für die Sensorherstellung und die stets guten Rahmenbedingungen. Ausdrücklich schließe ich hier Herrn Prof. Dr. Ing. **U. Hilleringmann** von der Uni Paderborn mit ein.

Der erfolgreiche Abschluß meiner Arbeit war nur möglich durch die großartige Hilfe des gesamten Technologieteams des Arbeitsgebietes Mikroelektronik an der Uni Dortmund. Gerne erwähne ich hier stellvertretend für alle

Frau **C. Menke-Schumacher**, Frau **K. Kolander**,

Herren Dr. Ing. **J. Horstmann**, Dipl. Ing. **C. Horst**

Dr. Ing. **L. Heinrich**, **M. Kremer**, Dr. Ing. **V. Mankowski**

Dipl. Ing. **A. Wiggershaus** und Dr. Ing. **T. Vieregge**.

Am Schluß danke ich herzlich meinem Mann und meiner Familie für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft, die sie mir jederzeit während dieser Arbeit gaben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Allgemeines über Quecksilber	3
2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften des Quecksilbers	4
2.2 Quecksilber in der Umwelt	5
2.2 Verwendung von Quecksilber	6
2.3 Grenzwerte	6
3. Analyseverfahren zur Hg-Detektion	8
3.1 Fotometrische Messverfahren	8
3.1.1 Atom-Absorptions-Spektroskopie	8
3.1.2 Induktiv-gekoppelte-Plasma-Atomemissionsspektroskopie (ICP- AES)	10
3.1.3 Atomfluoreszenz-Spektroskopie	11
3.2 Chemische Messverfahren	11
3.2.1 Selenium-Sulfid-Detektor	11
3.2.2 Volumetrische Maßanalyse (Jodometrie)	11
3.2.3 Quecksilberprüfröhrchen	12
3.3 Amalgam-Verfahren	12
3.3.1 Quecksilbersorption an Metallen	13
3.3.2 Goldamalgam	15
3.3.3 Vorgang der Quecksilberdiffusions in Gold	16
3.3.4 Sorptionsverhalten von Quecksilber auf Gold	18
4. Entwurf des Sensors und der elektrischen Schaltungen	22
4.1 Entwurf der Goldwiderstände	22
4.2 Heizung und Rückseite	27
4.3 Entwurf der elektrischen Schaltungen	36
4.3.1 Vorverstärkerschaltung	37
4.3.2 Heizungsansteuerung	39
4.3.3 Temperaturmessung	40
4.3.4 Mikrocontrollerschaltung	42
5. Herstellung des Sensors	45
5.1 Erzeugung einer Siliziumnitridschicht	45
5.2 Realisierung der Heiz- und Temperaturwiderstände	46
5.3 Realisierung der Goldwiderstände	48
5.4 Öffnung der Kontaktfenster und Metallisierung	59

5.5	Öffnung der Rückseite und der Passivierungsfenster	62
5.6	Strukturierung der Rückseite	63
5.7	Aufbau und Verbindungstechnik	66
6	Kalibriereinrichtung	68
6.1	Quecksilberzelle	69
6.2	Messzelle	73
6.3	Regelung der Kalibriereinrichtung	75
7	Messungen am Quecksilbersensor	81
7.1	Eigenschaft des Polysiliziumwiderstandes	81
7.2	Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Polysiliziumwiderstände	83
7.3	Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Leistungszufuhr	85
7.4	Temperaturregelung des Sensors	88
7.5	Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Goldwiderstände	91
7.6	Vorbereitung für die Quecksilbermessung	93
7.7	Driftverhalten des Quecksilbersensors	93
7.8	Temperaturabhängigkeit des Sensors	94
7.9	Quecksilbermessung aller Sensortypen bei $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$	96
7.10	Messung bei verschiedenen Quecksilberkonzentrationen	99
7.11	Regenerationsprozess	102
7.12	Reproduzierbarkeit	106
8	Zusammenfassung und Ausblick	108
	Literatur	110

Abkürzungsverzeichnis:

MAK:	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
AAS:	Atom-Absorptions-Spektroskopie
AFS:	Atom-Fluoreszenz-Spektroskopie
ppb:	Parts Per Billion
BImSchG :	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV:	Bundes-Immissionsschutzverordnung
MEL:	Maximum Exposure Limit
CVAAS:	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry
AES:	Atomic Emission Spectrometry
ICP- AES:	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ppm:	Parts Per Million
INA:	Instrumentation Amplifier
PGA:	Programmable Gain Instrumentation Amplifier
CMRR:	Common Mode Rejection Ratio
PWM:	Pulse Width Modulation
SAR:	Successive Approximation Register
S&H:	Sample and Hold
I ² C:	Inter-integrated Circuit Bus
ADC:	Analog/Digital-Wandler
µC:	Mikrocontroller
PIC:	Mikrocontroller von der Firma Microchip
CMOS:	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
APCVD:	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
LPCVD:	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
PECVD:	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
UV:	Ultraviolett
FT:	Fototechnik
TEOS:	Tetraethylorthosilikat, SiO ₄ C ₈ H ₂₀
REM:	Rasterelektronenmikroskop
RTA:	Rapid Thermal Annealing

1 Einleitung

Seit langem ist bekannt, dass die Aufnahme von Quecksilber und Quecksilber-Verbindungen bei Menschen zu schwerwiegenden Vergiftungen führt. Trotz der Gefahren wird Quecksilber aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften auf den verschiedensten Gebieten immer noch eingesetzt.

Quecksilber wird u. a. in Thermometern, Manometern, Batterien, Schaltern, Leuchtstoff-Lampen und in der Metallgewinnung verwendet. Quecksilberverbindungen werden als Fungizide und Insektizide, als Saat- und Holzbeize eingesetzt. In großem Umfang kommt Quecksilber auch bei Zahnersatz zur Anwendung. In der Bundesrepublik Deutschland liegt die insgesamt verwendete Menge von Quecksilber bei etwa 185 t im Jahr 1985 [1].

Quecksilber gelangt nicht nur durch natürliche (z. B. durch vulkanische Aktivitäten) sondern auch durch industrielle Prozesse in die Umwelt (z. B. durch Verbrennen von Kohle, Heizöl, Müll und durch industriellen Verbrauch). So entweichen pro Jahr in der Bundesrepublik Deutschland ca. 40 t dieses Umweltgiftes allein durch die Deponierung oder durch Verbrennen von Abfällen in die Atmosphäre [2].

Die gesetzlichen Vorgaben zum Schutz von Personen und Umwelt werden durch den MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) geregelt. Der MAK-Wert für Quecksilber beträgt $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in Raumluft. Um diesen Wert messtechnisch erfassen zu können, müssen entsprechende Messgeräte eingesetzt werden, die eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit besitzen und die entsprechenden Genauigkeitsanforderungen erfüllen.

Derzeit sind zwei fotometrische Messverfahren verbreitet, das Atom-Absorptions-Spektroskopie-Verfahren (AAS) und das Atom-Fluoreszenz-Spektroskopie-Verfahren (AFS). Sie basieren auf dem Absorptions- bzw. Fluoreszenzverhalten der Quecksilberatome bei Bestrahlung von Licht mit einer Wellenlänge von 253,7 nm.

Diese beiden Verfahren beinhalten jedoch einige Nachteile. Die Probleme liegen nicht allein bei der technischen Realisierung (z. B. der Lichtquelle und der Temperaturdrift) sondern auch in der Querempfindlichkeit mit anderen Stoffen (z. B. Ozon und aromatischen Kohlenwasserstoffen). Diese Geräte sind sehr aufwendig und unhandlich, so dass sie nicht für den mobilen Einsatz geeignet sind.

Um diese Probleme zu beheben, wird in dieser Arbeit ein Sensor nach dem Prinzip des Amalgamverfahrens beschrieben, mit dem Quecksilber einfach und schnell bis in den ppb-Bereich nachgewiesen werden kann. Das Verfahren beruht auf Bildung von Amalgam in einer extrem dünnen (30 nm...60 nm) Goldschicht durch den Kontakt (Gasphase) mit quecksilberhaltiger Umgebungsluft. Neu an diesem Konzept ist der Einsatz der Silizium-Mikromechanik. Mit dieser Technologie lassen sich miniaturisierte Messsysteme aufbauen, die viele wichtige Sensorkomponenten integrieren.

Der eigentliche Sensor besteht aus vier mäanderförmigen Goldwiderstandsbahnen, die eine Messbrücke bilden. Die Entstehung von Amalgam führt zu einer Änderung des elektrischen Widerstands in der Goldschicht. Diese Widerstandsänderung führt zu einer Änderung der Brücken-Spannung, die mit Hilfe eines Vorverstärkers ausgewertet wird.

Da Quecksilberatome ab 150°C aus der Goldschicht ausgetrieben werden können, ist der Sensor regenerierbar. Dieser Regenerationsprozess wird durch eine direkt unter der Goldschicht liegende Heizstruktur ermöglicht. Der Sensor wird schichtweise in einem Siliziumchip aufgebaut (vgl. Abbildung 1.1).

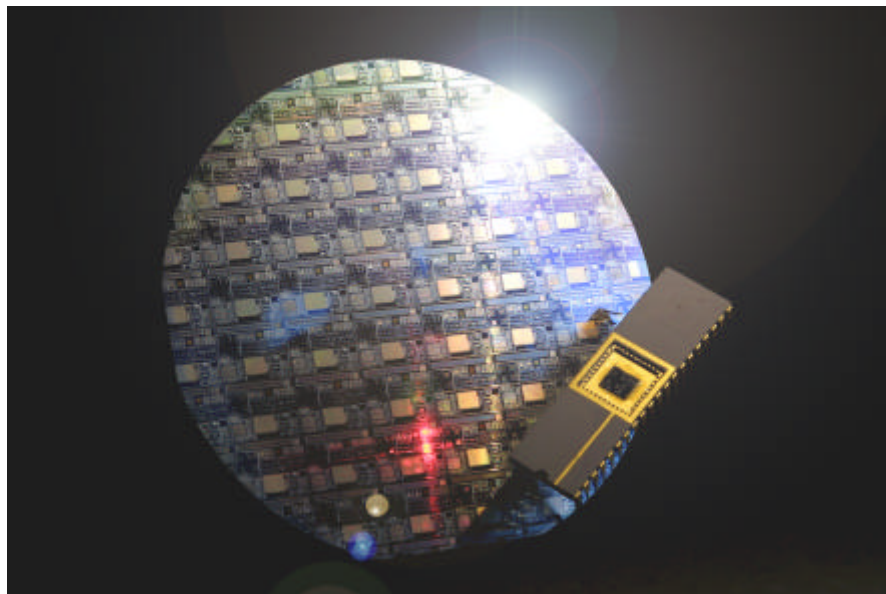


Abbildung 1.1: Quecksilbersensor

Aufgrund der integrierten Form des Aufbaus kann der Sensor in einem handlichen batteriebetriebenen Gerät eingesetzt werden. Die mobile Schnellanalytik (Umwelt- und Personenschutz) von Quecksilber wird dadurch ermöglicht.

2 Allgemeines über Quecksilber

Quecksilber ist bei Zimmertemperatur eine glänzende metallische Flüssigkeit. Sein chemisches Symbol Hg, wird vom lateinischen Wort „hydrargyrum“ hergeleitet und bedeutet „Wassersilber“. Das deutsche Wort geht auf das althochdeutsch: quecsilabar (lebendiges Silber) zurück [3]. Das Element teilt mit Zink und Kadmium die Gruppe IIB im Periodensystem.

Quecksilber gelangt durch natürliche und industrielle Prozesse in die Umwelt. Hauptursachen für die von Menschen verursachte Emission sind u. a. die Verbrennung von Kohle, Heizöl, Müll und der industriellen Verbrauch. So gelangen pro Jahr weltweit etwa 50000 t dieses Umweltgiftes in die Luft und etwa 4000 t in die Ozeane [4]. Davon sind etwa 33 % durch den Menschen zu verantworten [5].

Aus anorganischen Quecksilberverbindungen kann in verunreinigten Gewässern durch Mikroorganismen das im Vergleich zu Quecksilber noch giftigere Methyl-Quecksilber gebildet werden. Organoquecksilber-Verbindungen werden in Wasserorganismen (z. B. Fischen) angereichert und gelangen auf diese Weise auch in die Nahrungskette. Besonders fischfressende Vogel- und Säugetierarten sind dadurch in besonderem Maße gefährdet. In Abbildung 2.1 wird der Kreislauf des Quecksilbers in der Umwelt vereinfacht grafisch dargestellt.

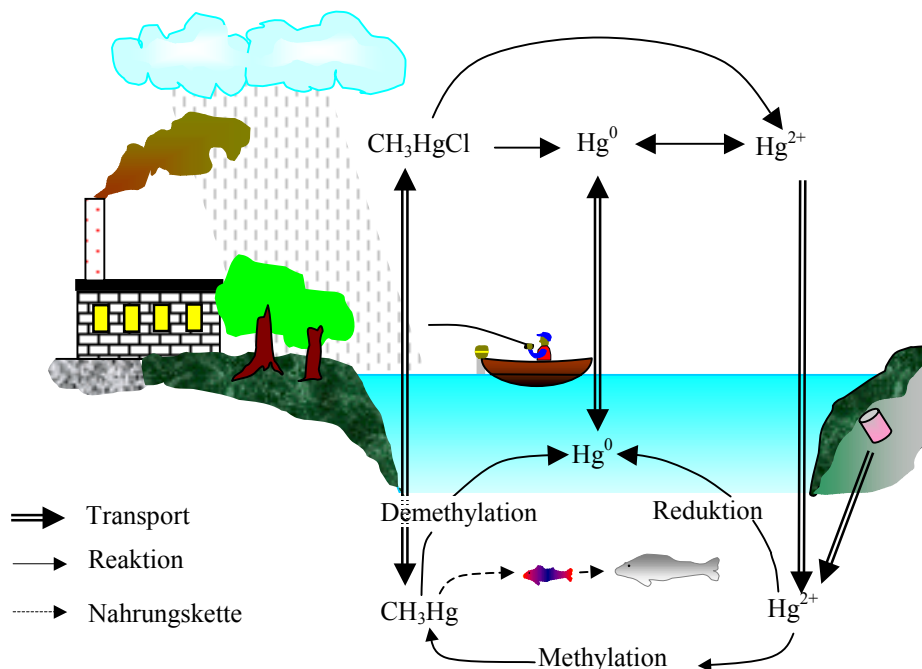


Abbildung 2.1: Der Kreislauf von Quecksilber in der Umwelt

Quecksilber und seine Verbindungen zählen mit zu den gefährlichsten Umweltgiften der Gegenwart [6]. Der Grund für die Toxizität ist die extreme Stabilität seines Sulfids und seiner Komplexverbindungen, womit die hervorragende Bindefähigkeit von Quecksilber in organischem Material zu erklären ist [7].

Flüssiges metallisches Quecksilber wird von Haut und Schleimhäuten nicht nennenswert resorbiert. Das gasförmige Quecksilber wird jedoch über die Atemwege schnell und vollständig aufgenommen [8]. Hinzu kommt, dass das Metall aufgrund der schnellen Oxidbildung an der Oberfläche langsam verdampft [9], so dass in kontaminierten Räumen, in denen z. B. einmal ein Fieberthermometer zerbrochen ist, eine ständige Quecksilberbelastung besteht. Deshalb ist die Quecksilbermessung in der Umgebungsluft von großer Bedeutung.

2.1 Physikalische und chemische Eigenschaften des Quecksilbers

Quecksilber ist das einzige Metall, das bei Zimmertemperatur und Normaldruck flüssig ist. Der Schmelzpunkt liegt bei -39°C . Quecksilber verdampft schon unter Normalbedingungen in größeren Mengen. Das Metall ist nicht nur ein relativ schlechter Wärmeleiter, auch seine elektrische Leitfähigkeit ist im Vergleich mit anderen Metallen deutlich geringer. Einige wichtige physikalische Eigenschaften von Quecksilber werden in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften von Quecksilber [10,11]

rel. Atommasse	200,59
Schmelzpunkt	234,28 K
Siedepunkt	629,73 K
Dichte	13,55 g/cm ³
Atomradius	160 pm
Natürliche Isotope	7
Oberflächenspannung	47,2 Nm ⁻¹
Dampfdruck (20°C)	0,0017 hPa
Spezifischer elektrischer Widerstand	0,9407Ω·mm ² ·m ⁻¹

In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es den Edelmetallen. Reines Quecksilber ist an der Luft beständig und überzieht sich nur langsam mit einer dünnen Oxidschicht. Beim Erhitzen reagiert es oberhalb von 300°C zu Quecksilber(II)-oxid, dass bei weiterer Zunahme der Temperatur wieder in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht angegriffen. Quecksilber ist aber in heißer Schwefelsäure und in Salpetersäure löslich.

Bei Quecksilber ist das 5d-Orbital vollständig besetzt. Nur die zwei 6s-Elektronen stehen als Valenzelektronen zur Verfügung. Dies hat zur Folge, dass das Element in Verbindungen maximal die Oxidationsstufe +2 annehmen kann. Interessanterweise spielt auch der Oxidationszustand +1 im Gegensatz zu den beiden anderen Elementen der 2. Nebengruppe eine bedeutende Rolle. Wichtige Quecksilberverbindungen sind Quecksilber(I)-chlorid und

-(II)-chlorid, Quecksilber(I)-nitrat und -(II)-nitrat sowie Quecksilber(II)-oxid und Quecksilber(II)-sulfid. Im elementaren Quecksilber lösen sich viele Metalle schon bei Zimmertemperatur unter Bildung von Legierungen, den sogenannten Amalgamen.

2.2 Quecksilber in der Umwelt

Quecksilber kommt in kleinen Mengen im Eruptivgesteinen vor. In den sedimentären Gesteinen ist der Quecksilbergehalt etwas größer. Der Quecksilberanteil in der Erdkruste beträgt nur 0.5 ppm. Damit ist es seltener als Uran, aber häufiger als Gold oder Silber vorhanden. Quecksilber wird hauptsächlich in der Form des Zinnobers (Quecksilber-Sulfid) gefunden.

In die Luft gelangt Quecksilber hauptsächlich durch Verbrennen von fossilen Brennstoffen und Abfällen. Da es aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit bei hohen Temperaturen als ideales Gas vorliegt und deshalb alle Filter ungehindert passiert, ist es auch in gefilterten Abgasen von Müllverbrennungsanlagen zu finden. Gleiches gilt für die Abgase von Kohlefeuern, da die pflanzlichen Vorstufen der Kohle (Humusstoffe) gute Schwermetallsammler sind. Die Quecksilberkonzentration in der Atmosphäre (vgl. Tabelle 2.2) kann von Ort zu Ort stark unterschiedlich sein.

Tabelle 2.2: Maximale Quecksilberkonzentration in der Atmosphäre [12]

Ländliche Gebiete	2 ng/m ³
Städte	10 ng/m ³
Industriegebiete	20 ng/m ³
In der Umgebung von Quecksilberbergwerken	1500 ng/m ³

Quecksilberkonzentrationen in den verschiedenen umweltrelevanten Matrizen liegen ebenfalls sehr niedrig. In Tabelle 2.3 sind die durchschnittlichen Konzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 2.3: Durchschnittsgehalte von Quecksilber in verschiedenen Matrizen [13, 14]

Matrix	Quecksilber in ppb
Gesteine	30 – 100
Kohle/Erdöl	100 – 1000
Böden	10 – 300
Frischwasser	≤ 0,1
Meerwasser	0,03
Meerespflanzen	30
Landpflanzen	5 – 30
Landtiere	≤ 50
Fische	20 - 200

2.3 Verwendung von Quecksilber

Trotz der hohen Toxizität sind Quecksilber und seine Verbindungen aufgrund deren besonderen Eigenschaften immer noch von großer technischer Bedeutung.

In der Geräte- und Apparatechnik dient Quecksilber zur Herstellung von Oszillatoren, Schaltern, Batterien, Gleichrichtern und als Sperrflüssigkeit in Vakuumpumpen. Weiterhin wird es in der Verfahrenstechnik als Kathodenmaterial (Chlor-Alkali-Elektrolyse) und zum Herauslösen von Gold und Silber aus edelmetallhaltigem Sand eingesetzt.

Quecksilber ist eine elektrisch gut leitende Flüssigkeit. Darum wird es in der Elektrotechnik sowie als fließende Elektrode bei Elektrolysen (von NaCl-Lösungen) oder bei der Polarografie verwendet, einem wichtigen Verfahren der Umweltanalytik zum Nachweis von Schwermetallen.

Im medizinischen Bereich wird es zur Herstellung von Blutdruckmessgeräten, Manometern und Thermometern eingesetzt. Silberamalgam, eine Legierung aus Quecksilber und Silber, wird in der Zahnmedizin als Zahnfüllung genutzt.

Als Bestandteil von Füllgasen in UV-Strahlern und anderen Gasentladungslampen wie den sog. Neonröhren, aber auch in den sog. Sparlampen, die nach Gebrauch zum Sondermüll gehören, wird Quecksilber eingesetzt.

Quecksilberverbindungen sind häufig intensiv farbig. Früher sind sie sogar als Farbpigmente zur Bemalung verwendet worden. Auch heute werden sie in der Farbindustrie eingesetzt, z. B. in den Schutzfarben.

2.4 Grenzwerte

Um die Belastung der Luft durch Schadstoffe bewerten zu können, stehen verschiedene Bewertungsmaßstäbe zur Verfügung. Diese haben eine sehr unterschiedliche Verbindlichkeit, die sich von Festlegungen in Rechtsvorschriften bis hin zu Empfehlungen (Erkenntnisquelle) erstreckt. Als Rechtsvorschriften stehen das Bundesimmissionsschutz-Gesetz (BImSchG) und die entsprechenden Durchführungsverordnungen (BImSchV) zur Verfügung.

Mit der Novellierung der 17. BImSchV (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe) vom 23.02.1999 hat die Messung von Quecksilberkonzentrationen eine herausragende Bedeutung erlangt. Der Gesetzgeber fordert bei Anlagen, die der 17. BImSchV unterliegen, eine kontinuierliche Messung der Quecksilberkonzentration. Dazu gehören z. B. Verbrennungsanlagen von Altholz, Tiermehl oder Tierfett (vgl. Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4: Gegenüberstellung: Bisherige Regelung und 17. BImSchV in Bezug auf Hg [15]

Bisherige Regelung	Novellierte 17. BImSchV
Nachweis über jährliche Einzelmessungen	Kontinuierliche Messung
Grenzwert: 0,05 mg/m ³ , bezogen auf den Probenahmezeitraum (0,5 bis 2 Stunden) (11 Vol.-% O ₂)	Grenzwert: Halbstundenmittelwert: 0,05 mg/m ³ Tagesmittelwert: 0,03 mg/m ³ (11 Vol.-% O ₂)

Der MAK-Wert ist laut Definition der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) [16], „die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder als Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich achtstündiger Exposition, jedoch bei einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden im allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten und deren Nachkommen nicht beeinträchtigt und diese nicht unangemessen beeinträchtigt.“

Für Quecksilber sind international folgende MAK-Werte (in Englisch MEL: maximum exposure limit) festgelegt (vgl. Tabelle 2.5):

Tabelle 2.5: MAK-Werte im internationalen Vergleich [17]

MAK-Werte von Quecksilber	
Bundesrepublik Deutschland	0,100 mg/m ³ Luft
Großbritannien	0,075 mg/m ³ Luft
Schweiz, Österreich, USA	0,050 mg/m ³ Luft

3 Analyseverfahren zur Hg-Detektion

Um Quecksilber zu detektieren bzw. die Konzentration des Quecksilbers zu ermitteln, sind bereits in der Vergangenheit einige Messmethoden entwickelt worden. Diese Messmethoden funktionieren u. a. nach dem fotometrischen Verfahren, dem chemischen Verfahren und schließlich auch nach dem Amalgamverfahren. Fast alle moderne Quecksilberanalysegeräte verwenden das fotometrische Verfahren. Die meisten Geräte können nur extraktiv und in der Gasphase quasi kontinuierlich messen. Es gibt jedoch auch Geräte, die In-situ-Messungen durchführen können. Um die Konzentration von Quecksilber zu messen, werden die eventuellen Hg^{2+} Komponenten vor der Messung in Hg^0 umgewandelt. Das oxidierte Quecksilber kann mit Hilfe von Zinn(II)chlorid oder Natriumborhydrid [18, 19] zu elementarem Quecksilber reduziert werden. Die Probenahme von HgCl_2 kann entweder mit festen Sorbentien (Adsorberharz Dowex) oder mit einer Flüssigkeit (HCl-Lösung) erfolgen [20].

In diesem Kapitel werden einige Quecksilberanalyseverfahren vorgestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Verfahren (das Goldamalgam-Messverfahren und die Atom-Absorptions-Spektroskopie) werden im folgenden ausführlich behandelt.

3.1 Fotometrische Messverfahren

In der industriellen Umweltmesstechnik werden meistens physikalische Messverfahren verwendet. Bei der Messung von Quecksilberkonzentration werden zur Zeit meistens fotometrische Messgeräte eingesetzt, welche die für Quecksilber spezifische Spektrallinie quasi kontinuierlich analysieren. Unter den verschiedenen fotometrischen Messverfahren wird das AAS-Verfahren (Atom-Absorptions-Spektroskopie) am häufigsten eingesetzt. Das AFS-Verfahren (Atom-Fluoreszenz-Spektroskopie) ist relativ neu und wird erst seit einigen Jahren verwendet.

Diese Verfahren beinhalten jedoch einige Nachteile. Die Probleme liegen nicht nur allein bei der technischen Realisierung (z. B. Lichtquelle, Temperaturdrift) sondern auch in der Querempfindlichkeit mit anderen Stoffen (z. B. Ozon, und aromatischen Kohlenwasserstoffen). Durch den apparativen Aufwand sind derartige Geräte nicht für einen schnellen, mobilen Einsatz vor Ort geeignet.

3.1.1 Atom-Absorptions-Spektroskopie

Die Atom-Absorptions-Spektroskopie ist die am weitesten verbreitete physikalische Analysemethode zum Nachweis und zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration in Luft.

Das Messprinzip basiert auf der Eigenschaft von Atomen, Licht bestimmter Wellenlänge zu absorbieren. Diese Art von Absorption von Lichtquanten durch Atome wird als induzierte Absorption oder Resonanzabsorption bezeichnet. Die Absorption wird dadurch

hervorgehoben, dass die eingestrahlte Energie teilweise in die innere Energie der durchstrahlten Materie umgewandelt oder in Sekundärstrahlung mit anderer spektraler Zusammensetzung umgewandelt wird [21].

Die Strahlung aus einem polychromatischen Strahler, die elementspezifische Spektralanteile enthält, wird durch die in Atome dissoziierte Probe geleitet. Mit einem Filter oder Monochromator wird nur die Resonanzwellenlänge erfasst. Die Schwächung dieses Spektralanteils ist ein Maß für die Quecksilberkonzentration. Für AAS-Messgeräte gibt es verschiedene Ausführungen. Je nach den Atomisierungseinrichtungen gibt es Flammentechnik, Grafitrohrtechnik, Hydridtechnik und die Kaltdampftechnik. Für die Quecksilbermessung eignet sich besonders das letzte Verfahren, weil Quecksilber die besondere Eigenschaft besitzt, bereits bei 20°C zu verdampfen.

Hg-Atome zeigen bei 253,7 nm Resonanzabsorption. Wird eine Quecksilber-Dampfprobe in einer Küvette (vgl. Abbildung 3.1) mit Licht dieser Wellenlänge durchstrahlt, so wird ein Teil der Energie an die Atome übertragen, so dass der austretende Strahl I eine kleinere Leistung aufweist als der eintretende Strahl I_0 .

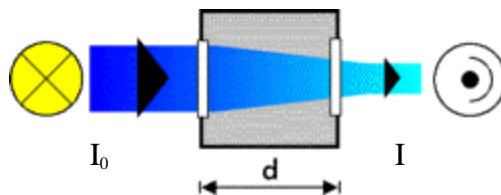


Abbildung 3.1: AAS-Messprinzip

Es gilt:
$$n = n_0 \cdot e^{-N \cdot \sigma \cdot d} \quad \text{mit } N = c \frac{N_L}{1000} \quad (3.1)$$

d: Länge der Küvette

n_0, n : Anzahl der Photonen

N_L : Loschmidt'sche Zahl

c: Konzentration

σ : Wirkungsquerschnitt eines Photons bei bestimmter Wellenlänge

Lambert - Beer'sches Gesetz:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \quad \text{mit } \varepsilon = \frac{N_L \cdot \sigma}{100 \cdot \ln 10} \quad (3.2)$$

ε : Extinktionskoeffizient

I: Intensität

Der Zusammenhang mit dem Absorptionsvermögen A ist:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (3.3)$$

Der Absorptionsgrad ist proportional zur Anzahl der absorbierenden Moleküle und zur durchquerten Schichtdicke d. Bei einer festen Wellenlänge und einer bekannten Schichtdicke d kann die Konzentration c bestimmt werden.

Um die Querempfindlichkeit zu verringern, wird für gasförmige Proben in Kombination mit der Amalgamtechnik ein Goldnetz oder -wolle eingesetzt. Die Probe wird über diese Goldfalle geleitet, die sich in einem verschleißbaren Quarzglasröhrchen befindet. Das Quecksilber reichert sich auf diesem Metall an. Dann wird die Goldfalle erhitzt und der so wieder frei gewordene Quecksilberdampf zur Auswertung geleitet. Dieses Erhitzen kann durch eine Flamme - oder besser steuerbar durch die Wärme eines elektrisch beheizten Drahtes - erfolgen [22].

3.1.2 Induktiv-gekoppelte-Plasma-Atom-Emissions-Spektroskopie (ICP- AES)

Beim AES (Atomemissionsspektroskopie) wird die spontane Emission von Lichtquanten durch zu untersuchende Atome ausgenutzt. Die Atome werden thermisch angeregt; die Elektronen werden durch Aufnahme von Energiequanten in höhere Energiezustände angehoben.

Je nach der Energiedifferenz der Elektronen im angeregten Zustand und im Grundzustand wird Strahlung mit verschiedenen Wellenlängen emittiert. Aufgrund der Breite des emittierten Spektrums wird im Spektrometer nur ein bestimmter Bereich der emittierten Strahlung betrachtet.

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität und der Konzentration der Quecksilberatome (Anzahl der Teilchen) im Probegas.

Anhand der Anregungsquellen unterscheiden sich die verschiedenen Arten von AES. Es gibt Flammen-AES, Lichtbogen- und Funken-AES sowie Plasma-AES. Je nach der Erzeugungsweise gibt es des weiteren bei der Plasma-AES drei verschiedene Plasmen: Gleichstromplasma, Mikrowellenplasma und ICP-Atom-Emissions-Spektroskopie.

Die ICP-Atom-Emissions-Spektroskopie ist das modernste und zugleich bekannteste AES-Verfahren. Die Nachweisgrenze beträgt 25 ng/ml [23].

3.1.3 Atomfluoreszenz-Spektroskopie

Das AFS-Verfahren dient dem quantitativen Nachweis von Quecksilber im Spuren- bis hin zum Ultraspurenbereich.

Dieses physikalische Verfahren basiert auf der Eigenschaft der Quecksilberatome, bei Anregung mit der Wellenlänge 253,7 nm zu fluoreszieren. Durch eine Quecksilberdampfampe werden die Quecksilberatome zur Fluoreszenzstrahlung angeregt und emittieren Licht der gleichen Wellenlänge wie die anregende Strahlung. Die Intensität des emittierten Lichts wird im Winkel von 90° zum Strahlengang der anregenden Strahlung gemessen und ist proportional der eingestrahelten Strahlungsintensität und der Anzahl der zur Fluoreszenz angeregten Quecksilberatome. Durch eine hohe eingestrahelte Lichtintensität kann daher die Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens gesteigert werden (im Vergleich zur Kaltdampf-Atomabsorptions-Spektroskopie). Die Fluoreszenzstrahlung wird mit einem Fotomultiplier gemessen und das Verfahren wird mit Standardlösungen bekannter Quecksilberkonzentration kalibriert [24].

3.2 Chemische Messverfahren

Nach chemischen Messverfahren arbeitende Quecksilberanalysegeräte basieren auf der chemischen Reaktion von Quecksilber mit anderen Chemikalien. Die Verwendung solcher Messsysteme findet nur noch in solchen Laboranlagen ihre Anwendung, in denen eine permanente Betreuung durch das Personal erfolgen kann. Hier werden einige Verfahren kurz erläutert. Aufgrund der hohen Standardabweichung eignen sich diese Analysemethoden nur zum qualitativen Nachweis von Quecksilber. Eine quantitative Messung ist nur eingeschränkt möglich.

3.2.1 Selenium-Sulfid-Detektor

Das Selenium-Sulfid-Detektor-Verfahren nach Nordlander [25, 26] basiert auf der Schwärzung durch eine chemische Reaktion zwischen Seleniumsulfid und Quecksilber. Seleniumsulfid kann auf viele Trägermaterialien aufgebracht werden (z. B. Papier, Holz, Zelluloid oder Kunststoff). Die Intensität der Schwärzung nach der Reaktion ist dabei das Maß für die Konzentration. Die Schwärzung wird mit Normallösungen bekannter Konzentration verglichen.

3.2.2 Volumetrische Maßanalyse (Jodometrie)

Das Prinzip der Jodometrie beruht auf der Reaktion von Quecksilber-Dampf, bzw. elementarem Quecksilber in einem essigsäuren Medium mit Jodid zu Hg^{2+} , woraus in Verbindung mit Jod der stabile Tetrajodomercurat(II)-Komplex entsteht. Zur Messung wird das Probegas durch eine Flüssigkeit mit einer bekannten Menge Jod geleitet. Am Ende des Messzyklus wird der Verbrauch des Jods in der Lösung bestimmt. Darüber lässt sich die Menge an gelöstem Quecksilber in der Lösung bestimmen [27].

3.2.3 Quecksilberprüfröhrchen

In einem Quecksilberprüfröhrchen wird quecksilberhaltige Luft in Kontakt mit einem Goldkomplexsalz gebracht. Dabei wird Goldchlorid zu kolloidalem Gold reduziert. Diese Reaktion ist an einem grau-violetten Niederschlag erkennbar. Zur vereinfachten Untersuchungsdurchführung sind auf diesem Messprinzip beruhende Messröhrchen erhältlich [27]. Dabei handelt es sich um ein auf beiden Seiten abgeschmolzenes Glasröhrchen, in dem sich eine sogenannte Vorreinigungsschicht und eine Anzeigeschicht befinden. Bei diesen Röhrchen wird die Empfindlichkeit durch einen Zusatz von Hg(II)-Salz erhöht, welches zunächst durch Quecksilberanlagerung stark reduzierendes Hg(I)-Salz bildet. Das Hg(I)-Salz stellt das eigentliche Reduktionsmittel dar. Die Vorreinigungsschicht sorgt dafür, dass andere Verunreinigungen der Luft zurückgehalten werden.

An ein Messröhrchen muss eine Saugpumpe angeschlossen sein, die innerhalb einer bestimmten Zeit ein genau definiertes Gasvolumen durch das Röhrchen zieht. Zur Bestimmung der durchgeflossenen Quecksilbermenge wird während der Messung das Röhrchen beobachtet. Bei Auftreten der charakteristischen Verfärbung wird die Messung angehalten. Aus dem Gasvolumen und dem „Röhrchenfaktor“, (Menge Quecksilber, die zum ersten Auftreten der Verfärbung führt) wird anschließend die Konzentration errechnet. Eine weitere Analysemethode ist das Kolorimetrie-Verfahren anhand der Dräger-Röhrchen [28].

3.3 Amalgam-Verfahren

Das Amalgam-Verfahren ist ein physikalisch-chemisches Verfahren, das die Eigenschaft von Quecksilber nutzt, in Verbindung mit vielen Metallen Amalgam zu bilden.

Schon 1931 haben Stock und Lux Quecksilber-Kupfer-Amalgam eingesetzt, um die Menge von Quecksilber zu messen [29]. Bei diesem Verfahren wird das Quecksilber durch Chlorieren und Kühlen in den Lösungen gehalten. Zur Analyse werden die Proben an Kupferdrähten elektrolysiert. Die gereinigten und amalgamierten Kupferdrähte werden in zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt und die so gewonnenen Quecksilber-Kondenstropfen zu einem großen Tropfen zentrifugiert. Der Durchmesser dieses als kugelförmig angenommenen Tropfens wird mit Hilfe eines Mikrometers-Mikroskops ermittelt und daraus die Quecksilbermenge errechnet. Diese Messmethode hat heute nur noch historische Bedeutung.

In der Weiterentwicklung der Amalgamverfahren wird häufig Gold in Verbindung mit Quecksilber verwendet. Im Jahr 1972 hat McNerney [30] ein völlig neues Amalgam-Verfahren beschrieben. Dieses Verfahren nutzt die Entstehung von Amalgam und einer damit verbundenen elektrischen Widerstandsänderung in der Goldschicht. Die Widerstandsänderung kann elektrisch erfasst werden, um daraus die Konzentration von Quecksilber in der Luft ermitteln zu können. Nach diesem Verfahren wird in dieser Arbeit ein neuartiger Sensor beschrieben, der in der Mikromechanik auf Siliziumbasis hergestellt worden ist [31]. Auf den folgenden Seiten wird deshalb das Sorptionsverhalten von Quecksilber an Metallen, insbesondere an Gold, untersucht.

3.3.1 Quecksilbersorption an Metallen

Die Amalgamation war vom 16. bis Ende des 19. Jahrhunderts das wichtigste Anreicherungsverfahren zur Gewinnung von Edelmetallen. Bei dieser Technik werden die Edelmetallerze über Platten geleitet, die mit Quecksilber beschichtet sind. Das Quecksilber entzieht den Erzen dabei das Metall und reichert sich mit ihm an. Es entstehen sogenannte Amalgame. Durch Erhitzen verflüchtigt sich das Quecksilber, und das reine Metall ist gewonnen. Die Löslichkeit der Metalle in Quecksilber hängt stark von der Art des Metalls und von der Temperatur ab. In Abbildung 3.2 wird die Löslichkeit der verschiedenen Metalle in Quecksilber in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt [32].

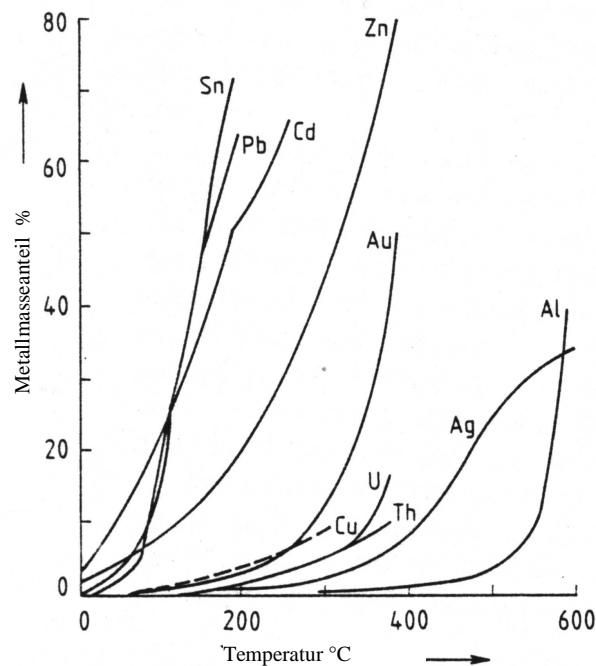


Abbildung 3.2: Löslichkeit verschiedener Metalle in Quecksilber [32]

Die Löslichkeit der Metalle in Quecksilber steigt mit zunehmender Temperatur. Schon bei Zimmertemperatur bildet Quecksilber mit vielen Metallen Amalgam. Bei den nichtmetallischen Werkstoffen oder Halbmetallen (z. B. bei Silizium [33] oder Arsen) ist die Löslichkeit hingegen vernachlässigbar.

In Tabelle 3.1 ist die Quecksilberlöslichkeit für eine Reihe von Metallen in Gewichtsprozenten bei der Temperatur von 18°C angegeben [34]:

Tabelle 3.1: Löslichkeit einiger Metalle in Quecksilber bei 18°C [34]

Gruppe	Metall	Symbol	Ordnungszahl	Löslichkeit in %
Alkalimetalle	Lithium	Li	3	0,09
	Natrium	Na	11	0,68
	Kalium	K	19	0,8
	Rubidium	Rb	37	1,54
Erdalkalimetalle	Magnesium	Mg	12	0,24
	Kalzium	Ca	20	0,3
	Barium	Ba	56	0,33
Eisengruppe	Eisen	Fe	26	$1,0 \cdot 10^{-17}$
	Kobalt	Co	27	0,17
	Nickel	Ni	28	$5,9 \cdot 10^{-4}$
Kupfergruppe	Kupfer	Cu	29	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	Silber	Ag	47	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	Gold	Au	79	0,13
Borgruppe	Aluminium	Al	13	$2 \cdot 10^{-3}$
	Thallium	Tl	81	42,8
Kohlenstoffgruppe	Zinn	Sn	50	0,62
	Blei	Pb	82	1,3
Stickstoffgruppe	Antimon	Sb	51	$2,9 \cdot 10^{-5}$
	Wismut	Bi	83	1,4
Zinkgruppe	Zink	Zn	30	2,15
	Kadmium	Cd	48	4,92

Aus Tabelle 3.1 lässt sich eine Gesetzmäßigkeit erkennen. Die Löslichkeit nimmt in einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit steigendem Atomgewicht zu. Dies trifft in allen in der Tabelle aufgelisteten Gruppen zu. Auch für die Eisengruppe gilt diese Gesetzmäßigkeit, wenn die betreffenden Metalle nach ihren Atomgewichten geordnet sind.

Alle Quecksilberamalgame in fester Form existieren in einer Bindungsform zwischen der reinen metallischen und der chemischen Bindung. Die Kristallarten der Amalgame werden als intermetallische Verbindung bezeichnet. Neben der metallischen Bindung sind noch (je nach dem elektrochemischen Verhalten der Atomarten) kovalente Bindung und Ionenbindung wirksam [35].

Für den Quecksilbersensor stellt die Selektivität der Quecksilbersorption ein wichtiges Kriterium dar. Im praktischen Einsatz muss der Sensor, trotz Zusatzluftströme wie SO_2 , SO_3 oder HCl , arbeiten und eventuell Langzeitmessungen durchführen. Um den Messfehler zu minimieren, der eventuell z. B. durch einen „Angriff“ von sauren Gasen oder ein Vergiften der Hg-sensitiven Schicht verursacht wird, darf die Hg-sensitive Schicht nur aus edlen

Metallen wie Gold, Silber oder Platin bestehen. Platin bildet mit Quecksilber auch Amalgam [36]. Während bei Silber und Gold die Amalgam-Bildung im Metall fortschreitet, bleibt die Amalgamierung bei Platin entweder auf die Oberfläche beschränkt oder es bildet sich bei Exposition in einer Quecksilberatmosphäre nur amorphes Amalgam [37]. Bei der Wahl zwischen Gold und Silber wird aufgrund der höheren Löslichkeit das Gold bevorzugt. Außerdem ist ein Einsatz von Silber durch Tendenz zur Oxidbildung an Luft nicht dauerhaft möglich.

3.3.2 Goldamalgam

Metallatome haben das Bestreben, sich durch Elektronenabgabe aus der äußeren Elektronenschale edelgasähnliche Elektronenhüllen zu schaffen; Sie bilden sich damit in positive Ionen um. Die abgespalteten Außenelektronen umlaufen die positiven Metallionen und drängen diese zu einem Kristallgitter zusammen. Reines Gold besitzt eine kubisch-flächenzentrierte (KFZ) Gitterstruktur.

Die Elektronen aus der äußeren Elektronenschale sind nicht mehr fest an einen bestimmten Atomkern gebunden, sondern lagern als frei bewegliche "Elektronenwolke" zwischen den Ionen. Diese Elektronen sind sowohl für die elektrische Leitfähigkeit als auch für den Wärmetransport verantwortlich. Die Anzahl der freien Elektronen hängt stark von der Anzahl der Goldatome ab. Im Falle von Gold trägt ein Elektron jedes Atoms zur Leitfähigkeit bei ($Z = 79$; ein $6s$ -Elektron), d. h. die Konzentration der Leitungselektronen ist gleich der Atomdichte.

Quecksilber ist ein sehr effizienter Reaktionspartner für Gold. Der Vorgang der Amalgambildung geschieht durch Mischung von Quecksilber- und Goldatomen. Dadurch werden Mischkristalle gebildet. Dabei geben die Gold- und Quecksilberatome ihre Valenzelektronen an eine negativ geladene Elektronenwolke ab und es teilen sich die beteiligten Atome gemeinsam die Elektronenpaare, so dass nach außen hin eine Edelgaskonfiguration erreicht wird.

Es ist bekannt, dass die beiden Atome unterschiedliche Radien haben (Au 144,2 pm; Hg 160 pm) [38]. Während das Gold eine KFZ-Gitterstruktur besitzt, sind die Quecksilberatome rhomboedrisch räumlich geordnet. Aufgrund der unterschiedlichen Atomradien und Gitter-Struktur ist die Form der Mischkristallen sehr komplex.

Die Verbindung zwischen Gold und Quecksilber wird als Hume-Rothery-Phase, messingartige Phase oder Elektronenverbindung bezeichnet. Die Strukturchemie ist fast ausschließlich von den elektronischen Verhältnissen bestimmt. Dabei bilden die beiden Komponenten in einem bestimmten stöchiometrischen Massenverhältnis (einfaches, ganzzahliges Verhältnis der Atommassen, wie 1:1; 1:2; 1:3; 2:3 [39]) ihre Kristalle in einer intermetallischen Verbindung zusammen: $x\text{Au} + y\text{Hg} \rightarrow \text{AuxHgy}$.

Die Beständigkeit der Phasen mit "passender" Stöchiometrie ist an bestimmte Konzentrationen des Elektronengases gebunden [40].

Die Typen der möglichen Gold-Quecksilber-Legierung lassen sich aus einem Phasendiagramm ablesen [41]. Das Phasendiagramm in Abbildung 3.3 zeigt die Phasengrenzen (von fest zu flüssig oder fest zu fest) in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Mischungsverhältnis zweier unterschiedlichen Metalle. Oberhalb der obersten Linie befindet sich die Legierung in der Flüssigphase.

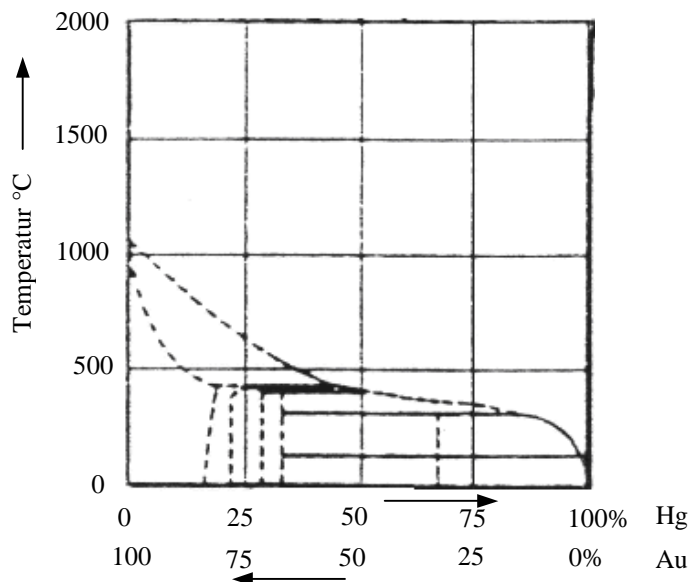


Abbildung 3.3 : Phasendiagramm von Quecksilber und Gold [nach 41]

Das Phasendiagramm vom Gold-Quecksilber ist sehr komplex und zeigt eine große Anzahl der intermetallischen Phasen und Übergänge in der festen Form. Bis zu einer Goldkonzentration von etwa 10% in Quecksilber bleibt das Amalgam bei Raumtemperatur flüssig. Für größere Konzentration von Gold entstehen verschiedene Gold-Quecksilber-Verbindungen. Die obere Kurve aus dem Phasendiagramm zeigt die steigende Löslichkeit von Quecksilber in Gold bei den zunehmenden Temperaturen. Die Kurve für das Gold in der Abbildung 3.2 stimmt mit dem Phasendiagramm überein. Die bekannten Gold-Quecksilber-Mischkristalle sind AuHg_2 , Au_2Hg , Au_3Hg , Au_5Hg , Au_6Hg_5 [42, 43].

3.3.3 Vorgang der Quecksilberdiffusion in Gold

Bei Kontakt mit Quecksilber bildet sich Amalgam an der Goldoberfläche. Um an die Goldatome zu gelangen, müssen die Quecksilberatome durch diese Schicht hindurch diffundieren. In diesem Kapitel soll der Diffusionsvorgang vom gasförmigen Quecksilber mit bestimmter Konzentration in Gold theoretisch betrachtet werden. Zuerst müssen einige wichtige Umrechnungen festgelegt werden.

Unter Normalbedingung gilt für Quecksilber in der Gasphase:

$$\text{Normaldruck} = 1\text{atm} = 760\text{Torr} = 1013,25\text{mbar} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 100\% = 10^6 \text{ ppm}$$

$$\Rightarrow \text{Konzentration}[\text{ppm}] = \frac{\text{Quecksilberdruck}[\text{pa}] \cdot 10^6}{1,01325 \cdot 10^5 \text{ pa}} \quad (3.4)$$

Umrechnung von Konzentration in ppm in Konzentration in mg/m^3 :

$$\text{Konzentration}\left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}\right] = \frac{\text{Konzentration}[\text{ppm}] \times \text{Molmasse}[\text{g}]}{\text{Molvolumen}[\text{dm}^3]} \quad (3.5)$$

Die Molmasse von Quecksilber beträgt 200,59 g. Das Molvolumen ergibt:

$$\text{Molvolumen} = \frac{R \cdot T}{p} \quad \text{mit} \quad T: \text{Temperatur des Gases in K} \quad (3.6)$$

R: Allgemeine Gaskonstante $8,2054 \cdot 10^{-2} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

p: Druck des idealen Gases

Aus dem bekannten Zusammenhang, dass ein Mol eines Gases unter Normalbedingungen (273 K und 1013 hPa) ein Molvolumen von 22,4 l einnimmt, lässt sich das Molvolumen von 24,05 l bei 20°C ausrechnen. Der MAK-Wert von Quecksilber ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) entspricht dem zufolge bei 20°C etwa 11,99 ppb. Für den Partialdruck von Quecksilber ergibt sich aus oben genannten Zusammenhängen ein Wert von etwa 1,21 mPa.

Die Anzahl der Quecksilberatome, die pro Sekunde auf die Goldoberfläche treffen, lässt sich aus der kinetischen Gastheorie (vgl. Gleichung 3.7) näherungsweise berechnen [44] und beträgt etwa $1,6 \cdot 10^7 \text{ Hg-Atom}/\mu\text{m}^2 \text{ Goldoberfläche}$, falls sich die Goldschicht in einer Quecksilberumgebung mit einer Konzentration von $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei 20°C befindet.

$$Z_{\text{Hg}} = \frac{p_{\text{Hg}}}{2 \cdot \sqrt{k_B \cdot m_{\text{Hg}} \cdot T}} \quad \text{mit} \quad k_B: \text{Boltzmann-Konstante} \quad (3.7)$$

p_{Hg} : Partialdruck von Quecksilber

m_{Hg} : Masse eines Hg-Atoms [kg]

Im ersten Reaktionsschritt der Quecksilbersorption gelangen die gasförmigen Quecksilberatome über Diffusion durch die Phasengrenzschicht in die Goldschicht. Durch Diffusion wird der Transport von Teilchen aufgrund eines Konzentrationsgradienten ermöglicht. Die Quecksilberatome werden je nach der Beschaffenheit der Goldschicht mit Hilfe der Fickschen Diffusion bzw. der Knudsen-Diffusion weiter transportiert. Zur mathematischen Beschreibung der Diffusion wird der Materialfluss durch eine Fläche betrachtet, die zwei Halbräume (Luft und Gold) unterschiedlicher Quecksilberkonzentration trennt. Dieser kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden [45, 46, 47]:

$$J = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{mit} \quad J: \text{Teilchenfluss} \quad (3.8)$$

D: Diffusionskoeffizient

Aus dem Materialerhaltungsgesetz

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (3.9)$$

ergibt sich unter der Voraussetzung eines ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten das 2. Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

Die zeitliche Konzentrationsänderung ist proportional zur Stärke der räumlichen Konzentrationsänderung mit dem Proportionalitätsfaktor D. Der Diffusionskoeffizient ist sowohl material- als auch temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprozesse steht im Zusammenhang mit dem Diffusionskoeffizienten, der mit der Temperatur stark wächst. Dieses Verhalten wird in der Arrheniusschen Gleichung beschrieben.

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{RT}} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} Q: \text{Konstante} \\ D_0: \text{materialabhängige Konstante} \\ R: \text{allgemeine Gaskonstante} \end{array} \quad (3.11)$$

Der Diffusionskoeffizient D_0 und die Konstante Q für ein Quecksilber/Gold-System betragen aus experimentellen Untersuchungen jeweils $D_0 = 0,12 \text{ cm}^2 / \text{s}$ und $Q = 157 \text{ kJ/mol}$ [48]. Die an die Goldschicht gelangenden Quecksilberatome werden vermutlich anschließend durch Van-der-Waals-Kräften gebunden.

3.3.4 Sorptionsverhalten von Quecksilber auf Gold

Während der Adsorption treten die Festphase (Adsorbens) und die Gasphase (Adsorptiv) miteinander in Wechselwirkung. Durch die Bildung von Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorptiven gelangt das System unter Abgabe von Adsorptionswärme in einen günstigen Energiezustand. Die adsorbierte Menge hängt vom Druck und von der Temperatur ab. Die bekannten Wechselwirkungen äußern sich in den folgenden Verbindungsarten:

- Kovalente Bindung, Verbindung ist sehr stark.
- Ionenbindung, Verbindung ist sehr stark.
- Anziehung zwischen Ion und Dipol, Verbindung ist stark.
- Anziehung zwischen Dipolen, Verbindung ist mäßig stark.
- Anziehung zwischen Ion und induziertem Dipol, Verbindung ist schwach.
- Anziehung zwischen Dipol und induziertem Dipol, Verbindung ist sehr schwach.

Allgemein wird bei der Adsorption an Festkörperoberflächen je nach Art der vorliegenden Bindung an der Oberfläche zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Die letzten vier Verbindungsarten werden als Van-der-Waals-Kräfte bezeichnet. Die Physisorption wird ebenfalls durch Van-der-Waals-Kräfte verursacht. Die kovalente- und Ionenbindung sind Bindungsarten, die zwischen Physisorption und Chemisorption liegen.

Beim Prozess der Physisorption eines Teilchens auf einer Oberfläche findet nur eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat statt. Eine wesentliche Unterscheidung wird also zwischen Physisorption und Chemisorption gemacht. Die Grenzen beziehen sich dabei auf die Bindungsenergie an der Oberfläche. Während diese bei Physisorption ca. 20 kJ/mol (etwa 200 meV) beträgt, ist sie bei Chemisorption wesentlich höher. In Tabelle 3.2 werden die Bindungsenergien der Gold-Gold und Gold-Quecksilber-Verbindung aufgelistet [49].

Tabelle 3.2: Bindungsenergie von Gold-Gold und Gold-Quecksilber [49]

Metallverbindung	Bindungsenergie [eV]
Au in Au	84,00
Hg in Au	99,90

Ein Vergleich der Bindungsenergie zwischen Hg in Au und reiner Au-Verbindung verdeutlicht, dass durch die Bildung von Amalgam die Bindungsenergie zu einer höheren Energie verschoben ist. Die Größe der Bindungsenergie weist darauf hin, dass die Sorption von Quecksilber mehr als eine reine Physisorption ist. Dies bestätigt wieder die intermetallische Verbindung zwischen Gold- und Quecksilberatomen im Amalgam.

Es gibt zahlreiche mathematische Modelle zur Beschreibung der Adsorption von Gasen an der Oberfläche eines Festkörpers. Die am meisten verwendeten Modelle werden in Tabelle 3.3 dargestellt.

Tabelle 3.3: Adsorptionsmechanismen

Adsorptionsmechanismen (für Adsorption aus der Gasphase)			
Langmuir [50, 51]	Monomolekulare Belegung	Adsorptionswärme unabhängig. vom Belegungsgrad	$\Theta = \frac{K_p p}{1 + K_p p} \quad (3.12)$ Θ : Belegungsgrad p: Partialdruck des Adsorptivs K_p : Konstante
Freundlich [52]	Monomolekulare Belegung	Adsorptionswärme abh. vom Belegungsgrad	$N = a \cdot p^{\frac{1}{m}} \quad (3.13)$ N: Konzentration der Schicht a: Konstante (abh. von Temp.) m: Konstante (abh. von Temp.)
BET (Brunauer, Emmet und Teller) [53]	Mehrschichtige Belegung	Adsorptionswärme gering, bevorzugt Physisorption	$X = X_M \frac{b' \cdot c / c_s}{(1 - c / c_s)[1 + (b' - 1) \cdot c / c_s]} \quad (3.14)$ X_M : max. Beladung einer Schicht b': Konstante (abh. von Temp.) c_s : Sättigungskonz. des Adsorptivs

Die Langmuir-Isotherme erlaubt die Berechnung des Oberflächenbedeckungsgrades Θ in Abhängigkeit vom Partialdruck eines Gases bei konstanter Temperatur. Der Bedeckungsgrad ist definiert als das Verhältnis der besetzten Adsorptionsstellen zur Gesamtzahl der möglichen Adsorptionsstellen. Die Langmuir-Isotherme beruht auf folgenden Annahmen:

- Die Oberfläche des Festkörpers besitzt eine bestimmte Anzahl von Adsorptionsstellen, die ununterscheidbar sind. Während des Adsorptionsprozesses wird die Oberfläche homogen bedeckt, es tritt keine Inselbildung auf.
- Die Wahrscheinlichkeit der Adsorption an einer Adsorptionsstelle ist unabhängig vom Bedeckungsgrad Θ . Der maximal erreichbare Bedeckungsgrad ist 1, was einer vollständigen Monolage entspricht.

Der Bedeckungsgrad Θ lässt sich andererseits durch den Quotienten aus der Konzentration der adsorbierten Teilchen n_a und der Konzentration der adsorbierten Teilchen in einer dichtgepackten monomolekularen Schicht $n_{a\max}$ ausdrücken:

$$\Theta = n_a / n_{a\max} \quad (3.15)$$

Die Abbildung 3.4 zeigt den Bedeckungsgrad n_a in Abhängigkeit vom Partialdruck des Adsorbates p bei konstanter Temperatur, sowie die Formel für die Langmuir-Isotherme. Dabei entspricht die Konstante K_p dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption. Die Konzentration steigt zunächst linear mit dem Partialdruck des Adsorbates an, flacht aber danach ab und strebt asymptotisch dem Wert $n_{a\max}$ zu.

Für chemische Sensoren nach dem Gold-Quecksilberamalgam-Prinzip ist der lineare Bereich bei kleinen Gaskonzentrationen ausschlaggebend, da nur in diesem Bereich das gebildete Amalgam mit der Konzentration in der Gasphase proportional sein soll.

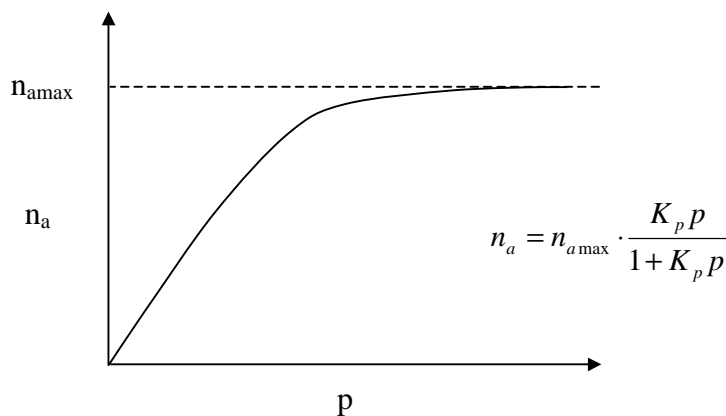


Abbildung 3.4 : Konzentration der adsorbierten Teilchen n_a in Abhängigkeit vom Partialdruck

Der Einfluss von Ab- und Desorption auf die elektrische Leitfähigkeit ist von van Heerden und Zwietering [54] untersucht worden. Er kann allgemein durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = x \frac{n}{N} \quad \text{mit} \quad \sigma: \text{elektrische Leitfähigkeit} \quad (3.16)$$

n: Anzahl der absorbierten Atome

N: Anzahl der Atome in der Schicht

Der Faktor x kann vereinfacht durch die Anzahl der Valenzelektronen in der Schicht dargestellt werden, die durch ein absorbiertes Atom beeinflusst werden. Für Amalgambildung durch Begasung vom Quecksilberdampf auf die dünne Goldschicht gilt:

Wenn die Anzahl der absorbierten Quecksilberatome in der Goldschicht zunimmt, dann steigt der elektrische Gesamt Widerstand dieser Schicht.

Für den Quecksilbersensor ist es wichtig, dass die Bindungen der sensitiven Schicht reversibel ist. Goldamalgam hat eine besondere Eigenschaft: Bei einer Temperatur ab 150°C werden die Metallbindungen aufgebrochen und die Quecksilberatome aus dem Gold ausgetrieben.

Viele Werkstoffe, wie Metalle und Halbleiter, bestehen aus Kristallen. Die Energiezustände sind nicht immer gleichmäßig im Werkstoff verteilt. Es existieren Raumbezirke mit unterschiedlicher Energiedichte. Bei Überschreitung einer kritischen Temperaturschwelle wird das Spannungsgefälle im Gitter ausgeglichen. Die Kristallstrukturen werden auf den atomaren Ebenen erneut energiearm und spannungsfrei geordnet. Dieser Vorgang ist die sog. Rekristallisation. Diese Temperaturschwelle wird auch Rekristallisationstemperatur genannt. Je höher der Schmelzpunkt des Werkstoffes, desto höher die Rekristallisationstemperatur. Bei Gold liegt diese Temperaturschwelle zwischen 150°C und 200°C [55].

Bei dieser Temperatur ist die kinetische Energie der Wärmeschwingungen der Atome so groß, dass die Bindungskraft zwischen den Quecksilber- und Goldatomen nicht mehr ausreicht, um die Quecksilberatome an die Goldatome zu binden. Somit können sich die Quecksilberatome aufgrund des hohen Dampfdruckes aus der Amalgamschicht befreien. Dieser Vorgang ist die Regeneration der Amalgamschicht. Das Quecksilber „gast aus“ und das Gold bleibt bestehen. Die verbleibenden Goldatome werden in der Gitterstruktur neu geordnet. Die Amalgamschicht wird zur Goldschicht regeneriert.

4 Entwurf des Sensors und der elektrischen Schaltungen

Das Konzept des mikromechanischen Quecksilbersensors bietet aufgrund der Schichtbauweise die Möglichkeit, neben der Goldschicht gleichzeitig u. a. auch eine Heizung für die Regeneration des Sensors mit zu integrieren. Dieses neuartige Sensorsystem wird auf Siliziumbasis entworfen. Silizium besitzt im Vergleich mit z. B. Verbundhalbleitern hervorragende Eigenschaften in der Mikrosystemtechnik und bietet sich damit für die Integrationstechniken geradezu an. Vorteilhaft für die Herstellung dieses Sensors ist die Verfügbarkeit von Silizium in höchster chemischer Reinheit mit geringen Gitterdefekten. Weiterhin sind bereits viele technologische Verfahren auf Silizium-Basis bekannt.

Aufgrund der Neuartigkeit dieses Sensorsystems ist es sinnvoll, die Elektronik für die Messwertaufbereitung nicht direkt mit auf dem Sensorchip zu integrieren. Dies bietet mehr Flexibilität in der Entwicklungsphase. In diesem Kapitel wird zunächst über die wesentlichen Merkmale im konstruktiven Entwicklungsprozess des Sensors berichtet. Dazu gehören unter anderem z. B. die Dimensionierung und Abmessung der Sensorelemente. Anschließend wird der Entwurf der Elektronik für den Messsignalverstärker, die Ansteuerung für die Heizung sowie die Signalverarbeitung mit Hilfe einer Mikrocontrollerschaltung gezeigt.

4.1 Entwurf der Goldwiderstände

Die Goldschicht ist die Hg-sensitive Schicht und damit das Herzstück des Sensors. Die Messempfindlichkeit hängt nicht nur von der Reinheit der Goldschicht, der Sauberkeit und Qualität der Oberfläche, sondern auch stark von der Schichtdicke des Goldes ab. Fuchs-Sondheimer hat ein Modell [56] entwickelt, das bis jetzt das Verhalten der dünnen Sensorschicht eines Gassensors am besten beschreibt. Die Quecksilberabsorption führt zu einer Erhöhung des Goldwiderstandes. In dieser Theorie lässt sich diese elektrische Widerstandsänderung $\Delta\rho$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke ausdrücken.

$$\Delta\rho = -\frac{3}{8} \frac{\rho_0 \lambda_0}{d} \Delta p \quad \text{mit} \quad \lambda_0: \text{Mittlere freie Weglänge der Valenzelektronen} \quad (4.1)$$

ρ_0 : Spez. Widerstand der Sensorschicht

d : Dicke der Goldschicht

p : Parameter zur Beschreibung der Reflexion der Elektronen

Die maximale Änderung des elektrischen spezifischen Widerstandes ist demnach proportional zu $1/d$. Je dünner die Sensorschicht ist, desto größer ist die Änderung des elektrischen Widerstands der Goldschicht und somit die Empfindlichkeit. Außerdem wird ein eventueller Memoryeffekt des Sensors nach der Regeneration kleiner, je dünner die Goldschicht ist [57].

Die Schichtdicke kann aber für die Quecksilbermessung nicht beliebig reduziert werden. Abbildung 4.1 zeigt den spezifischen Widerstand der Goldschicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Zimmertemperatur [nach 58].

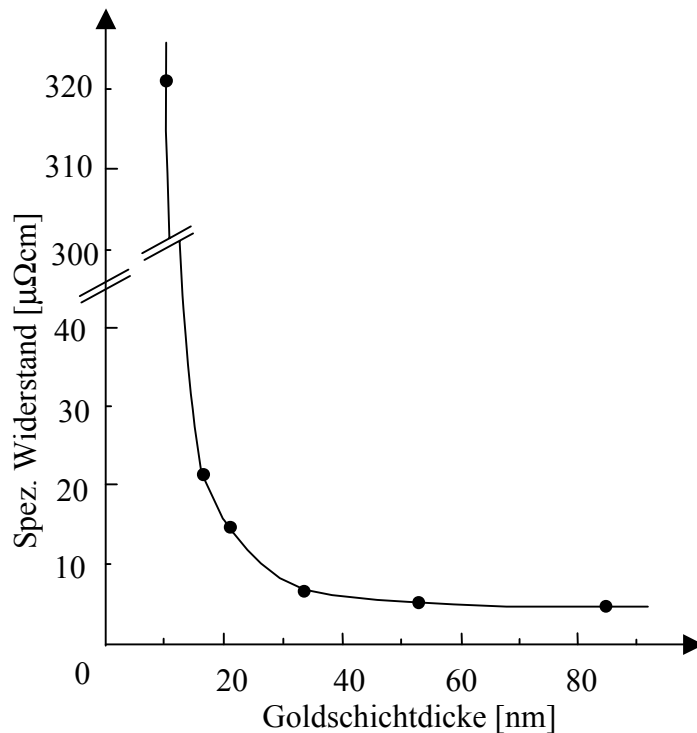


Abbildung 4.1: Widerstand der Goldschicht mit zunehmender Schichtdicke

Wie in der Grafik sichtbar wird, sinkt die elektrische Leitfähigkeit rapide ab, wenn die Schichtdicke kleiner als 30 nm wird. Bei einer Schichtdicke von mehr als 30 nm ist der spezifische Widerstand mit zunehmender Schichtdicke fast konstant.

In der Praxis haben die sehr dünnen Goldschichten ($d < 30$ nm) nicht mehr die guten elektrischen Eigenschaften. Oft ist die Goldschicht aufgrund von Inselbildung in der Praxis nicht mehr kontinuierlich. Dadurch steigt der elektrische Widerstand des Goldes stark an.

Somit ergibt sich eine optimale Schichtdicke für Gold zwischen 40 nm und 60 nm. Für die Herstellung des Quecksilbersensors wird deshalb eine Goldschichtdicke von 40 nm gewählt.

Der Hg-sensitive Goldfilm weist eine sehr große Temperaturabhängigkeit auf. Die Widerstandsänderung durch die Temperaturfluktuationen der Umgebung ist wesentlich größer als der Messeffekt (Widerstandsänderung ΔR) durch die Amalgambildung. Um die Empfindlichkeit zu verdoppeln und um alle parasitären Effekte zu kompensieren, besteht der eigentliche Sensoraufbau aus einer Wheatstoneschen Messbrücke (vgl. Abbildung 4.2). Die zwei diametral gegenüber liegende Goldwiderstände (R_1 und R_4) sind die Messwiderstände. Die anderen beiden Widerstände (R_2 und R_3) sind die Referenzwiderstände. Alle Widerstände der Messbrücke werden in demselben Prozessschritt aufgebracht. Die Referenzwiderstände der Messbrücke sind mit einer für Quecksilber undurchlässigen Schicht passiviert. Als Passivierung bietet sich SiO_2 an. Für jeden Widerstand werden die elektrischen Verbindungen

nach außen weitergeführt, um eine spätere Einzelmessung an jedem Goldwiderstand zu ermöglichen.

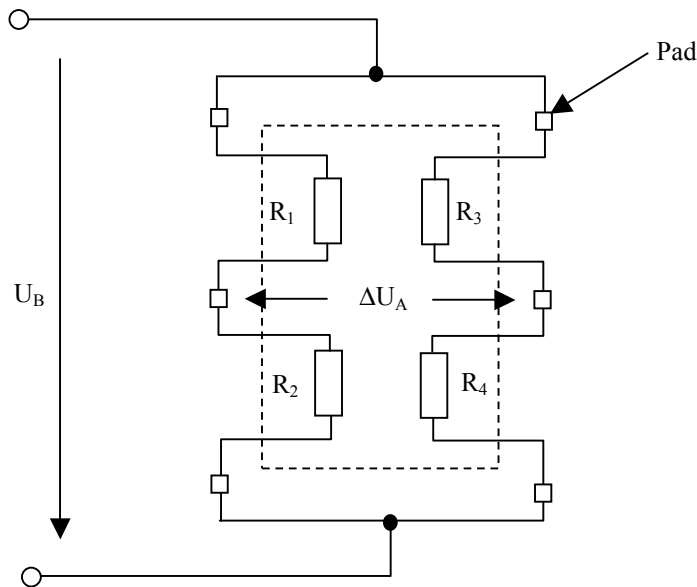


Abbildung 4.2: Schaltbild einer Sensormessbrücke

Wenn die Widerstände R_2 und R_3 in der Abbildung 4.2 Referenzwiderstände sind, dann sind R_1 und R_4 die Messwiderstände, die in Kontakt mit Quecksilber Amalgam bilden. Für die Schaltung gilt:

$$U_A = U_B \left[\frac{R_1^*}{R_1^* + R_2} - \frac{R_3^*}{R_4^* + R_3} \right] \quad \text{mit} \quad R_1^* = R_1 + \Delta R_1 \quad \text{und} \quad R_4^* = R_4 + \Delta R_4 \quad (4.2)$$

Für die vor Beginn der Messung symmetrische Brücke mit $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R$ ist die Diagonalspannung

$$U_A = U_B \left[\frac{R + \Delta R}{R + \Delta R + R} - \frac{R}{R + \Delta R + R} \right] = U_B \frac{\Delta R}{2R + \Delta R} \quad (4.3)$$

Für kleine ΔR gilt:
$$U_A \approx U_B \frac{\Delta R}{2R} \quad (4.4)$$

Alle vier Widerstände befinden sich auf einer Siliziumnitrid-Membran, die eine gleichmäßige Temperatur der Mess- und Referenzwiderstände garantiert. Bei Begasung von Quecksilberdampf auf einen dünnen Goldfilm bildet sich an der Goldoberfläche eine Grenzschicht, die zu Amalgam umgewandelt wird (vgl. Abbildung 4.3). Durch diese Umwandlung ändert sich der elektrische Widerstand. Der Widerstand des Goldes setzt sich aus einer Parallelschaltung des Hg-sensitiven Widerstands R_s mit dem unbeeinflussten Widerstand der darunter liegenden Goldschicht R_{Au} zusammen.

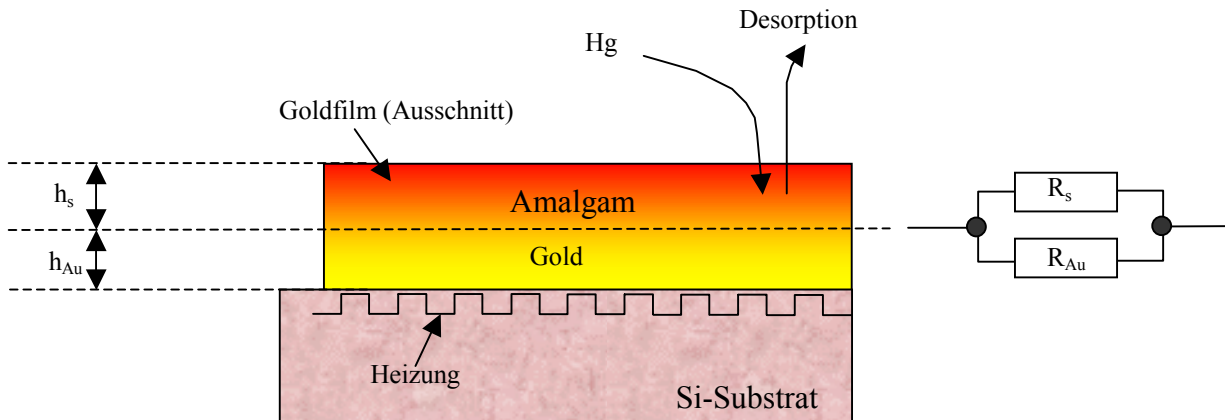
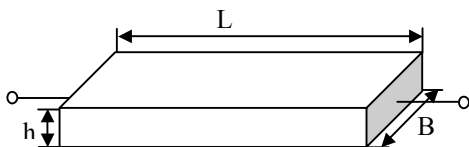


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer Hg-sensitiven Goldschicht mit Ersatzschaltbild

In Abbildung 4.3 lässt sich erkennen, dass der Anteil an gebildetem Goldamalgam bei gleicher Quecksilbermenge mit abnehmender Goldschichtdicke ansteigt.

Beim konstruktiven Design des Goldwiderstandes muss berücksichtigt werden, ob die Struktur der Goldschicht die Widerstandsänderung ΔR bei der Messung beeinflusst. Aus diesem Grund werden die mäanderförmigen und die quadratischen Strukturen unter der Voraussetzung miteinander verglichen, dass die beiden Goldstrukturen dieselbe Schichtdicke besitzen. Unter der weiteren Annahme, dass der Quecksilberdiffusionsvorgang bei den beiden Strukturen identisch ist und in der Amalgamschicht die spezifische Leitfähigkeit ρ_s überall gleich ist, gilt für die beiden Strukturen:

Gestreckter Mäander:



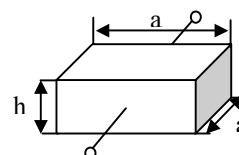
$$R_{M0} = \rho_{Au} \cdot \frac{L}{B \cdot h} \quad (4.5)$$

$$\Delta R_M = R_M - R_{M0} \Rightarrow \frac{\Delta R_M}{R_{M0}} = \frac{R_M}{R_{M0}} - 1 \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{R_M} = \frac{1}{\rho_s \frac{L}{B \cdot h_s}} + \frac{1}{\rho_{Au} \frac{L}{B \cdot h_{Au}}} = \frac{B}{L} \left(\frac{h_s}{\rho_s} + \frac{h_{Au}}{\rho_{Au}} \right) \quad (4.7)$$

$$\frac{\Delta R_M}{R_{M0}} = \frac{\rho_s \cdot h}{h_s \cdot \rho_{Au} + h_{Au} \cdot \rho_s} - 1 \quad (4.8)$$

Quadrat:



$$R_{Q0} = \rho_{Au} \cdot \frac{a}{a \cdot h} = \frac{\rho_{Au}}{h} \quad (4.9)$$

$$\Delta R_Q = R_Q - R_{Q0} \Rightarrow \frac{\Delta R_Q}{R_{Q0}} = \frac{R_Q}{R_{Q0}} - 1 \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{R_Q} = \frac{1}{\rho_s \frac{a}{h_s}} + \frac{1}{\rho_{Au} \frac{a}{h_{Au}}} = \frac{h_s \cdot \rho_{Au} + h_{Au} \cdot \rho_s}{\rho_s \cdot \rho_{Au}} \quad (4.11)$$

$$\frac{\Delta R_Q}{R_{Q0}} = \frac{\rho_s \cdot h}{h_s \cdot \rho_{Au} + h_{Au} \cdot \rho_s} - 1 \quad (4.12)$$

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, dass unter den zuvor genannten Voraussetzungen die Widerstandsänderung in Bezug auf den ursprünglichen Widerstand des reinen Goldes bei mäanderförmigen und quadratischen Strukturen gleich ist. Wenn nur die Geometrie der Goldschicht betrachtet wird, hängt die relative Widerstandsänderung nur von der Schichtdicke des Goldes und des Amalgams ab.

Die Mäanderstruktur hat gegenüber der quadratischen Struktur den Vorteil, dass durch die Veränderung der Länge und Breite der Goldwiderstand problemlos variiert werden kann. Um den Gesamtwiderstand der sensitiven Goldwiderstände in verschiedenen Größen zu erzielen, werden die Goldwiderstände in mäanderförmigen Strukturen realisiert. In Tabelle 4.1 werden die Widerstände der mäanderförmigen Goldstrukturen mit einer Schichtdicke $h = 40 \text{ nm}$ für die verschiedenen Bahnbreite B berechnet.

Tabelle 4.1: Elektrische Widerstände der verschiedenen Mäanderstruktur

Breite $B/\mu\text{m}$	Länge $L/\mu\text{m}$	Goldwiderstand R/Ω
2	100	25,75
3	100	17,167
4	100	12,875
5	100	10,3
6	100	8,583
7	100	7,357
8	100	6,438
9	100	5,72
10	100	5,15

Anhand der Tabelle 4.1 lassen sich die Länge und Breite der Goldwiderstände je nach der gewünschten Größe festlegen.

Für das Design des Quecksilbersensors sind vier verschiedene Typen mit 3 verschiedenen Goldstrukturen entworfen worden. Die Goldschichtdicke für alle Sensortypen ist 40 nm . Die Bahnbreite, Bahnlänge und die offene Fläche der Messwiderstände der vier Sensortypen werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Der elektrische Widerstand einer einzelnen Goldstruktur der jeweiligen Sensoren berechnet sich aus der Bahnbreite und der Bahnlänge. Der Sensortyp 1 hat den kleinsten Widerstand. Die Sensortypen 2 und 4 haben gleiche Goldstrukturen, deshalb haben sie auch den gleichen Widerstand.

Tabelle 4.2: Widerstand, Bahnbreite und Länge der vier Sensortypen

Sensortyp	Bahnbreite/ μm	Bahnlänge/ μm	Offene Fläche/ μm^2	Einzelwiderstand / Ω
1	10	2061	40820	106,14
2	5	8657	86470	891,7
3	10	4115	82100	211,9
4	5	8657	86470	891,7

Die Kontakte für die Goldschicht werden aus technologischen Gründen auf einer eigenen Maske konstruiert. Um die elektrische Verbindung zwischen Gold und Aluminium möglichst niederohmig zu gestalten und mehr Kontaktlöcher unterzubringen, sind diese Kontaktstellen extra dick ausgeführt worden (vgl. Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.13).

4.2 Heizung und Rückseite

Nach der Quecksilberaufnahme in der Goldschicht muss der Sensor für einen neuen Messvorgang regeneriert werden. Dazu wird die Goldschicht auf eine Temperatur von mehr als 150°C aufgeheizt. Auf der Siliziumnitrid-Membrane wird daher zusätzlich eine Heizschicht integriert, die diesen Ausheizvorgang definiert realisiert. Die Heizung liegt direkt unter der Goldschicht, so dass die Goldwiderstände gleichzeitig und gleichmäßig geheizt werden können.

Bevor der Heizungswiderstand definiert wird, muss der zu erwartende Energieverbrauch des Sensors für eine erfolgreiche Regeneration untersucht werden. Der Heizvorgang in der Regenerationsphase erfolgt dadurch, dass der Heizwiderstand die durch den von außen zugeführten elektrischen Strom entstandene Wärme an die darüber liegende Goldschicht weiterleitet. Silizium ist ein sehr guter Wärmeleiter. Um zu verhindern, dass die eingespeiste elektrische Energie zum großen Teil ungenutzt über die Wärmeleitung des Siliziums abgeführt wird, muss das Silizium von der Rückseite des Sensorchips bis zur Nitridschicht unter dem aktiven Sensorbereich weggeätzt werden. In Abbildung 4.4 wird der Querschnitt des Sensorchips in einer vereinfachten Form sowie die verschiedenen Möglichkeiten des Wärmetransportes im Heizbetrieb dargestellt.

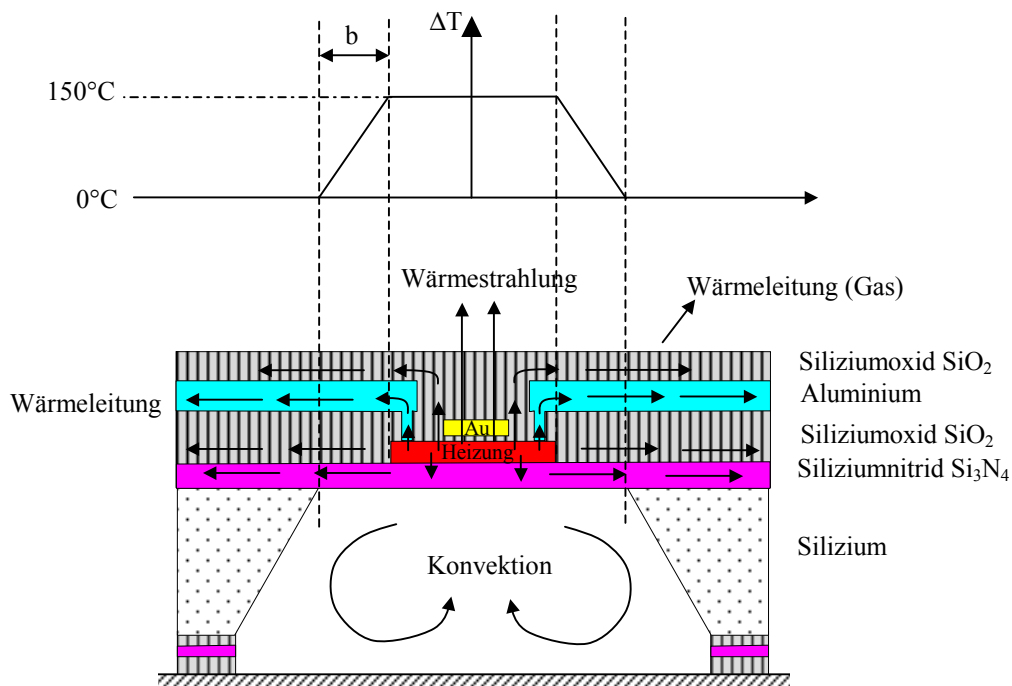


Abbildung 4.4: Schematischer Querschnitt des Sensorchips und Möglichkeiten des Wärmetransportes

Die von der Heizschicht erzeugte Wärmeenergie kann über Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung abgeleitet werden. Die Abbildung 4.4 zeigt einen Sensor, der mit einer Temperaturdifferenz ΔT von 150°C geheizt worden ist, wobei ΔT die Differenz der Heiztemperatur und der Umgebungstemperatur ist. Der Energiehaushalt des Sensors im Heizbetrieb wird in der folgenden Gleichung 4.13 beschrieben.

$$P_H = \Phi = \Phi_G + \Phi_L + \Phi_K + \Phi_S \quad (4.13)$$

Nachdem der Sensor bis zu einer bestimmten Temperatur aufgeheizt worden ist, wird die an der Heizung hinzugespeiste elektrische Leistung P_H vollständig in Wärme Φ umgesetzt. Der Wärmestrom Φ kann in verschiedene Teilströme unterteilt werden, die in der Abbildung 4.4 dargestellt sind. Durch die Temperaturdifferenz geht ein Teil dieser Wärme Φ_G durch Wärmeleitung des umgebenden Gases verloren. Ein Großteil der übrigen Wärmeenergie wird über Wärmeleitung Φ_L von den verschiedenen Materialien abgeführt.

Der durch Wärmestrahlung abführbare Wärmestrom Φ_S ist stark von der Temperatur des Strahlers abhängig, er erreicht erst ab einer Strahlertemperatur von 200°C einen nennenswerten Anteil an der Wärmeübertragung. Auch der Wärmetransport durch die freie Konvektion Φ_K ist durch eingeschlossene Luftvolumina wesentlich verschlechtert. Deshalb ist der Wärmeabfluss durch Strahlung Φ_S und freie Konvektion Φ_K über das Heizelement im Vergleich zur Wärmeleitung so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Wenn zwischen zwei miteinander verbundenen Elementen (oder innerhalb eines Elementes) eine Temperaturdifferenz ΔT existiert, so gilt für den senkrecht zur wärmeleitenden Fläche A fließenden Wärmestrom Φ_L :

$$\Phi_L = \frac{\Delta T}{R_{thL}} = \frac{\Delta T \cdot \lambda \cdot A}{s} \quad \text{mit} \quad R_{thL}: \text{thermischer Widerstand} \quad (4.14)$$

s : Dicke des Elementes

λ : Wärmeleitfähigkeit des Elementes

Die Wärmeleitfähigkeit einiger für die Wärmeleitung des Quecksilbersensors relevanter Werkstoffe werden in Tabelle 4.3 aufgelistet [59].

Tabelle 4.3: Wärmeleitfähigkeit einiger Werkstoffe

Werkstoff	Spez. Wärmekapazität c in $\text{J}/(\text{kgK})$	Wärmeleitfähigkeit λ in $\text{W}/(\text{mK})$
Aluminium	920	230
Silizium	710	156
Siliziumoxid	750	1,2
Siliziumnitrid	750	19
Luft	1000	0,026

Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft im Vergleich zu anderen Werkstoffen kann dieser Anteil des Wärmestromes Φ_G vernachlässigt werden. Die Wärmeleitung Φ_L der verschiedenen Materialien bildet den Hauptanteil des Wärmetransportes. Die Größe dieses Wärmestromes ist nicht nur von den verschiedenen Arten der Materialien, sondern auch von der jeweiligen Struktur und Anordnung abhängig.

Die zur Aufheizung der Werkstoffe erforderliche Wärmeenergie Q ist in der Gleichung 4.15 beschrieben. Die Wärmeenergie hängt von der Wärmekapazität C_{th} des jeweiligen Werkstoffes ab. Der Wärmestrom Φ führt bei $dT/dt \neq 0$ zu einem instationären Verhalten. Es gilt:

$$\Phi_{instationär} = C_{th} \cdot \frac{dT}{dt} = m \cdot c \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \dot{Q} \quad \text{mit } m: \text{ Masse} \quad (4.15)$$

Bei sehr großen Zeiten wird $dT/dt = 0$. Somit ist $\Phi_{instationär} = 0$. Das bedeutet, dass der zugeführte Wärmestrom ausschließlich an die angrenzenden Medien abgegeben wird. Der von der Heizschicht ausgehende Wärmestrom kann wie in der Abbildung 4.4 in vier Anteile unterteilt werden. Die unterschiedlichen Wärmeströme können in einem thermischen Ersatzschaltbild (vgl. Abbildung 4.5) dargestellt werden.

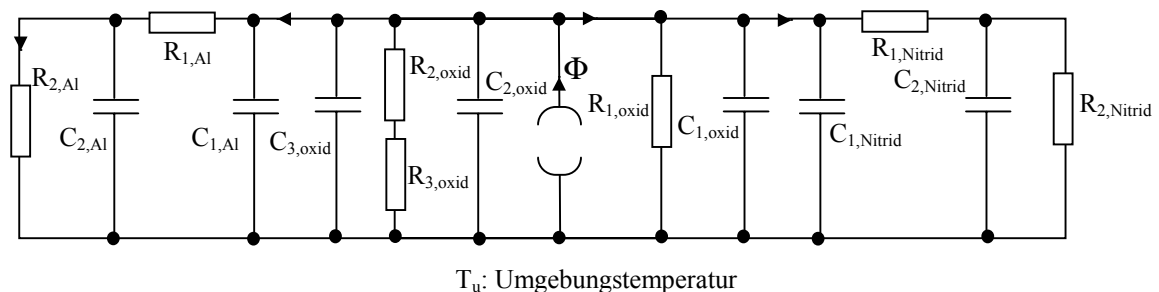
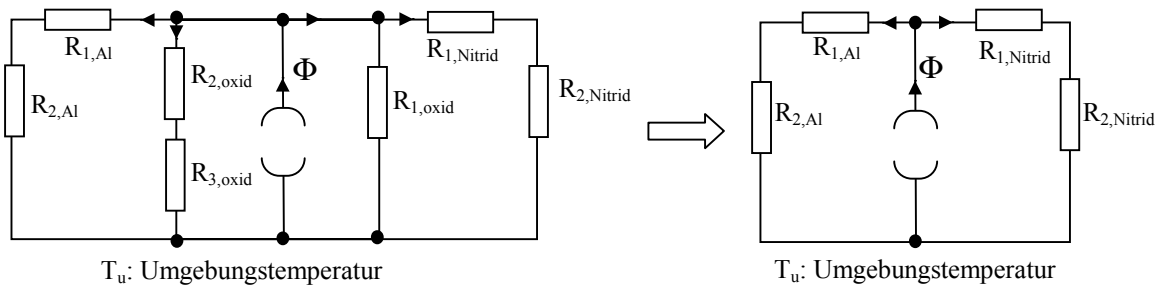


Abbildung 4.5: Thermisches Ersatzschaltbild der Wärmeströme für den instationären Fall

Für den stationären Fall reduziert sich die Ersatzschaltung auf die Wärmequelle und die thermischen Widerstände (vgl. Abbildung 4.6 a). Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Siliziumdioxids im Vergleich zum Aluminium und Siliziumnitrid kann das Ersatzschaltbild für den stationären Fall weiter vereinfacht werden, indem die über die Oxidschicht abgeführten Wärmeströme vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 4.6 b).



(a) Ersatzschaltbild für den stationären Fall

(b) Vereinfachtes Ersatzschaltbild

Abbildung 4.6: Ersatzschaltbilder für den stationären Fall

Bei der Berechnung der thermischen Widerstände ist zu beachten, dass die Wärmeströme zuerst senkrecht zur Heizfläche in die jeweiligen Schicht ($R_{1,Nitrid}$; $R_{1,Al}$) und dann erst in Längsrichtung ($R_{2,Nitrid}$; $R_{2,Al}$) fließen. Die thermischen Widerstände können aus der Geometrie des jeweiligen Widerstandes berechnet werden. Die thermischen Widerstände $R_{2,Nitrid}$ und $R_{2,Al}$ sind abhängig vom Abstand b zwischen der Kante der freigeätzten Rückseite und dem Rand der Heizung (siehe Abbildung 4.4). Die nach Gleichung 4.14 errechneten thermischen Widerstände betragen jeweils:

$$R_{1,Al} = 0,139 \frac{K}{W} \quad (4.16)$$

$$R_{2,Al} = 15,53 \cdot \frac{b}{\mu m} \frac{K}{W} \quad (4.18)$$

$$R_{1,Nitrid} = 0,013 \frac{K}{W} \quad (4.17)$$

$$R_{2,Nitrid} = 1669,45 \cdot \frac{b}{\mu m} \frac{K}{W} \quad (4.19)$$

Die Regeneration des Sensors erfordert eine Heiztemperatur von mindestens 150°C . Wird eine Temperaturdifferenz ΔT von 200°C unter Berücksichtigung der Toleranz für den Regenerationsvorgang des Sensors angenommen, gilt für den durch Wärmeleitung abgeführten Wärmestrom:

$$\Phi_{ges} = \frac{\Delta T}{R_{1,Al} + R_{2,Al}} + \frac{\Delta T}{R_{1,Nitrid} + R_{2,Nitrid}} = \frac{200K}{R_{1,Al} + R_{2,Al}} + \frac{200K}{R_{1,Nitrid} + R_{2,Nitrid}} \quad (4.20)$$

Mit zunehmendem Abstand b zwischen der Heizung und Kante der freigeätzten Rückseite (vgl. Abbildung 4.4) vergrößert sich die Membrane für den Sensor, dies führt zu einer Verringerung der erforderlichen Regenerationsenergie. Andererseits wird die Membrane mit zunehmender Größe instabil und die dünne Trägerschicht kann durch die Last der oberen Schichten zerbrechen. Als guter Kompromiss wird bei dem Entwurf der Abstand b zu $50 \mu\text{m}$ gewählt. Somit hat die Membrane die Abmessungen von $0,9 \text{ mm} \times 0,9 \text{ mm}$. Die erforderliche Leistung für die Regeneration beträgt mindestens 260 mW für eine Temperaturdifferenz ΔT von 200°C . Um die von den Aluminiumbahnen abgeführte Energie möglichst klein zu halten, wird die Breite aller Aluminiumbahnen innerhalb der Membrane verringert (vgl. Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.13).

Als Heizschicht werden sowohl Widerstandsbahnen aus Metall oder Legierungen (z. B. Pt, Ni, Ti, und Ni-Cr) als auch polykristalline Siliziumschichten verwendet. Die Heizschicht des hier beschriebenen Sensors besteht aus mit Phosphor dotiertem Polysilizium und wird mit Hilfe einer 200 nm dicken Oxidschicht von der Goldschicht elektrisch isoliert.

Die elektrische Leitfähigkeit der Polysiliziumbahnen ist stark von der Dotierung abhängig. Undotiertes Polysilizium hat nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Dagegen liegt der spezifische Widerstand einer dotierten Polysilizium zwischen $10^7 \Omega\text{cm}$ und $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Die Heizschicht für den Quecksilbersensor hat einen spezifischen Widerstand von $10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei Zimmertemperatur. Die Abmessung der Heizfläche bestimmt den Widerstand des Hezelements. Mit einem zu kleinen Heizwiderstand kann der Sensorchip bei der Regeneration nicht wie gewünscht geheizt werden. Bei einem zu großen Heizwiderstand ist dementsprechend eine zu hohe Heizspannung erforderlich, die für einen Batteriebetrieb problematisch ist. Beim hier untersuchten Sensor ergibt sich ein Heizwiderstand von 168Ω bei Zimmertemperatur. Die Heizschicht besteht aus zwei Bahnen, die jeweils $250 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m} \times 330 \text{nm}$ groß sind und direkt unter den beiden Brückenzeigen liegen (vgl. Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.13).

Zusätzlich ist ein Temperatursensor auf dem Substrat integriert, um gegebenenfalls mit diesen Messwerten Einflüsse der Umgebungstemperatur elektronisch kompensieren zu können. Um die Chiptemperatur zu messen, wird der Temperatursensor in der Mitte zwischen den beiden Heizbahnen positioniert. Der Temperatursensor besteht ebenfalls aus Polysilizium und hat einen elektrischen Widerstand von etwa 30Ω bei Zimmertemperatur.

Während des Heizvorgangs kann mehr als 100 mA Strom über den Polysiliziumwiderstand fließen. Um die Heizleistung effizient einsetzen zu können, muss der Übergangswiderstand an den Kontakten klein sein. Die Abbildung 4.7 zeigt eine schematische Darstellung der Realisierung dieser Kontakte.

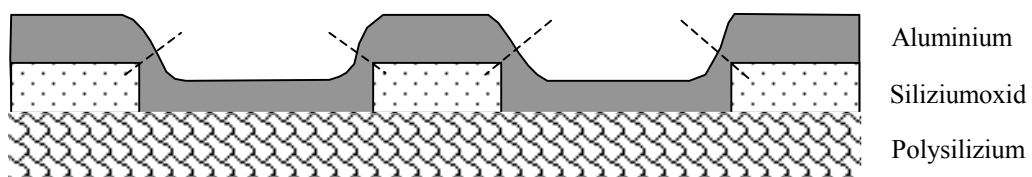


Abbildung 4.7 Aufbau der Kontakte

Die Metallisierung erfolgt durch Ausfüllen von Kontaktöffnungen. Das Metall kann aufgedampft oder gesputtert werden. Bei der Metallisierung kann durch die dünne Metallschicht an den Stufen der Kontaktöffnungen ein großer Übergangswiderstand auftreten. Diese Stellen werden in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie gezeigt. Es ist bekannt, dass beim Aufdampfen der Metallschicht nur eine geringe Stufenbedeckung an der

strukturierten Oberfläche entsteht [60]. Die dünne Stufenbedeckung kann zu vorzeitigen Schaltungsausfällen infolge von Elektromigrations-Effekten führen.

Die Kontaktierung der Polysiliziumbahnen und der Goldwiderstände wird in vielen kleinen rechteckigen Kontaktlöchern jeweils mit der Breite von $2\ \mu\text{m}$ realisiert. Diese Art der Ausführung hat aufgrund der größeren Gesamtkantenlänge einen geringeren Übergangswiderstand und eine kleinere Stromdichte an den dünnen Stellen. Eine andere Variante besitzt jeweils eine große Kontaktfläche und hat somit eine kürzere Gesamtkantenlänge. Diese Variante der Kontaktierung wird deshalb nicht verwendet. Für die Kontakte der Goldwiderstände werden die dünnen Goldbahnen verbreitert, um mehr Kontaktlöcher unterbringen zu können.

Die Strukturierung der Rückseite geschieht durch eine anisotrope Ätzung mit Kalilauge (KOH). Aufgrund unterschiedlicher Anregungsenergien im Kristallgitter vom Silizium werden nicht alle Kristallebenen mit gleicher Ätzrate geätzt. Die wichtigen Ebenen im kubischen Kristallsystem werden in Abbildung 4.8 dargestellt.

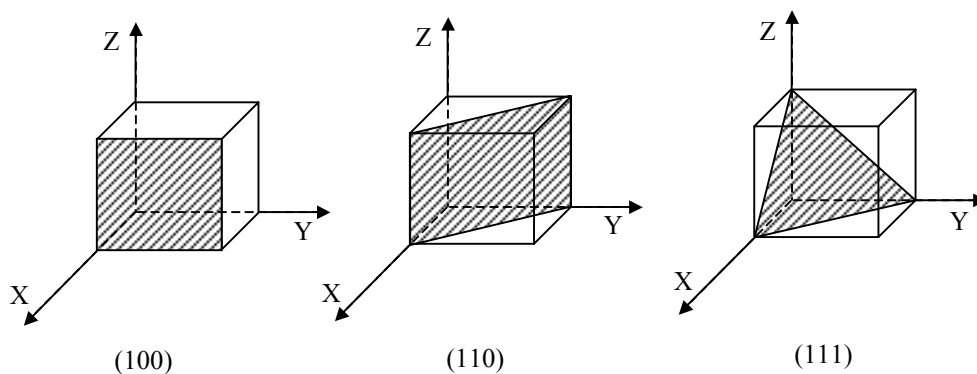


Abbildung 4.8: Die wichtigen Kristallebenen im Silizium

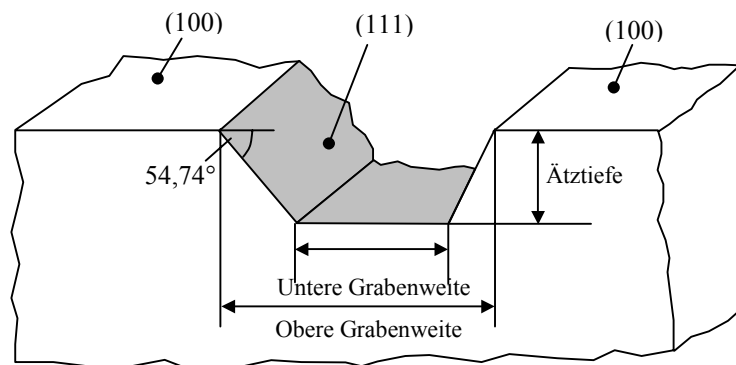


Abbildung 4.9: Ätzöffnung von Silizium in KOH

Bei einer anisotropen Ätzung eines (100)-orientierten Wafers entstehen Winkel von $54,74^\circ$ zur (111)-Ebene und 45° zur (110)-Ebene. Aufgrund der besonders großen Packungsdichte sind die (111)-Ebenen nahezu ätzresistent. Wenn ein Wafer mit (100)-Oberflächen verwendet wird, entsteht bei einer quadratischen oder rechteckigen Öffnung in der Ätzfenstermaske eine Pyramide oder ein Pyramidenstumpf mit rechteckiger Basis. Die Pyramidenseiten stehen zur Basisebene mit einem charakteristischem Winkel von $54,74^\circ$ [61]. (vgl. Abbildung 4.9)

Das Ätzfenster des Sensors muss so dimensioniert werden, dass die Bondpads außerhalb des Ätzfensters liegen, weil sonst der Sensor aufgrund mechanischer Belastung durch den Druck beim Bonden brechen würde. Der Sensor hat eine Abmessung von $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$. Die Pads sind quadratisch mit einer Kantenlänge von $100\text{ }\mu\text{m}$. Deshalb wird für den Sensor ein Ätzfenster von $1650\text{ }\mu\text{m} \times 1650\text{ }\mu\text{m}$ festgelegt. Damit liegen die Pads weit außerhalb der Ätzfenster.

Die folgenden Abbildungen (4.10 bis 4.13) zeigen das unterschiedliche Design der vier Sensortypen.

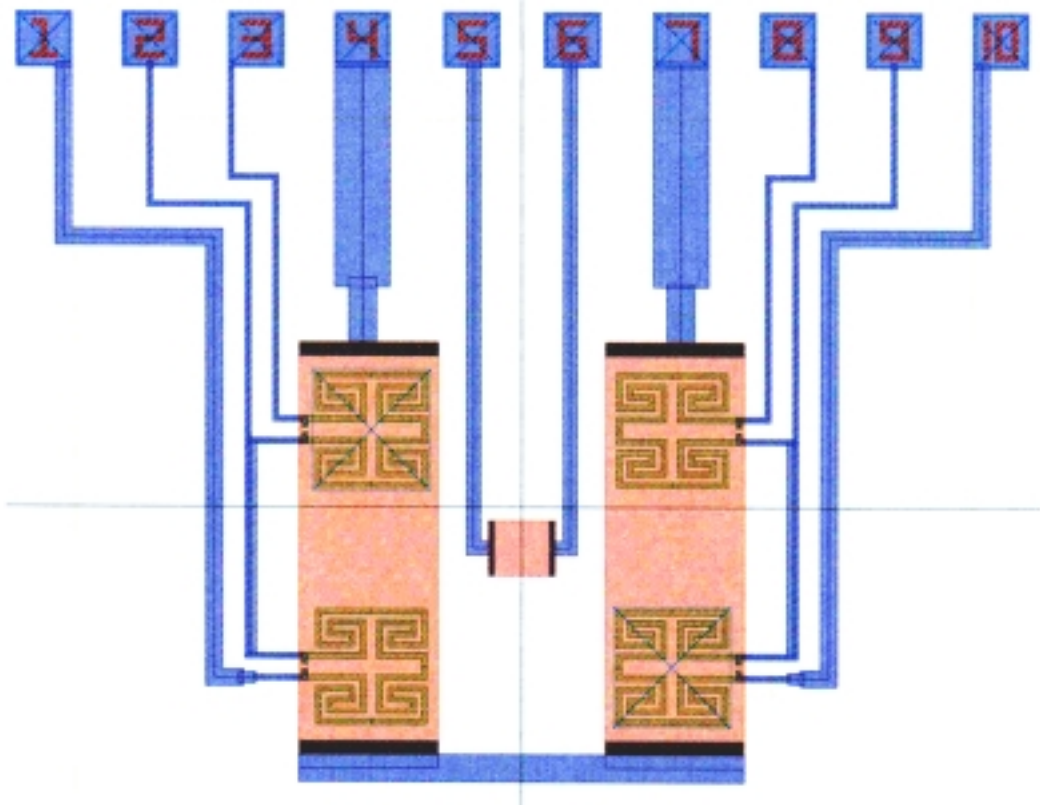


Abbildung 4.10: Sensortyp 1

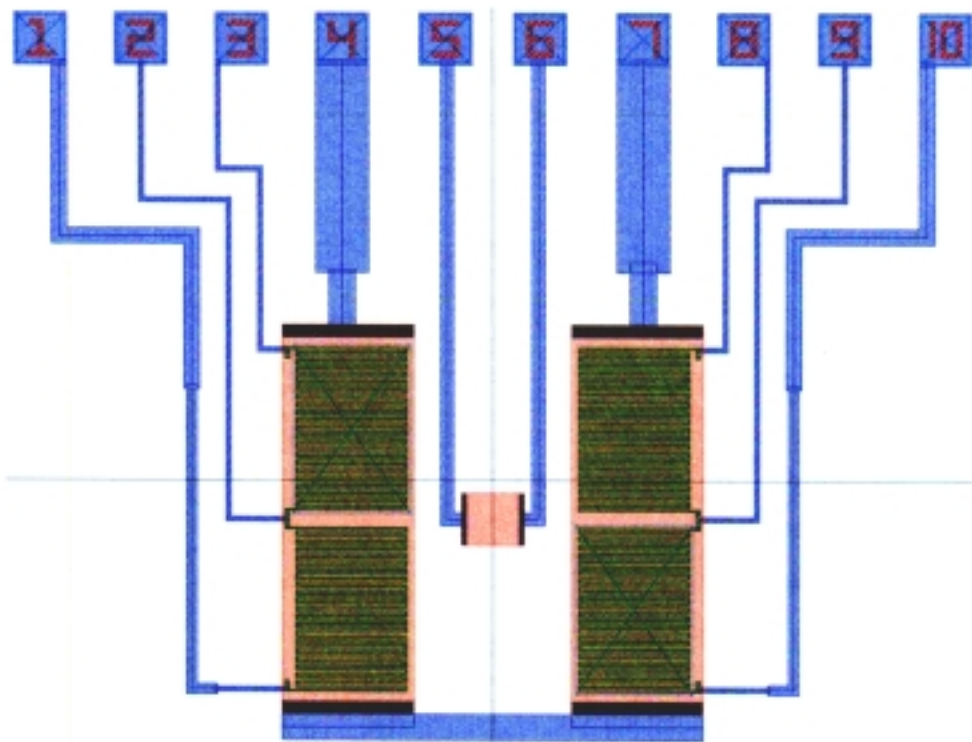


Abbildung 4.11: Sensortyp 2

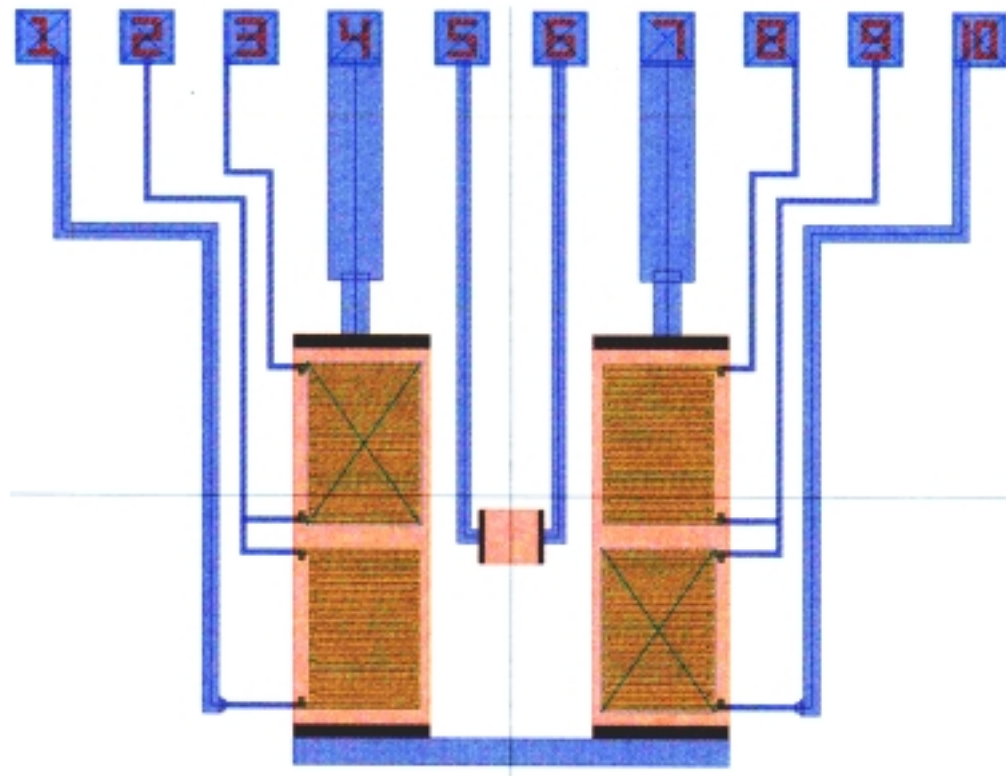


Abbildung 4.12: Sensortyp 3

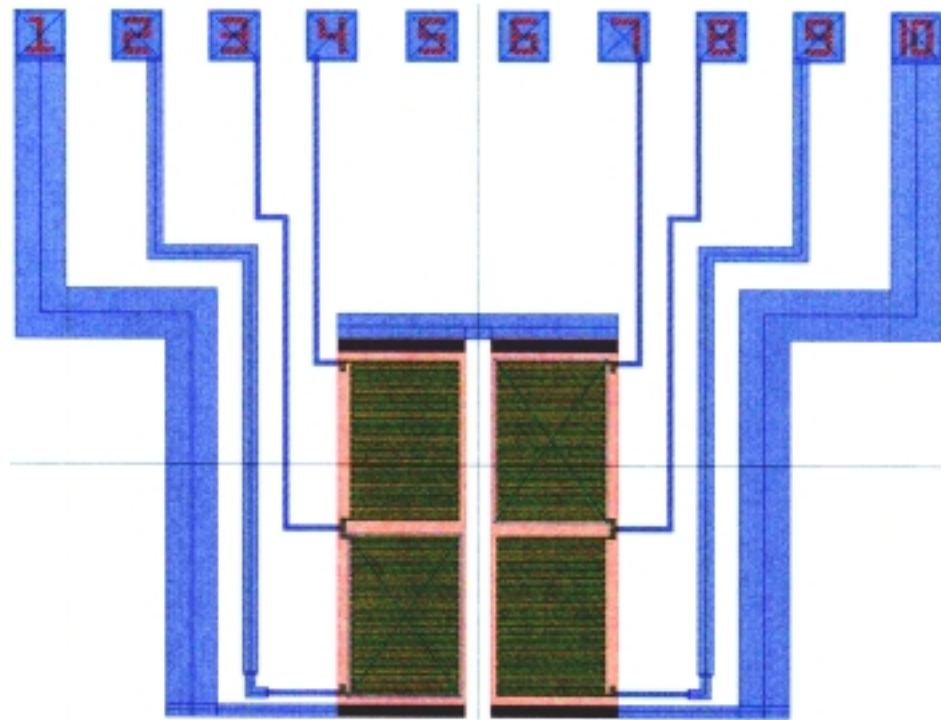


Abbildung 4.13: Sensortyp 4

4.3 Entwurf der elektrischen Schaltungen

Die Elektronik der Sensorumgebung beinhaltet die Funktionsblöcke: "Vorverstärker", "Temperaturmessschaltung", "Heizungsansteuerung" und "Auswerteschaltung". Die Auswerteschaltung wird mit der Hilfe eines Mikrocontrollers realisiert.

Die Elektronik wird in Abbildung 4.14 schematisch dargestellt. In der schraffierten Fläche sind die Komponenten dargestellt, die auf dem Sensorchip integriert sind. Die Brückenspannung des Quecksilbersensors wird mit Hilfe eines Vorverstärkers aufbereitet und zur Mikrocontrollerschaltung weitergeleitet.

Für die Regeneration des Sensors muss die Goldschicht auf eine Temperatur von mindestens 150°C aufgeheizt werden. Höhere Temperaturen führen zu einem schnelleren Abbau des Amalgams, aber auch zu einer ungewünschten Rückbildung der sensitiven Goldschicht. Auf der Siliziumnitrid-Membrane wird daher eine Heizschicht integriert, die diesen Ausheizvorgang definiert realisiert. Der jeweilige Temperatur-Istwert wird mit dem integrierten Temperatursensor gemessen.

Das Messsignal aus dem Sensor wird mit Hilfe eines Vorverstärkers linear verstärkt und zu einer Mikrocontrollerschaltung weitergeleitet. Dort werden die Messergebnisse ausgewertet und die Konzentration des Quecksilberdampfes über ein Display angezeigt oder über eine Schnittstelle an einen PC weitergegeben.

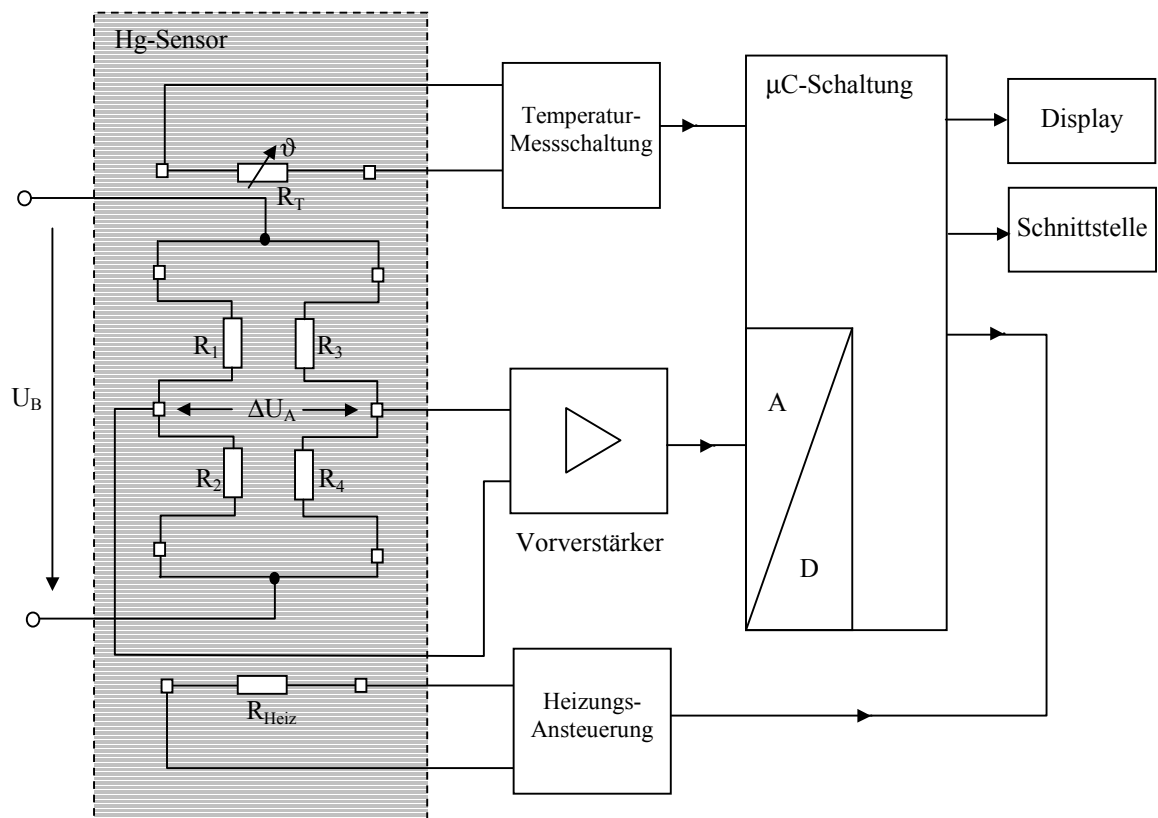


Abbildung 4.14: Schematisches Funktionsprinzip der elektronischen Schaltungen

4.3.1 Vorverstärkerschaltung

Der Vorverstärker ist ein Signalverstärker, der die Brückenspannung verstärkt, die durch die Amalgambildung an den Hg-sensitiven Widerständen hervorgerufen wird. Zur Aufbereitung des Sensorsignals wird ein Instrumentenverstärker eingesetzt. Dieser Instrumentenverstärker transformiert eine Spannungsdifferenz zwischen den Eingängen in eine proportionale, auf die Referenz bezogene Ausgangsspannung. Diese wird an einen A/D-Wandler weitergeleitet.

Ein Instrumentenverstärker vermeidet einige der Nachteile des einfachen Gleichspannungsverstärkers oder Differenzverstärkers. So weist er eine höhere Nullpunktstabilität auf und ist unempfindlicher gegenüber Änderungen der Versorgungsspannung. Die Messungen erfolgen statisch. Weil keine induktiv oder kapazitiv gekoppelten Sensoren zum Einsatz kommen, ist die Verwendung eines Trägerfrequenzverstärkers nicht sinnvoll. Die Messschaltung mit einem Instrumentenverstärker wird in Abbildung 4.15 schematisch dargestellt.

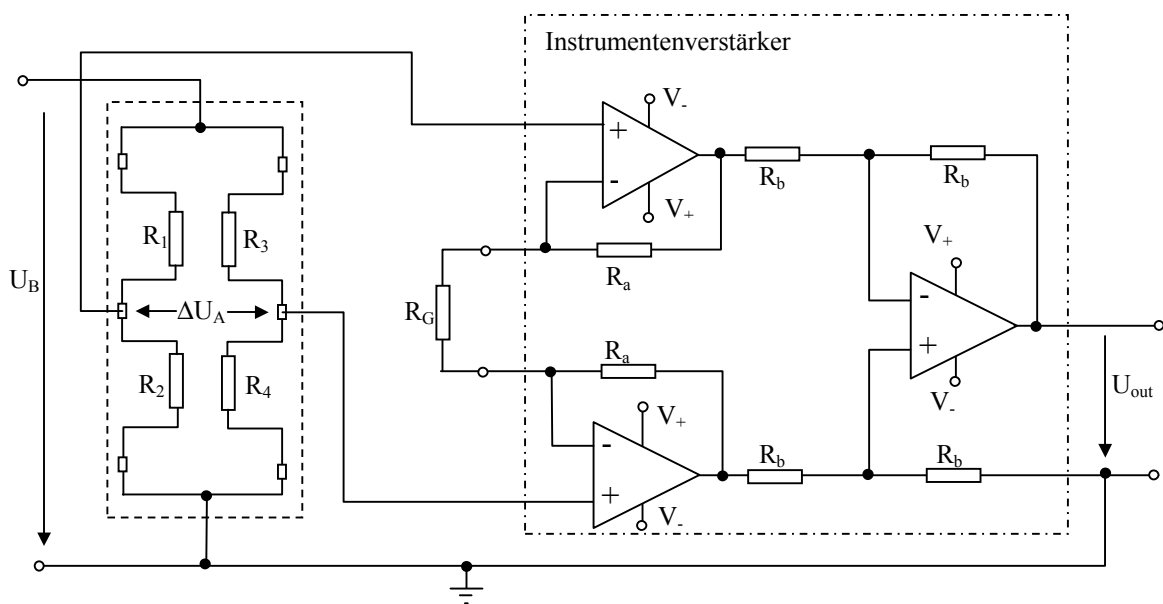


Abbildung 4.15: Messschaltung mit Instrumentenverstärker

Der Instrumentenverstärker ist im Idealfall ein Proportionalglied mit bekannter, einstellbarer Proportionalitätskonstante. Dieser Verstärkungsfaktor sollte unabhängig von Umgebungsbedingungen wie Zeit und Temperatur, unabhängig von Frequenz und Amplitude des Eingangssignals und unabhängig von der Impedanz der Signalquelle sein. Da ein solcher Verstärker natürlich nicht realisierbar ist, gibt es eine Reihe von Kriterien, die die Qualität eines solchen Verstärkers beschreiben. Diese Kriterien, die für die Quecksilbermessung zu berücksichtigen sind, beinhalten z. B. Signal-Rauschabstand (SNR), Gleichtaktunterdrückung und die Stabilität der Verstärkung in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur. In Tabelle 4.4 werden einige Instrumentenverstärker mit ausgewählten Kenndaten aufgelistet.

Tabelle 4.4: Auswahlkriterien für Instrumentenverstärker

Typ	Verstärkung G	UB, [V]	Verstärkungs Fehler [%]	Drift von G max. [ppm/K]	Nichtlinearität Max. [±-%]	Offsetspannungs Drift max. [mV/K]	Rauschspg. 0,1 bis 10Hz [µV p-p]
INA 111	1-10K	6-18	0,5	110	0,005	+/-5+100/G	1
INA 114	1-10K	2,25-18	0,5	110	0,002	+/-0,25+5/G	0,4
INA 115	1-10K	2,25-18	0,5	110	0,002	+/-0,25+5/G	0,4
INA 118	1-10K	1,35-18	0,5	110	0,002	+/-0,5+20/G	0,28
INA 128	1-10K	2,25-18	0,5	100	0,002	+/-0,5+20/G	0,2
PGA 204	1,10,100,1000	4,5-18	0,1	10	0,002	+/-1+10/G	0,4

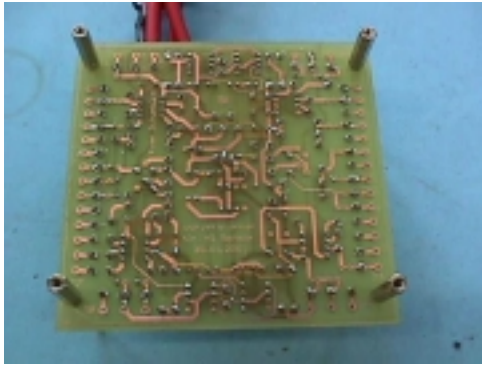
In den Instrumentenverstärkern gibt es vor dem eigentlichen Differenzverstärker für jeden Eingang jeweils einen Spannungsfollower oder Elektrometerverstärker, um die Eingangsimpedanz zu erhöhen. Der Verstärkungsfaktor der beiden Eingangsstufen des Instrumentenverstärkers kann mit R_G eingestellt werden. Zum Beispiel gilt für die INA-Reihe in der Tabelle 4.4:

$$G = 1 + \frac{50k\Omega}{R_G} \quad (4.21)$$

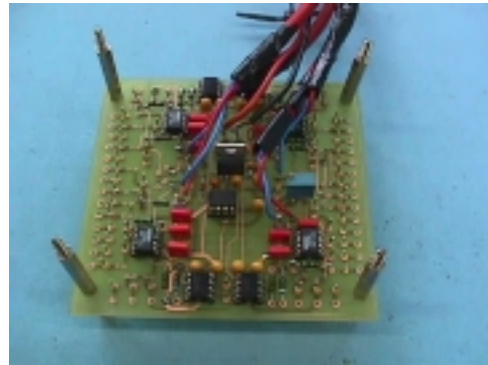
Bei den PGA-Instrumentenverstärkern [Programmable Gain Instrumentation Amplifier] lässt sich die Verstärkung digital stufenweise steuern. Diese Verstärker sind aufgrund der nicht kontinuierlich einstellbaren Verstärkung für die hier beschriebene Anwendung, insbesondere in der Entwicklungsphase, nicht sinnvoll.

Im Vorverstärker für den Quecksilbersensor wird ein INA128 eingesetzt. Im Vergleich zu den anderen Instrumentenverstärkern (INA) zeigt dieser eine sehr geringe Rauschspannung und eine sehr kleine Drift in der Verstärkung. Um eine Verstärkung von etwa 1000 zu erzielen, wird R_G mit 51Ω gewählt. Die Gleichtaktunterdrückung (CMRR) bei dieser Verstärkung beträgt typisch 130dB und die Abweichung in der Verstärkung ist maximal 1%. Der Verstärker kann mit einer minimalen Betriebsspannung von $\pm 2.25V$ betrieben werden. Dies ist ideal für ein batteriebetriebenes Gerät.

In der Vorverstärkerschaltung sind außer dem Spannungsregler auch die Anschlüsse für die Abgleichwiderstände vorgesehen, um die Messbrücke abgleichen zu können, weil durch die Abweichung im Herstellungsprozess die Messbrücke in der Praxis nicht symmetrisch sein wird. Da die Unsymmetrie der Brücke groß sein kann, ist es nicht sinnvoll, die Messbrücke mit einer Stromquelle zu speisen. Darum wird die Messbrücke mit einer Betriebsspannung von etwa 200 mV versorgt. Die Versorgungsspannung für die Messbrücke wird durch einen Spannungsteiler mit nachfolgendem Impedanzwandler erzeugt. Die komplette Schaltung befindet sich auf einer doppelseitigen Leiterkarte (vgl. Abbildung 4.16 a und 4.16 b).



(a) Oberseite des Vorverstärkers



(b) Unterseite des Vorverstärkers

Abbildung 4.16: Fotos des Vorverstärkers

Um die Temperaturdrift der Betriebsspannung zu kompensieren, besteht der Spannungsteiler aus zwei eng nebeneinander liegenden Metallfilmwiderständen. Das Messsignal des Sensors wird auf den kürzestem Weg zu den Eingängen des Instrumentenverstärkers geführt. Dies reduziert eine eventuelle Einkopplung von Störsignalen.

4.3.2 Heizungsansteuerung

Für die Regeneration des Sensors wird eine Heizschicht aus Polysilizium eingesetzt. Durch einen elektrischen Stromfluss wird die benötigte Wärme $Q = I^2 R = I^2 \rho l / A$ erzeugt. Die Ansteuerung erfolgt nach dem Pulsbreitenmodulations-Prinzip (PWM). Die Schaltung wird in Abbildung 4.17 dargestellt.

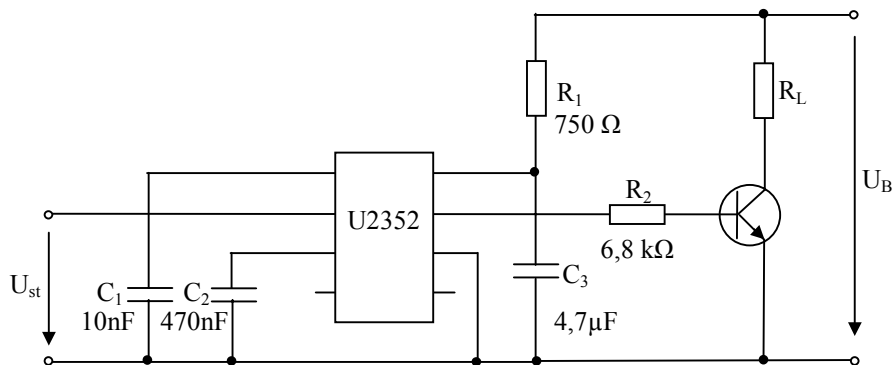


Abbildung 4.17: PWM Erzeugung mit Pegelanpassung

Hierbei wird das Tastverhältnis eines Rechtecksignals so verschoben, dass je nach Modulationsinhalt die Fläche unterhalb der Spannung U_B entweder groß oder klein wird. Über den Kondensator C_1 lässt sich die Frequenz des PWM-Signals einstellen. Die Breite des PWM-Signals hängt von der analogen Eingangsspannung U_{st} ab. Es wird also die Fläche unter dem H-Pegel zur Modulation verwendet. Dieser Umstand würde es erlauben, die Heizung direkt anzusteuern, wenn die dazu benötigte Steuerleistung ausreichen würde. Da dies nicht der Fall ist, dient der NPN-Transistor 2N1613 zur Pegelanpassung und

Leistungsverstärkung für die Heizung. Die Heizung des Sensors wird in dieser Abbildung als R_L am Kollektor des Transistors dargestellt.

4.3.3 Temperaturmessung

Die Messung der Chiptemperatur erfolgt nach der Vierleiter- bzw. Vierdrahttechnik, die in Abbildung 4.18 dargestellt wird. Die Abgriffe der Messleitungen am Temperaursensor sollte so dicht wie möglich am Sensorwiderstand liegen. Die Besonderheit der Vierleitertechnik besteht darin, dass ein Konstantstrom über zwei Leitungen durch den Messwiderstand fließt, und die Spannung am Messwiderstand mit den anderen zwei Leitungen gemessen wird. Die Vierleitertechnik ist vorteilhaft, weil die Widerstände in den Zuleitungen nicht auf das Messergebnis auswirken, sofern der Messstrom I vernachlässigbar klein ist.

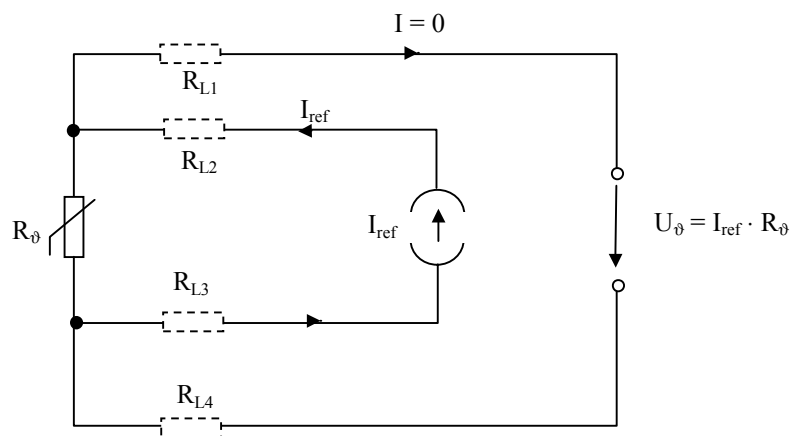


Abbildung 4.18: Vierleitertechnik zur Messung der Chiptemperatur

Um dieses Messverfahren verwenden zu können, muss der Innenwiderstand des Spannungsmessers sehr groß sein. Die am Messwiderstand abgegriffene Spannung wird an einen Instrumentenverstärker weitergegeben. Da der Instrumentenverstärker einen Eingangswiderstand in der Größenordnung von $10^{10} \Omega$ hat, ist der Messfehler an dieser Stelle so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

Da das Messergebnis direkt vom Widerstand des Temperatursensors abhängt, muss der durch den Messwiderstand fließende Konstantstrom natürlich möglichst gering sein, weil ansonsten die Wärmeleistung $P = I^2 \cdot R$ das Messergebnis stark beeinflussen würde. Um diesen Messfehler zu minimieren, wird der Konstantstrom auf 1 mA begrenzt. Die Beschaltung der Konstantstromquelle ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

V1 ist eine Präzisionsspannungsquelle aus einer temperaturkompensierten Diode, die am Ausgang eine konstante Spannung von 1,23V liefert. Der Widerstand R6 beschreibt das Temperaturelement des Quecksilbersensors. Der Strom, der durch das Sensorelement fließt, ist abhängig von R5 und beträgt $V1/R5$.

Weil dieser Strom möglichst konstant sein soll, muss der Widerstand R5 genau und temperaturunabhängig sein. Bei Auswahl des Widerstandes R5 wird deshalb ein Präzisionswiderstand mit einer sehr kleinen Temperaturkoeffizient und geringer Widerstandsabweichung eingesetzt. Die Schaltung wird vor dem Aufbau unter PSPICE simuliert. Der Strom, der durch R6 fließt, wird in Abhängigkeit von R6 in der Abbildung 4.20 gezeigt. Wie zu erkennen, bleibt der Strom bis etwa $15,4 \text{ k}\Omega$ konstant bei knapp 1 mA und bricht dann zusammen. Dies ist für die Temperaturmessung des Sensors ausreichend.

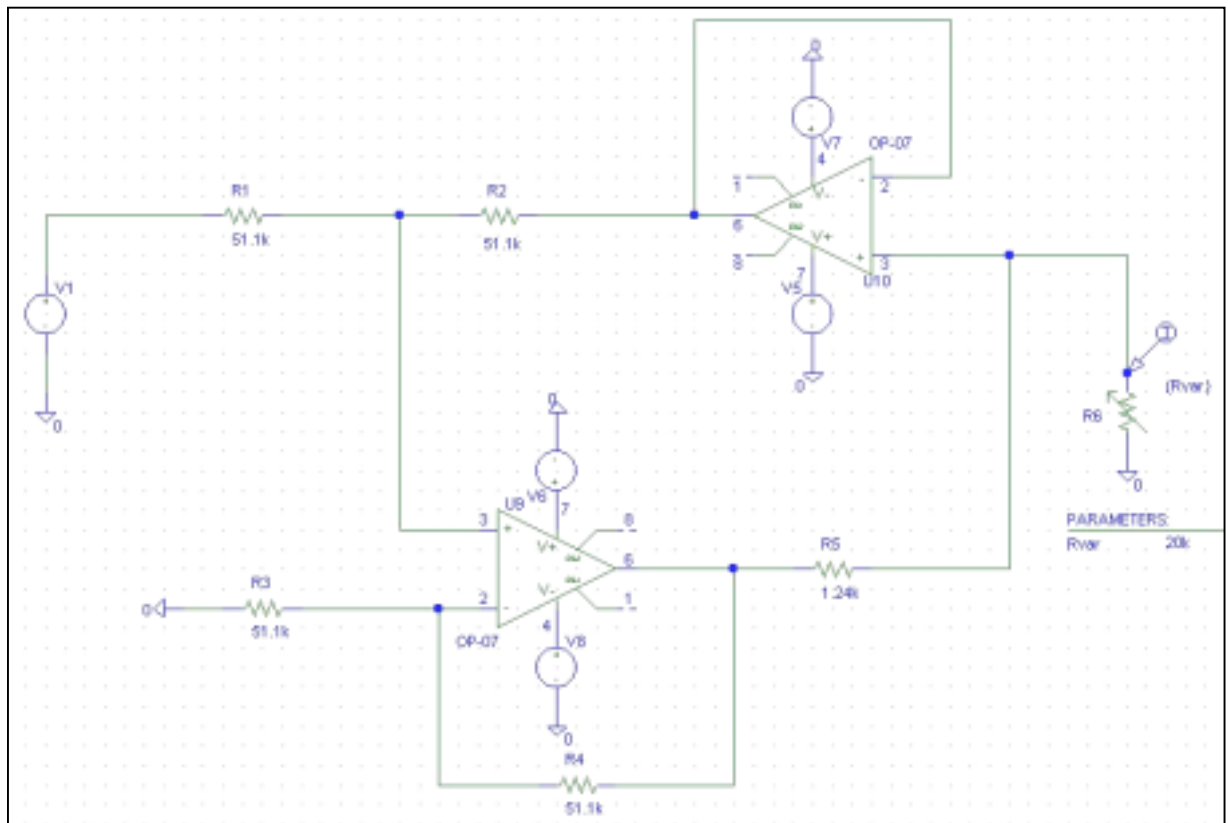


Abbildung 4.19: Schaltung der Konstantstromquelle als PSPICE-Schematic

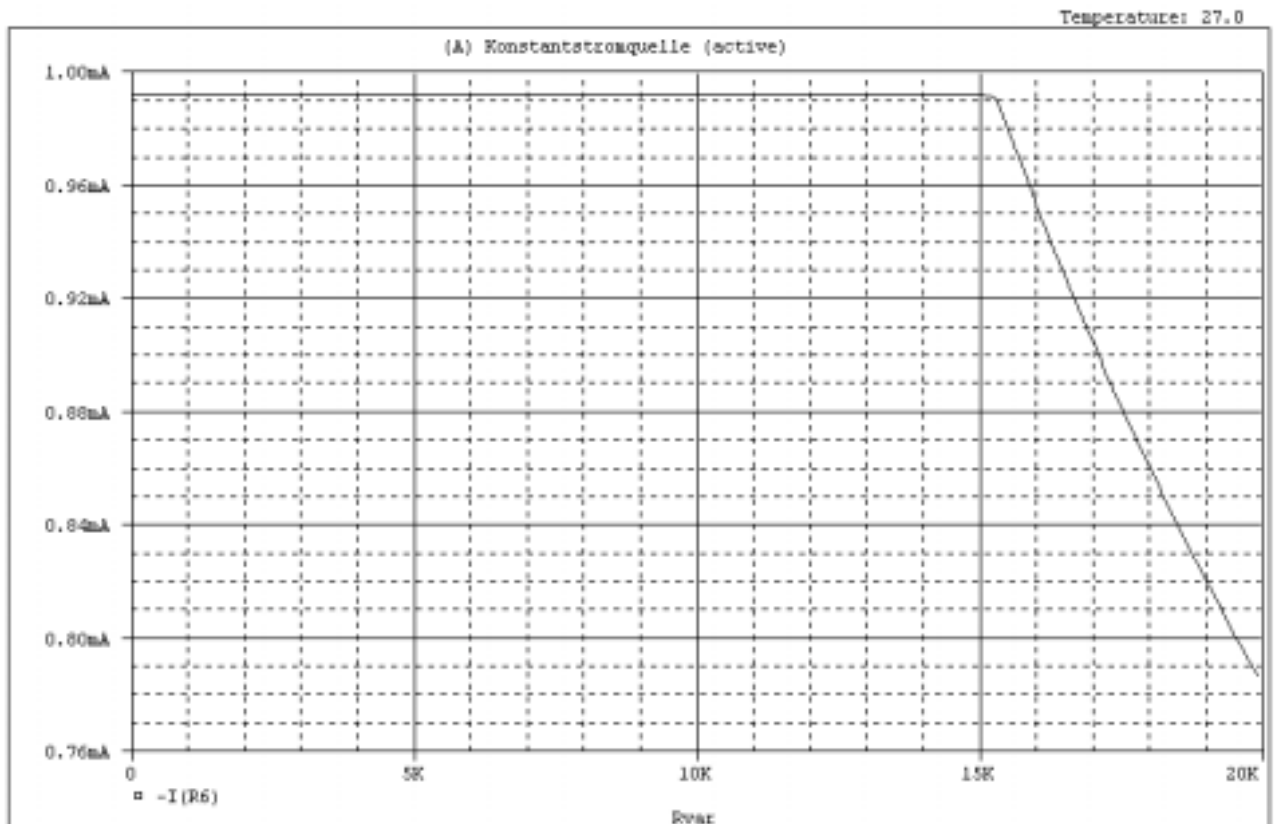


Abbildung 4.20: Simulationsergebnis der Konstantstromquelle unter PSPICE

4.3.4 Mikrocontrollerschaltung

Das Ziel in der Entwicklung des Quecksilbersensor ist es, ein autonomes Messsystem aufzubauen. Dies ist mit Hilfe einer Mikrocontrollerschaltung realisierbar. Durch die Verwendung eines Mikrocontrollers wird der Entwicklungsaufwand gering gehalten.

Die Abbildung 4.21 zeigt ein Bild der Mikrocontrollerschaltung mit Display und Programmiermodul. Sie befindet sich auf einer Standard-Leiterplatte im Europakartenformat. Die Schaltung wird in der Entwicklungsphase so aufgebaut, dass der Mikrocontroller direkt in der Schaltung über eine serielle Schnittstelle programmiert werden kann. Diese Schaltung ist so universell, dass sie auch für Auswertungen anderer Sensoren eingesetzt werden kann. In Abbildung 4.22 ist der funktionelle Aufbau vereinfacht anhand eines Blockschaltbilds dargestellt.

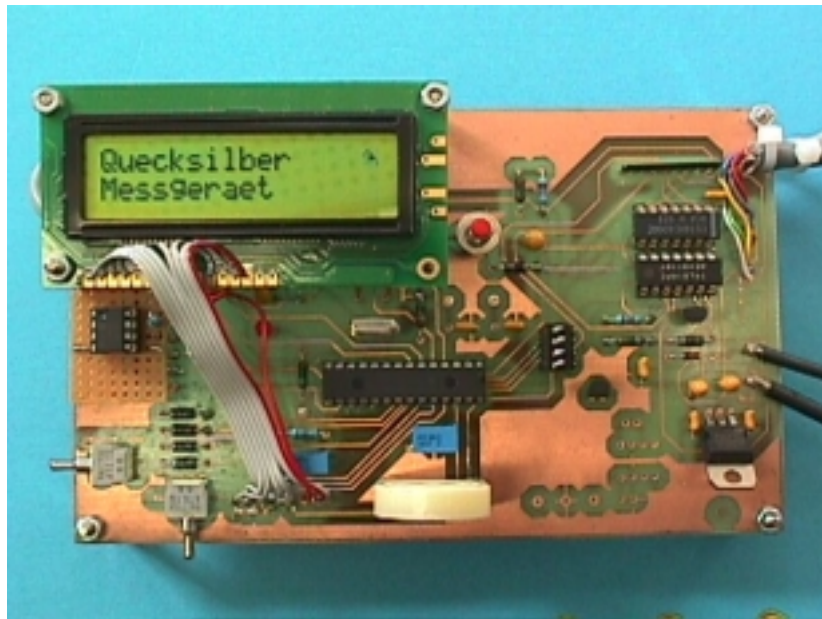


Abbildung 4.21: Mikrocontrollerschaltung mit Display und Programmiermodul

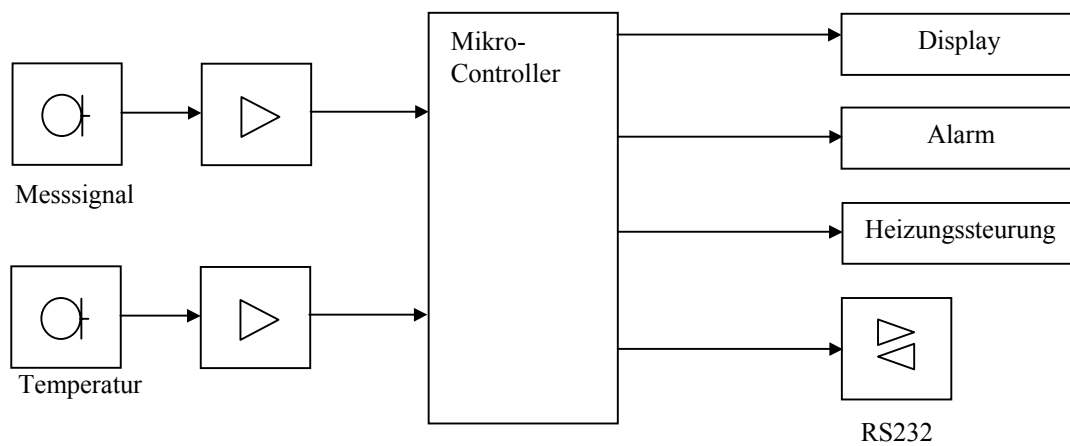


Abbildung 4.22: Blockschaltbild der Mikrocontrollerschaltung

Während der Quecksilbermessung werden die Messdaten vom Mikrocontroller über einen A/D-Wandler in den Speicher weitergeleitet und ausgewertet. Das Messergebnis kann anschließend über das Display angezeigt werden. Über das Display und mit Hilfe der Eingabetasten können die Konzentration, die Alarmschwellen sowie der Betriebszustand abgefragt werden. Darüber hinaus können noch einige Konfigurationen verändert werden. Bei Überschreiten einer bestimmten Quecksilberkonzentration wird ein Alarm aktiviert. Für die digitale Kommunikation steht die bereits oben erwähnte RS232-Schnittstelle zur Verfügung.

Auch bei der Regeneration des Sensors kann der Mikrocontroller die Regelung der Chiptemperatur übernehmen. Die Heizung wird entsprechend abhängig von der Temperatur der Goldschicht angesteuert.

Um den Programmiervorgang zu vereinfachen, wird ein PIC-Flashcontroller verwendet. Aufgrund der Anzahl der benötigten Ein- und Ausgänge werden die Mikrocontroller PIC16F872 oder PIC16F873 verwendet, die bis auf die Größe des Flash-Speichers identisch sind. Je nach Programmieraufwand kann so der passende Mikrocontroller in die Schaltung eingesetzt werden.

Während der Messung werden die Messdaten über den I²C-Bus in ein EEPROM geschrieben und anschließend ausgewertet. Die A/D-Wandler der beiden PIC's sind 10Bit-SAR-ADC (Successive Approximation A/D-Wandler), die am Eingang einen S&H-Kondensator (Sample and Hold) haben. Zur Einspeisung des Messsignals in den Eingang des A/D-Wandlers muss zusätzlich ein Impedanzwandler oder noch besser ein Tiefpass vorgeschaltet werden, damit die Messdaten fehlerfrei digitalisiert werden.

5 Herstellung des Sensors

Nachdem das Layout der Sensorstruktur fertiggestellt ist, können Maskendaten für die unterschiedlichen Layer generiert werden. Es gibt für die Herstellung des Sensors insgesamt sieben Masken. Dabei werden die Polysiliziumstrukturen der Heizung und des Temperatursensors zusammen auf einer Maske realisiert. Die Kontakte für das Gold und die Polysiliziumschicht werden auf zwei verschiedenen Masken ausgeführt.

Einer der Schwerpunkte in der Herstellung des Quecksilbersensors ist die Aufbringung und Strukturierung einer sehr dünnen Goldschicht. Dies muss unter der Bedingung geschehen, dass das Gold gleichmäßig aufgetragen wird und während des kompletten Prozessablaufs frei von jeglichen Fremdatomen bleibt.

Weil das Vorhandensein der Goldatome in Halbleitern zu einer Erhöhung der Leckströme führt und damit die unerwünschte Latchup-Anfälligkeit in der CMOS-Schaltung zunimmt, müssen die Geräte und Prozessschritte für den Quecksilbersensor genau aufeinander abgestimmt werden, um die Anlagen für die CMOS-Technik nicht zu verunreinigen. Deshalb ist die Herstellung des Sensors ab dem Zeitpunkt der Aufbringung der Goldschicht mit der Standard-CMOS-Technologie nicht mehr kompatibel.

Im folgenden werden nur die wesentlichen Prozessschritte genauer beschrieben. Als Ausgangsmaterial für den Hg-Sensor werden 500 μm dicke, p-dotierte Siliziumscheiben mit 10,24 cm Durchmesser (4") verwendet. Die Siliziumscheiben sind einseitig polierte (100)-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von 15 Ωcm ... 25 Ωcm . Um die mechanischen Spannungen der Siliziumnitridschicht zu verringern, wird eine Oxidschicht bei 900°C auf beide Seiten aufgebracht. Die Dicke dieser Schicht ist von der Kristallorientierung und von der Dotierung des Siliziums abhängig und beträgt etwa 14 nm.

5.1 Erzeugung einer Siliziumnitridschicht

Die Erzeugung der Siliziumnitridschicht erfolgt über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Man unterscheidet thermische CVD-Prozesse, die bei atmosphärischem Druck (APCVD) oder bei reduziertem Druck (LPCVD) stattfinden, und plasmaunterstützte CVD-Prozesse (PECVD) [62]. In der Halbleiterfertigung hat sich die Niederdruck-Gasphasenabscheidung (LPCVD) wegen ihrer vielfältigen Vorteile etabliert [63]. Die Aufbringung der Siliziumnitridschicht mit Hilfe dieser Technik erfolgt bei einer Temperatur von 800°C mit einem Druck von 40 Pa und einer Rate von 6 nm/min.

Die Siliziumnitridschicht dient nicht nur als Isolator, sondern auch als Trägerschicht des Sensors. Außerdem ist die Siliziumnitridschicht gegen Kaliumhydroxid-Lösung (KOH) beständig. Diese Eigenschaft wird für die Maskierung der Rückseite genutzt. Die Siliziumnitridschicht dient gleichzeitig als Ätzstopp für die KOH-Ätzung. Um die Stabilität der Membrane zu gewährleisten, wird die Dicke der Si_3N_4 -Schicht auf 200 nm festgelegt. Die Homogenität dieser Schicht wird nach dem Abscheidungsprozess über die Messung der Schichtdicke mit Hilfe eines Ellipsometers an verschiedenen Stellen des Wafers überprüft.

5.2 Realisierung der Heiz- und Temperaturwiderstände

Die Heizung und der Temperaturwiderstand werden in einer 330 nm dicken Schicht aus Polysilizium aufgebaut. Die Abscheidung dieser Schicht mittels LPCVD erfolgt bei einer Temperatur von 615°C und bei einem Druck von 65 Pa. Die Aufwachsrate beträgt etwa 9 nm/min. Da für Heiz- und Temperaturwiderstände eine hohe elektrische Leitfähigkeit erwünscht ist, wird diese Schicht mit Phosphor dotiert. Die Dotierung erfolgt durch Diffusion. Die Oberfläche wird mit POCl_3 belegt und die Phosphoratome können bei hohen Temperaturen durch die Grenzfläche in den inneren Bereich des Substrates diffundieren.

Nach der Diffusion wird das an der Oberfläche durch die chemische Reaktion entstandene Phosphorglas mit Flusssäure abgelöst. Sowohl das Konzentrationsprofil des Phosphors als auch die Dicke der Polysiliziumschicht beeinflussen den elektrischen Widerstand der Polysiliziumbahn. Deshalb wird die Schichtdicke bzw. der elektrische Widerstand nach dem Prozess kontrolliert. Der gewünschte Quadratwiderstand von Polysilizium soll 30 Ω betragen. Der anschließende Reinigungsprozess muss gründlich durchgeführt werden, denn eine exakt durchgeführte Reinigung kann die Exemplarstreuungen der Sensoren auf demselben Wafer reduzieren.

Die Heizung wird anschließend durch eine abgeschiedene 200 nm dicke TEOS-Oxidschicht isoliert. Die Strukturierung der Polysiliziumbahn erfolgt nach der Positivfotolithografie, deren Prozessfolge in der Abbildung 5.1 schematisch dargestellt wird. Das Oxid- und Polysiliziummaterial wird jeweils im Plasma und SiCl_4 trockengetätzt.

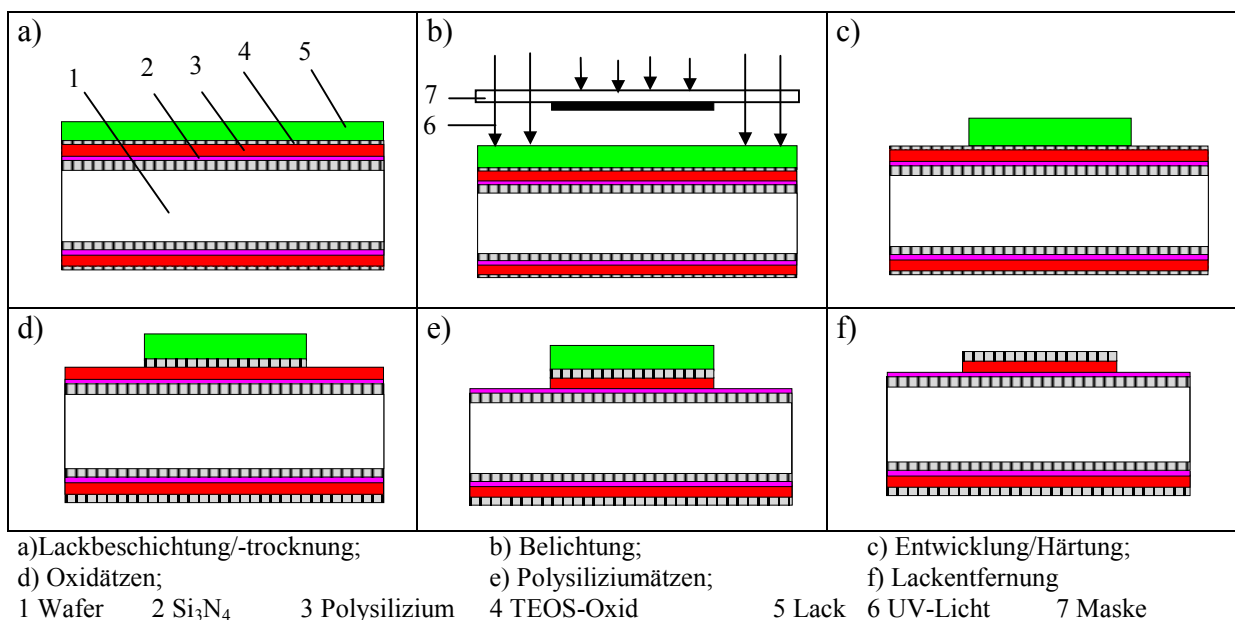


Abbildung 5.1: Die Strukturierung der Polysiliziumbahn

Polykristalline Silizium-Dünnschichten zeigen bei niedrigen Dotierungen ein ausgeprägtes Temperaturverhalten des elektrischen Widerstandes. Bei hoher Dotierung lassen sich Widerstände mit verschwindendem Temperaturkoeffizienten erzeugen, die z. B. als Heizwiderstände bei thermischen Applikationen eingesetzt werden [64].

Polysilizium zeigt bei niedriger Dotierung mit Fremdatomen (z. B. Bor, Phosphor, Arsen) einen ausgeprägten negativen Temperaturkoeffizienten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kristallite verschiedener Orientierung über defektreiche Grenzgebiete („Korngrenzen“) aneinander stoßen. Diese Korngrenzen sind die Ursache für Potentialschwellen, die den elektrischen Widerstand einer Halbleiterschicht R um den Anteil $R_{\text{Korngrenze}}$ erhöhen:

$$R = R_{\text{Kristallit}} + R_{\text{Korngrenze}} \quad (5.1)$$

Der Widerstandsanteil der Polykristallite $R_{\text{Kristallit}}$ weist einen positiven Temperaturkoeffizienten auf, da die Ladungsträgerbeweglichkeit mit steigender Temperatur durch Streueffekte zunimmt. Bei starker Dotierung dominiert dann dieser Anteil.

In Vorversuchen ergab sich für den Widerstand der Polysiliziumbahnen der Zusammenhang:

$$R = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{L}{W} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} \rho: & \text{spezifischer elektrischer Widerstand} \\ t: & \text{Schichtdicke} \\ L: & \text{Länge der Struktur} \\ W: & \text{Breite der Struktur} \end{array} \quad (5.2)$$

Die Varianz des Widerstands ist:

$$(\sigma_R)^2 = \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 = \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta W}{W} \right)^2 = (\sigma_\rho)^2 + (\sigma_t)^2 + (\sigma_L)^2 + (\sigma_W)^2 \quad (5.3)$$

Dabei sind σ_ρ und σ_t vom Prozess sowie von Dotierung, Diffusion und Depositionsrate abhängig. σ_L und σ_W sind von der Lithografie abhängig. Die gemessene Standardabweichung in Bezug auf den gemessenen Mittelwert liegt in der Großordnung von etwa 5 %. Die Abweichungen sind die statistischen Streuungen, die bei der Transistorherstellung für den Matching-Effekt verantwortlich sind [65]. Der mittlere Temperaturkoeffizient ist etwa $10^{-3}/\text{K}$.

5.3 Realisierung der Goldwiderstände

Die Goldschicht ist die wichtigste Schicht in dem Quecksilbersensor. Die genauen Prozessparameter für die Aufbringung und Strukturierung der Goldschicht sind aufgrund der Abweichung von der standardisierten CMOS-Technologie eine besondere Herausforderung bei der Herstellung von Quecksilbersensoren.

In Vorversuchen ist die Haftung von aufgedampften und gesputterten Goldschichten auf Siliziumdioxid untersucht worden. Die Vorversuche zeigen, dass die Haftung reiner Goldschichten auf Siliziumdioxid schlecht ist. Die Schichtdicke des Goldes beträgt ca. 40 nm. Zur Strukturierung der Goldwiderstände wird die Lift-Off-Technik gewählt [66]. In Abbildung 5.2 wird ein besonderes Verfahren mit Lift-Off schrittweise schematisch dargestellt. Eine Strukturierung der Goldbahnen mit nasschemischen Ätzmethoden ist nicht zu empfehlen, weil sich die Goldschicht aufgrund der schlechten Hafteigenschaften auf SiO_2 unkontrolliert ablösen kann.

Auf die Vorderseite der Wafer wird zuerst eine Fotolackschicht mit der Dicke von ca. 1 μm aufgeschleudert und gehärtet. Beim Entwickeln des Fotolacks wird die oberflächengehärtete Lackschicht unterätzt und es entstehen kleine Vorsprünge an den oberen Rändern der Lackstruktur (vgl. Abbildung 5.2).

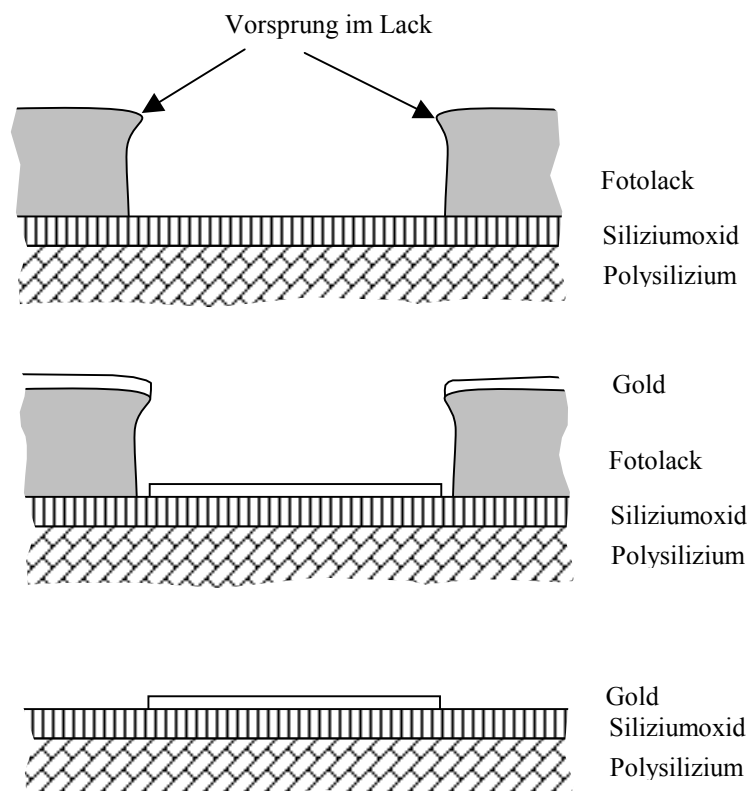


Abbildung 5.2: Strukturierung der Goldschicht mit Hilfe der Lift-Off-Technik

Die so realisierte Lackstruktur bildet eine ideale Maske für die spätere Auftragung der Goldschicht. Aufgrund des großen Dickenunterschieds zwischen der dünnen Goldschicht (40 nm) und der Lackschicht (1 μm) entstehen nach dem Aufspütern von Gold Strukturen wie in Abbildung 5.2. Es ergibt sich keine Verbindung mehr zwischen dem Lack und dem zu strukturierenden Gold. Der Fotolack wird im Acetonbad abgelöst. Aufgrund der schlechten Haftung des Goldes auf Siliziumdioxid (SiO_2) besteht im Ultraschallbad die Gefahr einer Ablösung der Goldschicht vom SiO_2 -Substrat. Nach der Entfernung des Fotolacks bleiben abschließend nur die gewünschten Goldstrukturen auf dem Substrat übrig.

Die Goldstrukturen können mit Hilfe dieser Methode mit einer hohen Kantenschärfe realisiert werden. Es ist allerdings zu beachten, dass das Substrat beim Aufbringen der Goldschicht nicht über 150°C aufgeheizt wird, weil sonst der Fotolack zu sehr aushärtet und keinen Lift-Off mehr zulässt. In diesem Fall kann die Goldschicht mit Hilfe von Königswasser (Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure) abgelöst oder in einer Plasmaanlage weggeätzt werden, um den Wafer für eine erneute Goldbeschichtung zu nutzen.

Normalerweise wird reines Silizium nicht als Trägerschicht für Gold verwendet, weil schon bei etwa 100°C Siliziumatome in einer Luftumgebung durch die dünne Goldschicht diffundieren. Dadurch bildet sich eine Siliziumdioxidschicht auf der Goldschicht (vgl. Abbildung 5.3). Dieser Effekt ist bei unterschiedlichen Dicken der Goldschicht festzustellen [67, 68].

Zur Unterdrückung ist eine Diffusionsbarriere notwendig. SiO_2 stellt eine sehr gute Diffusionsbarriere zwischen Silizium und Goldschicht dar. Bei der Herstellung des Quecksilbersensors wird SiO_2 als Trägerschicht, als Isolationsschicht und als Diffusionsbarriere für das Gold eingesetzt.

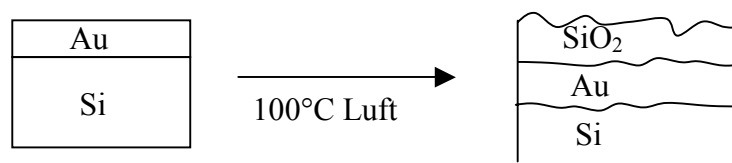


Abbildung 5.3: Dünne Goldschicht auf Silizium bei 100°C

In der Prozessdurchführung stellt die Haftung der Goldschicht auf Siliziumoxid ein Problem dar. Eine gute Haftung von dünnen Goldschichten auf Oxidschichten ist die Voraussetzung für die Realisierung und damit für die Funktionalität des Sensors.

Die sauerstoffaktiven Metalle (z. B. Titan, Chrom, Nickel, u.s.w.) zeigen eine sehr gute Haftung auf der Siliziumoxidschicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass an der Grenzschicht solche Metallatome mit den Sauerstoffatomen chemisch reagieren und sich fest verbinden [69].

Bei Gold ist die direkte Haftung auf einer Siliziumoxidschicht dagegen sehr schwach, weil die Verbindung zwischen Gold- und Sauerstoffatomen nicht stark genug ist, um stabil zu bleiben. In Tabelle 5.1 sind einige Metalle und deren Haftfähigkeit auf SiO₂ dargestellt. Gold besitzt eine vergleichsweise geringe Haftungsfestigkeit auf dieser Schicht.

Tabelle 5.1: Haftungsfestigkeit auf SiO₂ bei verschiedenen dünnen Metallschichten [70]

Metall auf SiO ₂	Haftungsfestigkeit σ (MPa)	Haftungsenergie (Jm ⁻²)
		nach der Griffith's Methode
Cu	13	0,134
Ag	8	0,063
Au	2	0,004
Al	50	2,45
In	10	
Sn	9	0,103
Pb	9	0,214

Die Haft- und elektrischen Eigenschaften der Goldschicht hängen auch von der Beschaffenheit des Goldes, der Oberflächenrauheit der Oxidschicht und von der Sauberkeit der Grenzflächen ab. Diese Eigenschaften sind auch bei den verschiedenen Verfahren des Aufbringens der Goldschicht und je nach Typ der Sputter- oder Aufdampfanlagen unterschiedlich. Im folgenden werden die Untersuchungen zur Verbesserung der Haftungseigenschaften und der elektrischen Eigenschaften von Goldschichten auf SiO₂ für unterschiedliche Temperungen vorgestellt.

Die Temperaturbehandlung erfolgt zuerst nach der Methode von Meechan und Brinkman[71] jeweils in zwei Versuchen. Der erste Versuch wird im isochronen Verfahren (bei einer konstanten Zeit mit verschiedenen Temperaturen) durchgeführt. Anschließend erfolgt der zweite Versuch im isothermen Verfahren (bei einer konstanten Temperatur und variierender Temperzeit).

In den beiden Versuchen werden p-dotierte Siliziumscheiben (100) eingesetzt. Nach der Reinigung der Scheiben wird eine TEOS-Oxidschicht mit einer Dicke von 100 nm auf die Vorderseite der Siliziumscheiben abgeschieden. Auf diese Oxidschicht wird anschließend eine dünne Goldschicht mit einer Dicke von 20 nm bis 60 nm aufgesputtert. Das Target besteht aus 99,99% reinstem Gold.

Durch einen einfachen Test wird die Haftung des Goldes auf Oxid untersucht. In dem Test wird ein Stück Klebeband (Scotchband) auf der Goldoberfläche fest aufgeklebt und anschließend abgezogen. Die Restmenge von Gold auf dem abgezogenen Klebeband zeigt die Festigkeit der Haftung. Dies ist eine einfache qualitative Beurteilung der Haftung. Bei einer ungetemperten Scheibe ist die Haftung von Gold auf SiO₂ sehr schlecht. Im Test mit Scotchband wird die Goldschicht vollständig von der SiO₂-Oberfläche abgezogen.

Im ersten Versuch werden die Wafer jeweils bei 450°C, 500°C, 600°C und 700°C 60 Minuten lang in reiner Stickstoffumgebung getempert. Die Stickstoffumgebung verhindert die Oxidation des Goldes. Im Klebebandtest kann bei allen Scheiben kein Gold mehr abgezogen werden. Dies deutet auf eine sehr gute Haftung. Die Farbe der Goldschicht ist bei den unterschiedlichen Schichtdicken verschieden. Die Farbe variiert von dunkelgelb bei der Schichtdicke von 60 nm bis braun bei 40 nm und dunkelbraun bei einer Schichtdicke von 20 nm. Die glänzende gelbe Farbe einer ungetemperten Goldschicht ist nicht mehr zu sehen. Unter dem optischen Mikroskop zeigt die Oberfläche der Goldschicht eine Unebenheit mit vielen körnigen Strukturen. Auf den folgenden Fotos (vgl. Abbildung 5.4 bis 5.7) sind die Oberflächen des 60 nm dicken Goldes mit einer etwa 1000 fachen Vergrößerung dargestellt.



Abbildung 5.4: Tempern bei 450°C



Abbildung 5.5: Tempern bei 500°C



Abbildung 5.6: Tempern bei 600°C

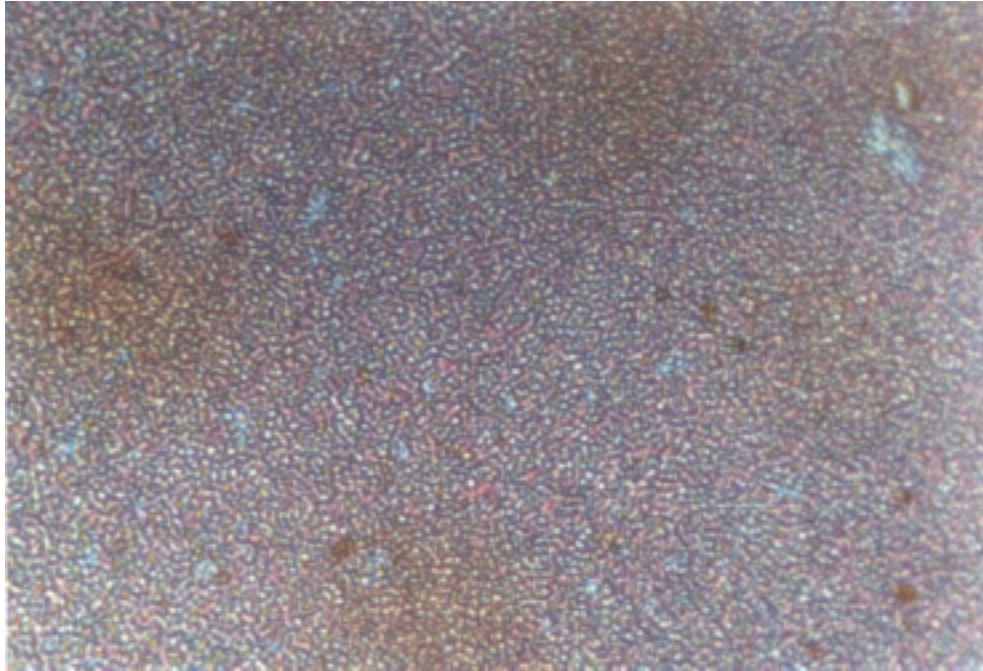


Abbildung 5.7: Tempern bei 700°C

Die Fotos zeigen, dass die körnigen Strukturen sich mit zunehmender Temperatur vermehren und verdichten. In der Abbildung 5.7 ist teilweise die Oxidschicht anhand ihrer blauen Farbe zwischen den Körnern zu erkennen. Die Grenze der Körner wird mit zunehmender Temperatur deutlicher, die Farbe der Goldschicht dunkler.

Die Goldschicht bei allen Scheiben ist nach den Temperversuchen nicht mehr elektrisch leitfähig. Mit Hilfe des REMs lässt es sich auf den Aufnahmen in den Abbildungen 5.8 und 5.9 erkennen, dass die Goldschicht in einer Temperzeit von 60 Minuten bei den obengenannten Temperaturen nicht mehr durchgehend elektrisch verbunden ist.

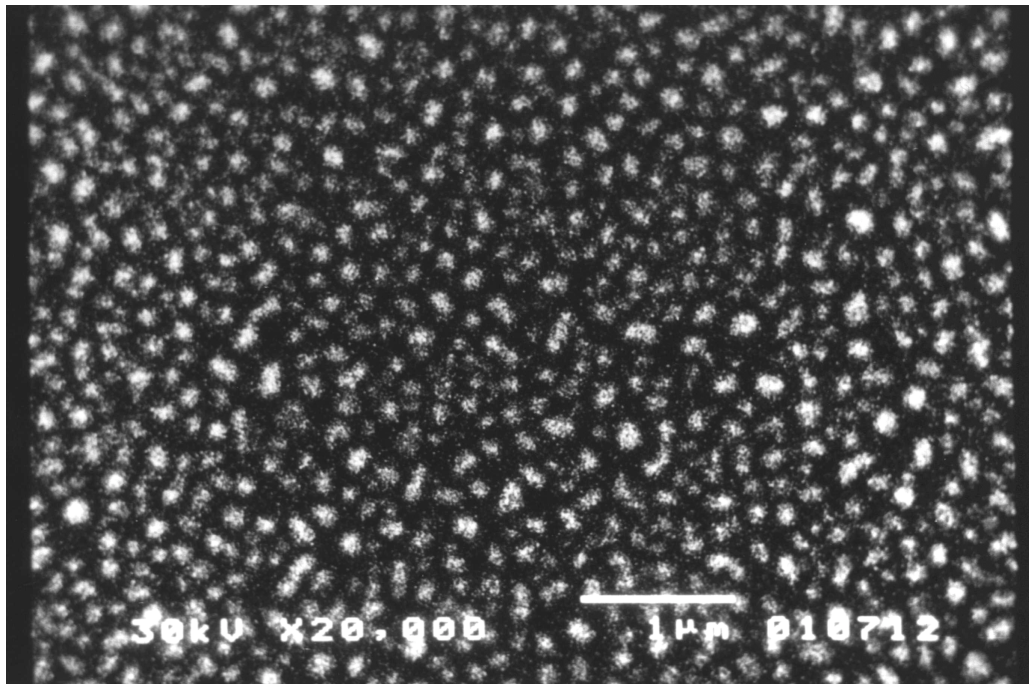


Abbildung 5.8: Tempern einer 60 nm dicken Goldschicht bei 450°C

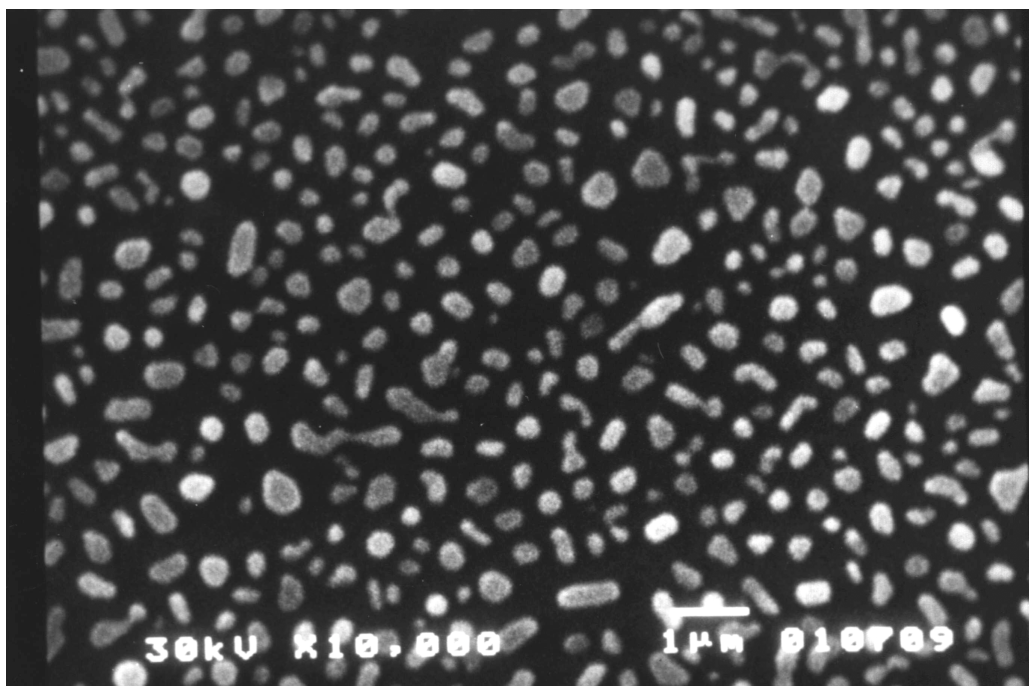


Abbildung 5.9: Tempern einer 60 nm dicken Goldschicht bei 700°C

Der Querschnitt der Goldschicht auf SiO_2 ist in Abbildung 5.10 dargestellt. An den Grenzen der körnigen Strukturen ist kein Gold mehr vorhanden, und die Goldschicht ist an diesen Stellen unterbrochen. Dies ist auch die Erklärung dafür, warum die Leitfähigkeit des Goldes extrem absinkt. Um die Leitfähigkeit des Goldes zu erhalten, müssen die Tempertemperatur

und die Temperzeit soweit verringert werden, dass die Goldschicht noch zusammenhängend bleibt.

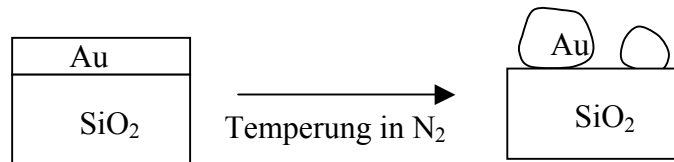


Abbildung 5.10: Getemperte dünne Goldschicht auf SiO₂

Im zweiten Versuch werden Scheiben mit einer Goldschicht der Dicke von 20 nm bis 60 nm bei 415°C für 15 und 20 Minuten in einer Stickstoffumgebung getempert und miteinander verglichen. Mit einer Temperzeit von 15 Minuten hat die 60 nm dicke Goldschicht sehr wenig körnige Strukturen und ist optisch spiegelglatt. Bei einer dünneren Goldschicht verdichten sich jedoch die Körner. Die Goldschicht ist jedoch bei allen Scheiben elektrisch leitfähig. Der Goldwiderstand wird größer, je dünner die Goldschicht ist. Der Test mit dem Scotchband zeigt, dass die Haftfestigkeit von Gold bei einer Schichtdicke von 60 nm schlecht ist und mit kleinerer Schichtdicke deutlich zunimmt. Die Goldschicht mit einer Temperzeit von 20 Minuten hat im Vergleich zu den bei 15 Minuten getemperten Goldschichten der gleichen Dicke deutlich mehr Körner. Die elektrische Leitfähigkeit ist auch hier überall vorhanden. Der Bereich, in dem Gold im Scotchfilm-Test abgezogen werden kann, ist minimal. Die Haftung des Goldes auf der 20 Minuten lang getemperten SiO₂-Scheibe ist besser als bei der gleich dicken Goldschicht, die für 15 Minuten getempert wird. Auf den folgenden beiden Fotos (vgl. Abbildung 5.11 und 5.12) werden 60 nm dicke Goldschichten mit den Temperzeiten von 15 Minuten und 20 Minuten miteinander verglichen.

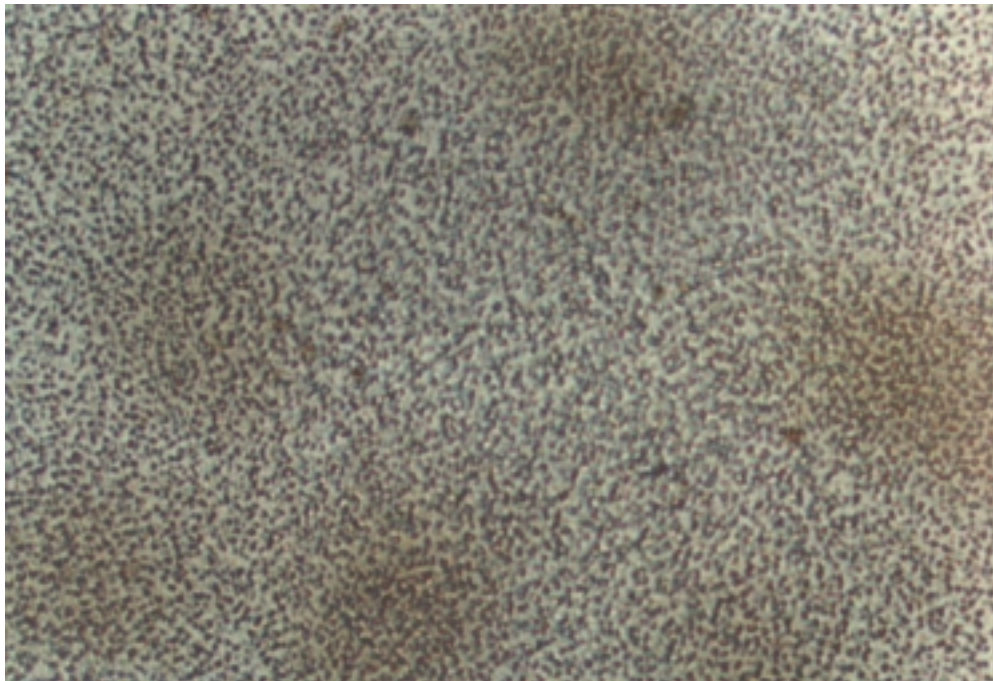


Abbildung 5.11: Tempern bei 415°C und 20 Minuten



Abbildung 5.12: Tempern bei 415°C und 15 Minuten

Beim Quecksilbersensor-Prozess wird eine zusätzliche Schutzschicht auf die Goldschicht aufgebracht, damit die Oberfläche der Goldschicht elektrisch isoliert und gegen Umweltstöreinflüsse geschützt ist. Dies ist besonders wichtig, da die Referenzwiderstände gegen den Quecksilberdampf geschützt werden müssen. Die Haftung dieser Schutzschicht auf Gold ist für die eventuell weiteren Prozessschritte in der Mikrostruktur- und Mikrosystemtechnik sowie für spätere Anwendungen sehr wichtig. Die Haftung der Goldschicht auf SiO_2 mit einer zusätzlichen Schutzschicht aus SiO_2 wird in einem weiteren Versuch getestet.

In diesem Versuch werden insgesamt sieben Scheiben eingesetzt, die genau wie in den letzten Versuchen vorbereitet waren. Bei zwei der Scheiben werden zuerst eine 200 nm dicke PECVD-Oxidschutzschicht direkt auf das Gold aufgebracht und dann jeweils für 20 Minuten bei 415°C und 30 Minuten bei 450°C in einer Stickstoffumgebung getempert. Das Gold auf beiden Scheiben war elektrisch leitfähig. Die Haftung des Goldes auf den beiden Scheiben war jedoch erstaunlich schlecht, fast wie bei einer ungetemperten Version.

Die restlichen fünf Scheiben werden zweimal jeweils vor und nach dem Aufbringen der SiO_2 -Schutzschicht bei einer Temperatur von 415°C und für verschiedene Zeiten in Stickstoff getempert. Die Temperzeiten der Scheiben werden in Tabelle 5.2 gezeigt.

Tabelle 5.2: Verschiedene Temperversuche

	Temperaturzeit vor Aufbringen der Schutzschicht	Temperaturzeit nach Aufbringen der Schutzschicht
Scheibe 1	15 Minuten	5 Minuten
Scheibe 2	10 Minuten	10 Minuten
Scheibe 3	20 Minuten	5 Minuten
Scheibe 4	15 Minuten	10 Minuten
Scheibe 5	20 Minuten	20 Minuten

Das Resultat von dem Haftungstest war bei allen Scheiben sehr gut. Die Goldschichten aller fünf Scheiben waren noch elektrisch leitend. Die Scheibe 2 zeigt mit dem geringsten elektrischen Widerstand und der besten Haftfestigkeit im Vergleich zu den anderen Scheiben das beste Ergebnis.

Je nach Schichtdicke und Struktur der Goldschicht ist die optimale Temperatur und Zeit der Temperung unterschiedlich. Grundsätzlich gilt, dass bei dünneren Schichten oder schmalere Strukturen die erforderliche Temperatur bei gleicher Temperaturzeit niedriger und die Temperaturzeit bei gleicher Temperatur kürzer ist, um die gleichen Effekte bei der Haftung und der elektrischen Leitfähigkeit der Goldschicht zu erzielen.

Die Verbesserung der Haftung durch Tempern beruht nicht auf einer chemischen Reaktion, weil die Goldschicht in einer reinen Stickstoffumgebung getempert worden ist und eine Gold-Sauerstoff-Verbindung sich bei einer Temperatur unterhalb 250°C bekanntlich auflöst [72]. Eine Gold-Silizium-Verbindung ist noch unwahrscheinlicher [73]. Die Verbesserung der Haftung ist demnach rein physikalischer Natur. Dies geschieht wahrscheinlich durch Eindiffundieren des Goldes in die poröse SiO₂-Schicht durch das Tempern. Die Versuche der Temperung mit einer Schutzschicht zeigen, dass bei einer einmaligen Temperung nach dem Aufbringen der Schutzschicht die Haftung gegenüber einer ungetemperten Scheibe nicht mehr wesentlich verbessert werden kann. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich Gold durch die Schutzschicht nicht mehr frei verteilen kann und damit das Eindringen in die untere SiO₂-Schicht verhindert wird.

Die Erhöhung des elektrischen Widerstandes bei einer höheren Temperatur und längerer Temperaturzeit ist darauf zurückzuführen, dass sich auf der Goldschicht immer mehr körnige Strukturen bilden und an den Grenzen dieser Struktur das Gold immer dünner wird. Das Gold zieht sich wahrscheinlich aufgrund der ungleichmäßigen Oberflächenspannung zusammen [74]. Durch die Bildung dieser körnigen Strukturen verringert sich die elektrische Leitfähigkeit der Goldschicht mit zunehmender Temperatur und Temperaturzeit.

Die Haftung der Goldschicht ist mit diesem Verfahren verbessert, aber nicht optimal. Die Abbildung 5.13 zeigt eine REM-Aufnahme einer getemperten Goldbahn, die sich später während der Regeneration des Sensors bei etwa 150°C teilweise von der Oxidunterlage abgelöst hat. Durch die Unterbrechung der Goldbahn war die elektrische Leitfähigkeit nicht mehr vorhanden.

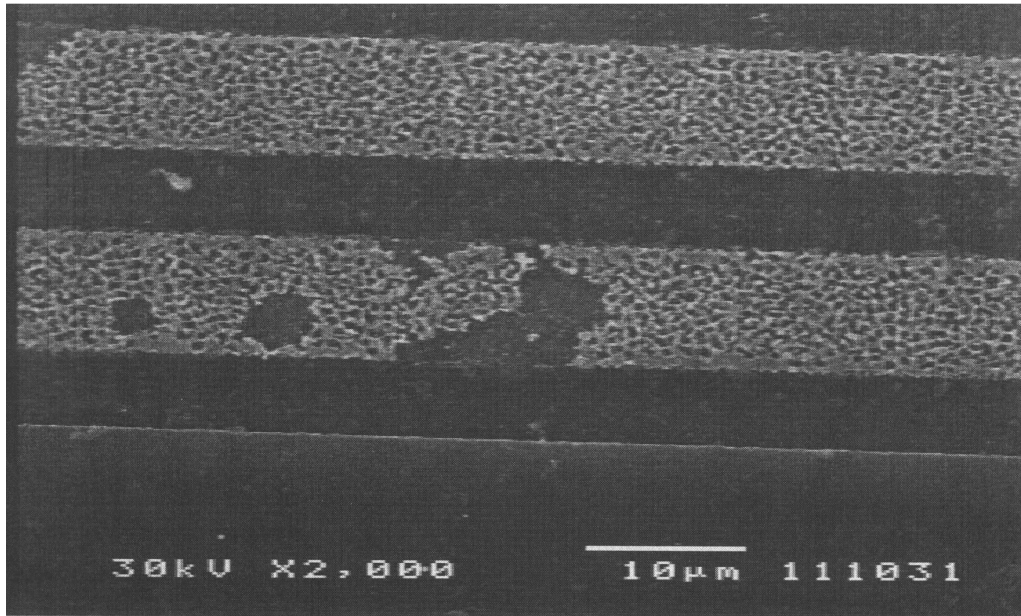


Abbildung 5.13: Unterbrechung der Goldbahn durch das Heizen

Alternativ zum Temperverfahren können auch organische Schichten als Haftschiicht eingesetzt werden, z. B. eine Schicht aus Mercaptopropyltrimethoxysilane [75], Cystamin-Derivat von (Isocyanatopropyl)triethoxysilane [76] und 11-(trichlorosilyl)undecyl Thioacetate [77]. Bei solchen Schichten ändern sich die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Goldes nicht. Die dadurch erzielte Haftfestigkeit ist bis zu einer bestimmten Grenztemperatur sehr gut. Die Haftung von Gold bei einer Haftschiicht aus Mercaptopropyltrimethoxysilane ist z. B. bis 270°C gegeben [78].

Um die Haftung zu verbessern, wird in der Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik häufig eine bindende Schicht aus sauerstoffaktiven Metallen zwischen der Goldschicht und der Siliziumoxidschicht eingesetzt, die sich gleichzeitig mit Gold leicht in einer festen Form verbinden. Solche Übergangsschichten werden auch Haftschiichten genannt. Zur Zeit werden hauptsächlich Nickel, Chrom, Titan und Platin als Haftschiicht verwendet.

Es ist bekannt, dass Chrom und Nickel durch eine Goldschicht diffundieren und mit Sauerstoff zu einer Oxidschicht auf der Oberfläche des Goldes reagieren [79, 80]. Dieser Effekt lässt sich ohne eine Diffusionsbarriere nicht verhindern. Deshalb wird zunächst 5 nm Titan und danach 5 nm Platin als Haftschiicht für das Gold eingesetzt.

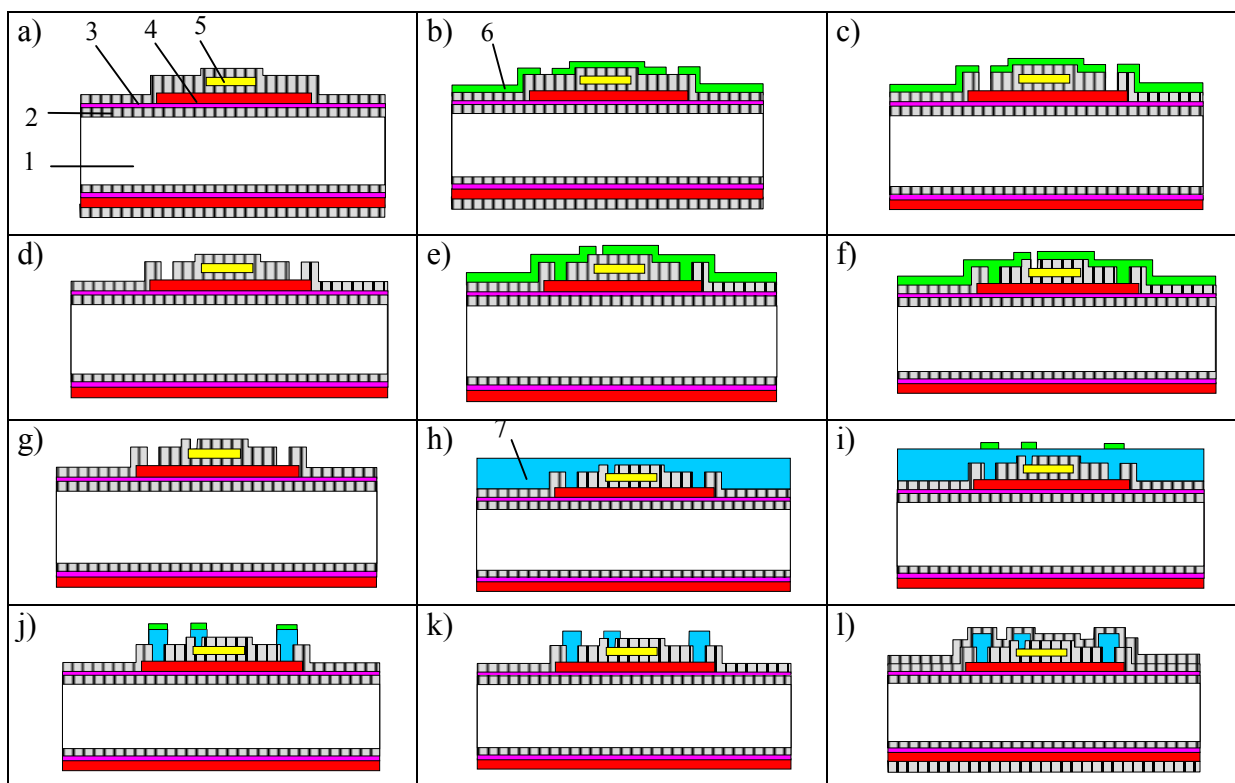
Die Reinheit der Goldschicht ist essentiell wichtig für die Funktionalität des Sensors. Deshalb ist zu beachten, dass diese Goldschicht während des gesamten Prozesses, insbesondere bei der

Aufbringung und Strukturierung, von jeglichem fremden Material frei bleibt. Die anschließende Reinigung muss gründlich und sehr vorsichtig durchgeführt werden.

5.4 Öffnung der Kontaktfenster und Metallisierung

Die Kontaktierung der Polysiliziumbahnen und der Goldwiderstände wird in vielen kleinen quadratischen Kontaktlöchern jeweils mit der Breite von $2\ \mu\text{m}$ realisiert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit dieser Methode aufgrund der größeren Gesamtenkantenlänge ein geringerer Übergangswiderstand erzielt werden kann.

Die Goldwiderstandsbahnen sind besonders dünn und schmal. Dadurch können im Vergleich zu Polysiliziumbahnen nur wenige Kontaktlöcher für jede Goldbahn realisiert werden. Um eine gute Kontaktierung für die Goldbahnen zu erreichen, werden die Öffnung der Kontaktfenster für die Polysiliziumbahn und den Goldwiderstand getrennt durchgeführt. Zusätzlich müssen die Lackreste in den Kontakten noch vor der Metallisierung entfernt werden. Die Prozessführung für die Kontakte des Polysiliziums und die Goldbahnen wird in Abbildung 5.14 schematisch dargestellt.



- | | | | |
|------------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|
| a) PECVD-Oxid auf Gold | b) FT Polysiliziumkontakt | c) Oxid ätzen | d) Lack entfernen |
| e) Fototechnik Goldkontakt | f) Oxid ätzen | g) Lack entfernen | h) Aluminium sputtern |
| i) Fototechnik Aluminiumbahn | j) Aluminium ätzen | k) Lack entfernen | l) Passivierung |

1 Wafer 2 SiO_2 3 Si_3N_4 4 Polysilizium 5 Gold 6 Lack 7 Aluminium

Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der Kontaktierung und Metallisierung

Die Oberseite der Hg-sensitiven Schicht muss hochrein sein, es kommt daher keine Haftschrift in Frage. Aufgrund dieser fehlenden Haftschrift ist die Haftung des Schutzoxids relativ schlecht, so dass die nasschemische Ätzmethode für die Freizätzung der Kontakte nicht eingesetzt werden kann. Die Kontakte werden im Plasma trocken freigeätzt. Dabei muss beachtet werden, dass die Äztiefen für Polysilizium (400 nm) und für die Goldschicht (200 nm) unterschiedlich sind.

Bei der Goldschicht ohne Haftschrift wird zuerst der Fotolack im Remover entfernt, dabei wird sowohl das Gold als auch die darauf liegende Oxidschicht abgelöst. Dies liegt an der schlechten Haftung der Goldschicht auf der Siliziumoxidschicht. Um dieses Problem zu vermeiden, wird der Lack danach grundsätzlich in Sauerstoffplasma abgelöst.

Die in Abbildung 5.14 dargestellte Metallisierung erfolgt nach dem klassischen Prinzip. Eine Aluminiumschicht mit der Dicke von etwa $1\ \mu\text{m}$ wird zunächst aufgesputtert. Der quadratische Oberflächenwiderstand von Aluminium beträgt etwa $0,0265\ \Omega$. Nachdem die Aluminiumbahnen strukturiert sind, werden sie anschließend mit einer 500 nm dicken, durch PECVD abgeschiedenen Oxidschicht isoliert und geschützt.

Die Aluminiumschicht lässt sich auch aufdampfen. Allerdings kann sich eventuell eine Art Legierung zwischen Gold und Aluminium aufgrund der hohen Temperatur in der Aufdampfanlage bilden. Die Metalle in den Kontakten der Goldschicht ziehen sich aufgrund der Oberflächenspannung zusammen, dadurch können die Metallschichten nicht mehr elektrisch zusammenhängend sein oder die Kontaktwiderstände für die Goldschicht stark vergrößert werden. Dieses Phänomen ist nur bei den Kontakten der Goldschicht zu beobachten. In Abbildung 5.15 wird eine Aufnahme der normalen Kontaktreihen für Gold gezeigt. Dagegen zeigt die Aufnahme in Abbildung 5.16 die durch hohe Temperatur in der Aufdampfanlage zerstörten Kontakte an der gleichen Stelle.

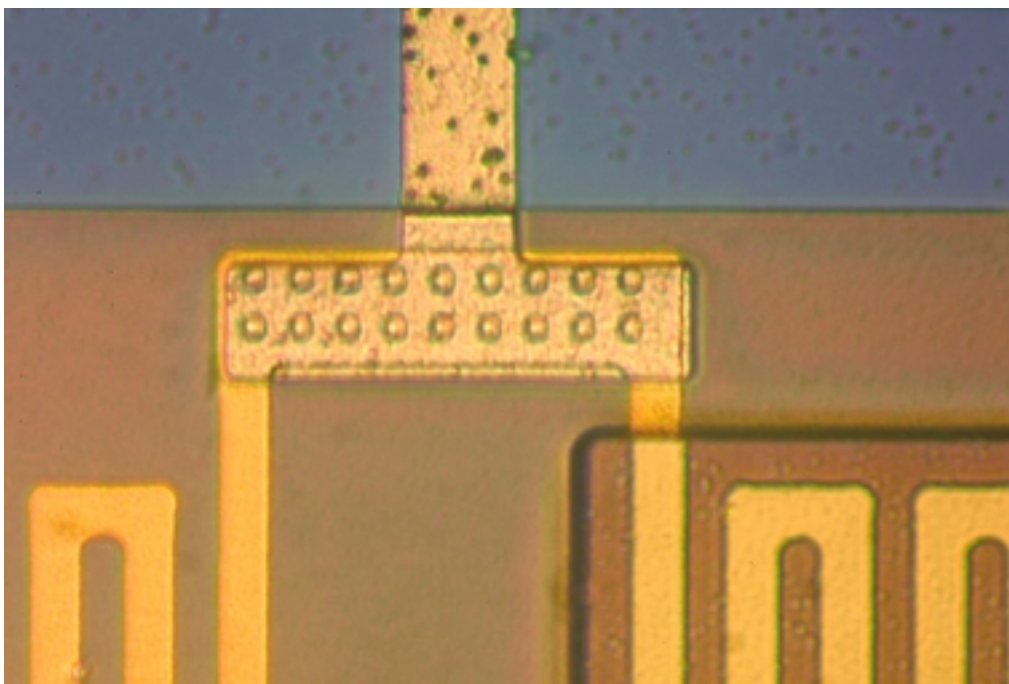


Abbildung 5.15: Normale Kontaktreihe für Gold

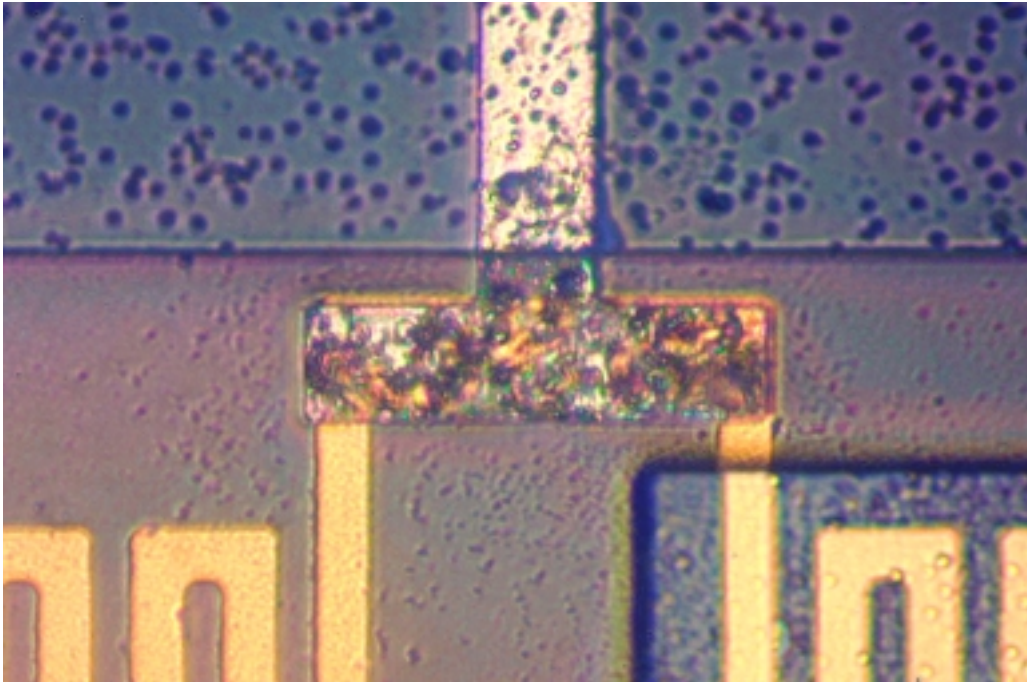


Abbildung 5.16: Defekte Kontaktreihe für Gold durch hohe Temperatur in der Aufdampfanlage

In den Messungen der Widerstände für Polysilizium, das mit oben beschriebenen Prozessschritten kontaktiert worden ist, zeigt sich, dass die Kontaktwiderstände des Polysiliziums in der Größenordnung von einigen $M\Omega$ liegen. Erst durch mehrfaches „Durchbrennen“ mit einem Strom von ca. 250 mA lässt sich der Widerstand der Polysiliziumschicht auf etwa 300Ω reduzieren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich vor dem Sputtern von Aluminium eine sehr dünne Oxidschicht in den Kontakten zwischen dem leitenden Polysilizium und Aluminium gebildet hat.

Auf reinem Silizium können sich schnell Siliziumoxidschichten bilden. Um optimale elektrische Eigenschaften der Kontakte zu erreichen, ist es aber notwendig, dass beim Aufbringen des Metalls auf das Silizium keine Zwischenschichten entstehen. Die Oxidschichten sind zwar durch den quantentheoretischen Tunneleffekt leicht zu überwinden, jedoch werden die Eigenschaften des Übergangs in nicht reproduzierbarer Weise verändert. Die Kontaktwiderstände lassen sich auch mit einer Titan-Zwischenschicht nicht reduzieren.

Häufig wird auch eine elektrisch leitende Titannitrid-Schicht als Kontaktschicht zwischen Metall und Silizium verwendet. Der anschließende Hochtemperaturprozess erleichtert das Eindringen des Metalls in das Silizium.

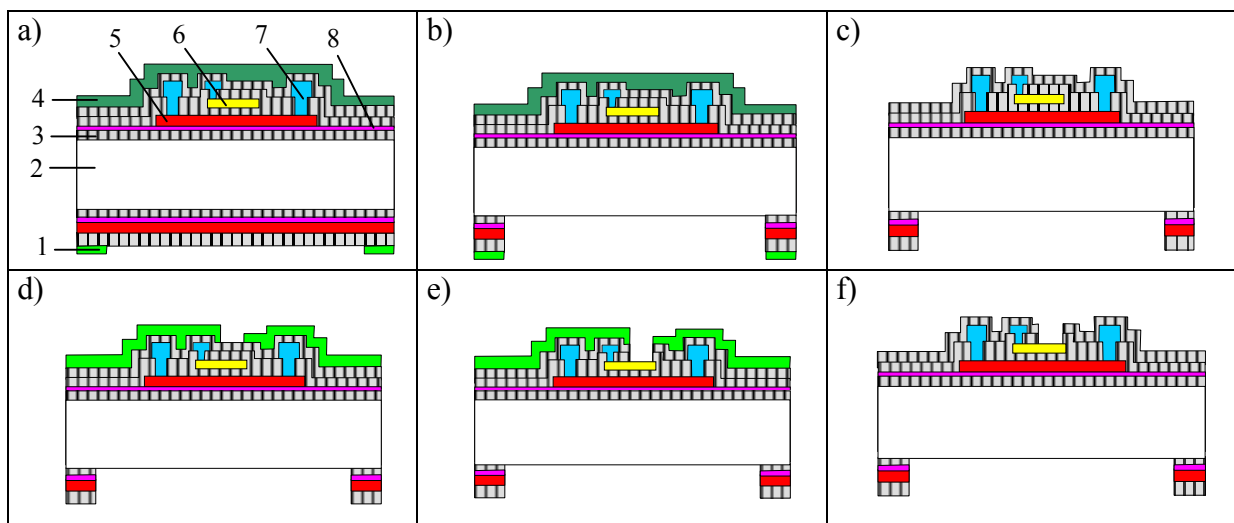
In Versuchen mit Titannitrid als Kontaktschicht und anschließender RTA-Temperung von 20 Sekunden bei 400°C vor der Metallisierung mit einer $0,8 \mu\text{m}$ dicken Ti/Al-Schicht kann den elektrischen Widerstand in den Kontakten ebenfalls nicht verringern.

Zum Aufbringen der Metallschicht für die Kontaktierung auf den Halbleiter wird heute in der Regel das Sputterverfahren eingesetzt, wobei vor dem Aufbringen die Halbleiteroberfläche durch Rückspütern gereinigt wird. Dadurch kann die dünne Oxidschicht entfernt werden. Diese Methode wird aufgrund der möglichen Verunreinigung der Anlage für die CMOS-Prozesse nicht verwendet.

5.5 Öffnung der Rückseite und der Passivierungsfenster

Um die unnötige Belastung der Goldschicht während des Prozesses zu vermeiden, wird die Oxid/Poly/Nitrid-Schicht der Rückseite noch vor der Öffnung der Passivierungsfenster freigeätzt. Diese Freizätzung wird im Plasma durchgeführt. Während dieses Rückseitenprozesses kann die Vorderseite zusätzlich durch eine Lackschicht geschützt werden.

Die Öffnung der Passivierungsfenster bedeutet hier das Freilegen der zwei Goldwiderstände für den Kontakt mit dem Hg-Dampf und der elektrischen Anschlüsse für den späteren Bondprozess. Der Prozessvorgang für die Öffnung der Rückseite und der Passivierungsfenster wird in Abbildung 5.17 schematisch dargestellt.



a) FT Rückseite

b) Oxid/PolySi/Nitrid ätzen

c) Lack entfernen

d) FT Passivierungsfenster

e) Oxid ätzen

f) Lack entfernen

1 Fotolack 2 Wafer 3 Oxid 4 Schutzlack 5 Polysilizium 6 Gold 7 Aluminium 8 Nitrid

Abbildung 5.17: Öffnung der Rückseite und der Passivierungsfenster

Die Passivierungsfenster werden geöffnet, indem die entsprechenden Teile der Oxidschicht der Vorderseite im Plasma weggeätzt werden. Danach stehen die Pads und die zwei Goldwiderstände offen. Bei der Trockenätzung im Plasma könnte jedoch ein Schichtabtrag oder eine Schädigung der Goldschicht entstehen. Der Plasmaätzvorgang wird in der Anwesenheit von CHF_3/O_2 und CHF_3/Ar durchgeführt, wobei CHF_3 das Reaktionsgas ist. Das Hinzufügen des Sauerstoffes verhindert eine mögliche Polymerbildung auf der Oberfläche, da die Polymere durch den Sauerstoff im Plasma sofort verbrannt und oxidiert werden. Die

senkrechten Kanten der Oxidfenster werden mit Hilfe des physikalischen Ätzvorgangs des Argons realisiert.

Beim Abtragen der Oxidschicht kann die Goldschicht durch die Ar-Ionen geschädigt werden. Die Selektivität von PECVD-Oxid zum Gold beträgt etwa 5:1. Die Ätzrate für PECVD-Oxid beträgt 43 nm/min und für das Gold etwa 8,7 nm/min.

Für die Funktion des Quecksilbersensors ist es sehr wichtig, dass die Oberfläche des Hg-sensitiven Goldes frei von Oxid ist. Dies kann während des Ätzens der Passivierungsöffnungen jedoch nicht kontrolliert werden. Nur mit einer anschließenden Messung der Goldschicht kann festgestellt werden, ob die Oxidschicht durchgeätzt worden ist.

5.6 Strukturierung der Rückseite

Die Strukturierung der Rückseite geschieht durch die anisotrope Ätzung mit Kalilauge (KOH). Während die Rückseite strukturiert wird, muss die Vorderseite geschützt sein. Weil der Schutzlack allein gegen KOH nicht resistent genug ist, muss die Vorderseite durch eine Vorrichtung zusätzlich geschützt werden.

Die Schutzvorrichtung [81] (vgl. Abbildung 5.17 und 5.18) besteht aus einem Gestell und drei Anschlusschläuchen. Die Vorderseite des Wafers wird vor der KOH-Ätzung auf dem Gestell so positioniert, dass der Rand des Wafers über den Dichtungslippen liegt, damit die KOH-Lösung nicht in den Bereich der Sensorschaltung gelangt. Vor dem Ätzvorgang wird ein Vakuum zwischen den Dichtungslippen erzeugt. Durch den Unterdruck wird der Wafer am Rand der Vorderseite festgehalten und die Rückseite ist frei für die Ätzung des Siliziums.

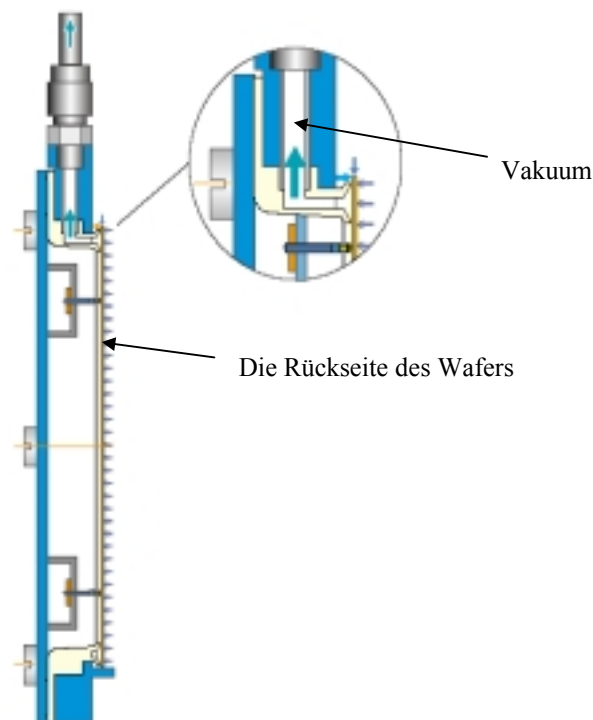


Abbildung 5.17: Schematischer Aufbau (Seitensicht)



Abbildung 5.18: Foto der Vorrichtung (Vordersicht)

Der Ätzzvorgang findet in einem Becken nasschemisch statt. Das Vakuum wird mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe erzeugt. Die Ätzzraten der drei Kristallebenen vom Silizium liegen ungefähr im Verhältnis 100:60:2 für die Ebenen (110):(100):(111). Somit entsteht bei einer anisotropen Ätzzung eines (100)-orientierten Wafers ein Winkel von $54,74^\circ$ zu (111)-Ebene und 45° zu (110)-Ebene (vgl. Abbildung 4.8 und 4.9). Weil Siliziumdioxid und Siliziumnitrid mit viel geringeren Ätzzraten geätzt werden, werden diese Schichten als Ätzzstoppschicht verwendet. Bei SiO_2 aus der trockenen Oxidation ist das Verhältnis der Ätzzrate im Vergleich zu Silizium bei etwa 1:200; diese Rate ist jedoch von der Ätzztemperatur und von der Lösungskonzentration abhängig. Im Vergleich dazu wird LPCVD-Siliziumnitrid mit einer viel geringeren Ätzzrate geätzt. Eine Ätzzung in KOH von mehreren Stunden bei Temperaturen oberhalb von 100°C führt nicht zu einer Anätzung des unter der Siliziumnitrid -Schicht befindlichen Silizium [82]. Die Dauer des Ätzzvorgangs hängt von der Lösungskonzentration und der Ätzztemperatur ab. Mit der vorhin geschilderten Vorrichtung darf die Ätzztemperatur 90°C nicht überschreiten, damit die Vorrichtung nicht beschädigt wird.

Die Abbildung 5.19 zeigt die Aufnahme einer durchgeätzten Membrane von der Rückseite einer Testscheibe. Diese ist ähnlich wie der Quecksilbersensor aufgebaut. In der Abbildung kann man den geätzten Graben im Silizium bis zur Vorderseite erkennen. In der Mitte des Grabens ist das Silizium vollständig weggeätzt worden. Nur die Ätzzstoppschicht aus Siliziumnitrid ist an ihrer gelben Farbe zu erkennen.

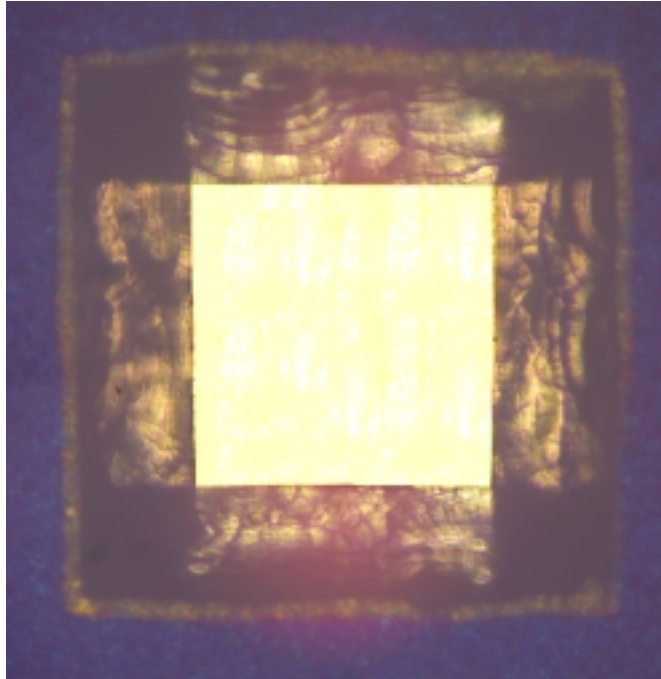


Abbildung 5.19: Mit KOH durchgeätzte Struktur auf einer Testscheibe

Aufgrund der hohen Kosten sind alle Masken für den Quecksilbersensor mit einigen Schaltungen aus anderen Projekten in einer Fläche von $7\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ zusammengestellt. Auf einem Wafer befinden sich insgesamt 65 Chips. Auch die Maske für die Rückseite des Quecksilbersensors enthält viele feine Strukturen der anderen Schaltungen und ist durchgehenden mit Ritzlinien versehen. Durch diese zusätzlichen Strukturen wird die Scheibe bei der KOH-Ätzung sehr zerbrechlich. Die Schutzvorrichtung funktioniert unter der Voraussetzung, dass keine Struktur am Rand der Scheibe vorhanden ist, wo die Dichtungslippen positioniert werden. Weil die Masken des Sensors jedoch vor der Anschaffung der Vorrichtung hergestellt worden sind, gibt es am Rand der Scheibe einige Strukturen. Durch diese Strukturen kann die KOH-Lösung teilweise auf die Vorderseite gelangen. Aus diesen Gründen wird der Sensor nicht mehr von der Rückseite freigeätzt.

5.7 Aufbau und Verbindungstechnik

Weil der Sensor insgesamt 38 Anschlüsse besitzt, wird ein 40 Pin-DIP-IC-Gehäuse eingesetzt. Der Sensor wird in der mittleren Trägerfläche plziert, die eine Abmessung von $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ hat. Die elektrische Verbindung zwischen den Gehäusepins und den Anschlüssen auf der Trägerfläche muss gemessen werden. Die Zuordnung wird in Abbildung 5.20 dargestellt, um die Zuordnung der Pins zu den Kontaktflächen in der Mitte des Carriers zu ermitteln.

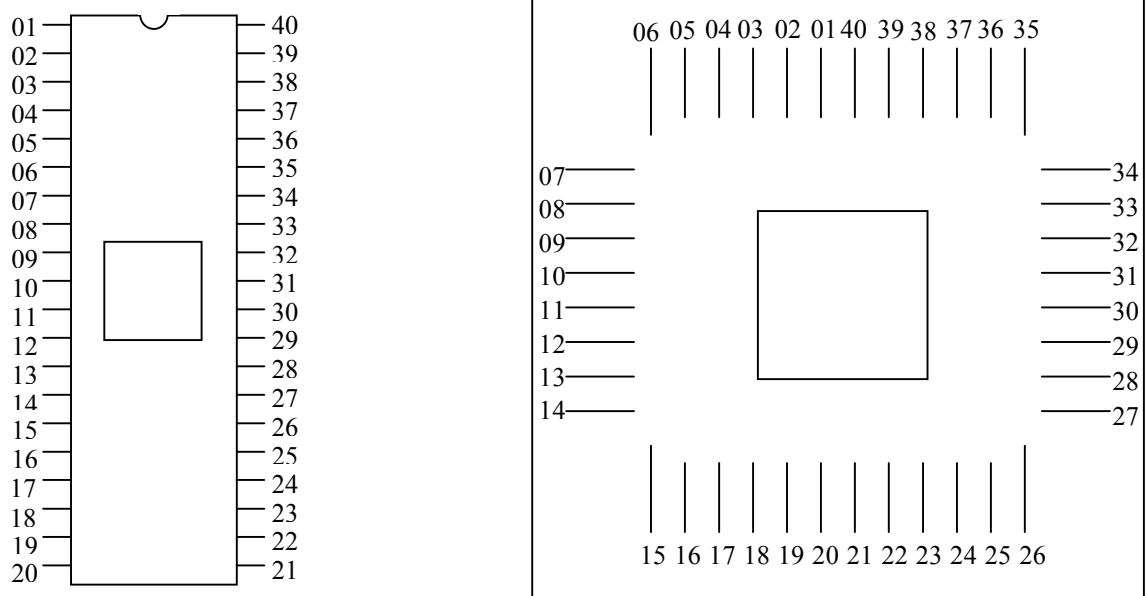


Abbildung 5.20: Zuordnung der elektrischen Anschlüsse in einem 40 Pin-IC-Gehäuse

Die Scheibe wird gesägt und anschließend gereinigt. Der Sensor ist mit Epoxidharz-Zwei-Komponenten-Kleber auf die Trägerfläche geklebt. Anhand eines Bondplans kann der Sensor mit Hilfe eines Ultraschall-Bondgerätes gebondet werden. Weil Goldbonddrähte mit Quecksilber Amalgam bilden könnten und dadurch das Messergebnis durch den Memoryeffekt beeinflussen können, werden ausschließlich Aluminiumdrähte verwendet, da die Amalgambildung von Aluminium vernachlässigbar klein ist (vgl. Tabelle 3.1).

Nach dem Bonden steht der Sensor für die weiteren Messungen zur Verfügung. Die Abbildung 5.21 zeigt einen kompletten Sensorchip, der schon gebondet war. Alle vier Typen von Sensoren sind auf dem Chip zu erkennen.

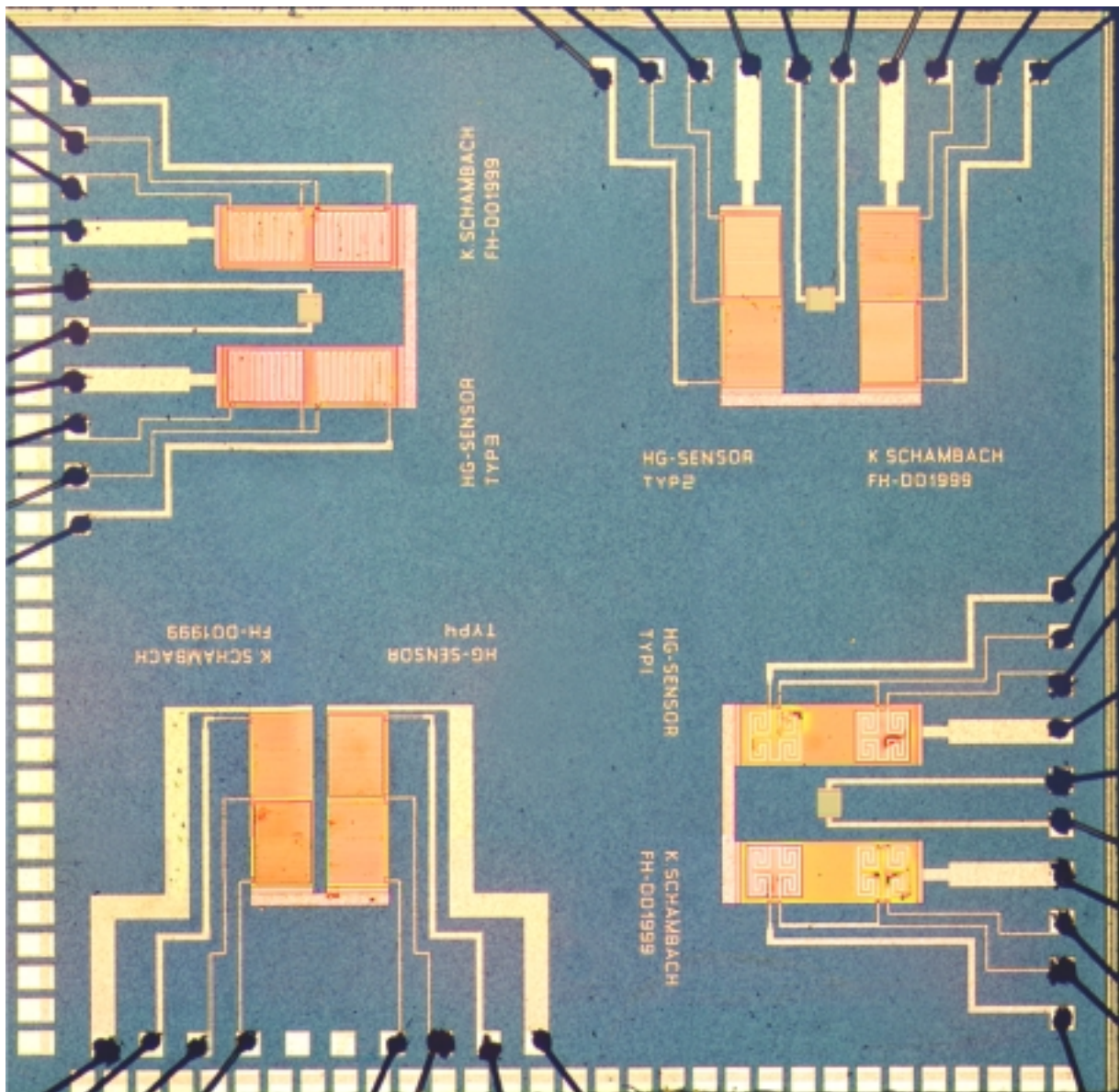


Abbildung 5.21: Foto eines gebondeten Sensorchips mit vier Sensortypen

6 Kalibriereinrichtung

Zur weiteren Untersuchung des Quecksilbersensors ist ein spezieller Messplatz erforderlich. Für die Messungen an Quecksilbersensoren ist es notwendig, dass Luft mit einem bekannten Quecksilbergehalt an den Sensor geführt wird. Dies wird mit Hilfe einer Quecksilberkalibriereinrichtung realisiert. In diesem Kapitel werden Aufbau und Funktionsweise dieser Einrichtung näher beschrieben.

Als Quelle des Quecksilbers dient die Hg-Zelle. Um die Konzentration des Quecksilbers in der Luft zu ermitteln, wird ein MAK-Monitor [83] als Referenzgerät eingesetzt. Der MAK-Monitor arbeitet nach dem Atom-Absorptionsprinzip. Der Luftstrom wird mit Hilfe eines Durchflussreglers geregelt. Die Konzentration des Quecksilbers kann sowohl über die Temperatur als auch über den Durchfluss geregelt werden. Die Regelung erfolgt über einen PC mit dem Programm LabVIEW [84]. Der Aufbau wird in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

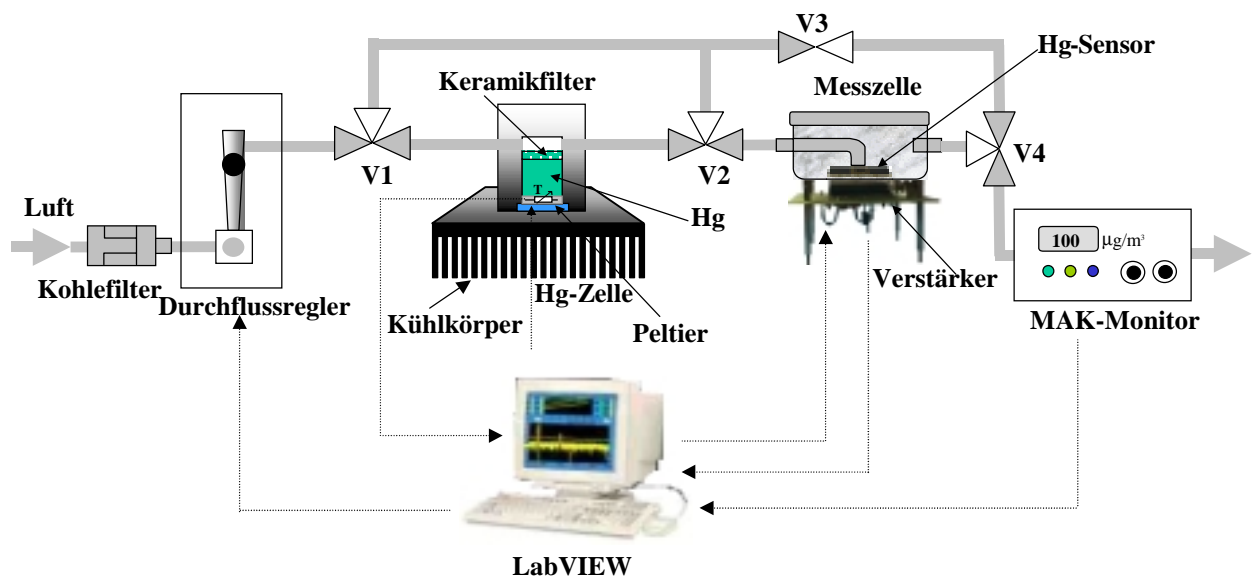


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Kalibriereinrichtung

Aus Abbildung 6.1 ist zu erkennen, dass die Messzelle jederzeit auch mit Reinluft durchströmt werden kann. Dies geschieht durch Umschalten der Ventile V1 bis V4. Um eventuelle Memoryeffekte im System zu vermeiden, werden Tygon-Schläuche verwendet. Der Aufbau befindet sich aufgrund der Sicherheit unter einem Abzug.

6.1 Quecksilberzelle

Die Quecksilberzelle dient als Quecksilberspender für die Messungen. Die Zelle hat einen Eingang für die Reinluft und einen Ausgang für die quecksilberhaltige Luft.

In der Zelle befinden sich einige Tropfen Quecksilber, die in einem Glasgefäß eingeschlossen sind. Dieses Glasgefäß ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Der weiße Gegenstand in dem Glasgefäß, das oberhalb des Gewindes zu erkennen ist, ist ein Keramikfilter mit sehr feinen Poren. Während der Messung diffundieren die Quecksilberatome durch dieses Filter und werden von der vorbeiströmenden Kalibrierluft mitgenommen und zum Ausgang der Quecksilberzelle geführt.



Abbildung 6.2: Das Glasgefäß der Quecksilberzelle



Abbildung 6.3: Aluminiumsockel mit Glasgefäß

Das Glasgefäß ist in einen Aluminiumsockel eingelassen (vgl. Abbildung 6.3). In dem Aluminiumsockel befindet sich ein Temperatursensor (Pt100) in der Nähe des Glasgefäßes, mit dem die Temperatur des Quecksilbers gemessen wird. Unter dem Aluminiumsockel ist ein Peltierelement befestigt, das mit einem großen Kühlkörper verbunden ist. Mit Hilfe dieses Peltierelementes kann die Quecksilberzelle geheizt oder gekühlt werden. Die elektrischen Anschlüsse des Pt100-Temperatursensors und des Peltierelementes werden herausgeführt. Die Funktionselemente der Quecksilberzelle sind in der Abbildung 6.4 schematisch dargestellt.

Wenn das Keramikfilter in der Zelle mit Wassertröpfchen bedeckt ist, können die Quecksilberatome nicht mehr durch die Filterporen diffundieren. Aus diesem Grund wird die Quecksilberzelle vor den Messungen geheizt, und damit wird die Feuchtigkeit aus der Zelle ausgetrieben. Die zur Zelle geführte Luft muss mit Hilfe von Trockensalz vor dem Eingang entfeuchtet werden (vgl. Abbildung 6.5).

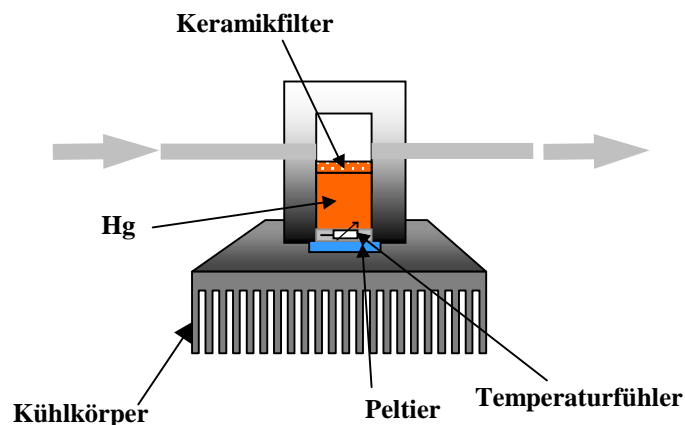


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Hg-Zelle

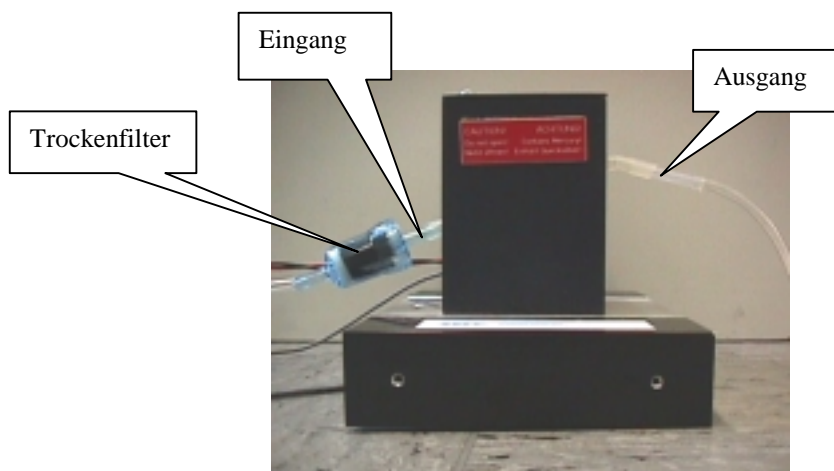


Abbildung 6.5: Foto der Hg-Zelle

Bei den Messungen mit der Quecksilberzelle dauert es in der Regel einige Zeit, bis sich eine konstante Konzentration vom Quecksilber bei einem vorgegebenen Luftdurchfluss einstellt. Um das Verhalten der Quecksilberzelle zu untersuchen, wird die Konzentration des Quecksilberdampfs am Ausgang der Zelle bei einem konstanten Durchfluss von 800 ml/min gemessen. Die Abbildung 6.6 zeigt den Verlauf des Quecksilbergehaltes über mehr als zwei Stunden und 45 Minuten. Erst nach etwas mehr als eine Stunde ist der Quecksilbergehalt fast konstant. Die Konzentration sinkt dann nur noch sehr langsam.

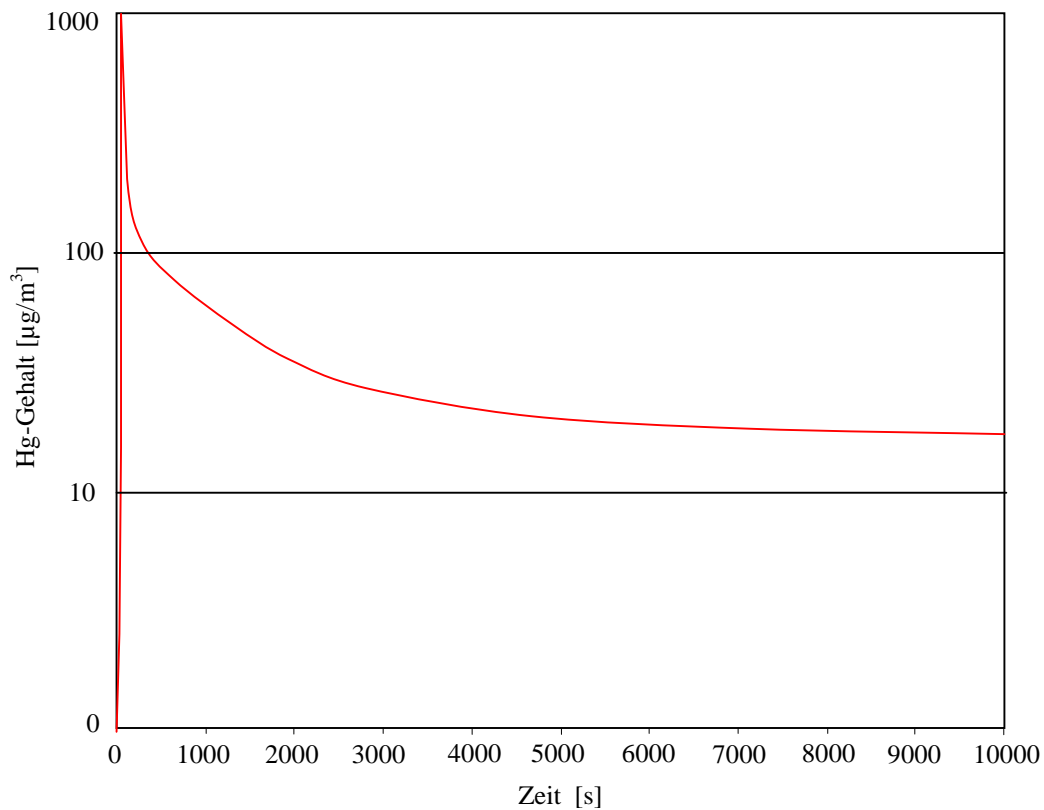


Abbildung 6.6: Einpendeln der Quecksilberkonzentration bei Durchfluß von 800ml/min

Die Konzentration des Quecksilberdampfes lässt sich auch über die Temperatur regeln. Hierzu befindet sich ein Peltierelement unter dem Quecksilberbehälter. Über einen Kühlkörper findet der Wärmeaustausch der Quecksilberzelle mit der Umgebung statt. Die Zelle kann sowohl geheizt als auch gekühlt werden. Im Heizbetrieb erhöht sich die Quecksilberkonzentration am Ausgang, sie verringert sich, wenn die Zelle gekühlt wird.

Um die Memoryeffekte in der Kalibriereinrichtung zu verhindern, muss eine eventuelle Kondensation des Quecksilbers in den Schläuchen und Ventilen vermieden werden. Die Kondensation kann zustande kommen, wenn die Quecksilberzelle geheizt wird und die Umgebungstemperatur niedriger ist als die Temperatur in der Zelle. Deshalb ist es sinnvoll, dass die Zelle im Betrieb nur gekühlt wird.

Die maximal erlaubte Spannung für das Peltierelement beträgt 3,5 V. Bei dieser Spannung fließt ein Strom von etwa 7 A. Bei einer größeren Spannung kann das Peltierelement zerstört werden. Die Temperatur der Zelle kann mit Hilfe des Temperatursensors (Pt100) gemessen werden. In Abbildung 6.7 ist die Abhängigkeit der Temperatur der Zelle über der zugeführten elektrischen Leistung bei einer Umgebungstemperatur von 21,5°C dargestellt.

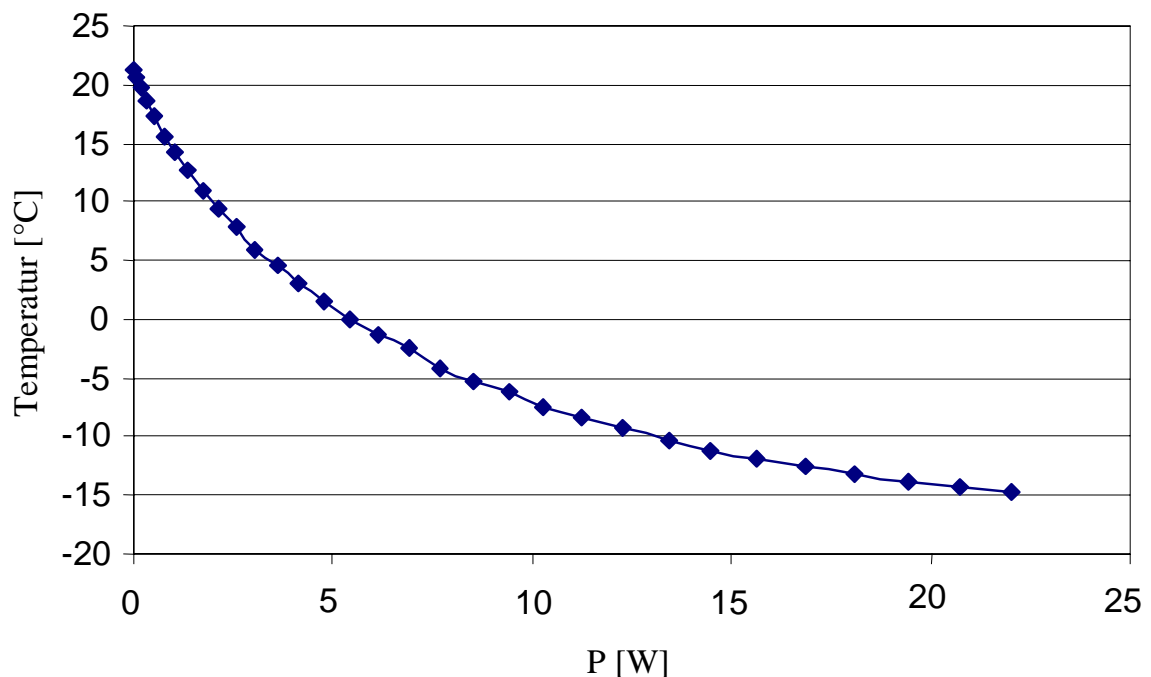


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Temperatur von der zugeführten Leistung bei 21,5°C

Die Dauer des Kühlvorganges ist abhängig von der gewünschten Kühltemperatur. Aufgrund der hohen Wärmekapazitäten der Materialien in der Zelle ist eine gewisse Zeit erforderlich, bis in der Zelle überall eine gleiche Temperatur herrscht. In Abbildung 6.8 wird die Zelle bei einer Spannung von 365 mV am Peltierelement von 22,5°C auf 15,5°C gekühlt. Erst nach etwa 40 Minuten sinkt die Temperatur der Zelle nicht mehr und die Zelle ist gleichmäßig gekühlt.

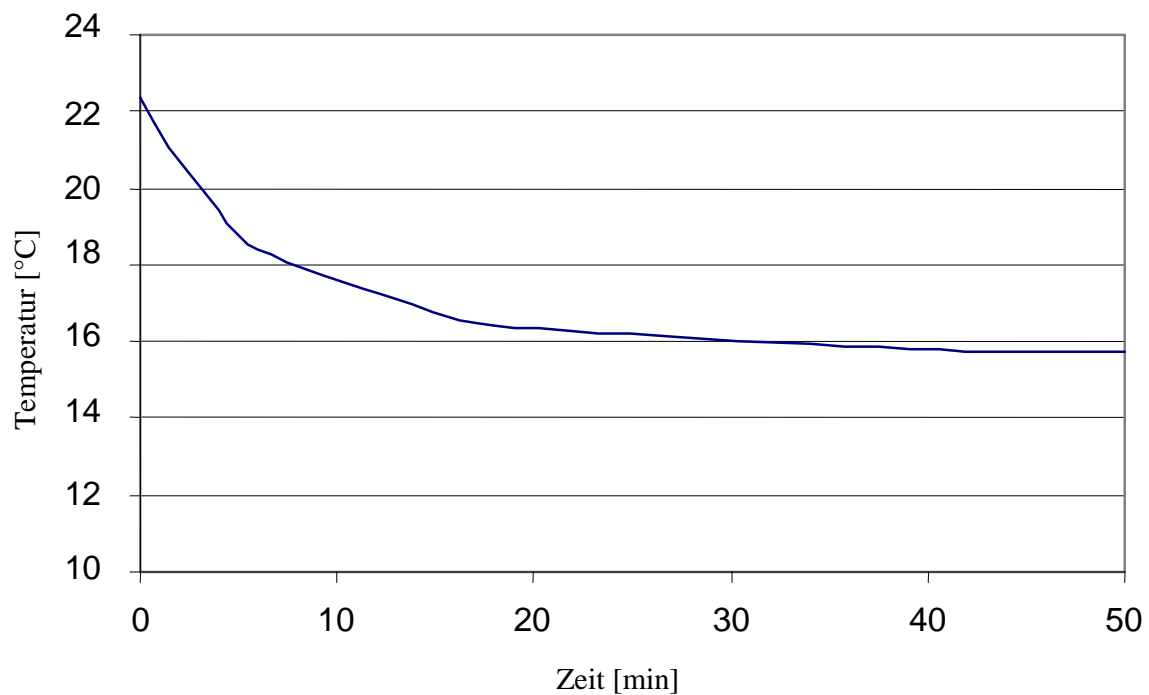
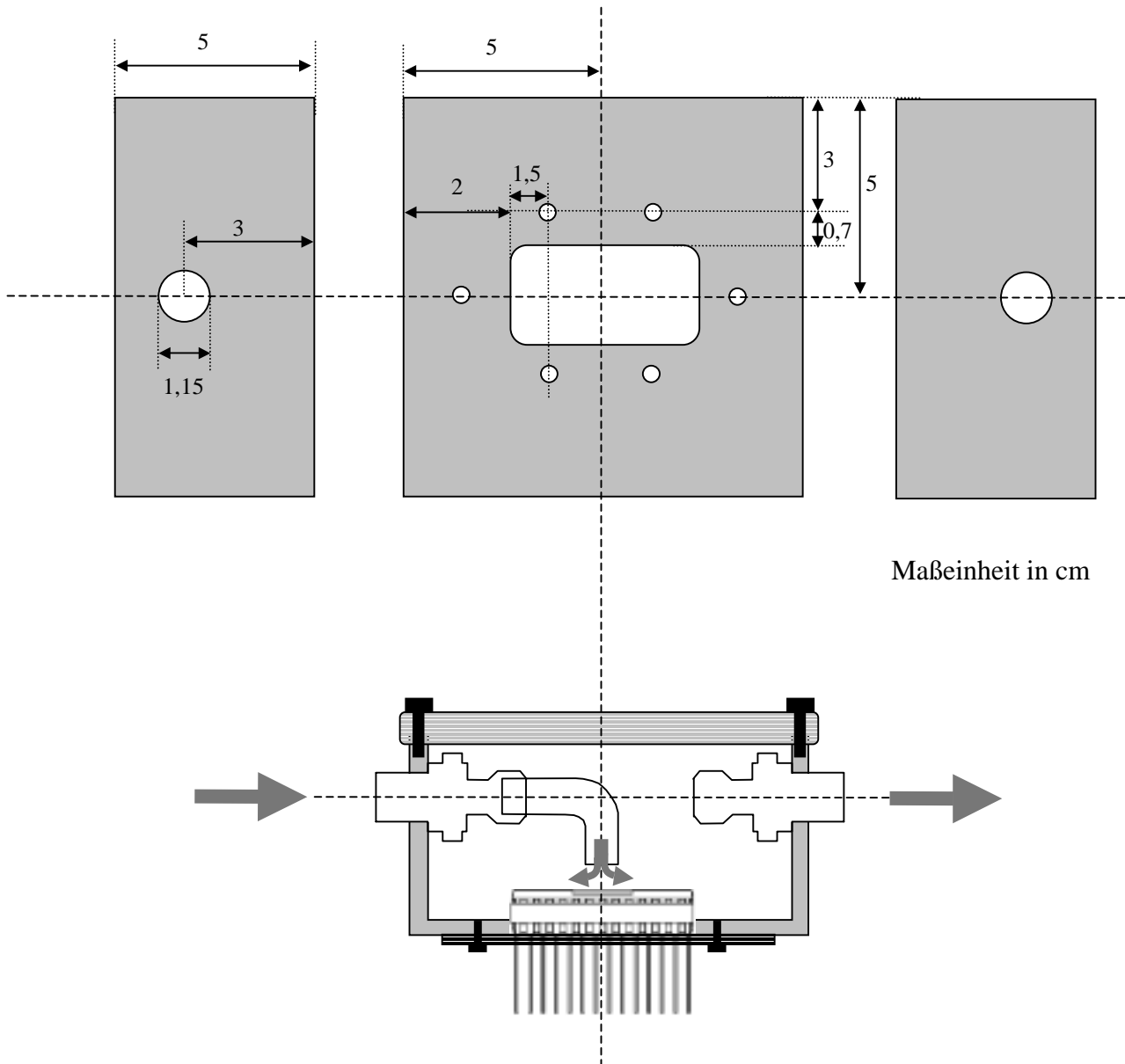


Abbildung 6.8: Abkühlvorgang der Quecksilberzelle von 22,5°C auf 15,5°C

6.2 Messzelle

Der Quecksilberdampf aus der Quecksilberzelle wird an die Messzelle weiter geleitet. Das Quecksilber bildet mit den meisten Metallen Amalgam. Eisen ist im Vergleich zu anderen Metallen jedoch fast unlöslich in Quecksilber. Um einen eventuellen Memoryeffekt auch in der Messzelle zu vermeiden, ist die Messzelle aus Edelstahl konstruiert. Die mechanische Konstruktion der Messzelle wird in Abbildung 6.9 veranschaulicht.

Der Quecksilbersensor wird in einen Wire-Wrap-IC-Sockel eingesetzt, der sich in der Mitte der Bodenplatte der Messzelle befindet. Dieser Sockel ist auf einer Leiterkarte angelötet, die mit einigen Schrauben am Edelstahlgehäuse befestigt ist. Die langen Anschlussstifte des Sockels werden durch das Gehäuse nach außen geführt. Die Luftzufuhr erfolgt über ein um 90° gebogenes Rohr, das mit seiner Öffnung auf die Sensoroberfläche zeigt. Die Zelle ist hermetisch mit Dichtungsmaterial und mit Klebmasse verschlossen.



Maßeinheit in cm

Abbildung 6.9: Mechanische Konstruktion der Messzelle

Die Messzelle hat die Abmessungen von $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ und damit ein Volumen von 500 cm^3 . Bei der Messung wird Quecksilberdampf in die Messzelle geleitet. Nach etwa einer Minute ist das Gasvolumen in der Messzelle bei einem Zuluftstrom von 500 ml/min ausgetauscht. Die elektrischen Signale des Sensors werden auf dem kürzesten Weg aus der Messkammer zum Vorverstärker weitergeführt, um eventuelle Störungen zu minimieren.

6.3 Regelung der Kalibriereinrichtung

Die Aufgabe der Kalibriereinrichtung ist es, den Quecksilbergehalt in der Luft zu regeln. Dabei durchströmt die Reinluft die Quecksilberzelle. Durch die Diffusion gelangen die Quecksilberatome in den Luftstrom. Dieser wird zum Quecksilbersensor weiter transportiert. Die Konzentration des Quecksilbers hängt stark vom Luftstrom ab. Fließt durch die Zelle mehr Luft pro Zeiteinheit, so nimmt die Konzentration ab, weil durch Diffusion nur eine begrenzte Menge von Quecksilber pro Zeiteinheit in die Luft abgegeben werden kann.

Diese Eigenschaft macht sich die Regelung zunutze. Sie regelt mit Hilfe des Durchflussreglers die Luftmenge. Über einen analogen Spannungseingang des Durchflussreglers kann der Sollwert für die Luftmenge von 0 bis 100% des jeweiligen Endwertes eingestellt werden. Der Durchflussregler arbeitet in verschiedenen Bereichen, z. B. 300 ml/min und 1 l/min. Der einstellbare Durchfluss beträgt 1 l/min. In Abbildung 6.10 wird die Abhängigkeit der Quecksilberkonzentration vom Durchfluss dargestellt. Die Quecksilberkonzentration bleibt ab einem bestimmten Durchfluss nahezu konstant, wenn die Temperatur der Quecksilberzelle konstant ist.

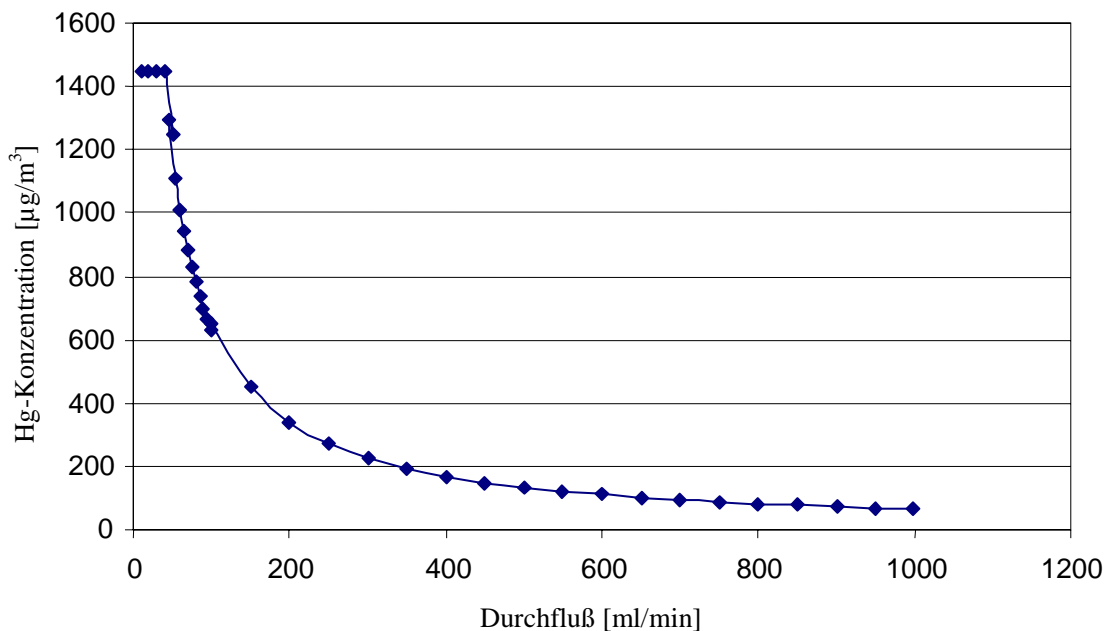


Abbildung 6.10: Abhängigkeit der Hg-Konzentration von Durchfluß

Der Bereich mehr als $1400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt außerhalb des Messbereiches des MAK-Monitors. Danach nimmt die Konzentration mit zunehmendem Durchfluss ab. Weil der Durchflussregler im Bereich unter 20 % nicht präzise arbeitet, werden Messungen im Bereich unter 200 ml/min auf einen anderen Durchflussregler mit dem entsprechenden Regelbereich zwischen 0 ml/min und 300 ml/min umgeschaltet.

Die Regelung wird mit Hilfe der Software LabVIEW realisiert. Über die LabVIEW-Karte kann die elektrische analoge Spannung von MAK-Monitor, die die Konzentration des Quecksilbers in der Luft darstellt, in das Regelprogramm eingelesen werden. Genauso kann die Stellgröße für den Durchflussregler ausgegeben werden.

Das Regelprogramm besteht aus zwei Ebenen. Eine Ebene besteht aus einer grafischen Oberfläche mit vielen Elementen, womit die Parameter der Regelung eingegeben werden und das Regelergebn visualisiert wird. Die zweite Ebene zeigt die zugrundeliegenden Algorithmen und Funktionen der Elemente aus der ersten Ebene. Aus Gründen der Übersicht wird in Abbildung 6.11 nur die erste Ebene eines Regelprogrammes dargestellt. Mit Hilfe dieses Regelprogramms kann Quecksilberdampf mit einer bestimmten Konzentration durch die Änderung des Durchflusses erzeugt werden.

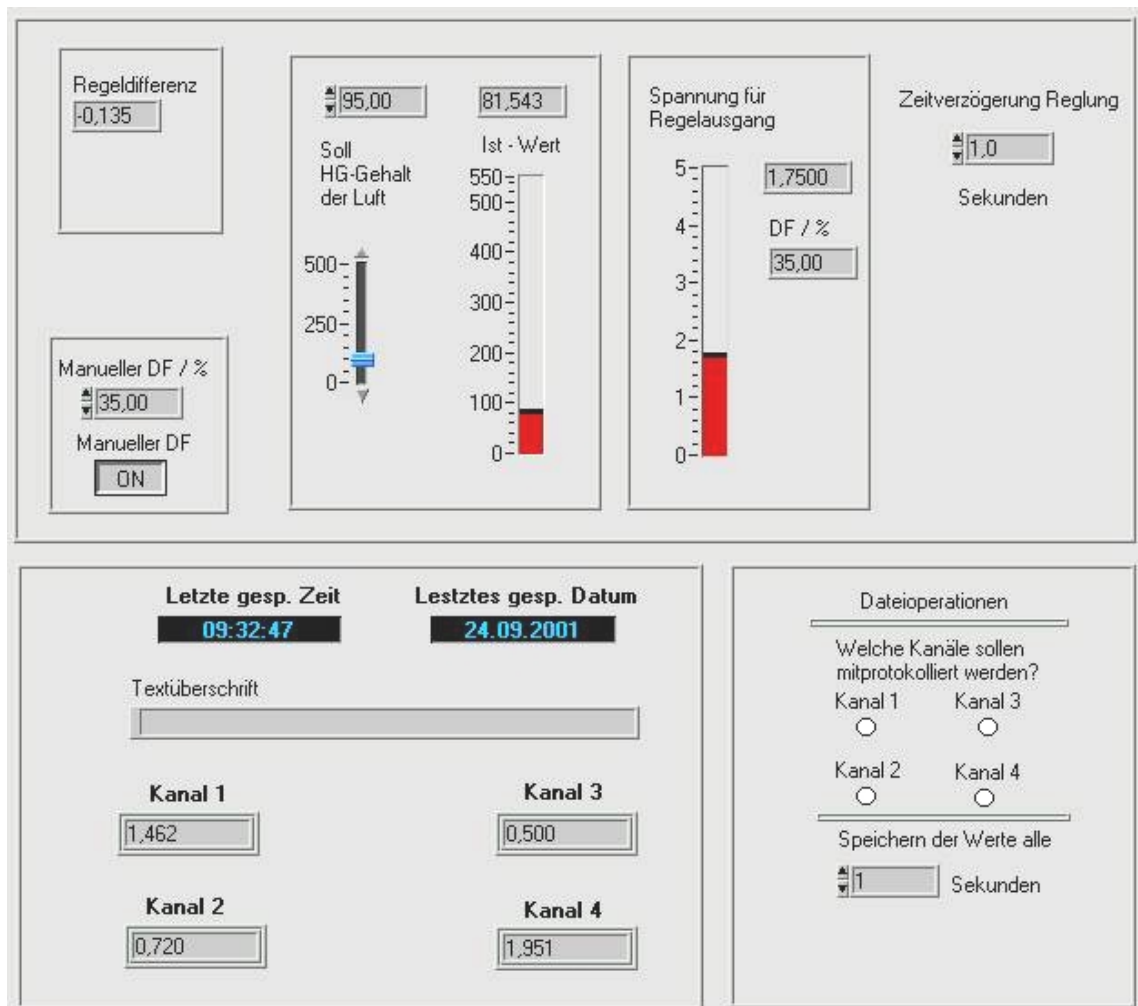


Abbildung 6.11: Bedienebene eines Regelprogrammes für Quecksilberkonzentration

Die Bedienoberfläche besteht aus zwei Teilen. Der untere Teil dient zur Datenerfassung von verschiedenen Messsignalen. Im oberen Teil der Programmoberfläche kann die Quecksilberkonzentration geregelt werden. Die Sollkonzentration kann hier eingegeben werden. Mit dem Parameter „Zeitverzögerung“ kann das Regelverhalten verlangsamt oder beschleunigt werden. Die Regeldifferenz zeigt den Unterschied zwischen dem Soll- und Istwert der Quecksilberkonzentration.

Allerdings ist zu beachten, dass bei größeren Regeldifferenzen eine schnelle Regelung oft zur Überschwingung führt, deshalb muss die Zeitverzögerung in solchen Fällen auf mindestens 2 Sekunden festgelegt werden. Sobald die Regeldifferenz kleiner wird, kann die Zeitverzögerung klein gestellt werden, um die Regelzeit zu verkürzen. Dieses Überschwingverhalten in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Verzögerungen wird in Abbildung 6.12 dargestellt.

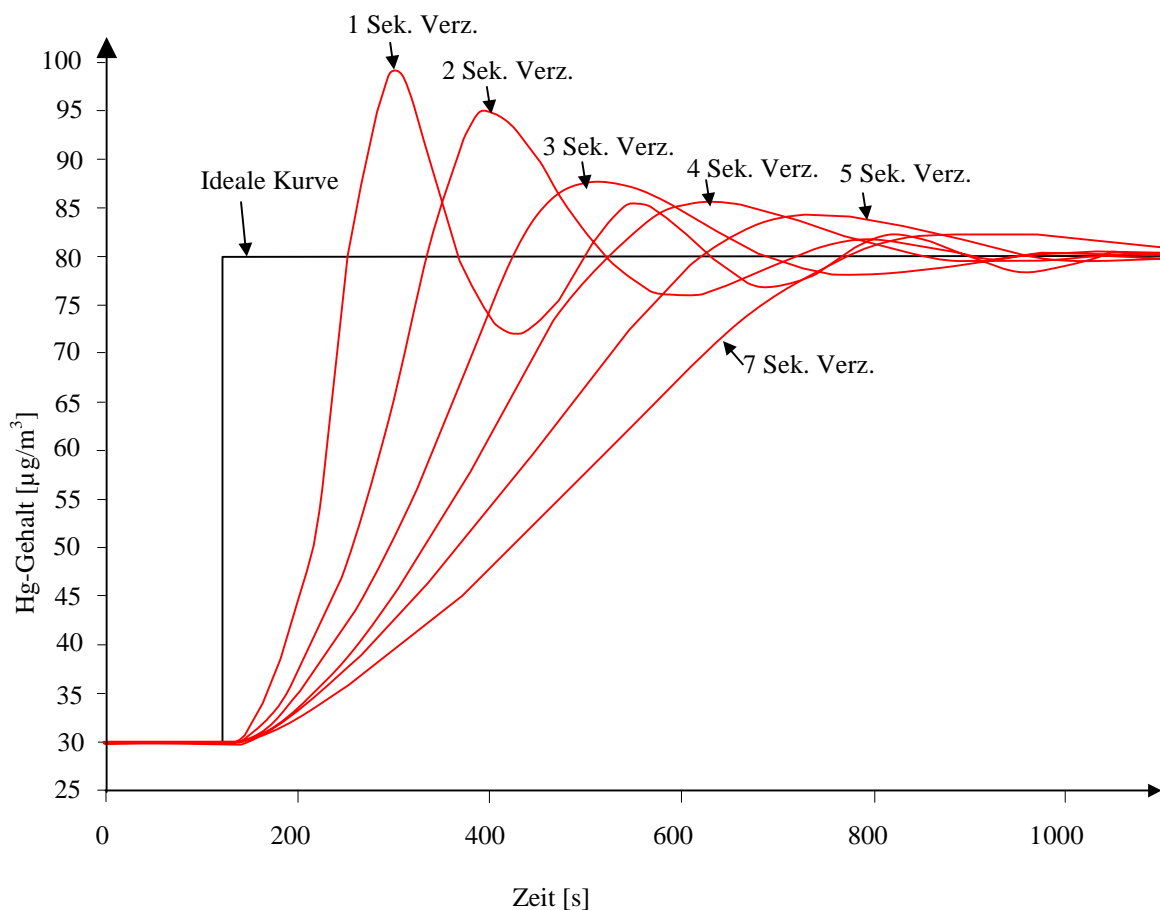


Abbildung 6.12: Überschwingverhalten in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Verzögerungen

Die Abbildung 6.12 zeigt das Regelverhalten des Reglers. Je kleiner die Zeitverzögerung ist, desto mehr neigt der Istwert zur Überschwingung, die mit der Zeit wieder abnimmt.

Anhand dieser Abbildung können die Parameter der Regelstrecke abgelesen werden. Dies ist zum einen die Anregelzeit, welche angibt, wie lange es dauert, bis die Regelgröße (hier die Quecksilberkonzentration von $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) erstmalig eine der $\pm 5\%$ Toleranzgrenzen (hier $76 \mu\text{g}/\text{m}^3$) erreicht.

Auch die Ausregelzeit kann bestimmt werden. Sie gibt an, wieviel Zeit vergeht, bis der zu regelnde Wert endgültig im $\pm 5\%$ (hier 76 bis $84 \mu\text{g}/\text{m}^3$)-Streifen um den eigentlichen Sollwert bleibt.

Ferner wird die maximale Überschwingweite des Quecksilbergehaltes über den stationären Endwert (hier $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$) angegeben. Diese Werten werden in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Daten für den Konzentrationssprung von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Zeitverzögerung in Sekunden	1	2	3	4	5	7
max. Überschwingen in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	99	95,5	88	86	86	84
Überschwingweite in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	19	15,5	8	6	6	4
Anregelzeit in Sekunden	124	202	281	362	545	545
Ausregelzeit in Sekunden	581	581	602	710	581	700

Bei dieser speziellen Regelvorgabe von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kann man in Abbildung 6.12 erkennen, dass sich der Regler bei einer Verzögerung von fünf Sekunden optimal verhält. Die Überschwingweite beträgt nur $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und die Ausregelzeit ist ebenfalls recht kurz im Vergleich zu den anderen Ausregelzeiten. In Abbildung 6.13 wird die Quecksilberkonzentration in einer kontinuierlichen Messung mit verschiedenen Sollwerten aufgezeichnet.

Bei der in Abbildung 6.13 gezeigten Messung beträgt die Zeitverzögerung 2 Sekunden. Es ist zu beachten, dass am Anfang der Messung durch das Zuschalten der mit Reinluft gefüllten Messzelle die Konzentration zuerst abfällt. Durch den Abfall entsteht eine große Regeldifferenz, die zu eventuellen Überschwingungen führt. Deshalb ist es vorteilhaft, wenn in dieser Phase die Regelung manuell durchgeführt wird.

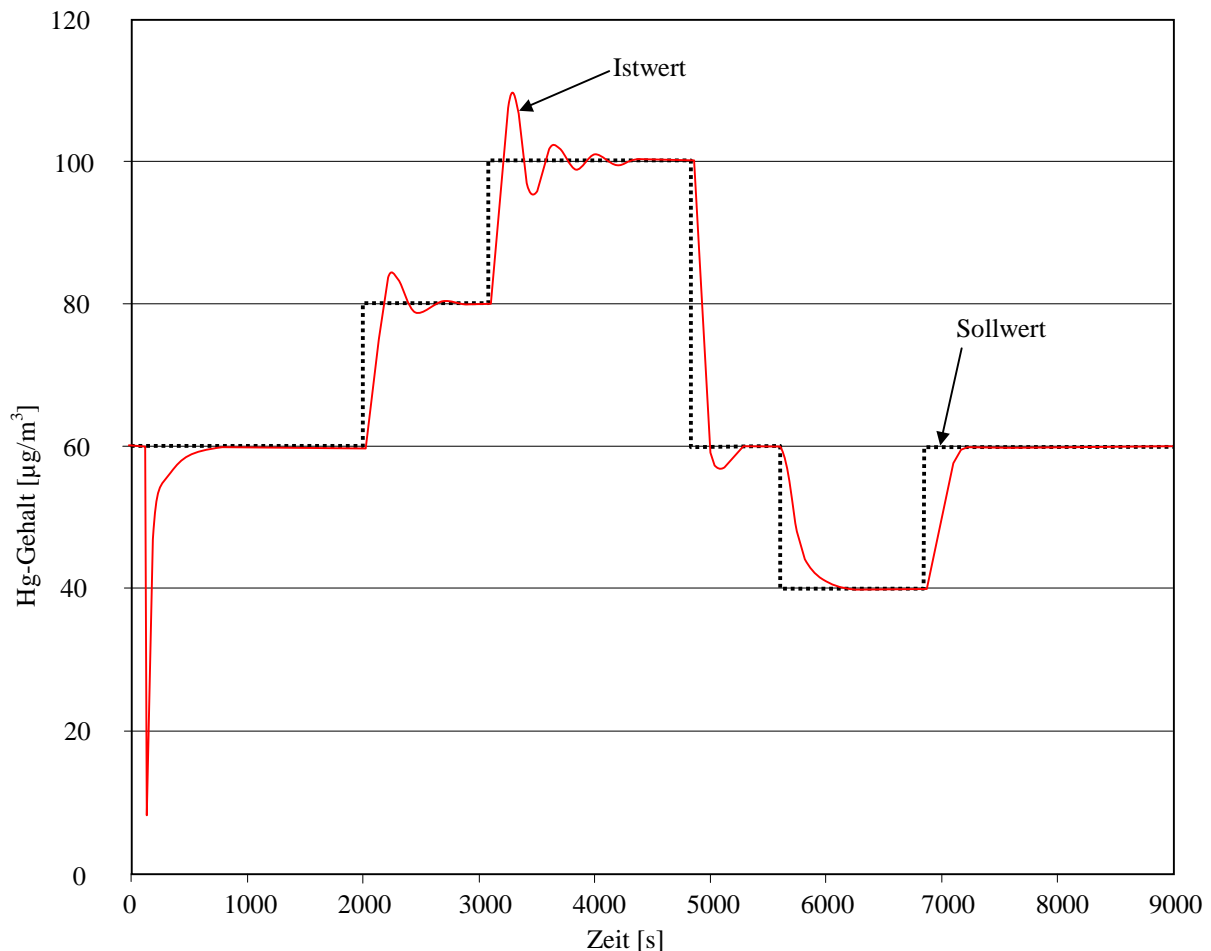


Abbildung 6.13: Aufzeichnung einer kontinuierlichen Messung mit verschiedenen Sollwerten

Es ist gut zu erkennen, dass diese Verzögerung bei höheren Konzentrationen (größer als $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nicht ausreichend war – zumindest nicht für den Anstieg beziehungsweise Abfall auf den gewünschten Sollwert. Der Istwert schwingt teilweise zu stark über den Sollwert hinaus. Deswegen sollte bei weiteren Messungen die Verzögerung für die Zeit des Anstiegs beziehungsweise des Abfalls größer gewählt werden. Ist der Sollwert dann erreicht, so kann wieder ein kleiner Verzögerungswert eingestellt werden. Bei kleineren Konzentrationen oder kleineren Änderungen wirkt sich der Effekt des Überschwingens nicht gravierend auf den Istwert aus.

Neben der Möglichkeit, eine bestimmte Quecksilberkonzentration vorzugeben, wird noch ein Programm entworfen, das die Konzentration in der Form einer Rampe regelt. Die Abbildung 6.14 zeigt die Bedienoberfläche dieses Programms.

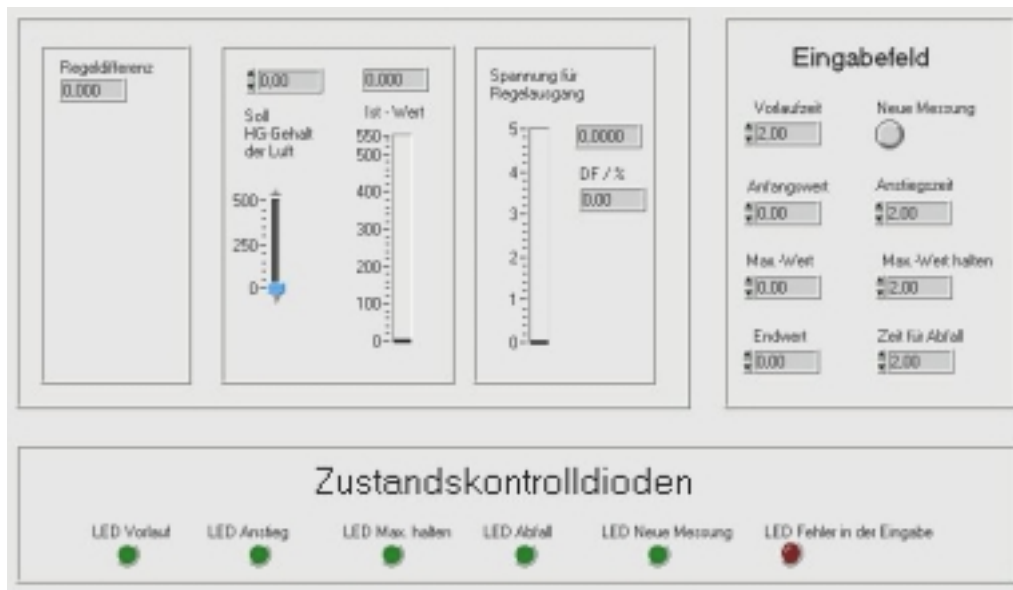


Abbildung 6.14 : Bedienoberfläche für die Rampenregelung

In Abbildung 6.14 ist zu erkennen, dass ein Teil dieser Bedienoberfläche mit der Regelung für eine bestimmte Konzentration identisch ist (vgl. Abbildung 6.11). Zusätzlich können die Parameter für die Form der Rampe im Eingabefeld eingegeben werden. Die Kontrollleuchten auf der Oberfläche zeigen den Zustand der Regelung. In Abbildung 6.15 wird der Verlauf der Quecksilberkonzentration bei einer Rampen-Regelung gezeigt.

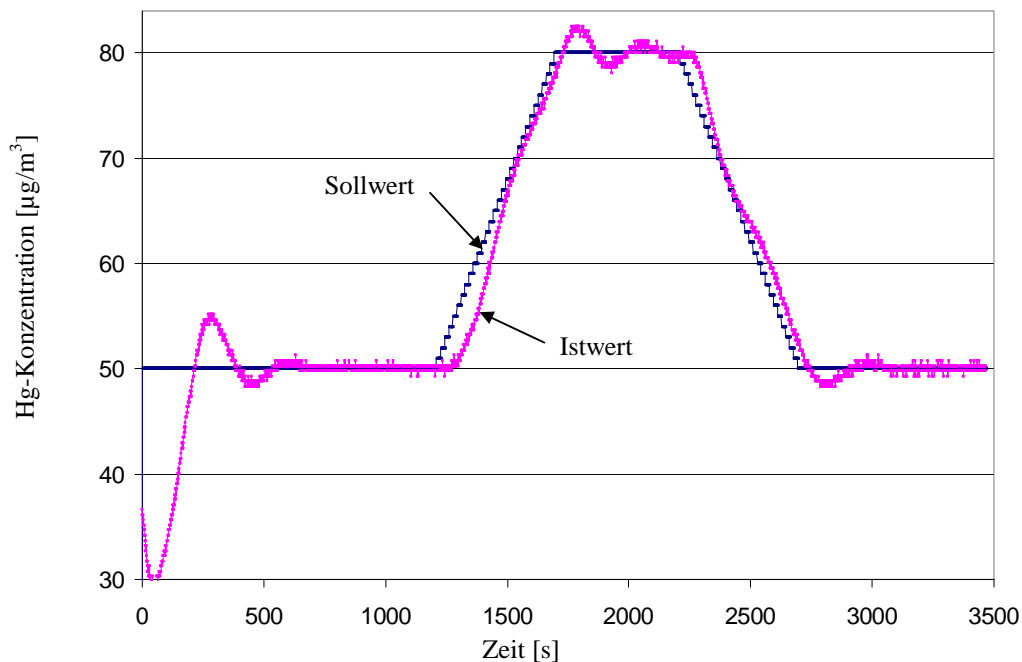


Abbildung 6.15: Aufzeichnung einer Messung der Rampenregelung

7 Messungen am Quecksilbersensor

Für die Messempfindlichkeit ist die Qualität der Hg-sensitiven Goldschicht ausschlaggebend. Selbst eine geringe Verunreinigung der Goldschicht und Verschmutzung der Goldoberfläche reduziert die Empfindlichkeit des Sensors. Der Messeffekt ist eine Folge des integrierenden Verhaltens der Goldschicht in Bezug von der Amalgambildung. Bei einer reinen Goldschicht erhöht sich der elektrische Widerstand, wenn mehr Quecksilberatome von der Goldschicht aufgenommen werden und sich Amalgam bildet. Dieser Messeffekt des Sensors ist in verschiedenen Messungen untersucht worden und die Ergebnisse der Messungen werden in diesem Kapitel beschrieben. Auch die Eigenschaft der Heizung ist wichtig, weil der Sensor nach jeder Messung bei einer Temperatur zwischen 150°C und 300°C regeneriert werden muss.

7.1 Eigenschaft des Polysiliziumwiderstandes

Bei den Halbleiter-Metall-Übergängen in den Polysiliziumkontakten kann eine Art von Schottky-Kontakt entstehen. Wenn die Oberflächenzustände und die meist nicht vermeidbare isolierende Zwischenschicht an der Polysiliziumoberfläche vernachlässigt werden können, können die Bandverläufe eines sperrenden Schottky-Kontaktes für Aluminium und n-dotiertes Polysilizium im thermischen Gleichgewicht wie in Abbildung 7.1 dargestellt werden.

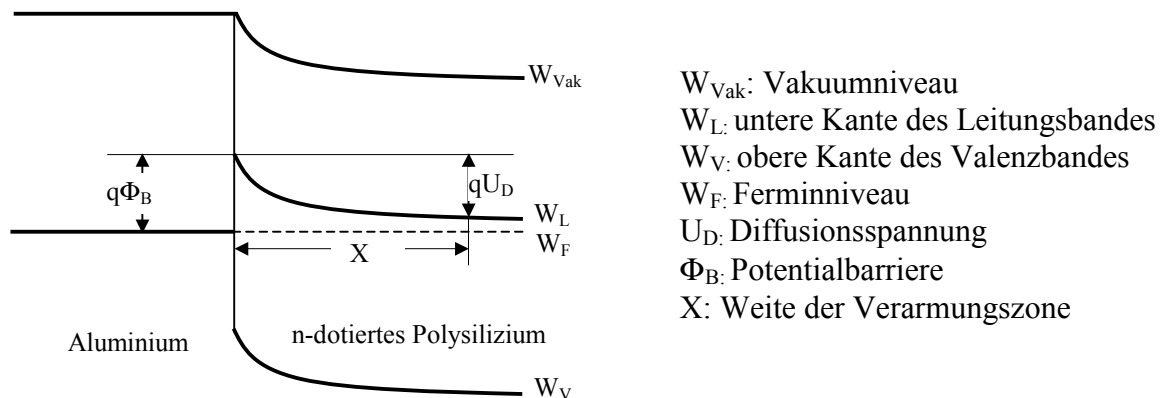


Abbildung 7.1 Bandverläufe bei einem Halbleiter-Metall-Übergang

Im thermischen Gleichgewicht geht das Fermi-Niveau des Halbleiters in das des Metalls über. Damit dieser Zustand erreicht wird, müssen Ladungen vom Halbleiter in das Metall fließen. Als Folge davon entsteht im Halbleiter an der Aluminium-Polysiliziumgrenze eine Verarmungszone mit der Weite X [85].

$$X = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r U_D}{qN_D}} \quad \text{mit } N_D: \text{Donatorkonzentration des n-dotierten Polysiliziums} \quad (7.1)$$

Wie Abbildung 7.1 zeigt, müssen die Elektronen des Metalls die Potentialbarriere überwinden, bevor sie in das Leitungsband des Halbleiters eindringen können. Aufgrund der Schottky-Kontakte sind die Polysiliziumwiderstände sehr hochohmig. Erst bei Anlegen einer elektrischen Spannung wird ein langsames Ansteigen des Stroms beobachtet, der bei Überschreiten der Durchbruchspannung plötzlich ansteigt und somit zur Reduzierung des Polysiliziumwiderstandes führt. Dieses Verhalten hat seinen Ursprung in zwei Effekten, dem Tunneleffekt und der Avalanche-Multiplikation.

Der Tunneleffekt tritt auf, wenn aufgrund der Feldstärke die Potentialbarriere so schmal wird, dass die Ladungsträger hindurch tunneln können. Dies geschieht bei hohen Spannungen und wird durch eine hohe Dotierungskonzentration im Halbleiter begünstigt. Bei der Avalanche-Multiplikation werden Ladungsträger, die thermisch über die Barriere gelangen, durch das elektrische Feld so stark beschleunigt, dass sie Elektronen-Loch-Paare in der Raumladungszone durch Stoßionisation erzeugen, die dann wiederum beschleunigt werden und weitere Ladungsträger erzeugen.

Nach dem Durchbruch verläuft die Spannung-Strom-Kennlinie des Polysiliziumwiderstandes aufgrund der vorhandenen dünnen Oxidzwischenschicht in den Kontakten wie in der Abbildung 7.2 nicht linear. Dies ist in der hier beschriebenen Anwendung jedoch nicht erwünscht.

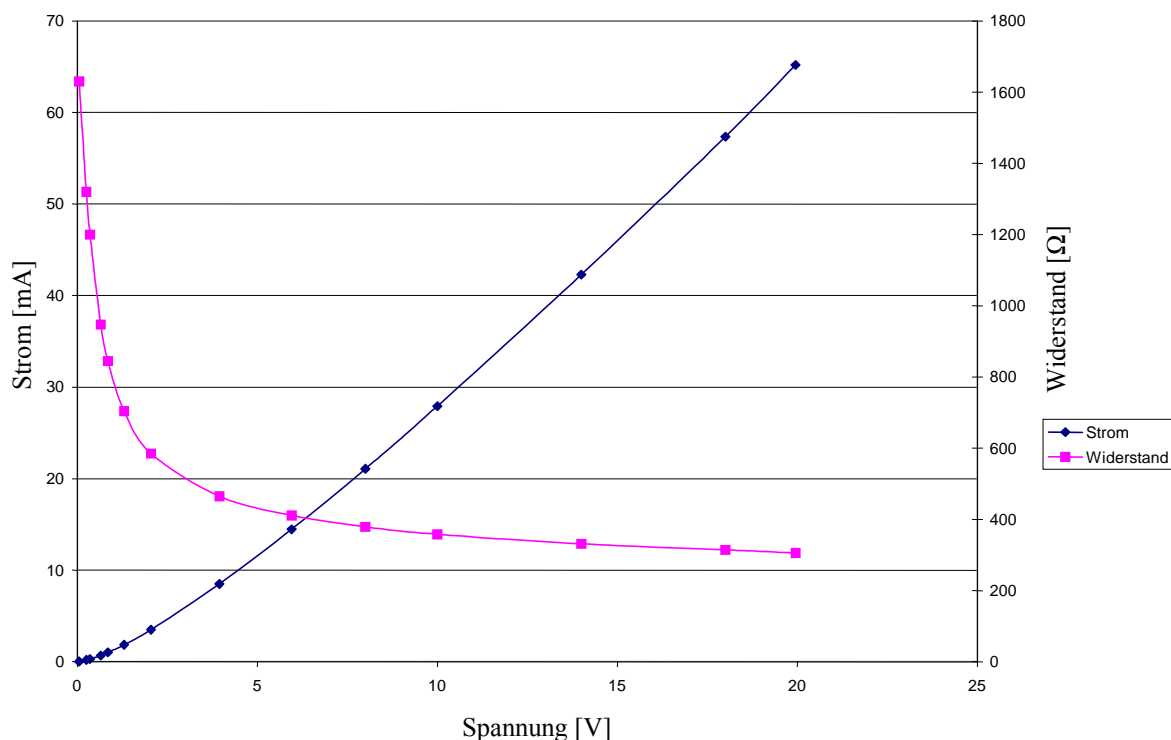


Abbildung 7.2: I/U-Kennlinie und R/U-Kennlinie bei konstanter Temperatur (36°C)

Die Polysiliziumkontakte sollen den Strom unabhängig von der Polarität der angelegten Spannung leiten und ein Ohmsches Verhalten haben. Der Kontaktwiderstand soll so klein

sein, dass die hier entstehende Verlustenergie klein gegenüber den übrigen Verlusten am Polysiliziumwiderstand ist. Um dies zu erreichen, werden die Polysiliziumkontakte mit einer vorsichtig angelegten Spannung so lange durchgebrannt, bis die Polysiliziumwiderstände eine lineare (zumindest quasi-lineare) Strom-Spannungscharakteristik haben und kleinsten elektrischen Widerstand aufweisen.

Nach dem Durchbrennen der Kontakte sollte der Heizwiderstand unter $200\ \Omega$ und der Widerstand des Temperaturmesswiderstandes unter $50\ \Omega$ betragen. Die Durchbruchspannung liegt bei der Heizung um $50\ \text{V}$ und bei dem Temperaturwiderstand um $16\ \text{V}$. Eine Spannung oberhalb dieser Durchbruchspannung kann zu einer Zerstörung des Polysiliziumwiderstandes führen.

7.2 Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Polysiliziumwiderstände

Zur Temperaturmessung werden Werkstoffe eingesetzt, die einen definierten Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes besitzen. Damit kann eine hohe Genauigkeit der Temperaturmessung erreicht werden. Bei den Metallen können mechanische Spannungen infolge unterschiedlicher thermischer Ausdehnung von Metallschicht und Unterlage und der Einfluss der Schichtdicke auf den Widerstand bei der Temperaturmessung zum Problem führen. Deshalb wird Polysilizium als Temperaturmesswiderstand eingesetzt.

Die Ermittlung des Temperaturkoeffizienten von Polysiliziumwiderständen erfolgt in einem Ofen. Für die Messungen wurde statt normaler Kunststoff-Sockel ein spezieller Sockel aus Teflon mit Goldkontakten für den Sensor hergestellt und eingesetzt, damit die Oberfläche des Sensors nicht von verdampfendem Kunststoff bei hohen Temperaturen verschmutzt wird (vgl. Abbildung 7.3).

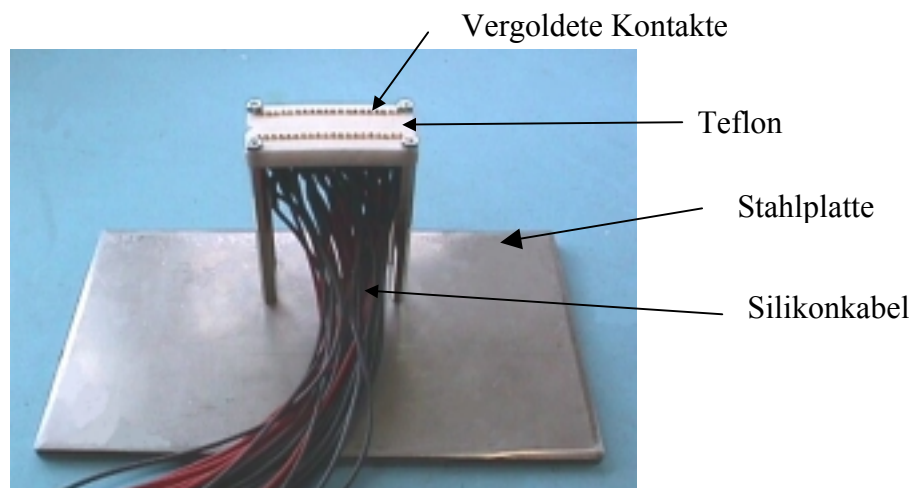


Abbildung 7.3: Messsockel für Messungen im Ofen

Die Messungen erfolgten nach der Vierleitertechnik. Um die Eigenerwärmung des Sensors zu reduzieren, wird ein Konstantstrom von $1\ \text{mA}$ eingespeist und der Spannungsabfall am

Messwiderstand mit Hilfe eines Spannungsmessers erfasst. Aus dem Quotienten von Spannung und Strom wurde der elektrische Widerstand berechnet. Die Ergebnisse der Heizungswiderstände (vgl. Abbildung 7.4) und Temperaturwiderstände (vgl. Abbildung 7.5) werden separat dargestellt.

Die Ergebnisse in den beiden Abbildungen zeigen, dass der elektrische Widerstand des Polysiliziums mit zunehmender Temperatur steigt. Die Unterschiede der Ergebnisse bei gleicher Temperatur entstehen durch die statistischen Streuung im Herstellungsprozess.

In begrenzten Temperaturbereichen kann der elektrische Widerstand R durch eine lineare oder quadratische Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben werden:

$$R(T) = R_0 [1 + \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2] \quad (7.2)$$

Hierbei ist R_0 der Widerstand bei der Bezugstemperatur T_0 . Weil alle Widerstandsverläufe von den Polysiliziumwiderständen quasi linear sind, kann der Faktor β hier vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich der Temperaturkoeffizient α :

$$\alpha = \frac{R - R_0}{R_0 \cdot (T - T_0)} \quad (7.3)$$

Die in den Polysiliziumwiderständen mit wachsenden Temperaturen abnehmende Beweglichkeit der Ladungsträger führt zu einem positiven Temperaturkoeffizienten, der sowohl bei den Heizwiderständen (Abbildung 7.4) als auch bei den Temperaturmesswiderständen (Abbildung 7.5) bei etwa $1,0 \cdot 10^{-3}/\text{K}$ liegt.

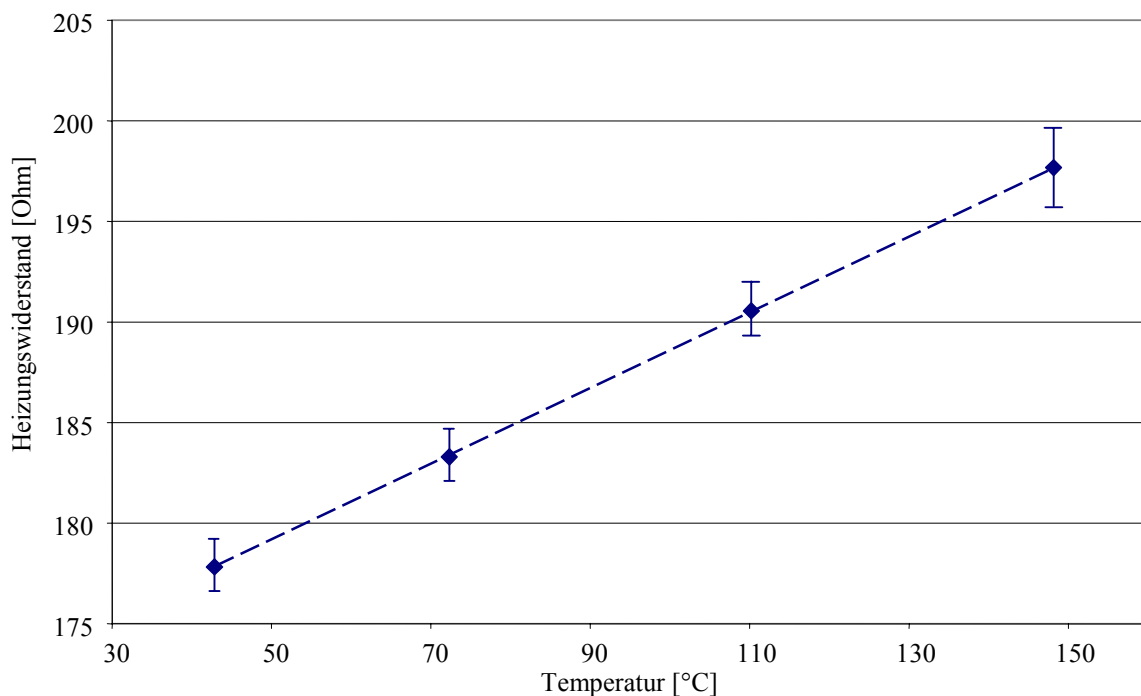


Abbildung 7.4: Temperaturverhalten der Polysiliziumheizwiderstände

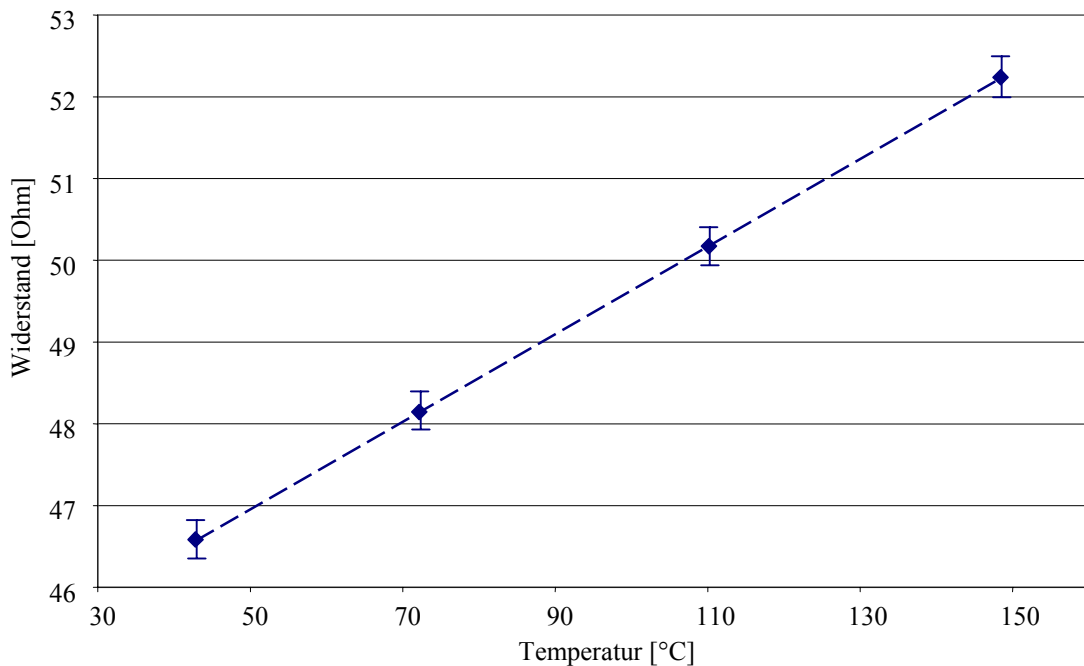


Abbildung 7.5: Thermisches Verhalten des Temperaturmesswiderstands

7.3 Temperaturänderung in Abhängigkeit von der Leistungszufuhr

Um den Sensor nach der Quecksilbermessung zu regenerieren, muss er auf mindestens 150°C aufgeheizt werden. Die maximale Chiptemperatur muss jedoch unter 300°C bleiben. Bei höheren Temperaturen kann die dünne Goldschicht beschädigt werden.

Weil die Rückseitenätzung des Sensors nicht durchgeführt werden konnte, ist die erforderliche Leistung bei gleicher Temperaturerhöhung im Vergleich zu den Sensoren mit einer freigeätzten Rückseite wesentlich größer. In Abbildung 7.6 wird die Chiptemperatur in Abhängigkeit von der zugeführten Leistung und ein Querschnitt des von der Rückseite nicht durchgeätzten Sensors schematisch dargestellt.

Die Chiptemperatur ist nicht linear von der zugeführten Leistung abhängig. Im unteren Bereich der Leistungszufuhr steigt die Temperatur steiler als im oberen Bereich. Bei einer Heizleistung von etwa 2,7 W erreicht der Sensor 150°C. Diese Heizleistung lässt sich stark reduzieren, wenn die Rückseite des Sensors freigeätzt wird.

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des Siliziums herrscht an allen vier Sensoren auf dem Chip fast dieselbe Temperatur, obwohl bei der Messung nur an einem der vier Heizungen elektrische Leistung zugeführt wird.

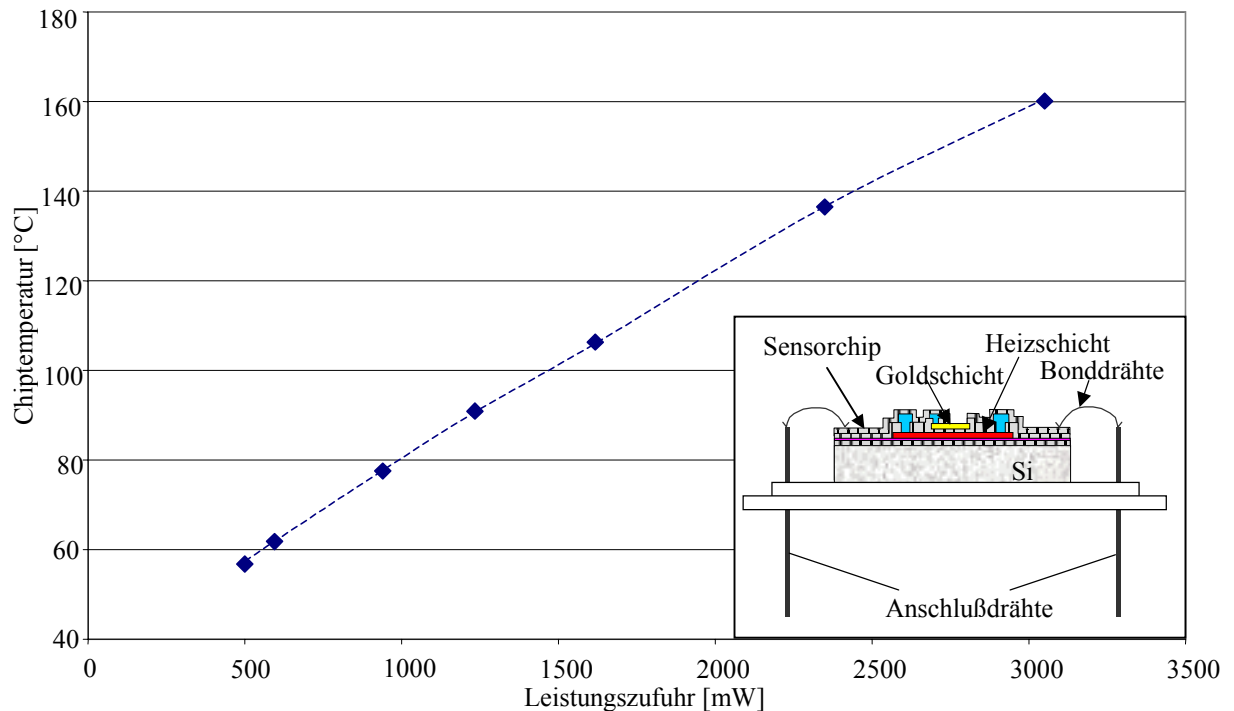


Abbildung 7.6: Sensortemperatur in Abhängigkeit der Leistungszufuhr

Um das Langzeitverhalten der Heizung und des Temperaturwiderstandes in der Regenerationsphase des Sensors zu untersuchen, wird der Sensor in einem Klimaschrank mit einer Umgebungstemperatur von konstant 20°C untergebracht. An den Heizwiderstand wurde eine konstante Spannung von 30 V für $2,5$ Stunden angelegt. Der Sensor wird geheizt. Durch den Temperaturwiderstand floß ein Konstantstrom von $0,979\text{ mA}$ und der Spannungsabfall am Temperaturwiderstand in Abhängigkeit der Zeit wird aufgenommen.

Nach $2,5$ stündigem Aufheizen des Sensors wird die Spannung an Heizwiderstand für weitere $2,5$ Stunden ausgeschaltet. Der Sensor wird in dieser Zeit auf die Umgebungstemperatur von 20°C gekühlt. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Die Spannung an dem Temperaturwiderstand in Abhängigkeit der Zeit wird in Abbildung 7.7 gezeigt.

Zuerst wird die Aufheizphase des Sensors betrachtet. Bei Aufheizen wird der Sensor von 20°C auf etwa 160°C geheizt. Die Spannung an den Temperaturwiderstand steigt aufgrund des positiven Temperaturkoeffizienten zunächst steil an und dann nähert sich allmählich den Endwert. Die Aufheizzeit beträgt etwa 15 Minuten. Danach bleibt die Spannung des Temperaturwiderstandes konstant. Bei der Abkühlphase des Sensors sinkt die Spannung auch zuerst steil und anschließend allmählich ab, bis der Sensor eine konstante Temperatur von 20°C erreicht. Die Abkühlzeit beträgt ebenfalls etwa 15 Minuten. Wenn die Rückseite des Sensors freigeätzt ist, lässt sich nicht nur die Heizleistung reduzieren, sondern auch die Aufheiz- und Abkühlzeit.

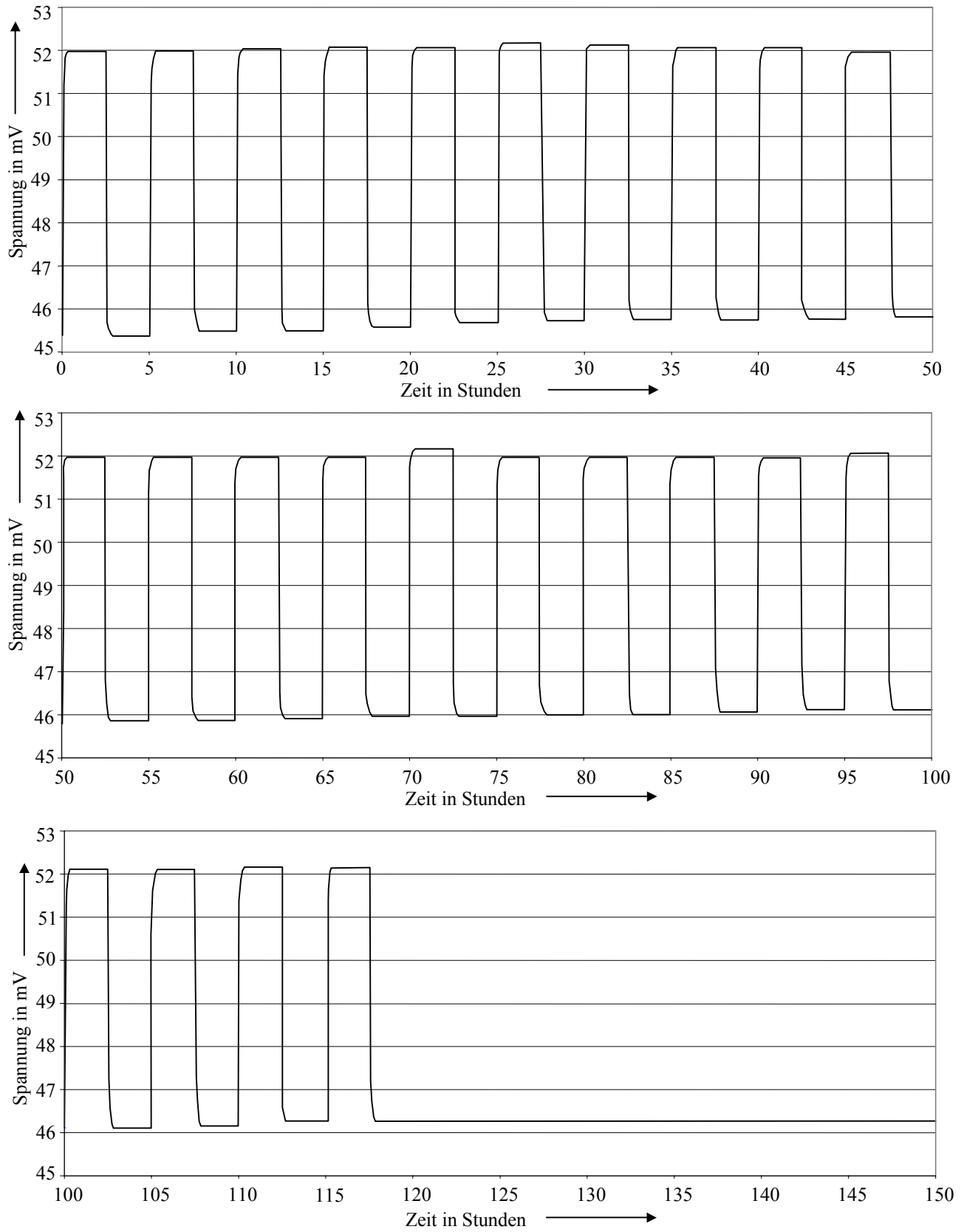


Abbildung 7.7: Periodisches Heizen des Sensors bei 20°C

Es ist zu erkennen, dass der Widerstand des Temperatursensors bei einer bestimmten Temperatur konstant bleibt. Nach mehrfachem Ein- und Ausschalten der Heizung steigt die Spannung von 45,3 mV auf 46,3 mV bei 20°C allmählich. Dies deutet auf einen Alterungseffekt des Polysiliziumwiderstandes hin. Bei 160°C schwankt der Widerstand bei den Heizvorgängen. Dies ist nicht nur auf das Alterungseffekt, sondern auch auf das Verhalten der Polysiliziumkontaktwiderstände bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Bei 20°C steigt der Polysiliziumwiderstand des Temperatursensors nach 10 Ein- und Ausschaltvorgängen (entspr. 10 Regenerationen) durchschnittlich um 0.83%.

7.4 Temperaturregelung des Sensors

Bei der Regeneration muss die Temperatur des Sensors geregelt werden. Zu hohe Temperatur von mehr als 300°C kann die dünne Goldbahn aufgrund der Thermospannung zerstören. Unter einer Temperatur von 150°C können die Quecksilberatome nicht vollständig aus der Goldbahn ausgetrieben werden. Es gibt dann sogenannte „Memoryeffekte“ und der Sensor wird dann immer unempfindlicher für die Quecksilbermessung.

In der Entwicklungsphase des Sensors wird diese Temperaturregelung mit Hilfe des Programms LabVIEW durchgeführt. Die Widerstandsänderung von dem Temperaturelement auf dem Chip wird elektrisch verstärkt und zum Eingang des A/D-Wandlers der LabVIEW-Karte weitergeleitet. Dieses Signal wird an Hand des Temperaturkoeffizienten des Polysiliziums in die Isttemperatur des Sensors umgerechnet. Mit der Solltemperatur wird die Regeldifferenz gebildet. Anhand dieser Differenz wird die Heizleistung entweder erhöht oder verringert. Die Programmoberfläche wird in Abbildung 7.8 gezeigt.

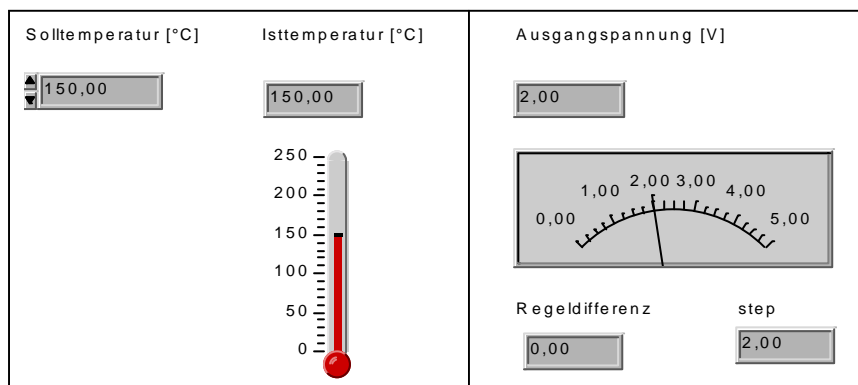


Abbildung 7.8: Programmoberfläche der Temperaturregelung

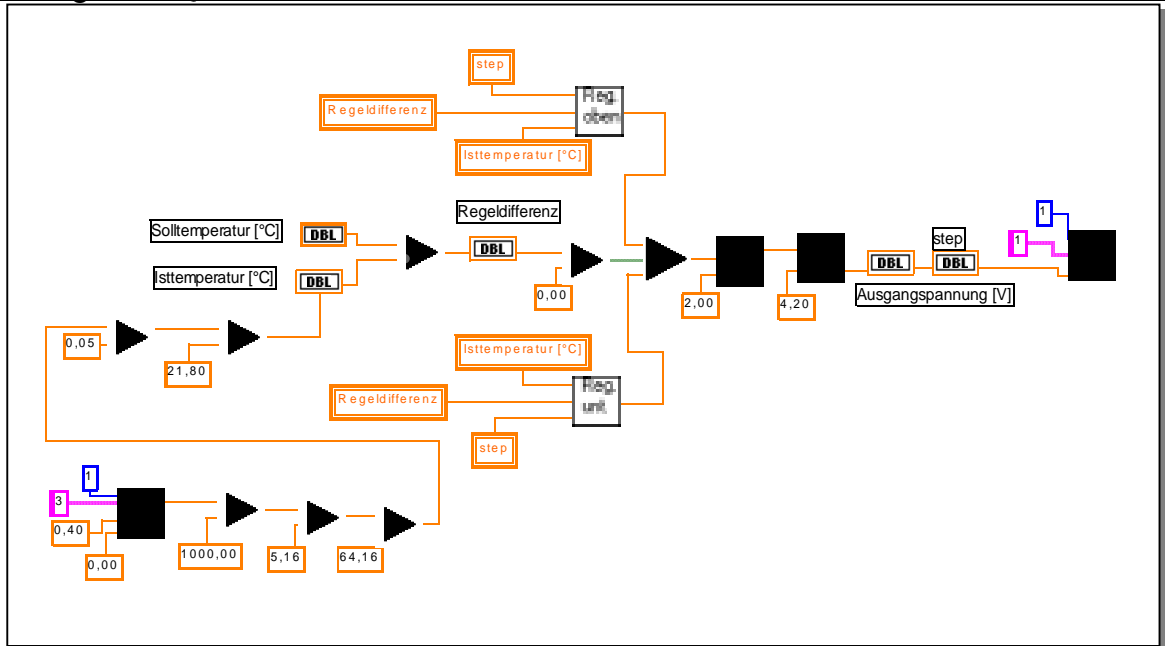


Abbildung 7.9: Regelroutine des Programms

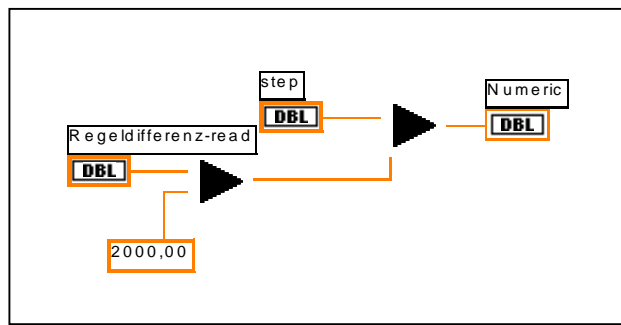


Abbildung 7.10: Unterroutine für die Regelung im oberen Bereich

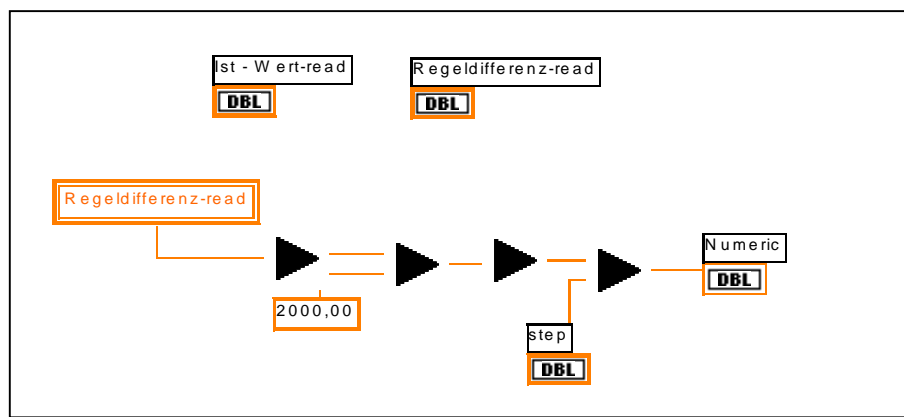


Abbildung 7.11: Unterroutine für die Regelung im unteren Bereich

In Abbildung 7.9 ist die Regelroutine des Programms dargestellt. Die beiden Unterroutinen in den Abbildungen 7.10 und 7.11 sind jeweils für die Regelung im oberen und im unteren Bereich zuständig. Beim Durchlauf der Unterroutinen wird ein bestimmter Teil von dem

Parameter „Step“ auf die Ausgangsspannung addiert oder subtrahiert. Dadurch wird die Ausgangsspannung größer oder kleiner. Die Ausgangsspannung steuert das PWM-Signal für die Heizung.

Es handelt sich also um eine Schrittregelung, da bei der Regelung die Ausgangsspannung immer um einen Spannungsschritt erhöht oder erniedrigt wird. In der Abbildung 7.12 wird der Verlauf der Temperatur des Sensors mit der Regelung dargestellt, wenn der Sensor von Zimmertemperatur (20°C) auf 150°C aufgeheizt und anschließend abgekühlt wird.

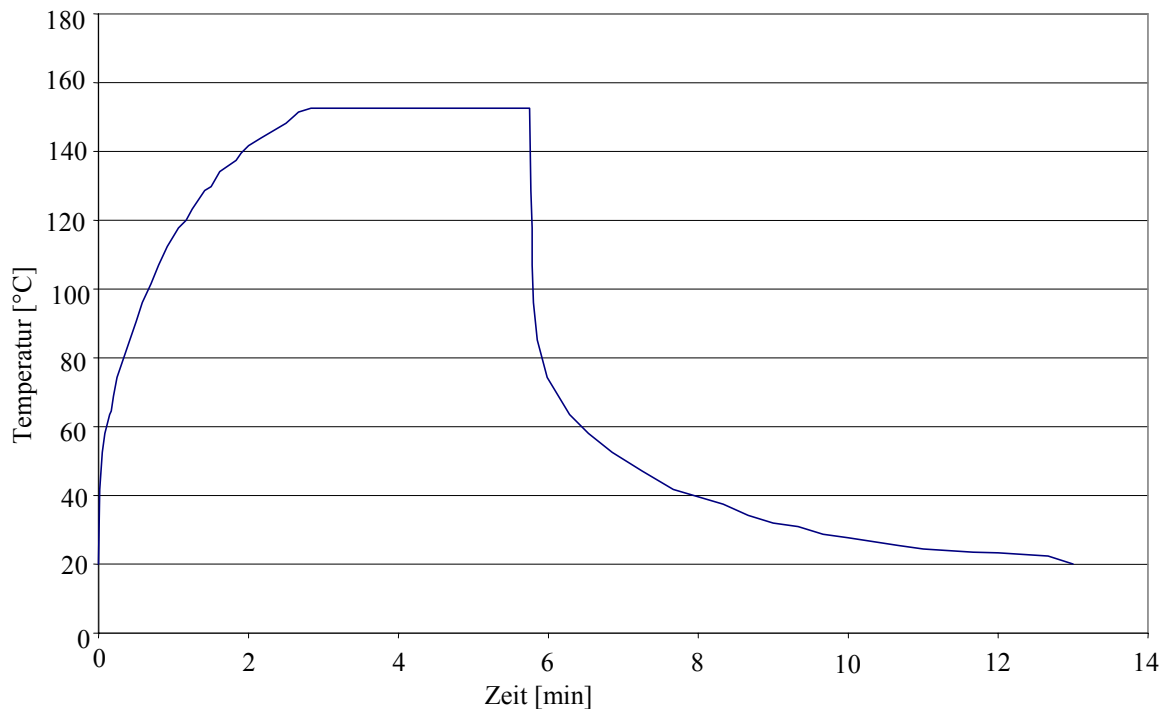


Abbildung 7.12: Temperaturverlauf des Sensor beim Heizen mit der Temperaturregelung

Durch die Regelung kann durch eine hohe Heizleistung die Aufheizzeit von 15 Minuten auf etwa 3 Minuten reduziert werden. In der Messung wird die Temperatur nach dem Aufheizen auf 150°C konstant gehalten. Auch eine Störung (Beströmung des Sensorchips mit Kaltluft) wird schnell ausgeregelt.

Die Temperaturwiderstände weisen kleinste Massen auf, was ein sehr schnelles thermisches Ansprechen zur Folge hat. Bei Sensoren mit freigeätzter Rückseite werden die Aufheiz- und Abkühlzeit aufgrund der geringen im Material gespeicherten Wärme noch kürzer. Die Temperaturregelung kann auch verwendet werden, um Aufheiz- und Abkühlzeit zu verlängern, damit die dünne Goldschicht nicht durch schnelle Temperaturänderung aufgrund der Thermospannung beschädigt wird.

7.5 Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Goldwiderstände

Bei der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Goldwiderstände wird der Sensor in einem Ofen geheizt und der elektrische Widerstand des Goldes bei verschiedenen Temperaturen mit der gleichen Messeinrichtung wie bei der Messung der Temperaturkoeffizienten von Polysilizium bestimmt. Die Messung ist bis 160°C durchgeführt worden. Um das Temperaturverhalten des reinen Goldwiderstandes zu ermitteln, ist ein Sensor ohne Haftschrift unter der Goldschicht verwendet worden.

In Abbildung 7.13 wird das Verhalten zweier zugedeckter Goldstrukturen (mit Passivierungsoxid) von dem Sensortyp 2 in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt, in Abbildung 7.14 ist der Verlauf des elektrischen Widerstandes einer offenen Goldstruktur (ohne Passivierungsoxid) von Sensortyp 3 zu sehen.

Die Messkurven zeigen stellvertretend für alle Goldwiderstände das Temperaturverhalten. Alle Widerstände steigen quasi linear mit zunehmender Temperatur. Der Temperaturkoeffizient für den zugedeckten Widerstand beträgt $2,5 \cdot 10^{-3}/\text{K}$, für den offenen Widerstand erhält man $1,8 \cdot 10^{-3}/\text{K}$. Diese Werte liegen unterhalb des Literaturwerts von $3,9 \cdot 10^{-3}/\text{K}$ für reines Gold, was auf die extreme dünne Goldschicht zurückzuführen ist. Die Fehlerbalken in Abbildung 7.13 verdeutlichen die statistische Streuung im Herstellungsprozess.

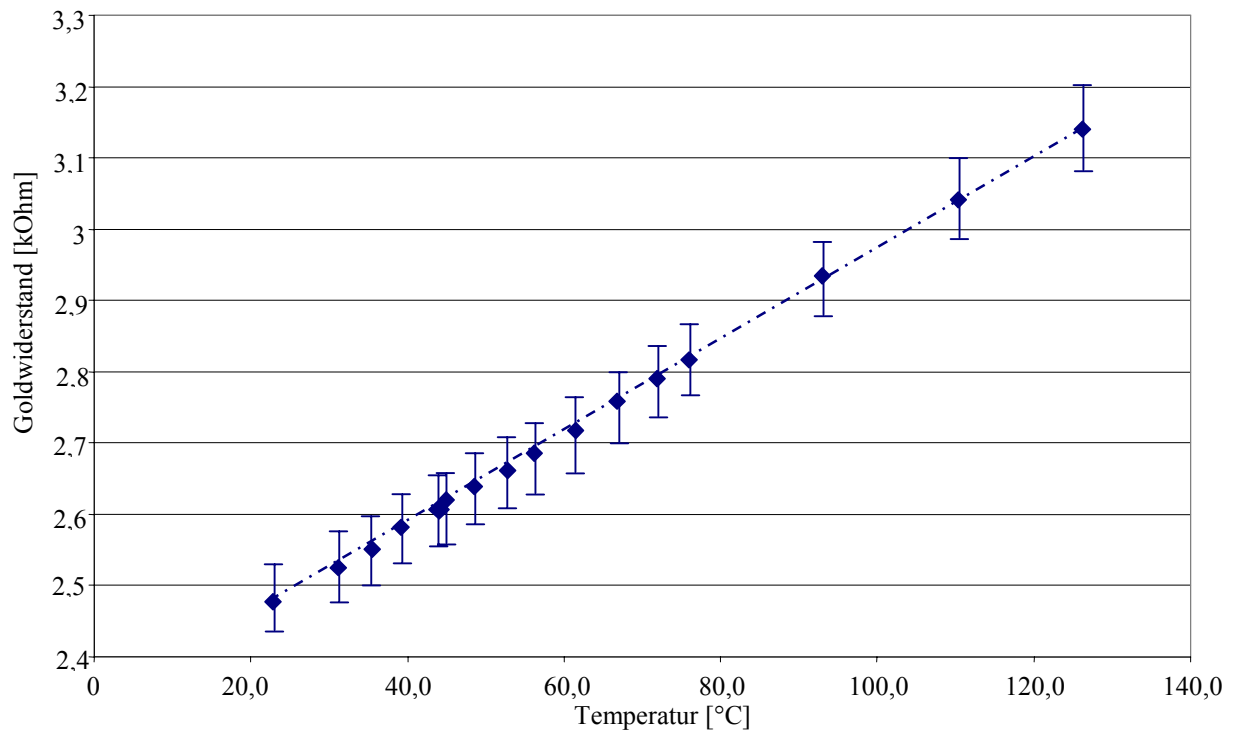


Abbildung 7.13: Goldwiderstand als Funktion der Temperatur für Au-Bahnen mit Passivierungsoxid

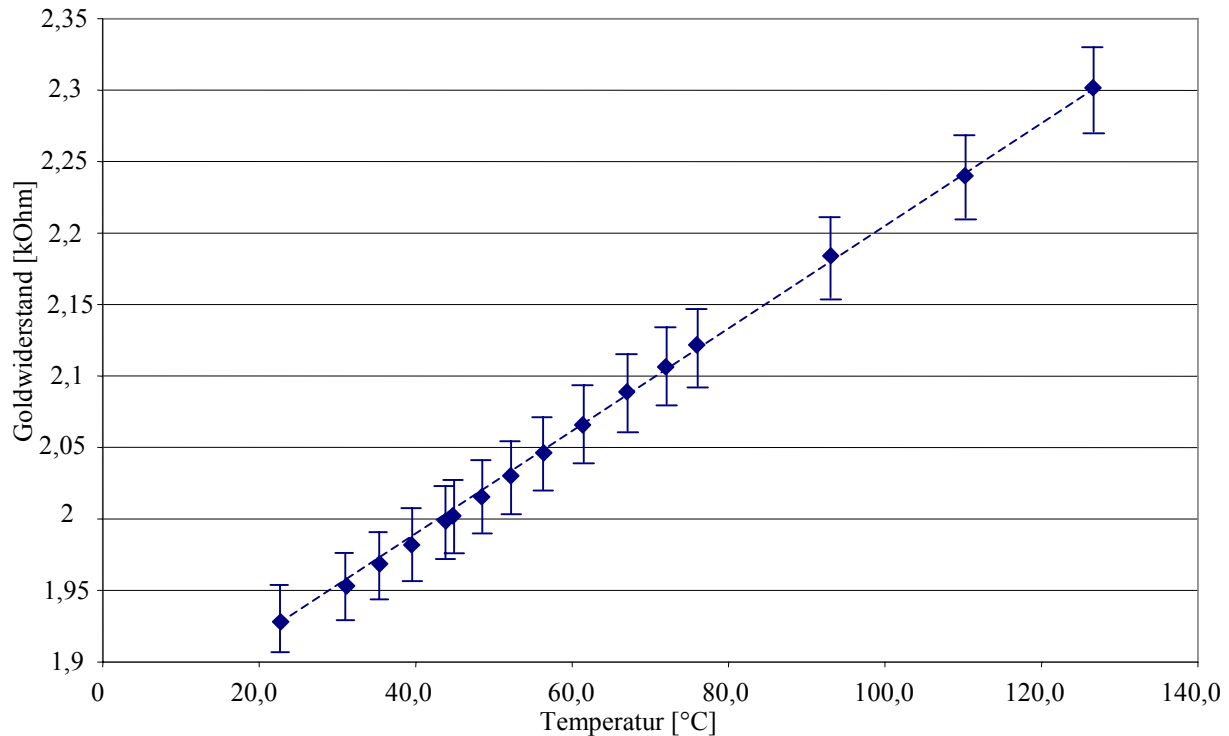


Abbildung 7.14: Goldwiderstand als Funktion der Temperatur für Au-Bahnen ohne Passivierungsoxid

Da alle Goldwiderstände in demselben Prozessschritt abgeschieden worden sind, lässt sich der Unterschied im Temperaturverhalten zwischen den offenen und zugedeckten Goldstrukturen nur auf die Unsymmetrie des Aufbaus der Wheatstoneschen Messbrücke zurückzuführen. Diese Unsymmetrie ist bei der unterschiedlichen Schichtdicke bedingt durch die Technologie und die Passivierungsfenster. Die offenen Goldwiderstände haben durch das Freiätzen der Passivierungsfenster eine noch kleinere Schichtdicke als die zugedeckten Goldstrukturen und der Wärmeaustausch mit der Umgebung ist durch den Wegfall der Oxidschicht auf dem Gold anders als bei den zugedeckten Goldstrukturen.

Generell ist der Temperaturkoeffizient eines offenen Goldwiderstandes etwas kleiner als der eines zugedeckten Goldwiderstands. Bei gleicher Temperaturdifferenz ist $\Delta R/R$ eines offenen Goldwiderstands etwas kleiner als bei einem zugedeckten Goldwiderstand.

Ein Grund für den Einsatz einer Messbrücke im Quecksilbersensor ist die Temperaturkompensation. Diese ist jedoch aufgrund der Unsymmetrie der Messbrücke nicht vollständig gewährleistet. Das Messsignal des Sensors zeigt dadurch eine Temperaturabhängigkeit, die durch die Beseitigung der Unsymmetrie der Messbrücke reduziert werden kann. Dies kann realisiert werden, wenn während des Ätzvorgangs der Passivierungsfenster die Abtragung der Goldschicht verhindert wird.

7.6 Vorbereitung für die Quecksilbermessung

Bevor der Sensor in das System eingesetzt werden, ist eine Kontrolle der elektrischen Verbindungen und der Sauberkeit der offenen Goldschicht notwendig. Die elektrischen Verbindungen werden zum Vorverstärker geführt. Die Goldschicht wird sorgfältig mit Isopropanol gereinigt und anschließend mit Stickstoff rückstandsfrei trocken geblasen.

Nach dem Einsetzen des Sensors in den Sockel der Messzelle muss das Zuluftrohr so befestigt werden, dass sich die Öffnung direkt über der Sensoroberfläche befindet. Die Messzelle wird anschließend luftdicht zugeschraubt und wie in der Kapitel 6 erläutert mit der Quecksilberkalibriereinrichtung verbunden. Nachdem der Messplatz für die Messung vorbereitet ist, kann der Quecksilberdampf über den Sensor geleitet werden.

Die Sensorbrücken werden mit Hilfe von externen Widerständen, die sich auf der Leiterkarte des Vorverstärkers befinden, abgeglichen. Bevor die Messung beginnt, wird die getrocknete Reinluft über den Sensor geführt. Gleichzeitig wird das Ausgangssignal des Verstärkers kontrolliert. Sobald das Signal keine Drift mehr zeigt (siehe Kapitel 7.7), kann der Quecksilberdampf über den Sensor geführt werden und die Messung beginnt. Dabei werden außer den Messsignalen des Sensors auch der Durchfluss der Zuluft und die Temperatur der Umgebung mit kontrolliert. Die Messung wird aufgrund der giftige Quecksilberdämpfe nur unter einem eingeschalteten Abzug durchgeführt.

7.7 Driftverhalten des Quecksilbersensors

Zuerst wird die Nullpunktdrift des Sensors untersucht. Hierzu wird das Messsignal des Sensors in Reinluft über einen längeren Zeitraum gemessen. Dabei wird die Messbrücke zuerst abgeglichen und der Sensor mit dem Vorverstärker in einen Klimaschrank gesetzt. Das verstärkte Signal von der Messbrücke bei 20°C wird über 50 Stunden aufgenommen. In Abbildung 7.15 wird eine Messkurve von dem Sensortyp 4 dargestellt.

Wie in der Abbildung zu erkennen, steigt das Messsignal zunächst stark an, mit der Zeit nimmt die Steigung ab. Dies ist ein Driftverhalten, das im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Drift als „burn in“ bezeichnet wird.

Diese Anfangsdrift (burn in) ist temperaturunabhängig und auf die Alterung des Sensors zurückzuführen. Die Größe der Drift ist stark abhängig von der Qualität und der Haftung der Goldschicht und auch davon, wie die Goldschicht aufgebracht worden ist.

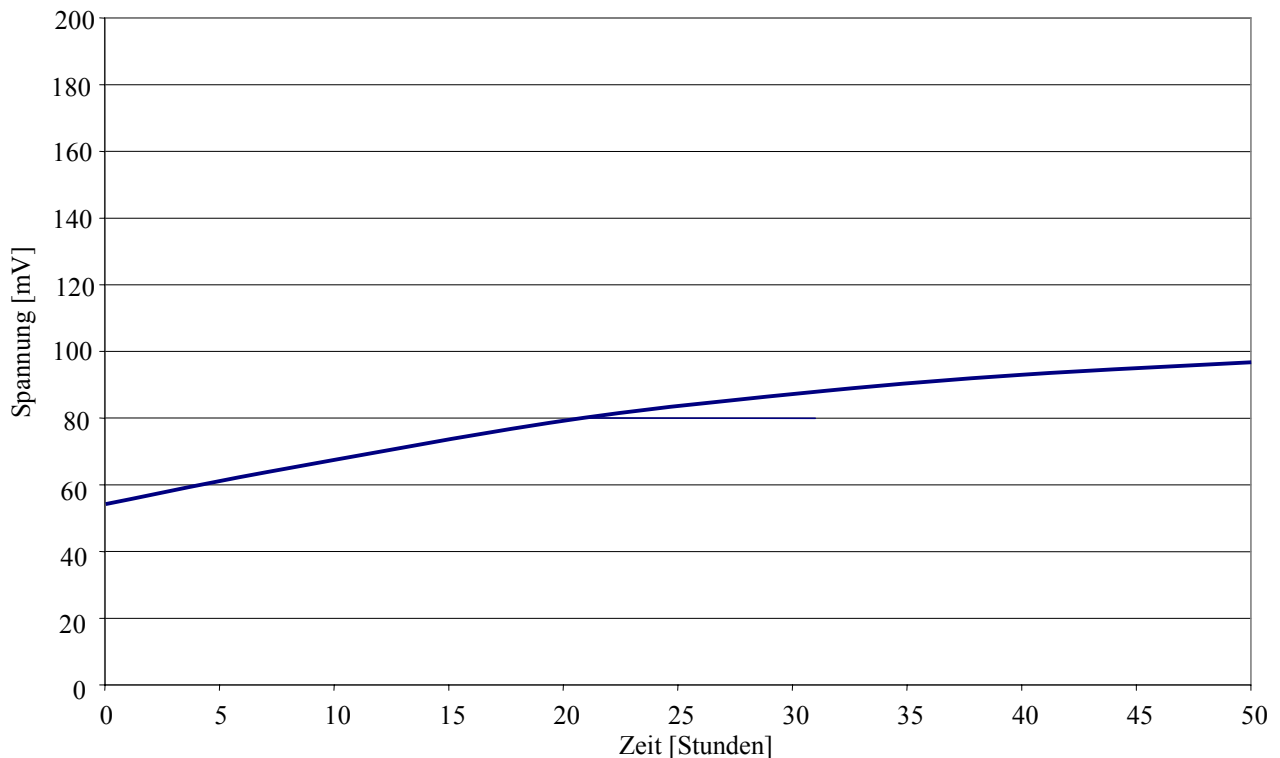


Abbildung 7.15: Driftverhalten des Sensors (gemessene Kennlinie mit xt-Schreiber)

Alle Sensoren zeigen ähnliches Driftverhalten. Am Anfang beträgt die Drift fast 1,4 mV/h, allmählich wird die Drift kleiner. Dieser Vorgang ist nach jeder Regeneration zu beobachten. Die Drift des Sensors kurz nach der Regeneration ist ziemlich hoch und nimmt mit der Zeit ab.

Die Drift entsteht durch die Änderung der Diagonalspannung der Messbrücke mit der Zeit. Die Änderung der Diagonalspannung entsteht durch die Veränderung des Widerstandsverhältnis der Brücke. Diese Veränderung äußert sich in der zunehmenden Widerstandsverhältnis $R_{\text{offen}}/R_{\text{zu}}$ von den offenen und zugedeckten Goldwiderständen. Der Widerstand des offenen Goldes steigt steiler an als der des zugedeckten Goldes.

Begrenzt durch die technische Möglichkeit der Technologie entsteht eine Unsymmetrie der Goldwiderstände. Dadurch gibt es unterschiedliche Alterungseffekte bei den offenen und zugedeckten Goldwiderständen, dies führt zu einer Veränderung des Widerstandsverhältnisses mit der Zeit. Eine Minimierung der Drift ist deshalb nur möglich, wenn die Brückensymmetrie verbessert wird.

7.8 Temperaturabhängigkeit des Sensors

In diesem Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit des Sensors ohne Hg-Exposition untersucht. Zur Messung wird die Messzelle mit Reinluft gefüllt und das Ausgangssignal des Verstärkers und die Umgebungstemperatur werden aufgenommen.

Durch die Beschaltung der Messbrücke lassen sich die Temperaturabhängigkeit und die Umgebungseinflüsse weitgehend kompensieren. Es gibt jedoch eine technologiebedingte Unsymmetrie des Brückenaufbaus. Diese äußert sich u. a. auch in der Temperaturabhängigkeit des Ausgangssignals. In Abbildung 7.16 wird das Ausgangssignal eines Sensors vom Typ 4 und die Umgebungstemperatur in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

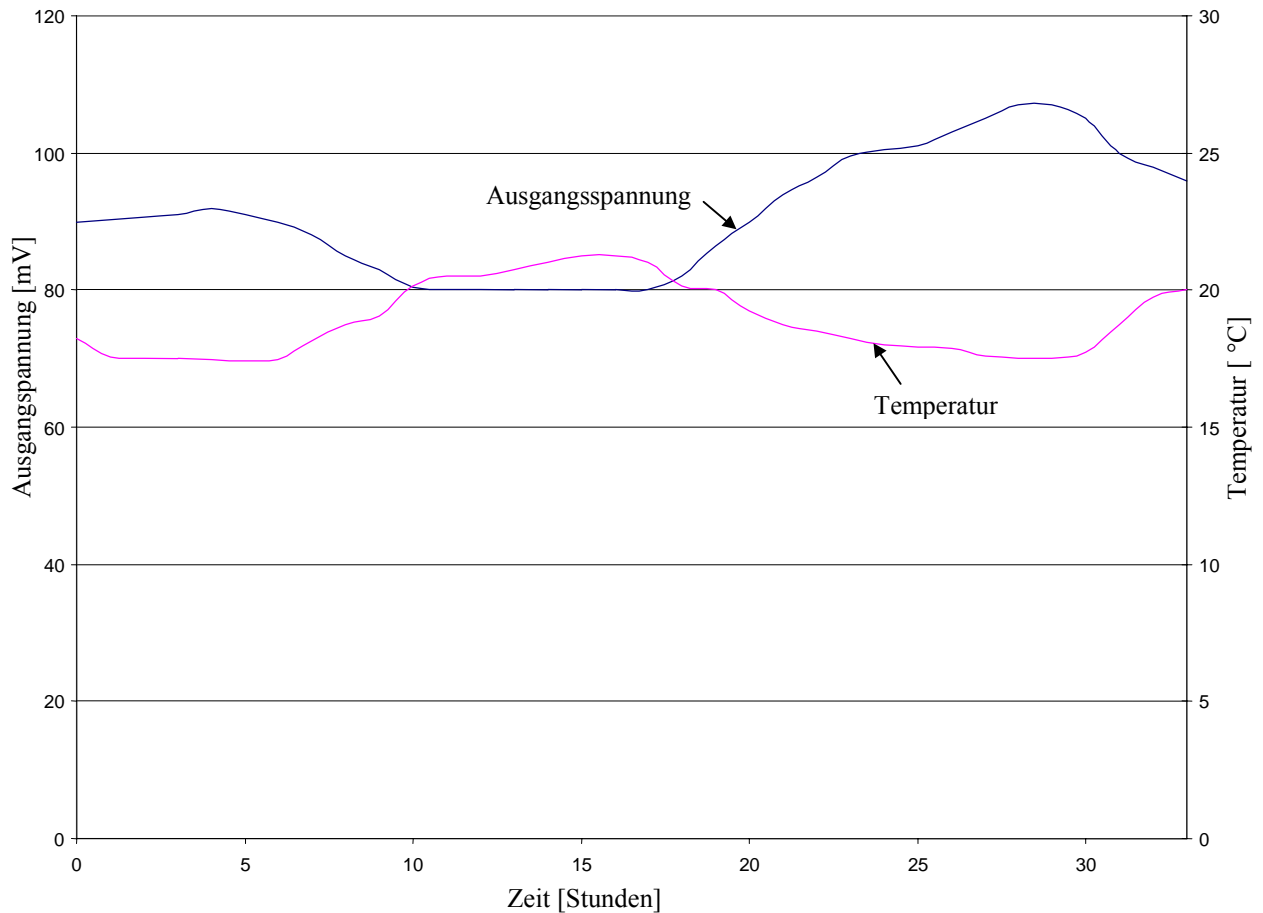


Abbildung 7.16: Temperaturverhalten des Sensors (gemessene Kennlinie mit xt-Schreiber)

Die Abbildung 7.16 zeigt die gegenläufigen Verläufe von Ausgangsspannung und der Temperatur. Wenn sich die Raumtemperatur tagsüber erhöht, sinkt die Ausgangsspannung. In der Nacht steigt die Ausgangsspannung, wenn die Raumtemperatur sinkt.

Die Änderung der Ausgangsspannung entsteht nicht durch den Verstärker. Wie in Kapitel 4.3 angegeben wurde, beträgt die Temperaturdrift des Instrumentenverstärkers nur 100ppm/K bei 1000facher Verstärkung. Bei Raumtemperaturänderung und der Größe der Brückenspannung liegt die Temperaturdrift des Verstärkers im μV -Bereich.

Die Kurve in Abbildung 7.16 zeigt nicht nur die Temperaturabhängigkeit des Sensors, sondern auch die Überlagerung der allgemeinen Drift. Dies lässt sich daran erkennen, dass

sich die Ausgangsspannung bei zwei gleichen Temperaturen mit der Zeit vergrößert. Wenn die Drift von der Ausgangsspannung abgezogen wird, beträgt der temperaturabhängige Anteil der Ausgangsspannung etwa 2,5 mV/K.

Diese Temperaturabhängigkeit ist auf den geringfügigen Unterschied im Temperaturverhalten zwischen offenen und zugedeckten Goldwiderständen zurückzuführen. Eine Reduzierung dieses Effekts ist durch eine Reduzierung der Unterschiede der Schichtdicke zwischen dem offenen und zugedeckten Goldwiderstand möglich.

7.9 Quecksilbermessung aller Sensortypen bei $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Auf dem Sensorchip befinden sich vier Sensoren, die drei verschiedene Goldstrukturen aufweisen. Davon besteht der Sensortyp 1 aus einer Messbrücke mit vier Goldwiderständen, die jeweils den kleinsten elektrischen Widerstand und eine Goldbahnbreite von $10 \mu\text{m}$ besitzen. Der Sensortyp 3 hat ebenfalls eine Bahnbreite von $10 \mu\text{m}$ und die Länge der Mäanderstruktur ist etwas länger als die von Sensortyp 1 (siehe Tabelle 4.2). Der Sensortyp 2 und -typ 4 haben die gleichen Goldstrukturen mit dem größten Widerstandswert und mit Bahnbreiten von $5 \mu\text{m}$.

Aufgrund der verschiedenen Bahnbreiten und -Längen sind die Hg-sensitiven Flächen der einzelnen Sensoren unterschiedlich groß (siehe Tabelle 4.2). Der Messeffekt des Sensors bei Quecksilberdampf mit der Konzentration von $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und der Einfluss der verschiedenen Oberflächen auf den Messeffekt wird in diesem Kapitel behandelt. Die Abbildung 7.17 zeigt die Ausgangsspannung von den verschiedenen Sensoren bei dieser Konzentration.

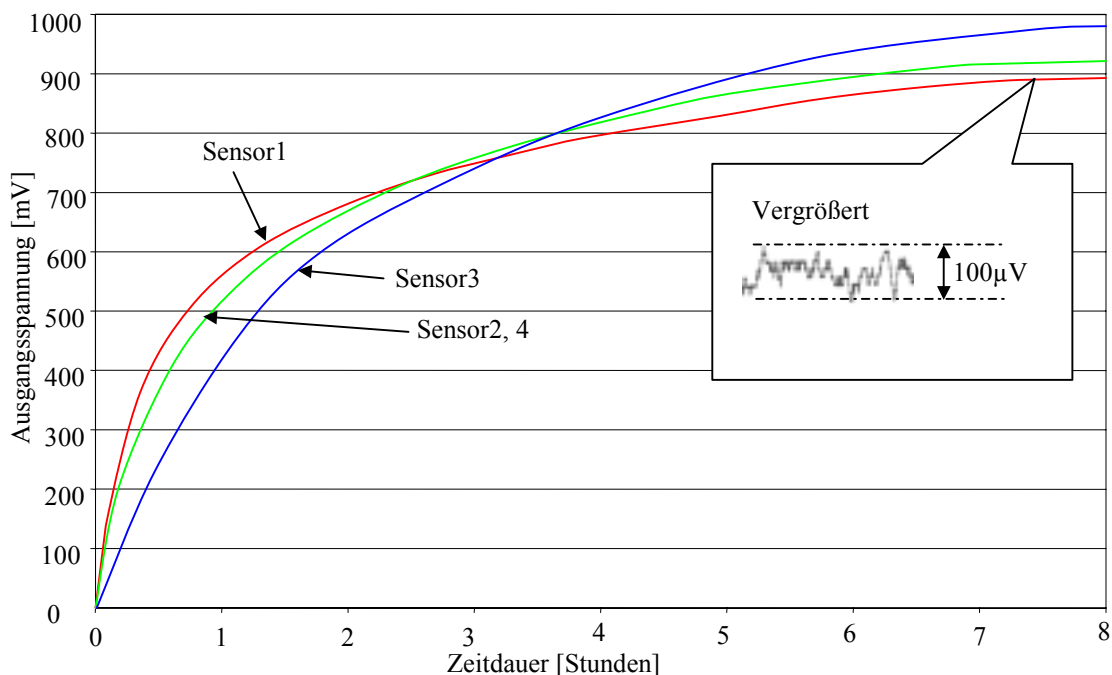


Abbildung 7.17: Empfindlichkeit der verschiedenen Sensortypen bei $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg (Aufnahme mit xt-Schreiber)

Wenn der Quecksilberdampf über den Sensorchip strömt, steigen alle Ausgangs-Spannungen steil an. Die Ansprechzeit aller Sensoren ist unter einer Sekunde. Dabei beträgt die Rauschspannung jeweils $U_{R,SS} \approx 100 \mu\text{V}$.

Wie aus Abbildung 7.17 erkennbar ist, steigen alle Signale zunächst schnell an. Dann nimmt die Steigung mit der Zeit allmählich ab, bis bestimmte Endwerte erreicht werden. Das Messsignal entsteht durch die Widerstandsänderung der offenen Goldschicht, die mit den Quecksilberatomen an der Grenzfläche Amalgam bildet. Die Abhängigkeit der Ausgangsspannung von dieser Widerstandsänderung kann mit Hilfe der Abbildung 7.18 genau untersucht werden.

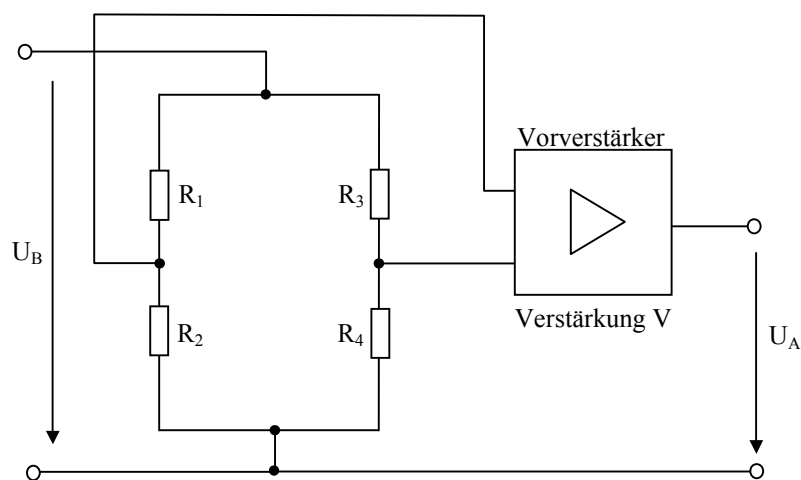


Abbildung 7.18: Messbrücke mit Vorverstärker

Abbildung 7.18 zeigt eine Vollbrücke mit einem Messwiderstand R_2 , der den offenen Goldwiderstand darstellen soll. R_1 ist der zugedeckte Goldwiderstand. R_3 und R_4 sind die Abgleichwiderstände. Vor der Messung ist bei einer weitgehend abgeglichenen Brücke die Ausgangsspannung U_{A0} . Bei einer Widerstandsänderung von ΔR_2 ist die Ausgangsspannung U_A .

$$\left[\frac{R_2}{R_1 + R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4} \right] \cdot U_B \cdot V = U_{A0} \quad (7.4)$$

$$\left[\frac{R_2 + \Delta R_2}{R_1 + R_2 + \Delta R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4} \right] \cdot U_B \cdot V = U_A \quad (7.5)$$

Aus den Gleichungen (7.4) und (7.5) folgt:

$$\Delta U_A = U_A - U_{A0} = \frac{1}{(R_1 + R_2)} \cdot \frac{V \cdot U_B \cdot R_1 \cdot \Delta R_2}{(\Delta R_2 + R_1 + R_2)} \quad (7.6)$$

Mit der Annahme $\Delta R_2 \ll R_2$ gilt:

$$\Delta U_A = U_A - U_{A0} = \frac{V \cdot U_B \cdot R_1 \cdot \Delta R_2}{(R_1 + R_2)^2} \quad (7.7)$$

Die Ausgangsspannungsänderung ändert sich näherungsweise linear mit ΔR_2 .

Die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R$, die in den Messungen durch die Amalgambildung hervorgerufen worden ist, wird in Bezug auf den ursprünglichen Widerstandswert des Golds berechnet und die Ergebnisse werden in Abbildung 7.19 dargestellt.

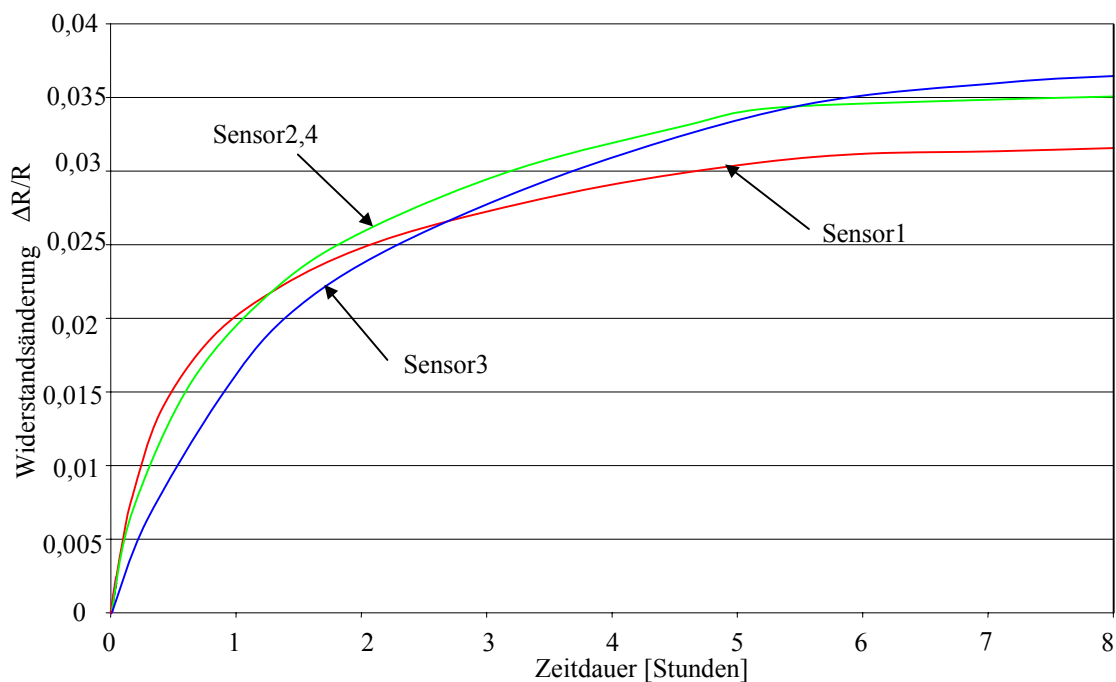


Abbildung 7.19: Relative Widerstandsänderung $\Delta R/R$ verschiedener Sensortypen bei Hg-Belastung von $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen der Widerstandsänderung und der Ausgangsspannung verlaufen die beiden Kurven ähnlich. Deshalb wird in den folgenden Unterkapiteln bei den anderen Messungen nur der Verlauf der Ausgangsspannung gezeigt.

Die Abbildung 7.19 zeigt auch, dass die Amalgambildung ein langsamer chemischer Prozess ist. Nach 8 Stunden näherten sich die Widerstandsänderung den Maximalwerten bis auf von 3,2 % bis 3,6 % an. Im Vergleich zu dem Wert von 2 % aus der Literatur [86] liegen diese Werte etwas höher.

Die Amalgambildung ist eine Interaktion von Ab- und Desorption von Quecksilberatomen in der Goldschicht. Während der Messung wurden mehr Quecksilberatome von der Goldschicht aufgenommen als entlassen. Deshalb steigt der elektrische Widerstand der Goldschicht.

Sobald das Gleichgewicht der Ab- und Desorption von Quecksilber erreicht wird, bleibt der elektrische Widerstand der Goldschicht konstant.

Die Grafiken zeigen auch, dass alle Kurven von verschiedenen Sensortypen ziemlich nah bei einander liegen. Das bestätigt die Annahme auf der Seite 25, dass die relative Widerstandsänderung nicht stark von der Strukturen abhängig ist. Die absolute Widerstandsänderung ist bei den hochohmigen Strukturen jedoch größer. Weil alle Sensoren das ähnliche Verhalten zeigen, wird in den folgenden Messdiagrammen nur das Messsignal von dem Sensortyp 4 dargestellt.

7.10 Messung bei verschiedenen Quecksilberkonzentrationen

Die Ausgangsspannung hängt von der Quecksilberkonzentration der Umgebungsluft ab. In Abbildung 7.20 wird der Sensor zuerst mit Quecksilberdampf mit einer Konzentration von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beströmt. Nachdem das Ausgangssignal 100 mV erreicht hat, wird Reinaluft statt Quecksilberdampf über den Sensor geleitet. Nach einer Zeit von etwa 10 Minuten wird der Sensor wieder mit Quecksilberdampf von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ beströmt. Als das Ausgangssignal fast 350 mV erreicht hat, wird die Konzentration von Quecksilber auf $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erhöht.

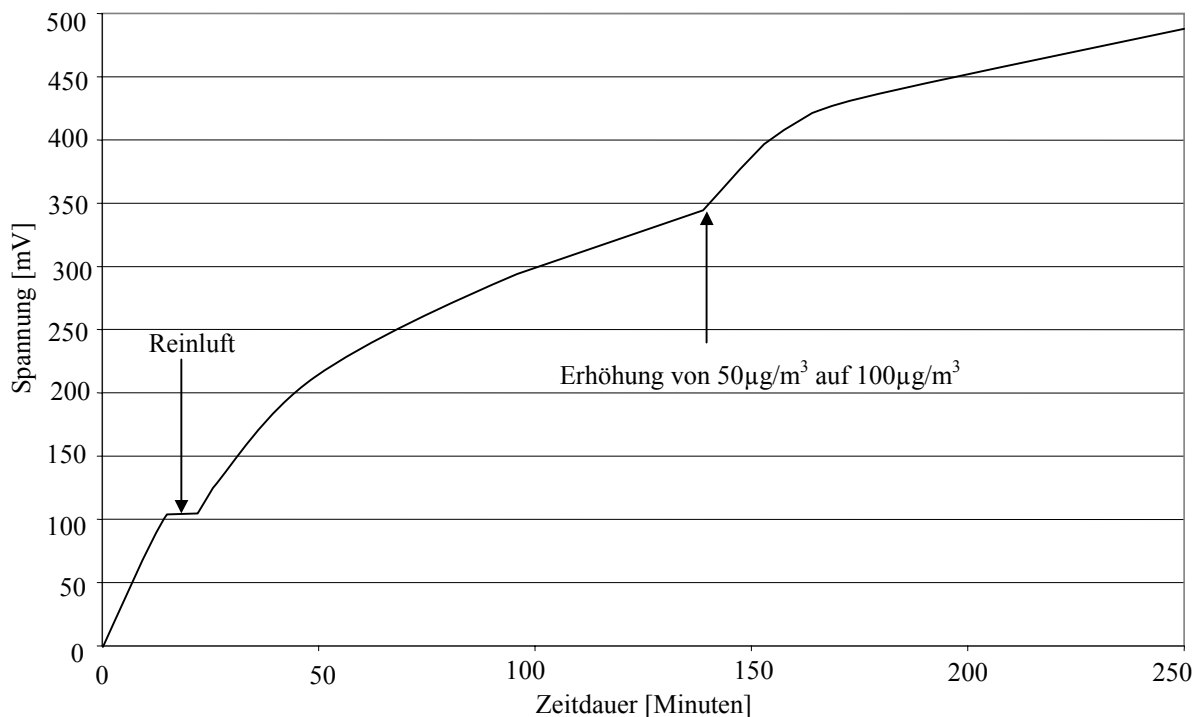


Abbildung 7.20: Messspannung bei Konzentrationsänderungen (Aufnahme mit xt-Schreiber)

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass der Anstieg der Sensorspannung stoppt, wenn der Sensor mit Reinaluft statt der quecksilberhaltigen Luft beströmt wurde. Nachdem der Sensor wieder dem Quecksilberdampf ausgesetzt ist, setzt die Kurve ihren ursprünglichen Verlauf

weiter fort. Bei einer Erhöhung der Konzentration des Quecksilberdampfes steigt das Messsignal deutlich an, wie an der markierten Position (bei 140 min) angezeigt ist.

Bei der Beströmung mit Reinluft wird der Prozess der Amalgambildung in Gold nicht mehr fortgesetzt, deshalb blieb der Goldwiderstand fast unverändert. Bei der Erhöhung der Konzentration wird die Absorptionsrate von Quecksilberatomen in Gold aufgrund der stärkeren Konzentrationsgradienten beschleunigt. Dies führt zu einem starken Anstieg des Goldwiderstandes.

Obwohl das Messsignal eine sehr lange Zeit braucht, um den Endwert zu erreichen, ist es im praktischen Einsatz jedoch oft nicht möglich, eine Messung so lange durchzuführen. Für die Praxis ist es interessant, wie der Sensor kurz nach dem Anfang der Messung reagiert.

In Abbildung 7.21 werden die Ausgangssignale von dem Sensortyp 4 in einem Zeitfenster von 10 Minuten nach der Beströmung mit Quecksilberdampf gezeigt. Die Ausgangssignale von verschiedenen Messungen mit unterschiedlichen Quecksilberkonzentrationen ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) werden in einem Diagramm dargestellt. Um den Einfluss der Umgebungstemperatur zu vermeiden, werden die Messungen bei gleicher Temperatur durchgeführt.

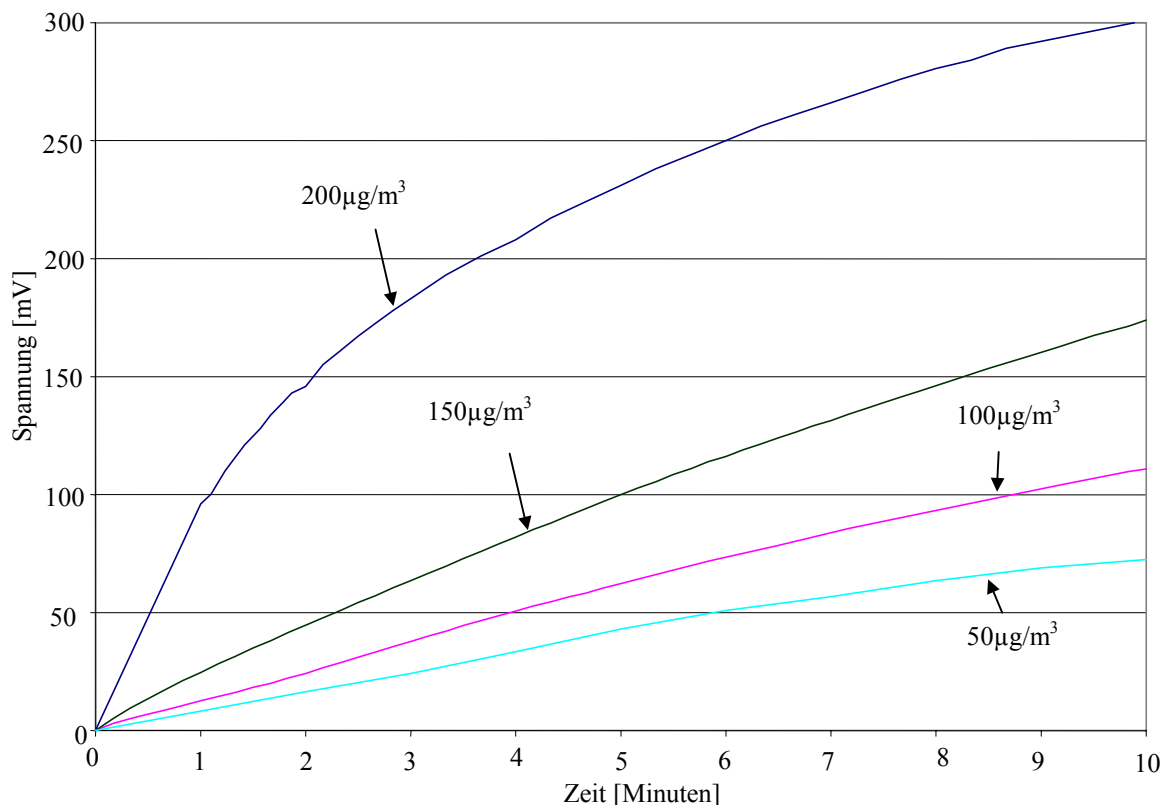


Abbildung 7.21: Messausgangsspannungen bei verschiedenen Konzentrationen (Aufnahme mit xt-Schreiber)

Ein Vergleich der Messkurven zeigt, dass schon am Anfang der Messung die Messsignale unterschiedlich verlaufen. Je höher die Quecksilberkonzentration ist, desto schneller steigt das Ausgangssignal. Wichtig für die praktische Anwendung des Quecksilbersensors ist, dass der Sensor bei der MAK ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nach 10 Minuten eine Ausgangsspannung von etwa 115mV hat. Bei der noch niedrigeren Konzentration von $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ zeigt der Sensor nach 10 Minuten bereits eine Ausgangsspannung von etwa 75mV. Eine Exposition des Sensors mit einer Hg-Konzentration des halben MAK-Werts zeigt deutlich, wie empfindlich der Sensor auf Quecksilber in der Luft reagiert.

Die Abhängigkeit der Steigung der Messsignale von den verschiedenen Konzentrationen kann genutzt werden, um die Konzentration zu bestimmen. Die Methode mit der Ermittlung der Steigung über zwei Messpunkte ist jedoch für die Praxis nicht sinnvoll, weil durch eventuelle Störungen die beiden Messspannungen verschoben werden können und die Steigung dadurch falsch berechnet wird.

Um dieses Problem zu vermeiden, können die Messdaten mit Hilfe eines Mikrocontrollers über bestimmte Zeitintervalle erfasst werden. Diese zeitdiskreten Messdaten können anschließend über das ganze Zeitintervall integriert werden. Weil in diesem Fall viele Messpunkte zum Ergebnis beitragen, ist der Einfluss eines durch Störung veränderten Messsignals gering. Es gilt für das gesamte Messergebnis E:

$$E = \int_{t_1}^{t_2} u_A(t) dt \quad \text{oder in der diskreten Form:} \quad E = \sum_{i=0}^n u_{An} \cdot \Delta t \quad (7.8)$$

mit $u_A(t)$: die zeitabhängige Ausgangsspannung
 t_1 : Anfangszeit der Messung
 t_2 : Endzeit der Messung

Diese Methode kann auch im Programm des Mikrocontrollers für die Auswertung des Sensorsignals eingesetzt werden. In der Abbildung 7.22 werden die in der Abbildung 7.21 gezeigten Messsignale über eine Zeit von 10 Minuten ($t_1=0$ und $t_2= 10\text{min}$) integriert und miteinander verglichen.

Das Ergebnis der Integration zeigt eine steigende Tendenz in Abhängigkeit von der Quecksilberkonzentration.

Während der kleinen Messzeit kann die Umgebungstemperatur als konstant betrachtet werden. Der Einfluss durch die eventuelle Temperaturänderung kann daher ebenso wie der Einfluss von Drift und Alterung des Sensors aufgrund der kurzen Messzeit vernachlässigt werden.

Durch die kurze Messzeit ist der Anteil des absorbierten Quecksilbers in Gold relativ klein. Dadurch kann auch die Zeit für die Regeneration verringert werden. Die insgesamt verbrauchte Energie wird auch kleiner.

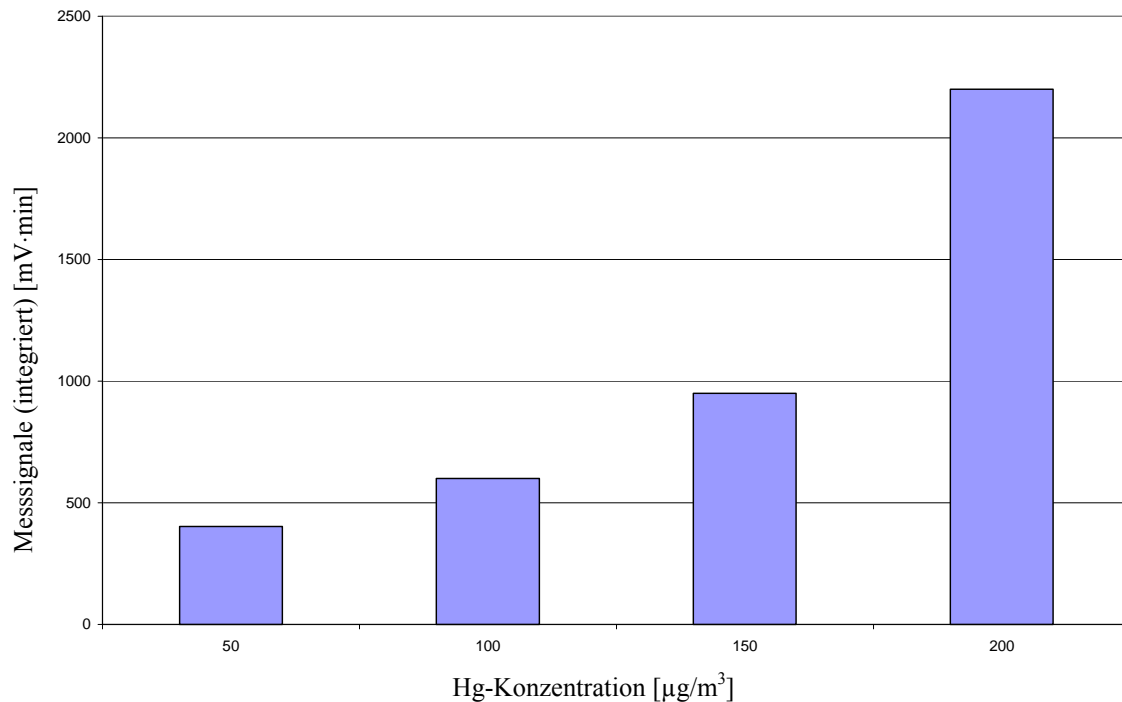


Abbildung 7.22: Das integrierte Messsignal in Abhängigkeit von den Hg-Konzentrationen bei einer Messdauer von 10 Minuten

7.11 Regenerationsprozess

Um den Sensor wieder für eine Messung einsetzen zu können, muss der Sensor regeneriert werden. Die Regeneration des Sensors benutzt die Eigenschaft von Gold-Quecksilberamalgam, dass die Quecksilberatome bei mehr als 150°C aus dem Gold „ausgasen“ [87]. Wenn die Quecksilberatome vollständig aus dem Gold entfernt sind, kann der Sensor wieder für eine neue Messung verwendet werden.

Weil die Rückseite der ersten Prototypen nicht freigeätzt wird, muss der Sensor bei der Regeneration mit ziemlich hoher Leistung geheizt werden. Die Heizspannung beträgt etwa 40 V und der Heizwiderstand $237\ \Omega$. Der Sensor kann mit dieser Spannung auf etwa 200°C geheizt werden. Die Heizspannung lässt sich reduzieren, wenn das Silizium unter den Goldstrukturen von der Rückseite freigeätzt wird.

Um den Regenerationsprozess zu untersuchen, wird der Gasausgang der Sensormesszelle an das MAK-Messgerät angeschlossen und die Quecksilberkonzentration in der Abluft gemessen. In der Messung wird ein Sensor verwendet, der vorher mit Quecksilberdampf von $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ etwa 8 Stunden lang gesättigt worden ist. Über den Sensor wird Reinluft mit einem konstanten Fluss (ca. 700 ml/min) geleitet. Ist die Quecksilberkonzentration am Ausgang der Messzelle unterhalb der Nachweisgrenze, wird der Sensor auf 200°C geheizt. Die Temperatur des Sensors wird so lange gehalten, bis die Quecksilberkonzentration am Ausgang wieder unter die Nachweisgrenze fällt.

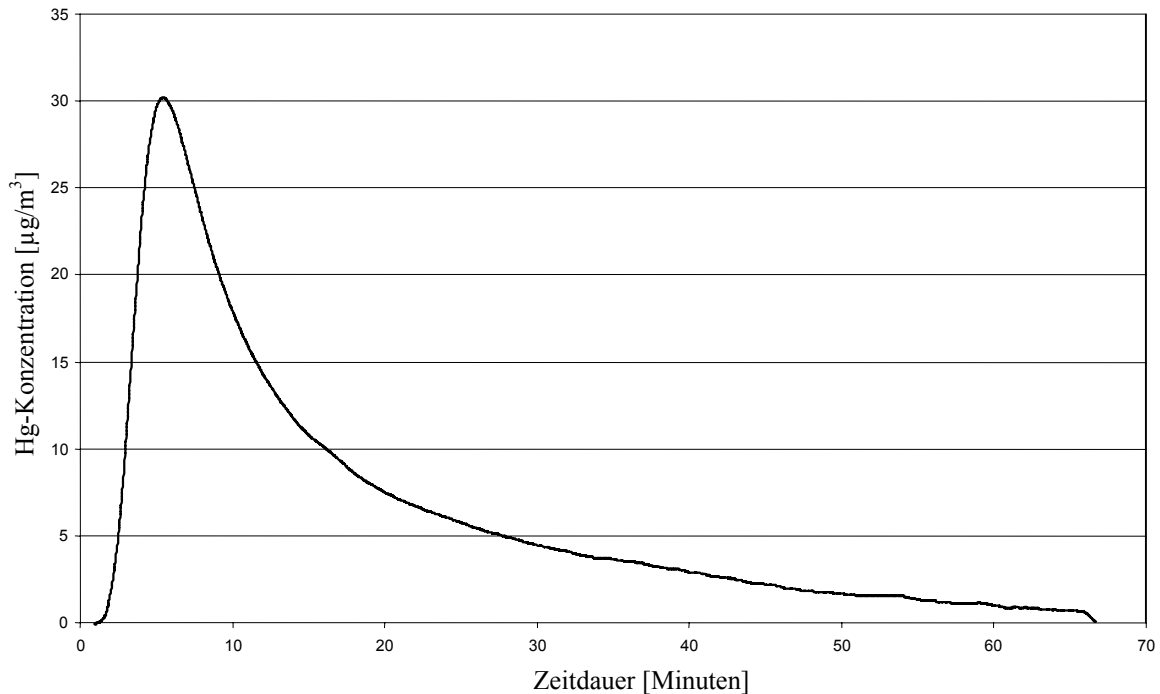


Abbildung 7.23: Hg-Konzentration in der Abluft des Sensors bei der Regeneration (Aufnahme mit xt-Schreiber)

In Abbildung 7.23 wird diese von dem MAK-Messgerät erfasste Konzentration über die Zeit der Regeneration gezeigt. Vor der Regeneration beinhaltet der Luftstrom bei der Zimmertemperatur kein Quecksilber. Mit steigender Temperatur wird die Amalgam-Verbindung im Gold aufgebrochen und die Konzentration am Ausgang steigt. Ab einem bestimmten Zeitpunkt sinkt die Konzentration allmählich. Das zeigt, dass der Anteil des Amalgams im Gold abnimmt. Nach etwa 67 Minuten ist das Quecksilber in der Goldschicht abgebaut. Die Goldschicht ist also wieder frei vom Amalgam. Der Sensor steht damit für die nächste Messung zur Verfügung.

Durch das „Ausgasen“ von Quecksilberatomen sinkt der elektrische Widerstand des Goldes. Nach der Regeneration kehrt der Goldwiderstand jedoch nicht ganz auf den ursprünglichen Wert zurück. Dieser Effekt ist vermutlich auf die Rekristallisation des Goldes zurückzuführen. Bei bestimmter Temperatur werden die Energiezustände des Kristalls neu geordnet und dadurch werden die Primärkörner durch die Sekundärkörner ersetzt. Diese kritische Temperatur wird als Rekristallisationstemperatur bezeichnet. Die Rekristallisationstemperatur von Gold liegt zwischen 150°C und 200°C [55]. Weil nun die Kristallstrukturen anders als vor der Quecksilbermessung geordnet worden sind, ist der Goldwiderstand auch etwas verschieden von dem ursprünglichen Wert. Das heißt, dass der Nullpunkt des Sensors nach jeder Regeneration kurz vor der nächsten Quecksilbermessung bei Reinluftbeströmung neu erfasst werden muss.

In Abbildung 7.24 werden die Hg-Konzentrationen in der Abluft für Regenerationen nach zwei unterschiedlichen Quecksilbermessungen aufgenommen, bei denen der Sensor jeweils mit $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Quecksilberdampf über eine Zeitdauer von 8 Stunden gesättigt worden ist. Der Durchfluss der Zuluft und die Heizspannung von dem Sensor sind bei beiden Messungen gleich.

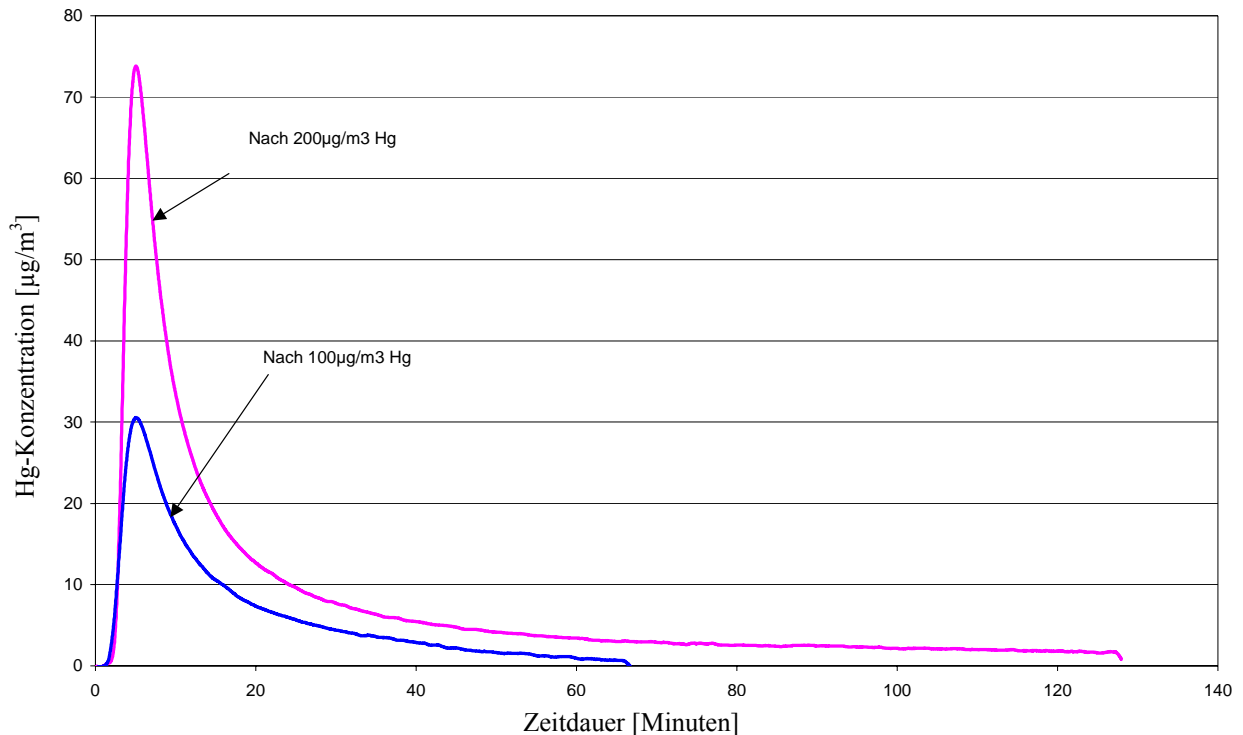


Abbildung 7.24: Vergleich der Regenerationsprozesse

Da die Desorptionsrate (ebenso wie die Absorptionsrate) vom Konzentrationsgefälle abhängt, wird aus dem stärker exponierten Sensor unter sonst gleichen Messbedingungen mehr Quecksilber ausgetrieben.

Die Höhe des Wendepunktes in den Kurven und die Dauer der Regeneration hängen nicht nur von der Anzahl der in Gold aufgenommenen Quecksilberatome ab, sondern auch von der Goldschichtdicke und der Temperatur bei der Regenerierung ab. Je dünner die Goldschicht und je höher die Temperatur ist, desto schneller wird der Sensor regeneriert. Aber die dünne Goldschicht darf grundsätzlich nicht mehr als 300°C geheizt werden, weil sonst durch die Thermospannung die Goldschicht von der unteren Schicht abgelöst und die elektrische Leitfähigkeit der Goldbahn beeinflusst oder sogar zerstört wird. Die lange Regenerationszeit lässt sich reduzieren, wenn die Quecksilbermessung nicht bis zum Gleichgewichts-Zustand durchgeführt wird.

Wenn der Durchfluss während der Regenerationsdauer konstant ist, lässt sich die Menge M des Quecksilbers berechnen, welches von der Goldschicht abgegeben wird. Es gilt:

$$M = D \cdot \int_0^{\infty} C(t) \cdot dt \quad (7.9)$$

mit Durchfluss D und Quecksilberkonzentration in der Abluft C .

In Abbildung 7.25 werden die Quecksilbermassen von den beiden Messungen über die Zeit miteinander verglichen.

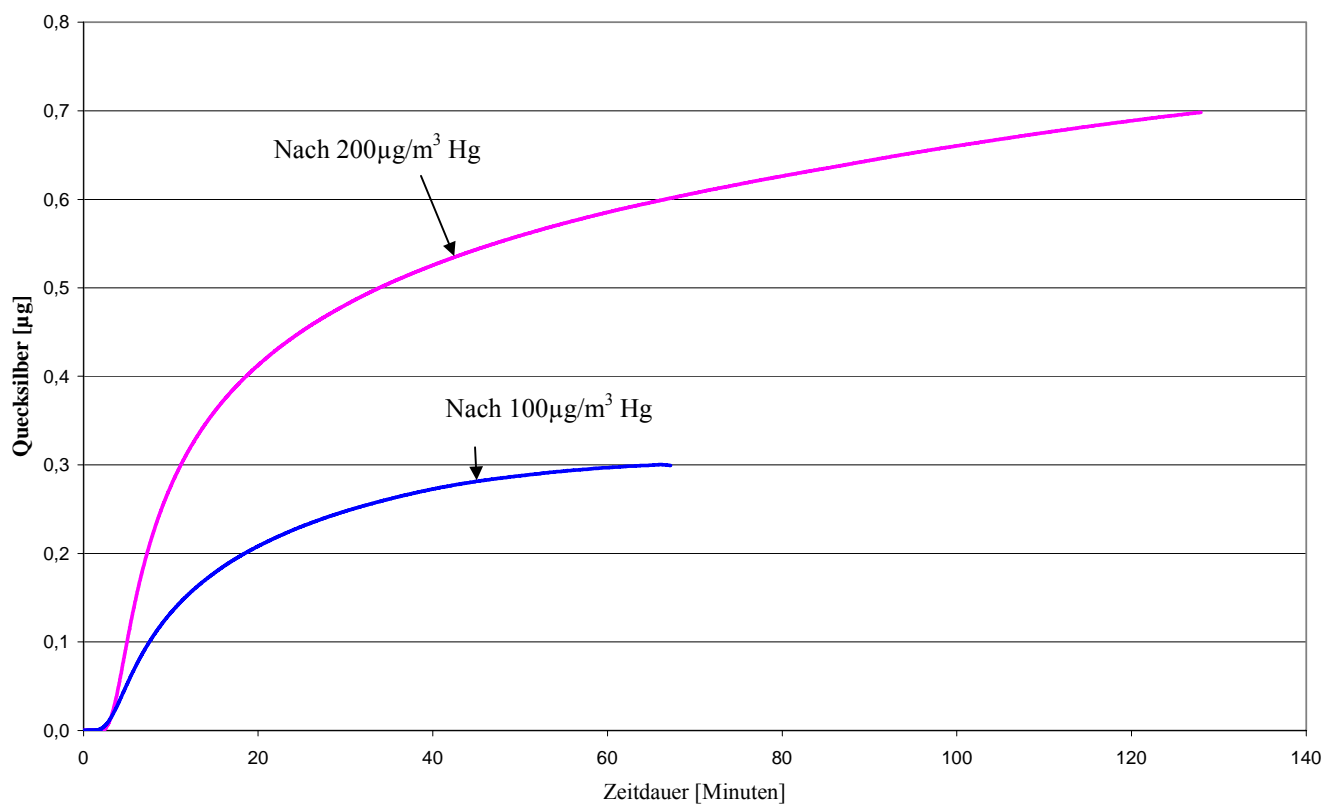


Abbildung 7.25: Ausgetriebene Quecksilbermenge während zwei Regenerationen

Die Regenerationszeit beträgt für $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ etwa 70 Minuten und für $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ etwa 130 Minuten. Für $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wird insgesamt etwa 300 ng Quecksilber und für $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wird insgesamt fast 700 ng Quecksilber aus der Goldschicht ausgetrieben. Weil die Hg-sensitive Goldfläche insgesamt $0,296 \text{ mm}^2$ beträgt, wird bei $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maximal etwa $1,01 \cdot 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{m}^2$ und bei $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ $2,36 \cdot 10^{-3} \text{ ng}/\mu\text{m}^2$ Quecksilber aufgenommen.

Die aufgenommene Menge des Quecksilbers ist weit mehr als ein oder zwei Monolayer aus Amalgam auf der Goldoberfläche. Die Dicke der Amalgamschicht hängt von der Konzentration des Quecksilberdampfes ab. Je größer die Konzentration ist, desto dicker wird die Amalgamschicht.

7.12 Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Hg-Messungen mit dem Quecksilbersensor wird untersucht, indem mit demselben Sensor mehrere Zyklen gemessen werden. Die Abbildung 7.26 zeigt die drei Messkurven der Ausgangsspannung von den Messungen mit $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Alle Messungen wurden über einer Zeitdauer von 10 Minuten aufgenommen.

Die Regenerationen zwischen den Quecksilbermessungen werden so lange durchgeführt, bis in der Abluft aus der Messzelle kein Quecksilber mehr nachweisbar ist.

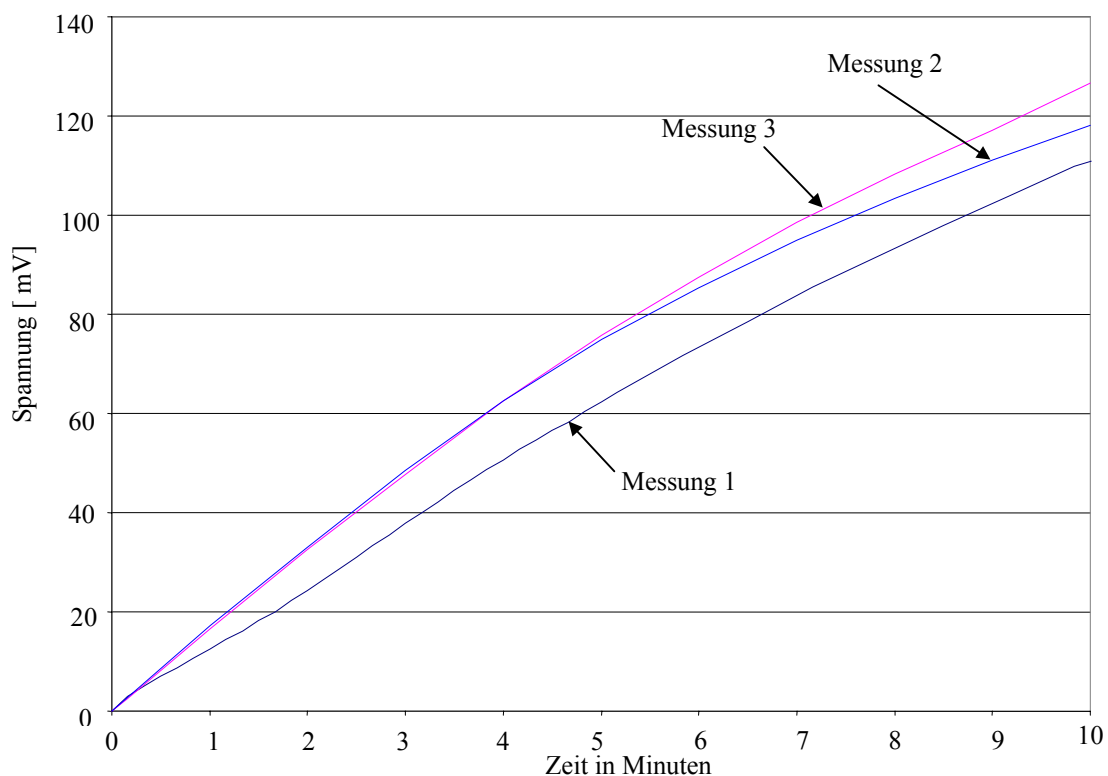


Abbildung 7.26: Drei aufeinander folgende Messungen an einem Sensor bei gleicher Hg-Konzentration ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Die Ausgangsspannungen in Abbildung 7.26 zeigen am Anfang der Messung die gleiche Steigung. Mit der Zeit weichen sie immer mehr voneinander ab. Nach 10 Minuten beträgt die maximale Differenz zwischen den Ausgangsspannungen etwa 20 mV.

Um einen besseren Vergleich zu bekommen, werden die Ausgangsspannungen über die Zeit integriert und in Abbildung 7.27 dargestellt.

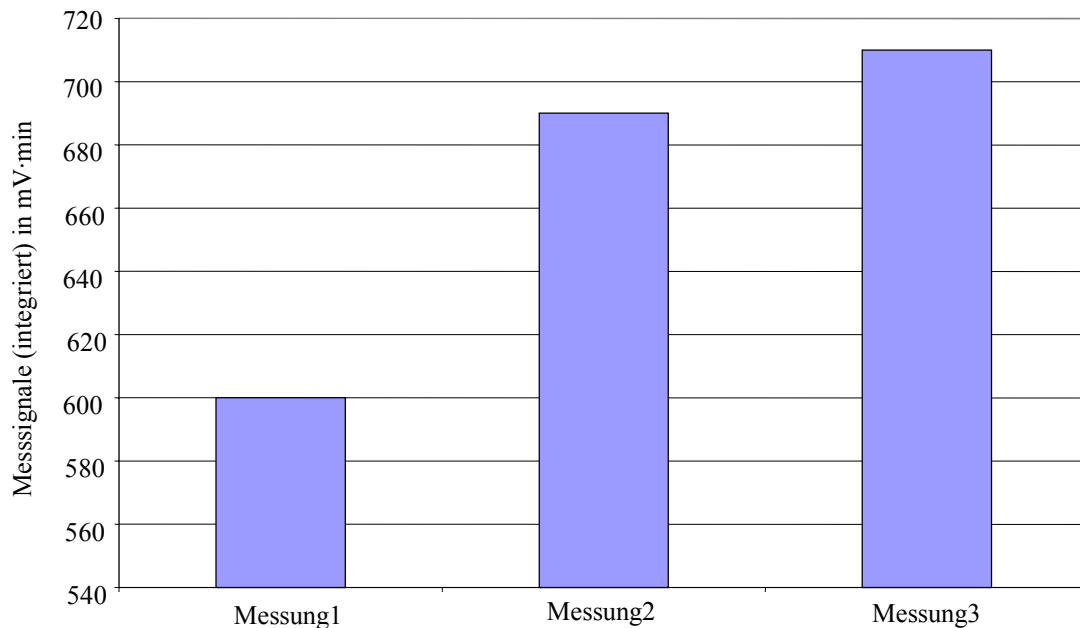


Abbildung 7.27: Vergleich der integrierten Messergebnisse für die Messung mit $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg

In Abbildung 7.27 ist der Unterschied der Messergebnisse deutlich zu erkennen. Die Reproduzierbarkeit ist die maximal zulässige Ausgangssignaländerung bezogen auf das Ausgangssignal (Angabe in %). Anhand der Messungen beträgt die Reproduzierbarkeit des Messergebnisses bei $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ etwa $\pm 8,4\%$.

Die Qualität der Regeneration von dem Quecksilbersensor ist für die Reproduzierbarkeit der Messungen entscheidend. Zu geringe Regenerationszeiten führen zu einem „Memoryeffekt“ der Goldschicht. Dadurch kann das folgende Messergebnis deutlich abweichen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird ein neuartiger Quecksilbersensor vorgestellt, mit dem die Quecksilberkonzentration in der Umgebungsluft gemessen werden kann. Das Meßverfahren dieses Sensors basiert auf der Adsorption von elementarem Quecksilberdampf auf dünnen Goldschichten. Bei der Begasung der Goldschicht mit Quecksilberdampf bildet sich an der Goldoberfläche Goldamalgam. Dieser Vorgang hat eine Widerstandsänderung der Goldschicht zur Folge.

Der Sensor ist in Silizium-Mikromechanik aufgebaut. Neu an dem Konzept ist nicht nur die Realisierung des eigentlichen Goldfilm-Sensors in Silizium-Mikromechanik, sondern auch die gleichzeitige Integration in Form einer Wheatstoneschen Meßbrücke. Die Widerstandsänderung von Gold wird mit Hilfe dieser Meßbrücke erfaßt, wodurch die Querempfindlichkeit (insbesondere Temperaturänderungen) verringert und der Aufwand für die Signalverarbeitung erheblich vereinfacht wird. Die Meßbrücke wird durch vier Goldwiderstände realisiert. Durch die diagonale Anordnung der Hg-sensitiven Goldwiderstände wird die Empfindlichkeit verdoppelt.

Für diesen neuartigen Sensor ist ein neuer technologischer Prozeß erforderlich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren zur Herstellung solcher Sensoren entwickelt. Die einzelnen Goldwiderstände haben mäanderförmige Strukturen. Die Schichtdicke beträgt 40 nm. Bei der Fertigung stellt die Haftung der Goldschicht auf Siliziumdioxid ein Problem dar. Deshalb wurden diverse Versuche durchgeführt, um die Haftung des Goldes zu verbessern. Durch eine Temperung oder durch die Verwendung von Haftschichten konnte die Hafteigenschaft des Goldes verbessert werden.

Zusätzlich ist eine Heizung auf dem Sensorchip integriert, die direkt unter der Goldschicht liegt. Durch das Heizen der Goldschicht auf mehr als 150°C werden die Metallverbindungen im Gold aufgebrochen und die Quecksilberatome aus der Goldschicht entfernt. Der Sensor wird dadurch regeneriert und kann für die nächste Messung eingesetzt werden. Um die dünne Goldschicht bei der Regeneration nicht zu überhitzen, ist auf dem Sensorchip weiterhin ein Temperatursensor integriert. Der Heizvorgang kann dadurch mit einer Temperaturregelung überwacht und geregelt werden.

Für die Charakterisierung von Quecksilbersensoren ist eine Kalibriereinrichtung entwickelt worden, die über die Temperatur und den Durchfluß die Konzentration des Quecksilbers in der Luft mit Hilfe eines PC-Programmes regelt. Mit Hilfe dieser Einrichtung kann der Sensor kalibriert werden.

Bei der Begasung des Sensors mit Quecksilberdampf führt der physikalisch-chemische Vorgang in der Goldschicht zu einer Änderung des elektrischen Widerstandes. Diese Widerstandsänderung hat eine Änderung in der Brückendiagonalspannung zur Folge, die mit einem für den Sensor konzipierten Vorverstärker ausgewertet wird.

Die Höhe der Widerstandsänderung des Goldes und die Geschwindigkeit, mit der sich der elektrische Widerstand ändert, ist abhängig von der Quecksilberkonzentration in der Luft. Je höher die Konzentration ist, desto mehr Quecksilberatome dringen in die Goldschicht ein und desto höher wird der Widerstand der Goldschicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Quecksilbersensor in dieser Form für eine Messung von Quecksilber in der Umgebungsluft prinzipiell geeignet ist. Bei einer Quecksilberkonzentration um den MAK-Wert zeigt der Sensor reproduzierbare Meßeffekte. Die extrem dünne Struktur der Goldschicht verhindert einen eventuellen Memoryeffekt bei den mehrfachen Meß- und Regenerierungsvorgängen.

Es fällt auf, daß der Sensor recht schnell auf eine Konzentrationsänderung von Quecksilber in der Umgebungsluft anspricht. In der Praxis ist es nicht notwendig, daß eine Messung bis zur Sättigung des Sensors durchgeführt wird. Dadurch sind keine lange Regenerierungsphasen erforderlich. Für die Auswertung wird ein Verfahren vorgeschlagen, in dem die Meßsignale über kurze Zeitintervalle integriert werden.

Zur Auswertung des Sensorsignals ist eine Mikrocontrollerschaltung konzipiert und programmiert worden. Aufgrund des geringen Stromverbrauches und des kompakten Aufbaus der integrierten Komponenten läßt sich der Sensor auch in ein batteriebetriebenes Messgerät für die mobile Schnellanalytik einsetzen. Einsatzgebiete sind vor allem bei Luftanalysen im Recyclingprozeß, in der Lampenproduktion, sowie bei der Überwachung der Belastungen in Zahnarztpraxen/Amalgamforschung. Ein Einsatz zur Messung der Quecksilberbelastung in Erdgas ist ebenfalls denkbar.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Rauhut: „Quecksilber-Bilanz 1983-85“ Metall 42 (1988) S. 1137
- [2] H. Vogg: „Verhalten von (Schwer-) Metallen bei der Verbrennung kommunaler Abfälle“ Chem.-Ing. –Tech. 56 (1984) S. 740
- [3] J. Falbe; M. Regitz Römpf „Chemie Lexikon“. Georg Thieme Verlag Stuttgart. S. 3739
- [4] D.C. Langan, P. L. Fan, A. A. Hoos, “The use of mercury in dentistry: a critical review of the recent literature”, J Am Dent Assoc 115 (1987), S. 867-879.
- [5] Greenwood, M. R.; Burg, R.: In: Merian, E., „Metalle in der Umwelt. Verteilung, Analytik und biologische Relevanz.“ Kapitel II/18 Quecksilber. Verlag Chemie, Weinheim (1984) S. 512-539.
- [6] B. Birgersson, O. Sterner, E. Zimerson: „Chemie und Gesundheit“, Verlag Chemie, Weinheim 1988
- [7] R. Blume, D. Wiechoczek „Studienmaterialien für Umweltwissenschaften Schwermetalle“. http://www.chemieunterricht.de/dc2/wsu-schw/kap_035.htm
- [8] M. R. Greenwood: „Quecksilber E. Merian: Metalle in der Umwelt“, Verlag Chemie, Weinheim 1984
- [9] Gmelins „Handbuch der Anorganischen Chemie“ 8. Aufl. Quecksilber, Verlag Chemie, Weinheim, 1960, S. 339/34
- [10] C. Synowietz, K. Schäfer „Chemiker Kalender“, 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin New York Heidelberg 1984, S. 590
- [11] Landolt-Börnstein: „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik“, Bd II, 6. Aufl. Springer Verlag, Berlin New York 1971, S. 436
- [12] B. Gombos, J. Kupka: „Transport, Transformation und Risiko von Quecksilber in der Umwelt“ Forum Städte-Hyg. 43 (1992) S. 152
- [13] E.J. Underwood, “Trace elements in human and animal nutrition”, Academic Press, London –New York 1966
- [14] H.J.M.Bowen, “Trace Elements in Biochemistry”, Academic Press, London –New York 1966
- [15] J. Kasajanow: „VDI Messtechnik bei Verbrennungsanlagen“ 5.-6.11.2002 München

- [16] DFG: „MAK- und BAT-Werte-Liste 1992. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe“. Mitteilung 28. Verlag Chemie, Weinheim (1992)
- [17] Mayer, R.: „Zur Toxizität von Quecksilber und/oder Amalgam“. Dtsch Zahnärztl Z 35 (1980), S. 450-456
- [18] D. Gardner: “A Rapid Method for the Determination of Mercury in Air by Flameless Atomic Absorption Spectrometry” Anal. Chim. Acta 82 (1976) S. 321
- [19] R. S. Daniels, D. C. Wigfield: “Gold-Vapor Mercury Atomic Absorption Spectrometry”, I.Reagent Volume Optimization”. Sci. Total Environ. 89 (1989) S. 319
- [20] Klaus-Dieter Schröder: „Meßtechnik bei Verbrennungsanlagen“, VDI-Seminar 5. Und 6. Nov. 2001
- [21] Hatch, W. R.; Ott, W. L.: “Determination of sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Adsorption Spektrophotometry”. Annal Chem 40 (1968), S. 2085-2087
- [22] Brandenberger, H.; Bader, H.: „Die Bestimmung von Nanogramm-Mengen Quecksilber aus Lösungen durch flammenloses atomares Absorptions-verfahren“. Helv Chem Acta 50 (1967), S. 1409-1415.
- [23] Hellwig, E.; Stachniss, V.; Duschner, H.; Klimek, J.; Herzogenrath, B.: „Quecksilberabgabe aus Silberamalgamfüllungen in vitro“. Dtsch Zahnärztl Z 45 (1990), S. 17-19.
- [24] J. D. Winefordner: J. Chem. “Principles, Methodologies, and Applications of Atomic Fluorescence Spectrometry“ Ed. 55. 72 (1978)
- [25] Nordlander, B. W.: “Selenium Sulfide – A New Detector for Mercury Vapor”. Ind Eng Chem 19 (1927), S. 518-521.
- [26] Teixeira, L. C.; Kammermeyer, K.; Johnson, W. W.: “Printing of Mercury Distribution on the Surface of Dental Amalgams”. J Amer Dent Ass 81 (1970), S. 1159-1162.
- [27] P. Hinrichs Dissertation: „Eine Studie zur Freisetzung von Quecksilber aus Amalgam-Prüfkörpern bei Temperatur- und Säure- Belastung“. 1998
<http://www.ohling.de/dissertation.htm>
- [28] Fa. Dräger, Datenblätter Dräger-Röhrchen CH 23101 Quecksilberdampf 0,1/B
- [29] Stock, A.; Lux, H.: „Die quantitative Bestimmung kleinster Quecksilber- mengen“. Z angew Chem 44 (1931), S. 200-206.
- [30] McNervey, J. J.; Busseck, P. R.; Hanson, R. C.: “Mercury Detection by Means of Thin Gold Films”. Science 178 (1972), S. 611-612.

- [31] K. Eden, K. Schambach, G. Wiegleb: „Sensorelement und Verfahren zur quantitativen Erfassung von Quecksilber“, Patent 100 09 969.6
- [32] G. Jangg, „Die Bedeutung amalgammetallurgischer Verfahren zur Gewinnung von Reinstmetallen und für die Metallraffination“ .Metall (Berlin) 13 (1959) S. 407.
- [33] G.Jangg, H. Palman, Z. Metallk. „Die Löslichkeit verschiedener Metalle in Quecksilber“, 54 (1963) S. 364
- [34] J. Hinüber, „Über die Löslichkeit von Metallen im Quecksilber und die Potentiale sehr verdünnter Amalgame“ Math. – Naturwiss. Diss. 24.3.1927 aus FS. F. Anorg. u. Allg. Chemie. BD. 160. – 1927.
- [35] Bargel/Schulze „Werkstoffkunde“ VDI Verlag S. 34
- [36] Werner Weisweiler: „Verfahren zur Abtrennung und Gewinnung von Quecksilber und Quecksilberverbindungen aus Gasen“. Patent DE4140969 A1
- [37] R. W. Körber: „Studien zur Sorption von Quecksilber aus Abluftströmen an beschichteten porösen Sorbenzien mit anschließender Desorption und Wiedergewinnung des Metalls“ VDI-Verlag S. 49
- [38] Ullmann´s “Encyclopedia of Industrial Chemistry” A12 Verlag VCH, S. 517
- [39] Hans Fischer: „Werkstoffe in der Elektrotechnik“ Hanser Verlag S. 58
- [40] G. Reininger, V. Schubert, Vorlesungsskript „Allgemeine und Anorganische Chemie“ Universität Paderborn
http://ac16.uni-paderborn.de/lehrveranstaltungen/_aac/vorles/skript/
- [41] Ullmann´s “Encyclopedia of Industrial Chemistry” A12 Verlag VCH, S. 519
- [42] H. Krebs: „Grundzüge der anorganischen Kristallchemie“, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, Kap. 20
- [43] R. C. Evans: „Einführung in die Kristallchemie“, Walter de Gruyter, Berlin New York 1976, S. 289
- [44] Gerthsen, Kneser, Vogel „Physik“ 13. Aufl. Springer Verlag S. 161
- [45] H. Jüntgen: „Staub-Reinhalt“. Luft 36 (1976) S. 281
- [46] W. Kast: „Adsorption aus der Gasphase“, Verlag Chemie, Weinheim 1988

- [47] P. W. Atkins: "Physical Chemistry", 4th Ed., Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo 1990, S. 766
- [48] Landolt-Börstein „Zahlenwert und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik u. Technik“, Bd II Teil 5, 6. Aufl. Springer Verlag, Berlin New York 1969
- [49] D. Briggs, M.P. Seah: "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York 1983
- [50] I. Langmuir: "The Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption" Phys. Rev. 8 (1916) S. 149
- [51] I. Langmuir: "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum" J. Am. Chem. Soc. 40 (1918). S. 1361
- [52] H. Freundlich: „Über die Adsorption in Lösungen“ Z. Phys. Chem. 57 (1906) S. 385
- [53] S. Brunauer, P.H. Emmet, E.J. Teller: "Adsorption of gases in multimolecular layers" J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) S. 309
- [54] C. van Heerden and P. Zwietering, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. "Chemisorption of CO, C₂H₄ and H₂ on Evaporated Titanium Films (Preliminary Communication)", B60:160 (1957)
- [55] Hans Fischer „Werkstoffe in der Elektrotechnik“, Hanser Verlag S. 51
- [56] E. H. Sondheimer. "The mean free path of electrons" Adv. Phys., 1 (1952) S. 1.
- [57] F. H. Schaedlich, D. R. Schneeberger, "Apparatus for detecting mercury", U.S. Patent 5597535 (1997)
- [58] K. Toda, K. Ochi, I. Sanemasa "NO-sensing properties of Au thin film" B32 (1996) 17 Sensors and Actuators
- [59] G. Gerlach W. Dötzel „Grundlagen der Mikrosystemtechnik“ Hanser S. 133
- [60] U. Hilleringmann „Silizium-Halbleitertechnologie“ Teubner Stuttgart S. 126
- [61] Bernhard Hoppe „Mikroelektronik 2“ Vogel ISBN: 38023 1588X
- [62] G. Gerlach W. Dötzel "Grundlagen der Mikrosystemtechnik" Hanser Lehrbuch ISBN 3446 183957
- [63] W. Menz J. Mohr „Mikrosystemtechnik für Ingenieure“ VCH ISBN 3527 294058

- [64] R. Weißel, H. Schaumburg „Strömungsmessung mit Polysilizium-Temperatursensoren“, Senosen I. Franzis, S. 43
- [65] J.T.Horstmann, „MOS-Technologie im Sub-100 nm-Bereich“, VDI 84(1999)
- [66] Martin Gall: „Si-Planar-Pellistor, ein verlustleistungsarmer Gassensor in Silizium-Dünnschicht-Technologie“ TU München
- [67] M.A. George, Q.C. Bao, I.W. Sorensen, W.S. Glaunsinger, T. Thundat, „Thermally induced changes in the resistance microstructure, and adhesion of thin gold films on Si/SiO₂ substrate“. J.Vac.Sci.Technol. A8(3), May/Jun 1990 S. 1491
- [68] M.A. Nicolet, “Diffusion Barriers in the thin films”, Thin Solid Films 52, (1978). S. 423
- [69] Chopra.K.L. “Thin Film Phenomena” McGRAW-HILL Book Company S. 321
- [70] S.A. Varchenya ”Adhesion Of Thin Metallic Films To Non-Metallic Substrates”, Thin Solid Film, 164(1988) S. 147-152
- [71] J.C.Meechan und J. A. Brinkman. “Electrical Resistivity Study of Lattice Defects Introduced in copper by 1.25-mev Electron Irradiation at 80° K“ Phys. Rev.. 103(1956) S. 1193.
- [72] M.L.Gimpl. A.D. McMaster und N. Fuschillo. “Amorphous Oxide Layers on Gold and Nickel Films Observed by Electron Microscopy” J. Appl. Phys. 35. (1964) S. 3572
- [73] R. J. Puddephat. “The Chemistry of Gold “ (Elsevier. New York. 1978)
- [74] R. E. Hummel, R. T. Dehoff. S. Matts-Goho und W. M. Goho “Thermal Grooving, Thermotransport and Electrotransport in Doped and undoped Thin Solid Films.” Thin Solid Films 78. (1981) S. 1
- [75] Ponjee, J.J., Nelissen, J. W. A., Verwijlen, C.J.A. Eur. Pat. Appl. EP111,957, 1984
- [76] Allara, D.L., Hebard, F.J., Padden,F.J, Padden, R.G., Falcone, D.R.J. Vac. Sci. Technol. “A new infrared detector using electron emission from multiple quantum wells” A1983, 1, S. 376-382
- [77] Wasserman, S. R., Biebuyck, H., Whitesides, G. M. J. Mater. “Monolayers of 11-trichlorosilylundecyl thioacetate: A system that promotes adhesion between silicon dioxide and evaporated gold“. Res. 1989, 3, 886-892
- [78] Charles A. Goss, Deborah H. Charych, und Marcin Majda “Application of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane as a molecular adhesive in the fabrication of vapor-deposited gold electrodes on glass substrates” Anal. Chem. 1991, 63. S. 85.

- [79] A.Munitz und Y.Komem "Structural and resistivity changes in heat – treated Cr – Au films" Thin Solid Films. 37 (1976) S. 171
- [80] S.K.Kurinec, I.Toor, Y.K.Chao, H.Shillingford, P.Holloway, S.Ray, und K.Beckham: "Effects of heat treating Au / Ni thin film composites in various ambients" Thin Solid Film 162, (1988). S. 247
- [81] Fa. Silicet, Wafer Halter BASIC für 4" Wafer
- [82] Volker Mankowski „MOS-kompatible Integrationstechnik zum Aufbau von Hochspannungsschaltern über 10 kV in einem Siliziumchip“ Shaker S. 100
- [83] Firma Seefelder Messtechnik, Hg-Gerät MAK100
- [84] Firma National Instruments, LabVIEW
- [85] W. Harth „Halbleitertechnologie“ Teubner S. 97
- [86] R.-D. Wilke, R. Falter "Qualification of a new passive sensor for mercury in contaminated air", Mercury as a Global Pollutant-5th International Conference
- [87] G. Braecker, G. Wiegler, L. Winter, „Quecksilber messen“, TÜ Bd. 37 (1996) Nr. 9 S. 21