

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Entwicklung eines integrierten, nanoskaligen  
Quecksilbersensors auf Basis  
chemisch abgeschiedener Goldschichten

Der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität Dortmund

zur

Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs

(Dr.-Ing.)

eingereichte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Lars Ole Keller**

aus KIEL.

DORTMUND, APRIL 2010

Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 2010

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Fiedler

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. J. T. Horstmann

Diese Arbeit wurde im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter in den Jahren 2004 bis 2010 am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme der Technischen Universität Dortmund erstellt.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 2010.

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Ch. Rehtanz  
Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Fiedler  
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. J. T. Horstmann  
Beisitz: Prof. Dr.-Ing. P. Krummrich



# Vorwort

*Don't be smart.*

*Smart is only a polished version of dumb.*

*Try intelligence. It will surely see you through.*

Sir Terence David John Pratchett

\* 28. April 1948

„Unseen Academicals“

---

Für die Übernahme des Hauptreferats möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Fiedler ebenso wie für die Möglichkeit unter seiner Leitung am Lehrstuhl *Intelligente Mikrosysteme* diese Arbeit zu verfassen meinen Dank aussprechen.

Für Betreuung, Anregungen und hilfreiche Gespräche, durch die mich Herr Prof. Dr.-Ing. J. T. Horstmann in seiner damaligen Anstellung als Technologieleiter und Ober-Ingenieur unterstützt hat und die schlussendliche Übernahme des Korreferates möchte ich mich ausdrücklich bedanken. Auch Prof. Dr. rer. nat. J. Knoch trug zum Gelingen dieser Arbeit bei. Für zahlreiche Diskussionen, die Verbreitung eines einzigartigen, sprühenden Enthusiasmus und die motivierenden Gespräche meinen aufrichtigen Dank.

Neben der soeben beschriebenen fachlichen Unterstützung ist der Anteil, den die Mitglieder des Technologen-Teams durch stetige Unterstützung, Diskussionen und persönliche Gespräche, familiäre Atmosphäre, Kaffee- und Keks-Konsum, gemeinsame Divan-Besuche und ihre Hilfsbereitschaft innehaben, erheblich. Karola, Ulrike, Achim, Christian, Klaus, Marko, Remi und Stephan, es war eine schöne Zeit, danke dafür. Auch den ehemaligen Technologen und Mitarbeitern gilt mein Dank an dieser Stelle, sowie den Kollegen aus den Arbeitsgebieten der Schaltungstechnik und den Bauelementen der Mikro- und Nanotechnologie.

Für die stetige Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Arbeit am Raster-Elektronen-Mikroskop gilt mein herzlicher Dank Frau Meuris vom „Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften“, sowie den Herren Hirschfeld, Weiß und Waßmund und den weiteren Mitarbeitern der Werkstätten, die aus meinen Zeichnungen und Erklärungen stets das gewünschte Objekt extrahieren konnten.

Sarah und Basti, bevor ich irgendetwas aufzuzählen vergesse:  
Einen herzlichen Allround-Dank!

Mein größter Dank gebührt meiner Familie.  
Für Alles.

Ratingen, im August

Lars Ole Keller

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>iii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen und Motivation</b>	<b>5</b>
1.1 Toxizität . . . . .	7
1.2 Human-Toxizität . . . . .	8
1.3 Technische Bedeutung von Quecksilber . . . . .	9
1.4 Vorkommen und Emissionsquellen von Quecksilber . . . . .	10
1.4.1 Quecksilberaufnahmequellen des Menschen . . . . .	12
1.5 Grenzwerte . . . . .	13
1.6 Nachweis- und Detektionsverfahren . . . . .	14
1.6.1 Fotometrische Verfahren . . . . .	15
1.6.1.1 Atom-Absorptions-Spektrometrie . . . . .	16
1.6.1.2 Optische Atom-Emissions-Spektrometrie . . . . .	17
1.6.2 Chemische Verfahren . . . . .	18
1.6.2.1 Selensulfid-Sensor . . . . .	19
1.6.2.2 Iodometrie - Titration . . . . .	20
1.6.2.3 Dithizon - Titration oder Fotometrie . . . . .	21
1.6.2.4 Quecksilber-Prüfröhrchen . . . . .	21

1.6.2.5	Chemische Sensoren mit folgender fotometrischer Messung . . . . .	22
1.6.3	Metallfilmsensoren mit Amalgambildung . . . . .	23
1.6.3.1	Detektion durch Widerstandsänderung . . . . .	25
1.6.3.2	Detektion durch Massenänderung - Gravimetrie . . . . .	27
<b>2</b>	<b>Designgrundlagen zum Quecksilbersensor</b>	<b>29</b>
2.1	Detektionsprinzip . . . . .	29
2.1.1	Materialwahl für die metallische Sensorschicht . . . . .	30
2.1.2	Mechanismus der Widerstandsänderung in Metallfilmen durch Adsorptivanlagerung . . . . .	31
2.1.2.1	Modell nach P. ZWIETERING et al. . . . .	31
2.1.2.2	Modell nach V. RAFFA et al. . . . .	34
2.1.2.3	Modell nach S. KEEBAUGH et al. . . . .	38
2.1.2.4	Modell nach P. ŠEBELÍK et al. . . . .	39
2.1.2.5	Abschließende Modell-Übersicht und Vergleich . . . . .	41
2.1.3	Sorption und Desorption . . . . .	41
2.1.3.1	Sorptionsverhalten von Quecksilber auf Gold . . . . .	44
2.1.3.2	Quecksilberdiffusion . . . . .	45
2.1.3.3	Desorption und Regeneration des Sensors . . . . .	51
2.1.3.4	Konzentrationsberechnung Quecksilberdampf . . . . .	53
2.1.4	Stör- und Fehlerquellen . . . . .	54
2.1.4.1	Kreuzempfindlichkeit . . . . .	55
2.1.4.2	Maßnahmen zur Verhinderung von Störungen durch schädliche Fremdgase . . . . .	56
2.1.5	Sensoren mit metallischen Ad- oder Absorbensfilmen oder Nanopartikeln . . . . .	56
2.2	Erörterung der Grundlagen des Sensordesigns . . . . .	58
2.2.1	Schichtdicke des Goldfilms . . . . .	59
2.2.1.1	Surface Area to Volume Ratio . . . . .	62
2.2.2	Thermisches Verhalten von dünnen Oxid- und Goldschichten . . . . .	64

---

2.2.2.1	Diffusionsbarriere aus Siliziumdioxid zwischen Gold und Polysiliziumnanostruktur . . . . .	66
2.2.3	Sensoraufbau . . . . .	69
2.3	Materialbetrachtungen . . . . .	71
2.3.1	Materialkompatibilität des Sensors zu einer CMOS-Prozesslinie . . . . .	71
2.3.2	Betrachtung des Materialstapels: Gold-Siliziumdioxid . . .	73
2.3.3	Betrachtung des Materialstapels: Aluminium-Gold . . . . .	74
2.3.4	Betrachtung zum Verhalten von Aluminium mit Quecksilber bzw. Quecksilberverbindungen . . . . .	75
<b>3</b>	<b>Prozessierung des Sensors</b>	<b>79</b>
3.1	Standardprozesse, Anlagen und Messverfahren . . . . .	80
3.1.1	PECVD-Anlage . . . . .	80
3.1.2	Si-Verrundung in einer Wasserstoff-Atmosphäre . . . . .	88
3.1.3	Messverfahren . . . . .	90
3.1.3.1	Ellipsometrie . . . . .	90
3.1.3.2	Stufenmessgerät „DekTak“ . . . . .	93
3.1.3.3	Methoden zur Schichtwiderstandsbestimmung . .	94
3.2	Lithographie-unabhängiger Nanoskalierungsprozess . . . . .	97
3.2.1	Optische Lithographie . . . . .	98
3.2.2	Elektronen- und Ionenstrahlolithographie . . . . .	103
3.2.3	Lithographie-unabhängiger, nanoskaliger Prozess . . . . .	104
3.2.3.1	Die Erstellung von nanoskaligen Polysiliziumstegen	104
3.2.3.2	Weitere Prozessführung . . . . .	109
3.3	Gold-Deposition . . . . .	110
3.3.1	Haftungsverhalten dünner Goldfilme . . . . .	110
3.3.2	Eigenschaften dünner Metall- und Goldfilme, besonders, chemisch deponierter Goldfilme . . . . .	112
3.3.2.1	Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit von Goldfilmen auf die Quecksilbersensitivität . . . . .	114
3.3.2.2	Verhalten von chemisch- oder sputter-abgeschiedenen Goldfilmen bei Temperatureinwirkung . .	115

---

3.3.3	Deponierungsverfahren . . . . .	117
3.3.3.1	Aufdampfen . . . . .	118
3.3.3.2	Sputtern . . . . .	118
3.3.3.3	Gasphasen-Abscheidung . . . . .	122
3.3.3.4	Feuervergoldung . . . . .	122
3.3.3.5	Galvanik - chemische Goldabscheidung . . . . .	123
3.3.4	Chemische Goldgalvanik an einer Gold-Nanopartikel-Nu- kleationsschicht auf einer Siliziumdioxidschicht . . . . .	125
3.3.4.1	Prinzipieller Ablauf . . . . .	125
3.3.4.2	Experimentelle Resultate . . . . .	128
3.3.4.3	Bewertung und Zusammenfassung der Ergebnisse	140
3.3.4.4	Optimierungs- und Erweiterungsmöglichkeiten .	141
3.4	Hg-Sensor Herstellungsprozesse . . . . .	142
3.4.1	Nano-Fin Prozess . . . . .	143
3.4.2	SOI-Verrundungs-Prozess . . . . .	146
<b>4</b>	<b>Verhalten der Sensorkomponenten</b>	<b>147</b>
4.1	Polysilizium-Nanostege als Widerstandsheizdraht . . . . .	147
4.1.1	Messaufbau und -durchführung . . . . .	148
4.1.2	Auswertung . . . . .	149
4.2	Einsatz chem. abgeschiedener Goldfilme zur Quecksilberdetektion	154
4.2.1	Messaufbau und -durchführung . . . . .	154
4.2.2	Auswertung . . . . .	155
	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>161</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>
	<b>Anhang</b>	<b>179</b>
<b>A</b>	<b>Ellipsometermessungen</b>	<b>179</b>
<b>B</b>	<b>Layoutdesigns</b>	<b>181</b>

# Abkürzungsverzeichnis

$\rho$	spezifischer Widerstand
$\sigma$	Leitfähigkeit
AAS	<u>A</u> tom- <u>A</u> bsorptions- <u>S</u> pektrometrie
AES	<u>A</u> tom- <u>E</u> missions- <u>S</u> pektrometrie
AFM	<u>A</u> tom <u>i</u> c <u>F</u> orce <u>M</u> ikroskop
ALD	<u>A</u> tom <u>i</u> c <u>L</u> ayer <u>D</u> eposition
APTMS	(3- <u>A</u> minopropyl)- <u>T</u> rimethoxy- <u>S</u> ilan
ATN-PSM	<u>A</u> ttenuated-PSM
CMOS	<u>C</u> omplementary <u>M</u> etal <u>O</u> xide <u>S</u> emiconductor
COG	<u>C</u> hrome <u>o</u> n <u>g</u> lass-Mask
CQUEST	<u>C</u> anon <u>Q</u> uadrupole <u>E</u> ffect for <u>S</u> tepper <u>T</u> echnology
CRL-PSM	<u>C</u> hromeless-PSM
CVD	<u>c</u> hemical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition
DOF	<u>d</u> ept <u>h</u> <u>o</u> f <u>f</u> ocus
DRAM	<u>D</u> ynamic <u>R</u> andom <u>A</u> ccess <u>M</u> emory
HMDS	<u>H</u> examethyl <u>d</u> isilazan
IR-OBIRCH	( <u>I</u> nfra- <u>R</u> ed) <u>O</u> ptical <u>B</u> eam <u>I</u> nduced <u>R</u> esistance <u>C</u> hange
ITRS	<u>I</u> nternational <u>T</u> echnology <u>R</u> oadmap for <u>S</u> emiconductors
IUPAC	<u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> pp <u>l</u> ied <u>C</u> hemistry
JECFA	<u>J</u> oint FAO/ <u>W</u> HO <u>E</u> xpert <u>C</u> ommittee on <u>F</u> ood <u>A</u> dditives
LIGA	<u>L</u> ithographie <u>G</u> alvanik <u>A</u> bformung
LPCVD	<u>l</u> ow <u>p</u> ressure <u>c</u> hemical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition
LTO	<u>L</u> ow <u>T</u> emperature <u>O</u> xide
MAK	<u>M</u> aximale <u>A</u> rbeitsplatz <u>K</u> onzentration
MBE	<u>M</u> olecular <u>B</u> eam <u>E</u> pitaxie
MEMS	<u>M</u> ikro- <u>E</u> lektro- <u>M</u> echanisches- <u>S</u> ystem
MOCVD	<u>M</u> etalorganic-CVD
NTC	<u>N</u> egative <u>T</u> emperature <u>C</u> oefficient
P	Druck

PLD	<u>P</u> ulsed <u>L</u> ASER <u>D</u> eposition
ppb	<u>p</u> arts <u>p</u> er <u>b</u> illion
ppm	<u>p</u> arts <u>p</u> er <u>m</u> illion
PSG	<u>P</u> hosphor- <u>S</u> ilikat- <u>G</u> lass
PSM	<u>P</u> hase <u>S</u> hifting <u>M</u> ask
PTWI	<u>p</u> rovisional <u>t</u> olerable <u>w</u> eekly <u>i</u> ntake
REM	<u>R</u> aster- <u>E</u> lektronen- <u>M</u> ikroskop
RIE	<u>R</u> eactive <u>I</u> on <u>E</u> tching
RoHS	<u>R</u> estriction <u>o</u> f the use of certain <u>h</u> azardous <u>s</u> ubstances in electrical and electronic equipment
RPT	<u>R</u> apid <u>T</u> hermal <u>P</u> rocessing
SAVR	<u>S</u> urface <u>A</u> rea to <u>V</u> olume <u>R</u> atio
sccm	<u>s</u> tandard <u>c</u> ubic- <u>c</u> entimetre per <u>m</u> inute
SIGA	<u>S</u> ilizium <u>G</u> alvanik <u>A</u> bformung
SIM	<u>S</u> ubscriber <u>I</u> dentify <u>M</u> odule
SNR	<u>S</u> ignal to <u>N</u> oise <u>R</u> atio
SOI	<u>S</u> ilicon <u>o</u> n <u>I</u> nsulator
SPRS	<u>S</u> urface <u>P</u> lasmon <u>R</u> esonance <u>S</u> pectroscopy
T	<u>T</u> emperatur
US-NRC	<u>U</u> S- <u>N</u> uclear <u>R</u> egulatory <u>C</u> ommission



# Einleitung

*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:*

*Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,  
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,  
wieder wegzuworfen.*

Albert Einstein

14. März 1879 - 18. April 1955

---

Die rasante Entwicklung der Mikroelektronik hatte auf Technik und Wissenschaft der vergangenen Jahrzehnte einen starken Einfluss und dominiert deren heutigen Stand. Dieser Fortschritt ist eindeutig an die Miniaturisierung und der damit verbundenen, gestiegenen Integrationsdichte elektronischer Bauelemente und Schaltungen gekoppelt. Ermöglicht wird diese Entwicklung durch stetige Verbesserungen in der Halbleitertechnologie, hier im Speziellen der Fotolithographie. Sie ist neben den reinen Fertigungstechniken einer der Knotenpunkte der technischen sowie monetären Herausforderungen. Die Lithographie stellt derzeit den kostenintensivsten Schritt<sup>1</sup> bei einem neuen Technologieknoten dar.

Eine Bereitstellung einer solchen Anlage ist für die meisten öffentlichen Forschungseinrichtungen nicht möglich, so dass im Rahmen dieser Arbeit ein von der Auflösung der verwendeten Lithographie unabhängiges Verfahren angewendet wird, welches in der aktuellen ITRS<sup>2</sup>-Roadmap 2009 als „double patterning“ [Int09] vorgestellt wird. Die Anwendung dieses Prinzips ermöglicht Strukturen mit Strukturabmessungen unter 50 nm, ohne hierbei die in der Halbleiterindustrie benötigte Packungsdichte, zu erlangen. Eine hohe Packungsdichte ist jedoch für die Forschung an einzelnen Bauteilen oder Baugruppen nicht erforderlich.

---

<sup>1</sup>Die Anschaffungskosten für einen ASML TWINSKAN XT:1900i für 38 nm-Strukturen belaufen sich auf ca. 35 Mio. Euro (Stand: Juli 2009).

<sup>2</sup>International Technology Roadmap for Semiconductors

An das im Jahr 1965 von Gordon E. Moore<sup>3</sup> vorgestellte „Gesetz“ („*Moore's Law*“) [Moo65], welches die Verdopplung der Integrationsdichte an Transistoren (in DRAM<sup>4</sup>-Speichern) zu geringst möglichen Herstellungskosten alle 18 Monate<sup>5</sup> vorhersagt, ist die Entwicklung in den Bereichen der Mikromechanik, Sensorik, Mikrooptik und Mikrofluidik, um nur einige Beispiele zu nennen, eng verbunden. Dass sich die rasante Skalierung der Halbleiterbauelemente nicht direkt auf die der mechanischen Komponenten übertragen lässt, ist durch begrenzte physikalische Effekte begründet. Die steigende Miniaturisierung und Komplexität in den mikromechanischen Bereichen<sup>6</sup> wird durch Verbesserungen in der Halbleitertechnologie, insbesondere den Fertigungsanlagen, die durch die Schaltungsminiaturisierung vorangetrieben werden, ermöglicht. Für den Anwender resultiert diese Entwicklung in kostengünstigeren, kleineren und „intelligenteren“ Systemen und Komponenten.

Diese Entwicklung ermöglicht Sensoren, die in Gegenstände des Alltags eingebaut werden, um den Nutzer mit Informationen, wie zum Beispiel Armbanduhren, die den aktuellen Luftdruck anzeigen, zu versorgen oder vor Gefahren zu warnen. Letztere stellen in diesem Fall gasförmige, für den Menschen meist unsichtbare, schädliche Stoffe dar, welche sich durch geeignete Detektoren anzeigen lassen. In dieser Arbeit wird hier eine Gesundheitsgefährdung durch Quecksilberdämpfe angenommen.

Quecksilber wird trotz steigender Restriktionen<sup>7</sup> weiterhin beispielsweise in Energiesparlampen, Thermometern, Batterien verwendet und wird darüberhinaus durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, insbesondere Kohle, in die Atmosphäre freigesetzt. Ebenso existieren natürliche Quecksilberquellen. So sind in Nähe von Bergwerken oder Vulkanen erhöhte Quecksilberbelastungen festgestellt worden. Im Bereich der industriellen Nutzung von Quecksilber und seinen Verbindungen wird zunehmend stärker die Emission kontrolliert und stellt daher, in westlichen Industrie-Nationen, einen immer geringeren Anteil der allgemeinen Quecksilberbelastung dar. Trotzdem kann Quecksilber nicht in allen Bereichen vollständig substituiert werden.

---

<sup>3</sup> „*By making things smaller, everything gets better simultaneously. There is little need for tradeoffs.*“ (1995)

<sup>4</sup>Dynamic Random Access Memory

<sup>5</sup>Im Jahr 1975 auf eine Zeitspanne von 24 Monaten angepasst [Moo75].

<sup>6</sup>MEMS - Mikro-Elektro-Mechanisches-System

<sup>7</sup>Innerhalb der EU wird diese Restriktion durch die REACH-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals; EG-Verordnung 1907/2006) gesteuert.

Einen geeigneten Detektor für elementares Quecksilber stellt eine wenige Nanometer dicke Goldschicht dar, denn Gold neigt zur Amalgambildung<sup>8</sup> woraus eine Widerstandsänderung der Goldschicht resultiert. Diese dünne Goldschicht wird in der vorliegenden Arbeit ohne kostenintensive Depositionsanlagen aus einer wässrigen Lösung auf einem, auf dem System des Lithographie-unabhängigen Depositions- und Rückätzverfahrens hergestellten, wenige zehn Nanometer weiten, Polysilizium-Nanosteg abgeschieden. Die Verwendung eines leitfähigen Stegs ermöglicht die Maximierung der Empfindlichkeit bei gleichem Volumen mit der zusätzlichen Option, durch Verwendung als Widerstandsheizdraht, die Amalgamierung des Goldes umzukehren und den Sensor mehrfach verwenden zu können. Der für mobile Anwendungen wichtige Aspekt eines geringen Energiebedarfs wird durch die nanoskalige Dimension des gesamten Sensors erreicht.

---

<sup>8</sup>Gold-Quecksilber-Legierung



# Kapitel 1

## Grundlagen und Motivation zur Quecksilberdetektion

*Des Menschen Herz ist wie Quecksilber,  
jetzt da, bald anderswo,  
heute so, morgen anders gesinnt.*

Martin Luther

10. November 1483 - 18. Februar 1546

---

Bei diesem Ausspruch war sich Martin Luther nicht der Gefahren bewusst, welche von diesem silbrigen, edel anzusehenden Metall ausgehen würden. Eher spielte er hier auf die Besonderheit des Quecksilbers an, das einzige Metall zu sein, welches sich bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand befindet, so dass es bei Zimmertemperatur als metallisch glänzende Flüssigkeit vorliegt. Bedingt durch die große Oberflächenspannung benetzt Quecksilber seine Unterlage nicht, sondern bildet die charakteristischen, durch die starke Kohäsion hervorgerufenen, linsenförmigen Tropfen aus.

Das chemische Elementsymbol *Hg* leitet sich vom griechischen Namen *Hydrargyrum*<sup>1</sup> ab [HW95]. Die deutsche Bezeichnung Quecksilber<sup>2</sup> bezieht sich auf den oben beschriebenen Aspekt. Die englische oder französische Bezeichnung *mercury* oder *mercure* bezieht sich auf den „beweglichen“ Handelsgott *Merkur*, welcher, von Alchemisten geprägt, durch die Verknüpfung von Mythologie und Planeten als Namensgeber fungierte [HW95]. Im periodischen System der Elemente ist dem Quecksilber die Ordnungszahl 80 zugeordnet. Es steht in der 6. Periode und

---

<sup>1</sup>Wassersilber (flüssiges Silber) nach: hydror(griech.) = Wasser, argyros(griech.) = Silber

<sup>2</sup>quick = beweglich, schnell

bildet mit Kadmium und Zink die Zink-Gruppe (nach IUPAC<sup>3</sup>-Nomenklatur die 12. Elementgruppe, veraltet Gruppe II B).

Tabelle 1.1: Eigenschaften von Quecksilber (nach [HW95]).

QUECKSILBER	
Elementsymbol	Hg
Name nach IUPAC	Mercury
Atommasse	200,59(2)
Ordnungszahl	80
Periode	6
IUPAC-Gruppe	12 (alte Nomenklatur: IIB)
Metall-Gruppe	Zink-Gruppe
Stoffgruppe	Übergangsmetalle <sup>1</sup>
Elektronenkonfiguration	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
Natürliche Isotope	7
Vorkommen	
Erdhülle	$8,0 \cdot 10^{-6}$ Gew.-%
Erdkruste	$0,08 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$
Meer	$0,05 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$
Physikalische Eigenschaften	
Schmelzpunkt	$-38,8 \text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt	$356,6 \text{ }^\circ\text{C}$
Spezifischer Widerstand	$940,7 \cdot 10^{-9} \cdot \Omega \cdot \text{m}$
Dichte (25 °C)	$13,53 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Oberflächenspannung <sup>2</sup>	$0,49 \frac{\text{N}}{\text{m}}$
Thermische Leitfähigkeit (25 °C) <sup>2</sup>	$8,16 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$
Dampfdruck (25 °C, vgl. Formel 1.1)	0,13 Pa
Verdampfungsenthalpie <sup>2</sup> bei 629,73 K	$58,96 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Ausdehnungskoeffizient (25 °C) <sup>2</sup>	$1,50 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{1}{\text{K}}$

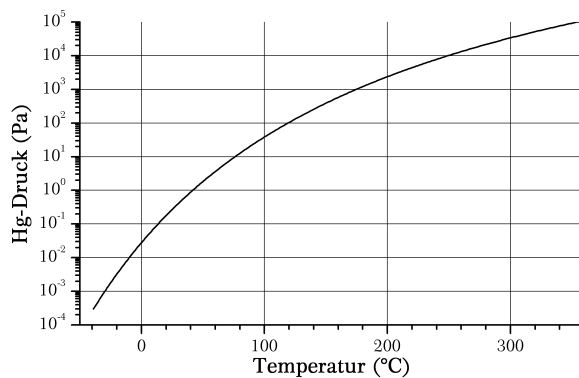
<sup>1</sup> Abweichend der IUPAC-Definition wird die Zink-Gruppe (gefüllte  $5d^{10}$ -Schale) mit zu den Übergangsmetallen gerechnet [Int97].

<sup>2</sup> [Yaw99]

<sup>3</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

Die Definition des *elektrischen Widerstandes* wird mit Hilfe von Quecksilber durchgeführt: Das international gültige Ohm, benannt nach Georg Simon Ohm, wird definiert durch den elektrischen Widerstand einer Quecksilbersäule des Querschnitts von  $1\text{ mm}^2$  bei einer Säulenlänge von  $106,300\text{ cm}$  gefüllt mit  $14,4521\text{ g}$  Quecksilber, gemessen bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $1013\text{ hPa}$  [GE88, HW95].

Der Dampfdruck des Quecksilbers errechnet sich nach folgendem Zusammenhang (nach [Yaw99])



$$\begin{aligned} \log(P) = & 11,3169 - \frac{3,3515 \cdot 10^{-3}}{T} \\ & - 1,1256 \cdot \log(T) \\ & - 2,9698 \cdot 10^{-13} \cdot T \\ & + 1,1699 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \end{aligned}$$

P in mmHg, T in Kelvin.  
(1.1)

Abbildung 1.1: Dampfdruck von Hg gegen die Temperatur aufgetragen und formelmäßiger Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur.

Er nimmt schon für Raumtemperatur eine nicht unerhebliche Größe ein (vgl. Tabelle 1.1 auf der linken Seite), was einen wesentlichen Punkt im Gefährdungspotential des Quecksilbers ausmacht. Auf diesen Aspekt wird im folgenden Abschnitt weiter eingegangen.

## 1.1 Toxizität

Die Toxizität von Quecksilber steigt von der flüssigen Phase, über den Quecksilberdampf in Richtung der anorganischen Hg(I)-, anorganischen Hg(II)- und organischen Hg(II)-Verbindungen stark an. Diese ansteigende Reihe korreliert mit der Löslichkeit der jeweiligen Verbindung in Wasser bzw. der Resorptionsmöglichkeit im menschlichen Körper.

Quecksilberdämpfe werden vom menschlichen Atemwegssystem aufgenommen und im Körper resorbiert, wo das Quecksilber im Gewebe oxidiert wird. Erst durch diese Oxidation, gekoppelt mit einer Methylierung der erzeugten  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen, welche durch körpereigene Enzyme veranlasst wird, entsteht die sowohl

fett- als auch wasserlösliche metallorganische ionogene Verbindung *Methylquecksilber* ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ,  $\text{MeHg}^+$ ). Wegen dieser Löslichkeit kann sie Zellmembranen durchdringen und sich im Fettgewebe des ganzen Körpers einlagern. Durch die große chemische Affinität von Quecksilber zu Schwefel kann das Methylquecksilber Thiolgruppen von Enzymen durch eine Mercurierung blockieren und somit die Funktionsfähigkeit des Proteins einschränken oder ausschalten. Von dieser Schädigung können alle Organe betroffen sein, eine besondere Anfälligkeit zeigt das zentrale Nervensystem, so dass sich als ein Anzeichen einer Quecksilbervergiftung ein feines Zittern der Hände („*Quecksilberzittern*“) einstellt [HW95].

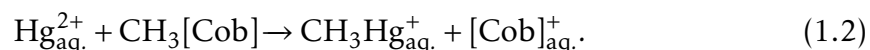
Weitere Anzeichen einer Quecksilbervergiftung sind Kopfschmerzen, Blasenentzündungen und Gedächtnisverlust, was die englische Redewendung „*mad as a hatter*“ - *verrückt wie ein Hutmacher* -, prägte [GE88], da diese während ihrer Arbeit mit Quecksilberverbindungen in Kontakt kamen und sich aufgrund fehlender Schutzmaßnahmen eine Vergiftung zugezogen haben.

Da die Gefahr des Quecksilbers für den menschlichen Organismus vornehmlich aus dem Ion  $\text{MeHg}^+$  hervorgeht, liegt für organische Quecksilber(II)-Verbindungen der MAK<sup>4</sup>-Grenzwert bei  $0,01 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$  (berechnet auf Quecksilber) und für Quecksilberdampf bei  $0,1 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$  [HW95]. Schon bei Raumtemperatur entwickelt Quecksilber einen für ein Metall sehr großen Dampfdruck. Daher erreicht die Konzentration einer an Quecksilberdampf gesättigten Atmosphäre einen ungefähren Wert von  $15 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ , was um den Faktor 150 über dem gesetzlich zulässigen Grenzwert liegt. Quelle für eine solche Gefahr waren und sind zerbrochene Fieberthermometer, welche eine Quecksilberfüllung enthalten.

## 1.2 Human-Toxizität

Neben der Intoxikation durch Quecksilberdämpfe, welche bedingt durch die Applikationsform relativ lokal<sup>5</sup> auftritt, stellt die Aufnahme über den Nahrungsmittelkreislauf eine globale Gefährdung dar. Verursacht wird dieser Kreislauf durch die Methylierung von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen durch Mikroorganismen mittels Methylcobalamin ( $\text{CH}_3[\text{Cob}]$ ), einem Derivat des Vitamin B<sub>12</sub>-Co-Enzyms [HW95].

Die Methylierung erfolgt nach



<sup>4</sup>Maximale Arbeitsplatz Konzentration

<sup>5</sup>Je nach Größe der Quelle kann sich das „lokal“ auf einen Landstrich beziehen, wenn z.B. eine Quecksilbermine vorhanden ist.



Dieses Hg-Methylhydrat gelangt nun vornehmlich durch Meeresbewohner in den Nahrungskreislauf des Menschen, da sich diese Quecksilberverbindung stark in Fischen<sup>6</sup> akkumuliert. Untersuchungen zeigten, dass eine besonders große Quecksilberkonzentration in Fischen gefunden wurde, die am Ende der Nahrungskette im Meer stehen, beispielsweise Thun- oder Schwertfisch [Bun04]. Des Weiteren erhalten Quecksilberverbindungen vermehrt Einzug in den Nahrungsmittelkreislauf durch Tierfutter, so dass eine globale Belastung des Menschen entsteht [Eur08, Eur04b, Bun04].

Bekanntere Vergiftungsfälle mit Methylquecksilber sind die Berichte von Minamata und Niigata (Japan) in den Jahren 1956-1965. Durch Abwässer einer ans Meer grenzenden Chemiefabrik wurde die vor dem Ort liegende Meeresbucht verseucht und mit dem Fischfang die Intoxikation der Bewohner Minamatas verursacht. Im gleichen Zeitraum trat eine Vergiftungswelle im Irak auf, die durch quecksilberhaltige Pestizide, auf Getreide aufgebracht und dem menschlichen Nahrungskreislauf zugeführt, ausgelöst worden ist.

### 1.3 Technische Bedeutung von Quecksilber

Obleich der Gefahren wird Quecksilber auf Grund seiner speziellen Eigenschaften in Geräten und Prozessen verwendet, sofern es nicht die Möglichkeit der Substitution gibt. So wurde auf die Verwendung von Quecksilber in Neigungsschaltern und in Quecksilberrelais auf Grund der unverhältnismäßigen Gefahren verzichtet, bzw. die Verwendung durch RoHS<sup>7</sup> verboten. Des Weiteren wurde Quecksilber in Thermometern für den privaten Gebrauch durch andere Flüssigkeiten substituiert.

Zum Einsatz kommt Quecksilber im privaten Bereich weiterhin in Quecksilberdampflampen („Neon-Röhren, Energiesparlampen, Sonnenbank-Röhren“). Hier wurde die maximale Menge an Quecksilber durch die RoHS-Verordnung auf 5 mg je Lampe beschränkt. Im Bereich der Halbleitertechnologie hat die Gasentladungslampe mit Quecksilber einen großen Einfluss. Für Lithographieprozesse sind die im kurzwelligen UV-Bereich liegenden Spektrallinien bei hochauflösenden Masken für die Belichtung essentiell (vgl. Kapitel 3.2.1 auf Seite 98).

---

<sup>6</sup>Laut einer Pressemitteilung des *Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin* vom 06.05.1999 wurden diverse Fischarten mit einer Quecksilberhöchstmenge von  $1 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$  für den Verzehr für Schwangere als bedenklich eingestuft [Bun99a, Bun99b].

<sup>7</sup>Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

In der chemischen Industrie findet Quecksilber in der Chloralkali-Elektrolyse nach dem Amalgamverfahren zur Gewinnung von Chlor Verwendung, wo es auf Grund seiner metallischen Eigenschaft als Kathodenmaterial zum Einsatz kommt. Durch neuere Quecksilber-freie Verfahren und hohe gesetzliche Auflagen im Umgang mit Quecksilber nimmt auch hier der Einsatz zunehmend ab, da das Quecksilber aus den Produkten und Abfällen mit hohem Kostenaufwand herausgefiltert bzw. der Abfall als Sondermüll entsorgt werden muss [Umw01].

Die Verwendung von Quecksilberverbindungen („Quecksilbersulfid - HgS - Zinnober-Rot“) als Farb-Pigmente ist trotz der geringen Löslichkeit in Wasser, also einer geringen Gefahr einer Intoxikation, nicht ungefährlich, da beim Erwärmen von Quecksilbersulfid elementares Quecksilber entstehen kann, welches durch die Erwärmung schnell verdampft. Auch kann das Zinnober durch Reaktionen in wasserlösliche Verbindungen überführt werden, so dass nach der Chemikalienverbotsverordnung keine Farben mit Zinnober als Pigment für Produkte verwendet werden dürfen, die teilweise oder ganz in Wasser eingetaucht werden. Des Weiteren ist die Verwendung als Pigment in Holzschutzfarben, zur Imprägnierung von Textilien und zur Verwendung innerhalb der Wasseraufbereitung nicht gestattet<sup>8</sup>.

Eine weitere bekannte Anwendung stellt die „Amalgam-Plombe“ aus der Zahnmedizin dar, eine Legierung (vgl. Abschnitt 1.6.3 auf Seite 23) von Quecksilber und Silber, die als Zahnfüllmasse verwendet wird. Die frühere, kostengünstigere Variante einer Legierung mit Kupfer wurde auf Grund von chemischer Instabilität und der damit verbundenen Freisetzung von Quecksilber zu Gunsten der Gesundheit des Patienten aufgegeben [HW95].

## 1.4 Vorkommen und Emissionsquellen von Quecksilber

Obwohl Quecksilber in der Natur hauptsächlich in gebundener Form von Sulfiden vorkommt, seltener als gediegenes Quecksilber eingeschlossen in Gesteinen, werden jährlich ca. 2 500 Tonnen<sup>9</sup> durch Verwitterung des enthaltenden Gesteins oder durch Vulkanismus freigesetzt [Eur08, U.S]. Dieser natürlichen Freisetzung

---

<sup>8</sup>§1 - Abschnitt 9 - Chemikalien Verbotsverordnung (ChemVerbotsV)

<sup>9</sup>Der Veröffentlichung [TL77] nach sollte im Jahre 1977 die jährliche natürliche Emission ca. 40 000 Tonnen betragen, was wohl auf eine geringere Auflösung der damaligen Untersuchungsmethoden und Datenbestände zurückzuführen ist.

von Quecksilber, welche sich auf die Atmosphäre und Meere verteilt, wird eine anthropogene Freisetzung von ca. 2 000 Tonnen pro Jahr hinzugefügt [Eur08].

Quellen der anthropogenen Emission liegen zu zwei Drittel in der Verbrennung fossiler Brennstoffe, vornehmlich Kohle, welche ca. 1 ppm Quecksilber enthält, der Verwendung bei der Goldgewinnung und durch unzureichende Filterung von Industrieanlagenausstößen.

Tabelle 1.2: Quecksilberbelastungen in Lebensmitteln [Die02]<sup>10</sup>.

Lebensmittel	Quecksilberkonzentration in $\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$	Anteil Methyl-Hg in Prozent
<b>Gemüse &amp; Früchte</b>		
Kohl	4,1 - 9,0	25-29
Bohnen	0,4 - 1,0	n.b.
Tomaten	0,1 - 8,0	13
Pfeffer	1,7	13
Zwiebel	0,5 - 5,1	n.b.
Kopfsalat	0,1 - 12,2	9-17
Gurke	0,1 - 2,0	2
Brokkoli	1,8 - 5,1	6-8
Karotte	0,6 - 5,0	15
Knoblauch	2,1 - 4,8	24
Spinat	0,5 - 20,0	7-11
Pilze	1,0 - 16	<1-8
<b>Getreide</b>		
Weizen	<0,1 - 46	n.b.
Hafer	1,0 - 30	n.b.
<b>Fische</b>		
Seefische	0,35 - 1780	70-95
Süßwasserfische	0,5 - 2740	70-95
Fischerzeugnisse	2 - 1600	n.b.

<sup>10</sup>Die Daten stammen nach [Die02] aus „Encyclopedia of food science food technology and nutrition, Academic press, 1993“ und aus dem „Lehrbuch der Lebensmittelchemie, Springer-Verlag, 1992“.

### 1.4.1 Quecksilberaufnahmequellen des Menschen

Die Quecksilber- oder organische Quecksilberverbindungen-Hauptaufnahmequelle für den Menschen, ist durch den Verzehr von Fisch und Meeresfrüchten gegeben, wie es in Tabelle 1.2 auf der vorangegangenen Seite veranschaulicht ist. Aus diesem Grund sind geographische Abhängigkeiten und Einflüsse durch Ernährungsgewohnheiten bei der Quecksilberbelastung zu verzeichnen. Die tolerierbare Grenze bei der wöchentlichen Aufnahme (PTWI<sup>11</sup>) von Methylquecksilberverbindungen liegt bei  $1,6 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \cdot \text{Körpergewicht}$  laut JECFA<sup>12</sup>-Beschluss aus dem Jahr 1993, respektive bei  $0,7 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}} \cdot \text{Körpergewicht}$  laut US-NRC<sup>13</sup>-Beschluss [Eur04a].

Eine starke Aufnahme durch Regen ist nicht anzunehmen, da einerseits die Löslichkeit von metallischem Quecksilber sehr gering ist und die Konzentration von gut löslichen organischen Quecksilberverbindungen in der Luft gering ist, so dass die maximale Quecksilberkonzentration von Regen bei  $200 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$  liegt [FV72, Die02]. Die Belastung von Quecksilberdampf und die damit verbundene Aufnahme durch die Atemluft ist stark von geographischen Gegebenheiten (Bergbau, Industrie etc.) geprägt, aber eine Aufnahmequelle, die nicht vernachlässigt werden darf. Des Weiteren kann eine Belastung durch berufliche Umstände nicht ausser Acht gelassen werden, da zum Teil kurzzeitige, aber nicht unerhebliche Belastungen auftreten können. Als aussergewöhnliches Beispiel sei hier die Berufsgruppe der Dentisten erwähnt, welche durch den Umgang mit Quecksilber während der Herstellung des Zahnplombenmaterials (eine „Amalgamfüllung“ besteht zu ca. 50 Prozent aus Quecksilber) und beim Bearbeiten dieser mit Quecksilber, metallisch wie dampf- oder staubförmig, in Berührung kommen [Die02, Hin98]. So emittiert das Zahnamalgam bei 37 °C eine Quecksilberdampfmasse pro Plombenfläche in der Größenordnung von  $\approx 1,2 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$  [SFC73] im Zeitraum vom Einsetzen in den Mundraum bis ca. 400 Minuten nach dem Einsetzzeitpunkt. Nach diesem Zeitraum wird die Emission als Null angenommen.

<sup>11</sup>provisional tolerable weekly intake

<sup>12</sup>Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives

<sup>13</sup>US-Nuclear Regulatory Commission

## 1.5 Grenzwerte

Für eine einheitliche Beurteilung der Gefahren, welche von Quecksilber und seinen Verbindungen ausgehen, gibt es im Zuge der Gesetzesharmonisierung innerhalb der Europäischen Union ein europaweit harmonisiertes Vorgehen gegen diese Gefahren durch Festlegung von Grenzwerten.

Um eine Gefährdung durch ausgetretenes Quecksilber zu minimieren, ist eine EU-Verordnung verabschiedet worden, welche die Verwendung von Quecksilber in Fieberthermometern und „in anderen Messgeräten, die dafür vorgesehen sind, an den Endverbraucher verkauft zu werden (z.B. Manometer, Barometer, Blutdruckmessgeräte, andere Thermometer)“<sup>14</sup> [Eur07], verbietet. Die Umsetzung dieser Richtlinie verspricht einen Zugewinn an Sicherheit, da eine Hauptemissionsquelle eines normalen Haushaltes (zerbrochene Thermometer) in Zukunft reduziert wird.

Tabelle 1.3: Quecksilbergrenzwerte.

	Quecksilber- dampf	Ethyl- und Methyl- Quecksilber
Bundesrepublik Deutschland <sup>1</sup>		
Arbeitsplatzgrenzwert (TRGS <sup>2</sup> 900) <sup>3</sup>	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$	20,0 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$ <sup>4</sup>
Grenzwert Vollblut	25,0 $\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$	100,0 $\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$
Grenzwert Urin	100,0 $\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$	Keine Angabe
Vereinigte Staaten von Amerika <sup>5</sup>		
Zeit gemittelter Grenzwert	0,05 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$	0,01 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$
Spitzenkonzentrationsgrenzwert	0,1 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$	0,04 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$
Kurzzeitige Maximalbelastung	0,03 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$	0,03 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$
Sofortige Gefahr für Gesundheit/Leben	Keine Daten	10,0 $\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$

<sup>1</sup> TRGS 903; Ausgabe Dezember 2006; BArbBl. 12/2006 S. 167-171 [BGI].

<sup>2</sup> Technische Richtlinie für Gefahrstoffe.

<sup>3</sup> Spitzenbegrenzung: Überschreitungsfaktor 8; Messdauer 15 min, Mittelwert; 4 mal pro Schicht; Abstand 1 h.

<sup>4</sup> Maximale Abgas-Massenkonzentration oder ein max. Abgas-Massenstrom von 0,10  $\frac{\text{kg}}{\text{h}}$ .

<sup>5</sup> [MBOK99].

<sup>14</sup>Entnommen aus 1976L0769-EN-03.10.2007-022.001-1 entsprechend der Richtlinie 76/769/EWG (geändert durch Richtlinie 2007/51/EG).

Zur Erfassung der Gefährdung am Arbeitsplatz sind gesetzliche Vorgaben zu einer maximalen Arbeitsplatzkonzentration und biologischen Grenzwerten und die Durchführung von Überwachungsmessungen gegeben. Einige Grenzwerte sind exemplarisch für Deutschland und die Vereinigten Staaten von Amerika in Tabelle 1.3 angegeben.

Einen Anhaltspunkt liefert folgender Zusammenhang: Eine Langzeitbelastung in einer mit  $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$ -Quecksilber belasteten Atmosphäre führt zu einer Quecksilberkonzentration von  $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$  innerhalb des Urins und  $30 - 35 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$  innerhalb des Vollblutes [MBOK99].

## 1.6 Nachweis- und Detektionsverfahren

Die Massen- und Konzentrationsbestimmung von Quecksilber und seinen Verbindungen erfolgt über diverse chemisch-analytische und in neuerer Zeit, physikalisch-analytische Verfahren wie z.B. fotometrische Methoden. Neben rein chemisch-physikalischen Verfahren wird, wie in der vorliegenden Arbeit, die Bildung einer binären Quecksilberlegierung ausgenutzt. Diese Quecksilberlegierungen werden Amalgame genannt. Aus Gründen, die in Abschnitt 2.1 auf Seite 29 näher erläutert sind, wird für die Quecksilberdetektion vornehmlich Gold verwendet.

Während die chemischen Verfahren auf Reaktionen von elementarem Quecksilber oder Quecksilberverbindungen mit anderen Reagenzien beruhen, welche durch geeignete Analyseverfahren zu einem quantitativen Messergebnis führen, beruhen die physikalischen Verfahren auf Emission oder Absorption von charakteristischen Wellenlängen (Spektrallinien) des Quecksilbers, so dass die verwendeten Methoden unter die *fotometrischen Messverfahren* fallen.

Da der personelle Aufwand bei den physikalischen Verfahren trotz höherer Anschaffungskosten für die Geräte deutlich geringer ausfällt, eine kontinuierliche Messung möglich ist und die Nachweisgrenzen und Genauigkeiten den Belangen in der Umweltanalytik genügen, werden Systeme basierend auf den physikalischen Messverfahren heutzutage am häufigsten eingesetzt. Für den Einsatz als mobiles System sind sie allerdings unter anderem hinsichtlich ihres Energiebedarfes und der Größe eher ungeeignet.

### 1.6.1 Fotometrische Verfahren

Für diese Verfahren ist essentiell, dass eventuell vorliegende Quecksilberverbindungen ( $\text{Hg}^{1+}$  bzw.  $\text{Hg}^{2+}$ ) vor der Analyse zu elementarem Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) durch geeignete Reaktionen reduziert werden. Für Blutuntersuchungen mit AAS<sup>15</sup> wird das ionisch vorliegende Quecksilber durch Zugabe des Reduktionsmittel Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ , ein weiteres geläufiges Reduktionsmittel ist Zinn(II)-chlorid,  $\text{SnCl}_2$ ) in detektierbares, elementares Quecksilber ( $\text{Hg}^0$ ) überführt [SD79].

Liegt das zu detektierende Quecksilber in seiner Dampfphase vor, so bietet es sich an, das Quecksilber in Goldwolle oder einem Goldgitter zu binden und dann durch thermische Einwirkung auf das Gold im Messsystem freizusetzen. Mittels dieses Verfahrens konnte eine Detektionsgrenze von 0,04 ng Quecksilber in Kombination mit einer Kaltdampf-AAS erreicht werden [CMNS02]. Als Nachweisgrenze für die Kaltdampf-AAS werden in der Literatur Quecksilberkonzentrationen von  $1 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$  [Cam01, S.4-47] (Probenvolumen 50  $\mu\text{L}$ ) bis hinab zu  $0,5 \frac{\text{pg}}{\text{L}}$  [Sch08, S.244] (Probenvolumen 50 mL) angegeben. In Tabelle 1.4 werden die unterschiedlichen Nachweisgrenzen für die Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber angegeben.

Tabelle 1.4: Nachweisgrenzen für einige Metalle mit unterschiedlichen AAS-Techniken (nach [Sch08]).

	Flammen-AAS	Graphitrohr-AAS <sup>1</sup>	Hybrid-AAS <sup>2</sup>
Arsen	$20,0 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$	$0,2 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$	$0,01 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$
Blei	$10,0 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$	$0,05 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$	
Cadmium	$0,5 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$	$3,0 \frac{\text{pg}}{\text{L}}$	
Quecksilber	$200,0 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$	$2,0 \frac{\text{ng}}{\text{L}}$	$0,5 \frac{\text{pg}}{\text{L}}$ <sup>(3)</sup>

<sup>1</sup> Probenvolumen für Graphitrohr-AAS beträgt 0,1 mL

<sup>2</sup> Probenvolumen für Hybrid-AAS beträgt 50 mL

<sup>3</sup> Kaltdampftechnik, 50 mL Probenvolumen mit Anreicherung an einem Goldnetz

<sup>15</sup> Atom-Absorptions-Spektrometrie

Generell lassen sich die Prinzipien der Fotometrie in zwei grundsätzliche Verfahren teilen:

- Absorptionsverfahren
- Emissionsverfahren

Auf diese wird im Folgenden genauer eingegangen, da sie die derzeit gebräuchlichsten Verfahren zur Detektion darstellen.

### 1.6.1.1 Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS)

Die AAS basiert als fotometrisches Messverfahren auf der Absorption verschiedener Wellenlängen entsprechend der in der Probe enthaltenen Elemente. Jedes Element hat charakteristische Emissions- und Absorptionswellenlängen, welche detektiert und den einzelnen Elementen zugeordnet werden können. Die wellenlängenabhängige Extinktion ( $E_\lambda$ ) kann durch den Zusammenhang zwischen Konzentration ( $c$ ) des Elementes innerhalb des Analyten, der eingestrahlten Lichtintensität ( $I_{Ref}$ ) zum transmittierten Lichtintensitätsanteil ( $I_{Trans}$ ) mit dem wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon_\lambda$ ) der Probendicke ( $d$ ), beschrieben durch das *Lambert-Beer'sche* Gesetz, errechnet werden:

$$E_\lambda = -\log\left(\frac{I_{Trans}}{I_{Ref}}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d. \quad (1.3)$$

Um eine Substanz in ihre einzelnen Atome zu zerlegen, ist es nötig, diese in einer Atomisiereinheit in anregbare, aber nicht in angeregte Atome zu überführen, so dass nach der charakteristischen Extinktion die erhaltenen Spektren nach einem Monochromator einem Detektor zugeführt und zu einem Extinktionsspektrum zusammengeführt werden können. Um dies zu erreichen wird vorher ein Referenzspektrum ohne eingeführte Probe aufgenommen und dieses vom Probenspektrum subtrahiert.

Die Abschwächung einer charakteristischen Wellenlänge erfolgt durch den Zusammenhang, dass die Atome durch charakteristische Wellenlängen elektronisch angeregt werden, folglich die entsprechende Lichtenergie absorbiert wird. Die angeregten Atome wiederum strahlen durch die Atom-Fluoreszenz Photonen isotrop in alle Raumrichtungen (Kugelwelle:  $4\pi$ ) ab. Jedoch wird nur ein zu  $4\pi$  vergleichbar kleiner Raumwinkel von der Optik der folgenden Analyseeinheit über-



schritten und folglich eine vernachlässigbar kleine Lichtintensität detektiert, was einer Auslöschung der charakteristischen Wellenlänge gleichkommt.

Die Atomisierung wird vornehmlich durch thermische Einwirkung vorgenommen und unterscheidet die einzelnen Verfahren:

#### **Flammen–Atomabsorptionsspektrometrie (F-AAS)**

Die Dissoziation wird durch thermische Energie in einer Gasflammen-Atmosphäre erreicht.

#### **Graphitofen–Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)**

Die Dissoziation erfolgt durch steilrampige Aufheizung in einem Graphitrohr-Ofen.

#### **Kaltdampf- oder auch Hybrid–Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)**

Die Kaltdampftechnik findet bei der Detektion und Konzentrationsmessung von Quecksilber Anwendung, da Quecksilber durch seine Eigenschaften bei geringen Temperaturen von ca. 100 °C abdampft und detektiert werden kann. Die Hybrid-Technologie basiert auf der Überführung der nachzuweisenden Stoffe in ihre Hydride und deren Dissoziation und Messung mittels F-AAS.

#### **High-Resolution Continuum Source Atomabsorptionsspektr. (HR-CS AAS)**

Bei diesem Verfahren kommt eine Xenon-Kurzbogenentladungslampe zum Einsatz, welche ein sehr breitbandiges, intensives Spektrum emittiert, so dass keine Element-spezifischen Leuchtmittel mehr eingesetzt werden müssen.

Wie in der Abbildung 1.2 ersichtlich ist, wird bei der AAS eine aktive Strahlungsquelle benötigt. Hier finden Hohlkathodenstrahler Verwendung, welche mit dem zu detektierenden Stoff versehen sind und folglich in den charakteristischen Wellenlängen strahlen. Um ein Wechseln der Hohlkathoden-Quelle zu vermeiden, sind in modernen Anlagen Xenon-Kurzbogenentladungslampen im Einsatz, die ein intensives und breitbandiges Spektrum emittieren.

#### **1.6.1.2 Optische Atom-Emissions-Spektrometrie**

Bei der *Optischen Atom-Emissions-Spektrometrie* (kurz: OES) basiert das Funktionsprinzip auf der Emission der charakteristischen Wellenlängen durch Anregung. Bekannt ist das Wirkprinzip vom qualitativen Nachweis aus der Chemie

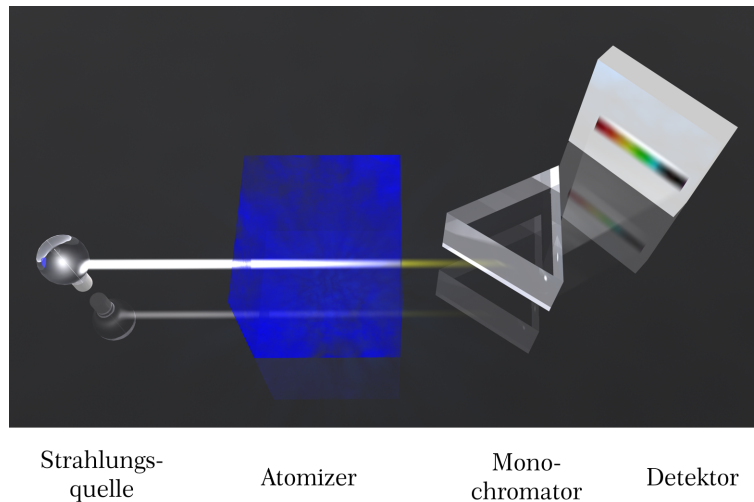


Abbildung 1.2: Prinzipaufbau zur Atom-Absorptions-Spektrometrie

durch eine charakteristische Flammenfärbung (besonders bei Alkali-Metallen) in einer nicht-leuchtenden Bunsenbrennerflamme und dem Analyten an einem ausgeglühten Magnesia-Stab, der in die Flamme gehalten wird. Im Gegensatz zur AAS wird bei diesem Verfahren nicht die Extinktion charakteristischer Wellenlängen beim Durchtritt durch die angeregten Atome ermittelt, sondern die ausgesendete Strahlung der durch in einer Strahlungsquelle (Bögen, Funken, Flammen und Plasmen) angeregten Analytatomte, welche unter Emission von Strahlung charakteristischer Wellenlängenverteilung auf den energetischen Grundzustand zurückkehren, gemessen [Mer94]. Vergleichbar zur AAS korreliert die Leuchtintensität zur Analytkonzentration in einem proportionalen Verhältnis.

## 1.6.2 Chemische Verfahren

Gegenüber den physikalischen Verfahren der Fotometrie liegt ein großer Vorteil der chemischen Verfahren in dem zum Teil deutlich geringeren apparativen Aufwand und folglich geringeren Gesamtkosten für eine Analyse. Den geringeren Kosten stehen jedoch ein deutlich größerer Aufwand hinsichtlich des benötigten Personals und dessen Qualifikation, eine Einschränkung der örtlichen Möglichkeiten, da eine Laborausstattung zum Teil notwendig ist, die Notwendigkeit der Vorbereitung und des Bevorratens der jeweiligen Chemikalien und Zubereitungen, die Schwierigkeiten bei einer exakten quantitativen Messung und nicht zuletzt die schwierige Realisierbarkeit einer zeitkontinuierlichen, quantitativen in-situ Messung gegenüber. Nordlander [Nor27] stellt beispielsweise ein „*Device*

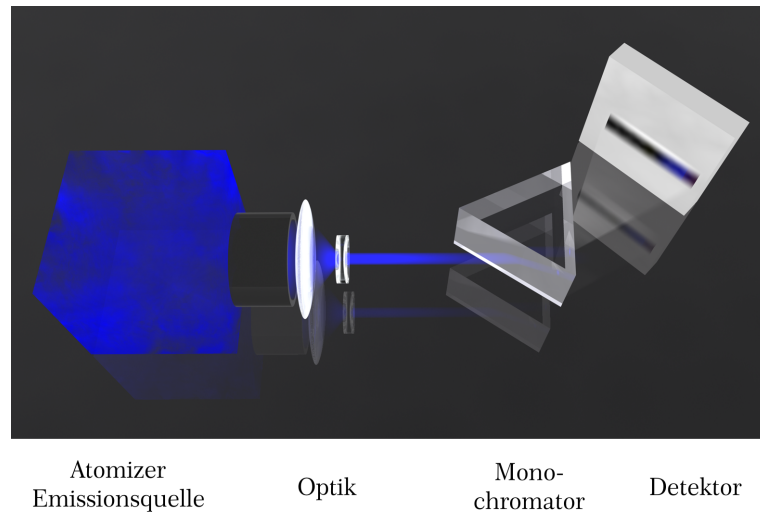


Abbildung 1.3: Prinzipaufbau zur Atom-Emissions-Spektrometrie

for *Continuous and Automatic Registration*“ vor, welches eine quasi in-situ Messung ermöglicht. Dieser Aufbau stellt jedoch keine Konkurrenz zu heutigen Methoden dar, weder in Messgeschwindigkeit noch in Nachweisgrenze und Auflösung. Chemische Nachweisverfahren eignen sich jedoch zum schnellen, qualitativen Quecksilbernachweis (z.B. der Selenulfid-Nachweis) als Einmalsensor („*disposal sensor*“).

Des Weiteren werden im Folgenden Verfahren vorgestellt, die mittels einer chemischen Reaktion, welche durch fotometrische Verfahren quantitativ ausgewertet, Quecksilber und Quecksilberverbindungen detektieren und mengenmäßig bestimmen können.

### 1.6.2.1 Selenulfid-Sensor

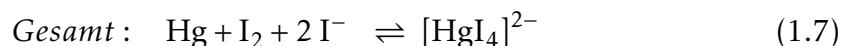
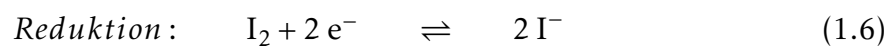
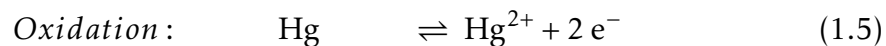
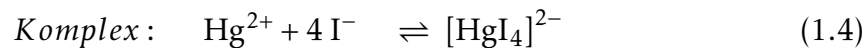
Glücklicherweise stellt das Selenulfid eine Ausnahme unter den ansonsten recht giftigen Selenverbindungen dar [HK69], denn es zeichnet sich durch Unlöslichkeit in Wasser aus. Das entsprechend B. W. NORDLANDER [Nor27] frisch hergestellte Selenulfid wird als Pulver auf eine Oberfläche aufgebracht (Papier etc.) und der quecksilberhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, so dass die Reaktion, ersichtlich durch eine Schwarzfärbung der Schicht, stattfinden kann. Die Intensität der Schwarzfärbung, welche zusätzlich zur Quecksilberdampfkonzentration auch von der Expositionsdauer abhängt, ist ein Maß für die Quecksilberkonzentration, so dass für eine Konzentrationsbestimmung oder -abschätzung der nun verfärbte Sensor mit einer Schwärzung einer bekannten Normallösung vergli-

chen wird. Auf dem gleichen Prinzip basiert das Verfahren von K. D. JØRGENSEN [Jør74], bei dem statt des Selensulfid Palladiumchlorid ( $\text{PdCl}_2$ ) zur Verwendung kommt, welches bei Quecksilberbelegung eine Reduktion zum elementaren Palladium erfährt, und dieses sich durch einen dunklen Farbton (Schwarzfärbung) erkennen läßt.

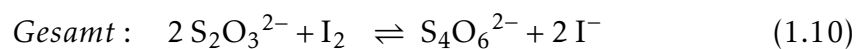
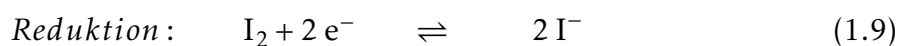
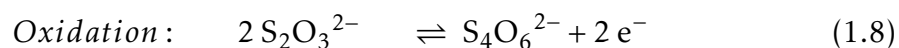
Eine Weiterentwicklung des Ansatzes, welcher von NORDLANDER beschrieben wurde, ist durch M. M. NAOUM [NTJK75] mittels einer „Markierung“ durch radioaktives Krypton des Selensulfides getätigt worden, so dass statt einer Schwarzfärbung eine Änderung des radioaktiven Verhaltens des Sensors (Abspaltung des Kryptons) detektiert werden kann.

### 1.6.2.2 Iodometrie - Titration

Für eine quantitative Quecksilberbestimmung wird eine Rücktitration von Iod mittels Natriumthiosulfat durchgeführt, um auf die eingeleitete Quecksilbermenge rückrechnen zu können [Hin98]. Durch eine mit Essigsäure angesäuerte und mit bestimmter Mol-Menge an Iod/Iodid-Ionen versetzte Lösung wird ein definiertes Analytatmosphärenvolumen durchgeleitet, so dass das darin enthaltene elementare Quecksilber in den stabilen Tetraiodomercurat(II)-Komplex überführt wird (Reaktionsgleichung 1.4 und 1.7):



Das nach der Oxidation des Quecksilbers (Reaktionsgleichung 1.5) verbleibende Iod (Reaktionsgleichung 1.6) wird mittels Thiosulfat-Anionen (Reaktionsgleichung 1.8) definierter Konzentration (Titrierlösung) wieder zum Iodid reduziert (Reaktionsgleichung 1.9):



Nach dem Farbumschlag, der den Endpunkt der Titration angibt, lässt sich nun auf die durchgeleitete Menge an Quecksilber rückrechnen. Die Reaktionsglei-

chung 1.7 zeigt, dass für jedes Quecksilberatom ein Iod-Molekül verbraucht wurde. Die ermittelte Iod-Menge entspricht der Differenz der vorgelegten und der durch Oxidation des Quecksilbers verbrauchten Menge.

### 1.6.2.3 Dithizon - Titration oder Fotometrie

Eine weitere titrative Quecksilberbestimmung kann unter Einsatzes von Dithizon<sup>16</sup> durchgeführt werden. Dithizon bildet mit Schwermetallen charakteristisch-farbige Komplexe, so dass sich neben der reinen Titration, also dem Einsatzes des Dithizon als Farbstoff, mit diesem Verfahren auch eine Auswertung mittels Colori- oder Fotometrie anbietet [MS57], da Dithizon in charakteristischen Wellenlängenbereichen eine konzentrationsabhängige Extinktion aufweist.

Da die Vorbereitung deutlich aufwendiger ist und bei der Ausführung umweltschädliche, teratogene oder cancerogene Chemikalien (z.B. wird Tetrachlorkohlenstoff eingesetzt) zum Einsatz kommen, ist eine Quecksilberbestimmung nur im Labor durchführbar. Da bei diesem Verfahren im direkten Vergleich zur Iodometrie die Nachweisgrenzen und Auflösung deutlich größer ist - vor allem beim Einsatz mit fotometrischer Auswertung -, ist es für eine genaue quantitative Analyse der Iodometrie vorzuziehen.

### 1.6.2.4 Quecksilber-Prüfröhrchen

Einen großen Bekanntheitsgrad hat diese Art des quantitativen Nachweises durch Alko(hol)-Teströhrchen („Dräger®-Röhrchen“), eingesetzt in Alkoholmessungen im Straßenverkehr, erhalten. Das Funktionsprinzip für die Quecksilberprüfröhrchen (CH 23101) ist ähnlich den Alkoholteströhrchen: Durch eine chemische Reaktion wird in einer Substanz ein Farbumschlag erreicht. Im Falle der Quecksilber-Prüfröhrchen ist es ein Farbumschlag von hellgelb-grau zu orange, sobald eine bestimmte Quecksilberdampfmenge durch das Röhrchen geleitet worden ist. Daher wird für einen quantitativen Messansatz mittels einer Saugpumpe die zu analysierende Atmosphäre durch das Röhrchen gezogen und dabei das gepumpte Gasvolumen (Hubzahl) bestimmt, bis im Röhrchen der charakteristische Farbumschlag festgestellt werden kann. Nun kann mittels des gepumpten Gasvolumens und dem „Röhrchenfaktor“, der die Menge an Quecksilber widerspiegelt bei dem der Farbumschlag auftritt, die Konzentration des Quecksilbers in der Analytatmosphäre errechnet werden [Drä91]. Bei dem o.g.

<sup>16</sup>Diphenylthiocarbazon, ein Chelatkomplexbildner welcher als sensitives Reagenz beim chem. Nachweis von Schwermetallen eingesetzt wird.

Röhrchen sollte sie sich im Bereich von 0,05... 2 mg als Standardmessbereich befinden. Die Standardabweichung ist mit  $\pm 30\%$  angegeben.

Das Röhrchen besteht aus Glas, in dem als erstes eine Vorreinigungsschicht eingebracht ist, welche Verunreinigungen aus der zu analysierenden Atmosphäre entfernt um Störungen des folgenden Messprozesses zu verhindern. Die folgende Anzeigeschicht besteht aus einem Gemisch von Goldchlorid und einem Hg(II)-Salz, das dann durch Quecksilberanlagerungen aus der Analytatmosphäre intermediär in ein stark reduzierendes Hg(I)-Salz überführt wird, welches folgend das Goldchlorid zu kolloidalem Gold reduziert. Das Vorliegen von kolloidalem Gold wird als der charakteristische Farbumschlag wahrgenommen.

Da das Messergebnis durch die Anwesenheit von Halogenen mit erheblichen Minusfehlern behaftet ist, ist eine Messung in solchen Umgebungen nicht zu empfehlen bzw. nicht möglich.

#### 1.6.2.5 Chemische Sensoren mit folgender fotometrischer Messung

Zum Nachweis von Quecksilberverbindungen in flüssigen Medien mit einer Detektionsgrenze von  $660 \frac{\text{fg}}{\text{L}}$  wird von A. D. CAMPIGLIA et al. [RHC06] (vgl. auch [ZZ06]) ein kombinierter Ansatz von chemisch-physikalischen Effekten und einem folgenden fotometrischen Messverfahren beschrieben. In diesem Ansatz werden zuerst alle Quecksilberverbindungen chemisch reduziert, um das nun elementare Quecksilber folgend an die der Lösung zugesetzten Gold-Nanostäbe zu binden. Durch dieses Anlagern (vgl. Kapitel 1.6.3 auf der rechten Seite) verschiebt sich das Absorptionsspektrum der Lösung in Korrelation zur Quecksilberkonzentration. Dieses Ansatz bietet mit einfachen Mitteln ein schnelles und vor allem, sehr empfindliches Analyseverfahren.

Erweitert wurde dieses Verfahren von G. SZULCZEWSKI et al. [HCM<sup>+</sup>02] durch Verwendung von Silbernanopartikeln, welche eine stärkere Blau-Verschiebung des Spektrums aufzeigen als die zum Vergleich mituntersuchten Goldnanopartikel. Es konnte dabei gezeigt werden, dass bei Verwendung von Goldnanopartikeln keine Amalgamierung auftrat, was ein interessanter Aspekt hinsichtlich der in dieser Arbeit verwendeten chemischen Goldabscheidung (vgl. Kapitel 3.3.3.5 auf Seite 123) darstellt, welche aus einer Lösung mit Goldnanopartikeln eine Goldschicht aufbaut. Da aber die Nanopartikel nur als Nukleationsschicht verwendet werden, besteht kein Grund zur Annahme, dass auf Nanopartikeln aufgewachsene Goldschichten ein ähnliches Verhalten zeigen. Die Versuche im vierten Kapitel ab Seite 147 bestätigen diesen Sachverhalt.

Im von S. J. LIPPARD et al. [NRL06] vorgestellten Verfahren werden die zu detektierenden Quecksilbersalze an fluoreszierende Tinten gebunden, die eine Korrelation zwischen Quecksilberionenmenge, welche im Bereich von wenigen ppb<sup>17</sup> nachgewiesen werden können, und entsprechender Fluoreszenz zeigen. Auch bei diesem Ansatz sind fotospektrometrische Messgeräte zur Auswertung nötig.

G. SZULCZEWSKI et al. [HS02] untersuchten weitergehend zu dem oben erwähnten Ansatz die Änderung der bei einer Oberflächen-Plasmonenresonanzspektroskopiemessung<sup>18</sup> gemessenen Reflektivität durch die Anlagerung von Quecksilber an einem dünnen Film aus reinen Gold- oder Gold-Silber-Filmen unterschiedlicher Dicke. Hierbei konnte festgestellt werden, dass es für die untersuchten Filme einen spezifischen Winkel gibt, bei dem sich eine Änderung der Reflektionsstärke proportional zur Quecksilberbedeckung des untersuchten Filmes ergibt. Ähnlich wie beim erstgenannten Ansatz zeigt sich hier, dass ein Gold beschichteter Silberfilm (15 nm Au auf 35 nm Ag) eine leicht größere Empfindlichkeit als ein reiner Goldfilm (50 nm Au) ergibt.

### 1.6.3 Metallfilmsensoren mit Amalgambildung

Ein Amalgam (abgeleitet vom griechischen *amalos*, das Weiche und *gamos*, die Vereinigung, Hochzeit [HW95]) ist die chemische Bezeichnung für eine mindestens binäre Metalllegierung mit Quecksilber. Da sich viele Metalle in Quecksilber lösen, ist eine Vielzahl an Amalgamen bekannt (siehe hierzu Tabelle 1.5 auf der nachfolgenden Seite und Abbildung 1.4 auf Seite 26).

Die Löslichkeit von Quecksilber in anderen Metallen unter der Bildung von den entsprechenden Metallamalgamen wurde und wird auch weiterhin ausgenutzt, um einerseits Quecksilber für eine quantitative Messung zu akkumulieren (z.B. ein Goldnetz) und als zweite Möglichkeit, um andere Metalle aufzukonzentrieren [Jan59] bzw. in früheren Zeiten, diese Metalle überhaupt erstmals gewinnen zu können. Anwendung hat das Quecksilber bei der Metallraffination gefunden. Hier wird es zur Amalgamierung eingesetzt, um Mehrmetalllaugen in einem von der Duisburger Kupferhütte entwickelten Prozess nach den enthaltenen Metallen aufzutrennen.

In den Anfängen der quantitativen Quecksilbermessung wurde mit Hilfe eines recht komplizierten Verfahrens [SL31], bei dem das Quecksilber mittels Galvanik aus der Lösung an Drähten abgeschieden wurde, dieses aus den Drähten in

---

<sup>17</sup>parts per billion

<sup>18</sup>SPRS - Surface Plasmon Resonance Spectroscopy

Tabelle 1.5: Metall-Partner für die Amalgam-Generierung und ihre Löslichkeit bei einer Temperatur von 18 °C (nach [HT27]).

Gruppe	Element	OZ	Symb.	Masse in u	Löslichkeit in Gew.-%
Alkaimetalle (Gruppe 1)	Lithium	3	Li	6,94	0,09
	Natrium	11	Na	22,99	0,68
	Kalium	19	K	39,10	0,8
	Rubidium	37	Rb	85,47	1,54
Erdalkalimetalle (Gruppe 2)	Magnesium	12	Mg	24,31	0,24
	Calcium	20	Ca	40,08	0,3
	Barium	56	Ba	137,33	0,33
Eisengruppe (Gruppe 8)	Eisen	26	Fe	55,85	$1,0 \cdot 10^{-17}$
	Ruthenium <sup>1</sup>	44	Ru	101,07	$\approx 0$
Kobaltgruppe (Gruppe 9)	Kobalt	27	Co	58,93	0,17
	Rhodium <sup>2</sup>	45	Rh	102,91	$\approx 0$
Nickelgruppe (Gruppe 10)	Nickel	28	Ni	58,69	$5,9 \cdot 10^{-4}$
	Palladium	46	Pd	106,42	$\approx 0$
Kupfergruppe (Gruppe 11)	Kupfer	29	Cu	63,55	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	Silber	47	Ag	107,87	$4,2 \cdot 10^{-2}$
	Gold	79	Au	196,97	0,13
Zinkgruppe (Gruppe 12)	Zink	30	Zn	65,38	2,15
	Cadmium	48	Cd	112,41	4,92
	Quecksilber	80	Hg	200,59	—
Borgruppe (Gruppe 13)	Aluminium	13	Al	26,98	$2,0 \cdot 10^{-3}$
	Thallium	81	Tl	204,38	42,8
Kohlenstoffgruppe (Gruppe 14)	Silizium <sup>3</sup>	14	Si	28,09	$\approx 0$
	Zinn	50	Sn	118,71	0,62
	Blei	82	Pb	207,2	1,3
Stickstoffgruppe (Gruppe 15)	Antimon	51	Sb	121,76	$2,9 \cdot 10^{-5}$
	Bismut	83	Bi	208,98	1,4

<sup>1</sup> „The solid solubility of Hg in Ru is immeasurably small...“ nach [Mof84]

<sup>2</sup> „The solubilities of Rh in Hg, and of Hg in Rh, are very small.“ nach [Mof84]

<sup>3</sup> Nach [HA58]



dem Glasröhrchen mittels Erwärmens ausgetrieben, in dem die Drähte während der Erwärmung eingeschlossen waren, aus der resultierenden Dampfphase dann und zu kleinen Kügelchen kondensiert, die am unteren Ende des Rohrs gesammelt wurden, die Mengenbestimmung durchgeführt. Diese Kügelchen wurden später mit Hilfe eines Mikroskops mit Mikrometer-Skalenokulars in ihrer Dicke bestimmt, um so auf die Quecksilbermenge rückrechnen zu können. Die angegebene minimale nachweisbare Menge von 1  $\mu\text{g}$  ist mit den heutigen minimalen Nachweismengen nicht mehr zu vergleichen und somit ist das Verfahren alleinig des historischen Hintergrundes wegen erwähnt. Die heutigen Verfahren verwenden die vorherige Bindung bzw. Akkumulation des Quecksilbers in einer feinen Goldwolle, um so das Quecksilber gezielt mittels kurzzeitiger Erwärmung der Goldwolle freizusetzen (Kaltdampf-Verfahren) und anschließend detektieren zu können (vgl. Kapitel 1.6.1.1 auf Seite 16).

Neben der reinen sorbierenden Wirkung (vgl. Kapitel 2.1.3 auf Seite 41) durch die Amalgamierung und der späteren Extraktion und Messung des Quecksilbers hat J. J. McNERNEY et al. 1972 die durch die Amalgamierung einer dünnen Goldschicht entstehende Widerstandsänderung während der Exposition in einer Quecksilberdampf-atmosphäre gemessen und ausgewertet [MBH72]. Entsprechend der Widerstandsänderung konnte auf die Konzentration an Quecksilber in der Analytatmosphäre geschlossen werden, so dass durch diesen Wirkmechanismus eine neue Art von Sensoren möglich geworden ist.

### 1.6.3.1 Detektion durch Widerstandsänderung

Basierend auf dem erstmals von McNERNEY et al. angewendeten Mechanismus der Detektion einer Widerstandsänderung einer Metallschicht durch Quecksilbersorption findet das Prinzip neben den in dieser Arbeit vorgestellten Quecksilbersensoren auch in weiteren Arbeiten Anwendung [Sch03, RMM<sup>+</sup>06, KKNF06, ALJR<sup>+</sup>01].

Grob lassen sich die vorgestellten Sensoren in Einweg-Produkte ohne die Möglichkeit einer Regeneration und in Sensoren, die eine Möglichkeit der Regeneration bieten, unterteilen. Die Regeneration erfolgt durch eine Erwärmung der Sorptionsschicht um das Quecksilber wieder auszutreiben, bzw. es wieder in seine Dampfphase zu überführen. Je nachdem, ob es sich nur angelagert hat (*Adsorption*) oder es ein Amalgam gebildet hat, es folglich in das Innere der Goldschicht vorgedrungen ist (*Absorption*), sind hier die Anzahl an Regenerationszyklen durch Materialermüdung und Alterung mehr oder wenig stark begrenzt.

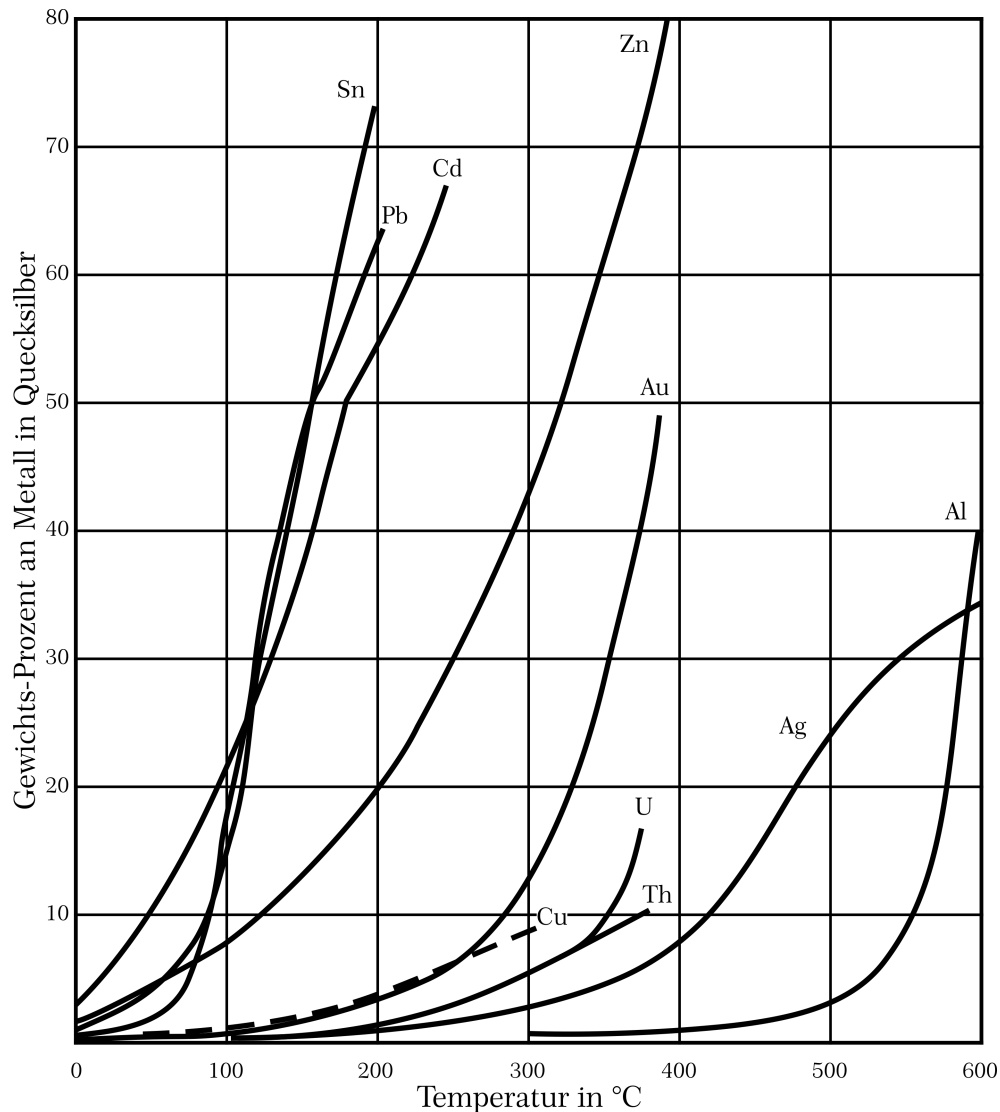


Abbildung 1.4: Temperaturabhängige Löslichkeit von Metallen in Quecksilber (nach [Jan59]).

Ein Sensor mit der Möglichkeit der Regeneration wurde 2002 von K. SCHAMBACH in ihrer Dissertation [Sch03] und in einem entsprechenden Patent [ESW] vorgestellt. Dieser Sensor basiert auf einem mikromechanischen, halbleitertechnologischen Prozess und soll in dieser vorliegenden Arbeit auf Nanometerabmessungen vorangetrieben werden, um die Ansprechgeschwindigkeit und Größe weiter minimieren zu können. Die Goldschicht wurde indirekt durch eine Siliziumnitridmembran hindurch ganzflächig beheizt, um die für die Regenerierung benötigte Temperatur von  $\approx 150$  °C zu erreichen. Diese indirekte, großflächige Heizung erfordert einen erheblichen Energieaufwand, um den Sensor wieder einsatzbereit zu erhalten, obgleich die Rückseite unter der Sensorfläche mittels nasschemischer, anisotroper Ätzung für die thermische Isolation freigelegt wurde.

Exemplarisch für einen Wegwerf („*disposal*“) oder Einmal-Sensor soll die Arbeit von V. RAFFA et al. [RMM<sup>+</sup>06] hier kurz vorgestellt werden. Dieser Sensor wurde auf einer Keramikplatte in Form einer SIM<sup>19</sup>-Karte, eingesetzt in Mobiltelefonen, realisiert. Bei diesem Ansatz steht die einfache Handhabung im Vordergrund, so dass sich mit diesem Sensor mobile Messgeräte leicht verwirklichen lassen.

Ein weiterer Einweg-Sensor stellt der von S. KEEBAUGH et al. [KKNF06] vorgestellte Nano-Golddraht-Sensor für Quecksilber-Ionen in wässriger Lösung dar. Er besteht aus einem einzigen Gold-Nanodraht, welcher über Platin-Kontaktpads eine Widerstandsänderung entsprechend der Quecksilber-Ionenkonzentration zeigt. Die Breite der Drähte variiert von 20 nm bis 40 nm bei einer konstanten Drahtlänge von 20 µm für die vorgestellten Sensoren. Die Höhe des Nanodrahts wurde mit 40 nm bei einem festen Wert belassen, definiert durch die aufgesputterte Goldschichthöhe, welche mittels Lift-Off-Technik strukturiert wurde.

### 1.6.3.2 Detektion durch Massenänderung - Gravimetrie

Neben der messbaren Änderung des Widerstandsverhaltens der Quecksilber ausgesetzten Metallschicht besteht die Möglichkeit, die Änderung der Masse der Sorptionsmetallschicht zu verfolgen. Dieser Ansatz wird beispielsweise von J. DRELICH et al. [DWX08] verfolgt. Zu diesem Zweck wird ein mikro-mechanischer Cantilever-Beam<sup>20</sup>, auf dessen Ende eine dünne Goldschicht (die Schichtdicke beträgt 10 nm) durch Sputtern aufgebracht worden ist, in Resonanzschwingung der Frequenz  $f_0$  gebracht. Durch eine zusätzliche Masse  $\Delta m$ , welche durch das sorbierte Quecksilber gegeben wird, ändert sich die entsprechende Resonanzfrequenz  $f_{Hg}$  des Balkens, so dass sich die sorbierte Quecksilbermenge durch die Resonanzfrequenzverschiebung entsprechend der Formel 1.11 berechnen lässt. Die Formel muss dann um einige hier zum einfacheren Verständnis weggelassenen Parameter und Konstanten erweitert werden.

$$\Delta m \propto \left( \frac{1}{f_{Hg}^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (1.11)$$

<sup>19</sup>Subscriber Identity Module - hat die rechteckigen Aussenmaße von 25 mm · 15 mm.

<sup>20</sup>engl. für Auslegebalken - ein in der Mikromechanik einseitig eingespannter, freitragender Balken

Die in der Analytatmosphäre vorliegende Konzentration kann folgend mittels der Analytzufuhr rate  $Q$ , der Messzeit  $t$  und der ermittelten Quecksilbermenge  $m_{Hg}$  anhand dem Zusammenhang

$$c_{Hg} = \frac{m_{Hg}}{Q \cdot t} \quad (1.12)$$

errechnet werden. Eine Regenerierung des Sensors geschieht durch eine 20 minütige Temperung bei einer Temperatur von 350 °C. Nach dieser Prozedur liegt die Resonanzfrequenz wieder bei ihrem Ausgangswert vor einer Quecksilbersorption.

Auf dem gleichen Prinzip fußt der Ansatz von L. MANGANIello et al. [MRV02], wobei hier anstatt eines MEMS<sup>21</sup>-Cantilevers ein mit Gold bedampfter Piezokristall zum Einsatz kommt, dessen Resonanzfrequenz sich wie im vorangegangenen Beispiel durch die Massenzunahme der Goldschicht durch Quecksilbersorption entsprechend ändert.

---

<sup>21</sup>Mikro-Elektro-Mechanisches-System

# Kapitel 2

## Designgrundlagen zum Quecksilbersensor

Innerhalb dieses Kapitels werden die Grundlagen zu verschiedenen Quecksilbersensoren hinsichtlich ihres Detektionsprinzips dargestellt. Die Vorgänge bei der Quecksilbersorption an Metallfilmen, der Detektionsschicht für das Quecksilber, werden als wichtigster Schritt eingehend erklärt und erläutert. Folgend wird die Diffusion von Quecksilber aufgegriffen, da für eine partiell belegte Sensoroberfläche die Wahrscheinlichkeit des energetisch ungünstigen Falls *Quecksilber auf Quecksilber* zunimmt, vorher jedoch durch Diffusion die energetisch günstigere Anlagerung an die letzten freien Goldoberflächen versucht wird. Folgend wird auf die Kriterien eingegangen, welche beim Layout der entsprechenden Sensoren in Betracht zu ziehen sind. Während der Layout-Erstellung ist die Beachtung der Kompatibilität und die Verwendbarkeit der einzelnen Materialien essentiell, die beim Aufbau der Sensoren zum Einsatz kommen sollen. Weiterhin sind die entsprechenden Eigenschaften bei der Materialauswahl zu berücksichtigen. Abgeschlossen wird das Kapitel mit Betrachtungen zu den Fehlerquellen bei der Quecksilberdetektion an einem auf der Sorption mit resultierender Widerstandsänderung basierendem Goldfilm.

### 2.1 Detektionsprinzip

Das grundlegende Detektions- oder Sensorprinzip der im Folgenden in dieser Arbeit vorgestellten Bauelemente basiert auf der Veränderung des elektrischen Wi-

derstandes einer Metallschicht. In Anlehnung an den in Kapitel 1.6.3.1 auf Seite 25 vorgestellten Quecksilberdetektionsmechanismus handelt es sich folgend um eine Goldschicht, wenn nicht anders vermerkt.

### 2.1.1 Materialwahl für die metallische Sensorschicht

Bevor eine Auswahl für die Sensorschicht erfolgen kann, werden die Eigenschaften der Legierungsbildung zwischen Quecksilber und den in Betracht zu ziehenden Metallen erläutert. Insbesondere sind die Eigenschaften der entstehenden binären Metalllegierungen in Bezug auf ihre Beständigkeit, Deponier- und Strukturierbarkeit zu beleuchten.

Anhand der Abbildung 1.4 auf Seite 26 ist eine deutliche Abhängigkeit der Quecksilberlöslichkeit einerseits zu den unterschiedlichen dort aufgeführten Legierungspartnern und andererseits von der Temperatur erkennbar. Eine weitere Auffälligkeit wird aus Tabelle 1.5 auf Seite 24 ersichtlich: Mit steigender Atommasse steigt die Quecksilberlöslichkeit. Ausgenommen von dieser Systematik ist die Eisen-, Kobalt- und Nickelgruppe, da bei diesen Elementen die Quecksilberlöslichkeit vernachlässigbar gering ist und entsprechend mit Null angenommen wird. Die in der Tabelle angegebenen Löslichkeiten gelten nur für Amalgame bei einer Entstehungstemperatur von 18 °C unter Normaldruck. Bei erhöhten Temperaturen und Umgebungsdrücken lassen sich deutlich höhere Löslichkeiten erzielen.

Um einen störungsfreien Langzeiteinsatz des Quecksilbersensors zu gewährleisten ist eine Hauptanforderung an die metallische Sensorschicht eine möglichst große chemische Stabilität gegenüber in der Atmosphäre vorkommenden, zum Teil aggressiven Beimengungen wie beispielsweise  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  oder  $\text{HCl}$ , Oxidantien, vornehmlich Sauerstoff oder Ozon<sup>1</sup> in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit, welche zu einer Oxidation der Sensorschicht führen würden. Aus diesem Grund sind alle leicht oxidierbaren Metalle für einen Einsatz nicht empfehlenswert, so dass alle Metalle mit negativem Standardpotential in der elektrochemischen Spannungsreihe (vgl. Tabelle 2.1) folglich von einer Verwendung ausgeschlossen sind. Als geeignete Metalle verbleiben nun die Edelmetalle mit positivem Standardpotential als mögliche Schichtmaterialien. Platin und Palladium scheiden aus, da Palladium eine sehr geringe Neigung zeigt, eine Quecksilberlegierung einzugehen und Platin zusätzlich eine eher amorphe Amalgamoberfläche ausbildet [Gme60][Kör96, S. 71] sowie eine inhomogene Verteilung von Quecksilber-

---

<sup>1</sup>starkes Oxidationsmittel, aus drei Sauerstoffatomen bestehendes Molekül; chem. Formel  $\text{O}_3$

tröpfchen auf der Oberfläche beobachtet werden kann [USH97]. Silber scheidet durch sein im Vergleich zu den anderen Edelmetallen weniger edlen Charakter aus, da eine Silberoberfläche zum „Anlaufen“ (die Bildung einer dunklen Silbersulfid-Schicht mit in der normalen Luft vorkommenden Schwefelwasserstoff-Verbindungen) neigt, so dass eine ungestörte Amalgamierung verhindert wird oder die Notwendigkeit einer aufwendigen Gasreinigung (vor dem Messsensor) entsteht. Der Mehraufwand durch eine Vorreinigung und die verringerte Standzeit des Sensors machen den Vorteil des günstigeren Materialpreises von Silber zunichte.

Aus Gründen der Materialeigenschaften wird trotz der Probleme, die sich in Verbindung mit einer CMOS<sup>2</sup>-Siliziumhalbleitertechnologie (vgl. Kapitel 2.3 auf Seite 71) ergeben, Gold als Metall zum Aufbau der Sensorschicht ausgewählt. Es verspricht die besten Eigenschaften hinsichtlich Inertheit gegenüber Oxidantien. Des Weiteren liegt der Schmelzpunkt des Goldes bei 1064,18 °C, so dass ein Ausheizen der Schicht zur Regeneration des Sensors (vgl. Kapitel 2.1.3.3 auf Seite 51) mit geringerer Gefahr eines Aufschmelzens der Sensorschicht durchgeführt werden kann.

## 2.1.2 Mechanismus der Widerstandsänderung in Metallfilmen durch Adsorptivanlagerung

In diesem Abschnitt werden vier Modelle zur Erklärung des Phänomens der Widerstandsänderung von dünnen Metallfilmen durch Sorption von Gasen bzw. entsprechenden Ionen vorgestellt. Alle Modelle zeigen partiell den gleichen, physikalischen Ansatzpunkt durch welchen sich die Widerstandsänderung erklären lässt. Sie unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihres Umfangs bezüglich der Abbildung der entsprechenden Widerstandsverläufe der beiden Bereiche (linearer und asymptotischer Bereich) bzw. in der reinen Abbildung des linearen Bereichs.

### 2.1.2.1 Modell nach P. ZWIETERING et al.

Das Verhalten von dünnen Metallfilmen (vgl. Kapitel 3.3.2 auf Seite 112) innerhalb einer Gasatmosphäre (vgl. hierzu Abschnitt *Chemisorption*, Kapitel 2.1.3 auf Seite 41) wurde von P. ZWIETERING et al. [ZKv59] eingehend untersucht.

---

<sup>2</sup>Complementary Metal Oxide Semiconductor

Tabelle 2.1: Elektrochemische Spannungsreihe für eine saure Lösung (nach [HW95]).

Element	oxidierte $\rightleftharpoons$ reduzierte Form	Standardpotential $E_0$ in Volt
Fluor (F)	$F_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 F^-$	+3,053
Gold (Au)	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+1,691
Gold (Au)	$Au^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Au$	+1,498
Sauerstoff (O)	$O_2 + 4 H_3O^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 6 H_2O$	+1,229
Platin (Pt)	$Pt^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pt$	+1,188
Palladium (Pd)	$Pd^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pd$	+0,915
Quecksilber (Hg)	$Hg^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,8595
Silber (Ag)	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,7991
Kupfer (Cu)	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,521
Wasserstoff (H <sub>2</sub> )	$2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
Eisen (Fe)	$Fe^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,036
Blei (Pb)	$Pb^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,125
Zinn (Sn)	$Sn^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,137
Nickel (Ni)	$Ni^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Ni$	-0,257
Chrom (Cr)	$Cr^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,744
Chrom (Cr)	$Cr^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Cr$	-0,913
Titan (Ti)	$Ti^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Ti$	-1,208
Aluminium (Al)	$Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$	-1,676

Unter Hochvakuum wurden dünne Schichten in einem Schichtdickenbereich<sup>3</sup> von 10 ... 30  $\mu\text{m}$  aus Nickel, Titan oder Eisen auf eine Glasoberfläche von 120  $\text{cm}^2$  aufgebracht und unterschiedlichen Gasen (Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Ethen<sup>4</sup>) ausgesetzt, während die Leitfähigkeit  $\sigma = \frac{1}{\rho}$  der Metallschicht kontinuierlich gemessen wurde. Die wichtigste Erkenntnis aus den Versuchen ist durch Formel 2.1 ausgedrückt, die den mit einer Materiealkonstanten  $\alpha$  verknüpften Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitsänderung und dem Quotienten aus der

<sup>3</sup>Die Schichtdicke konnte nur basierend auf der Flächen- und Massenangabe aus der Veröffentlichung berechnet werden. Eine exakte Schichtdickenvermessung wurde nicht durchgeführt, daher sind die Dickenangaben als Richtwerte anzunehmen.

<sup>4</sup> $\text{C}_2\text{H}_4$ ; veralteter Trivialname: Äthylen



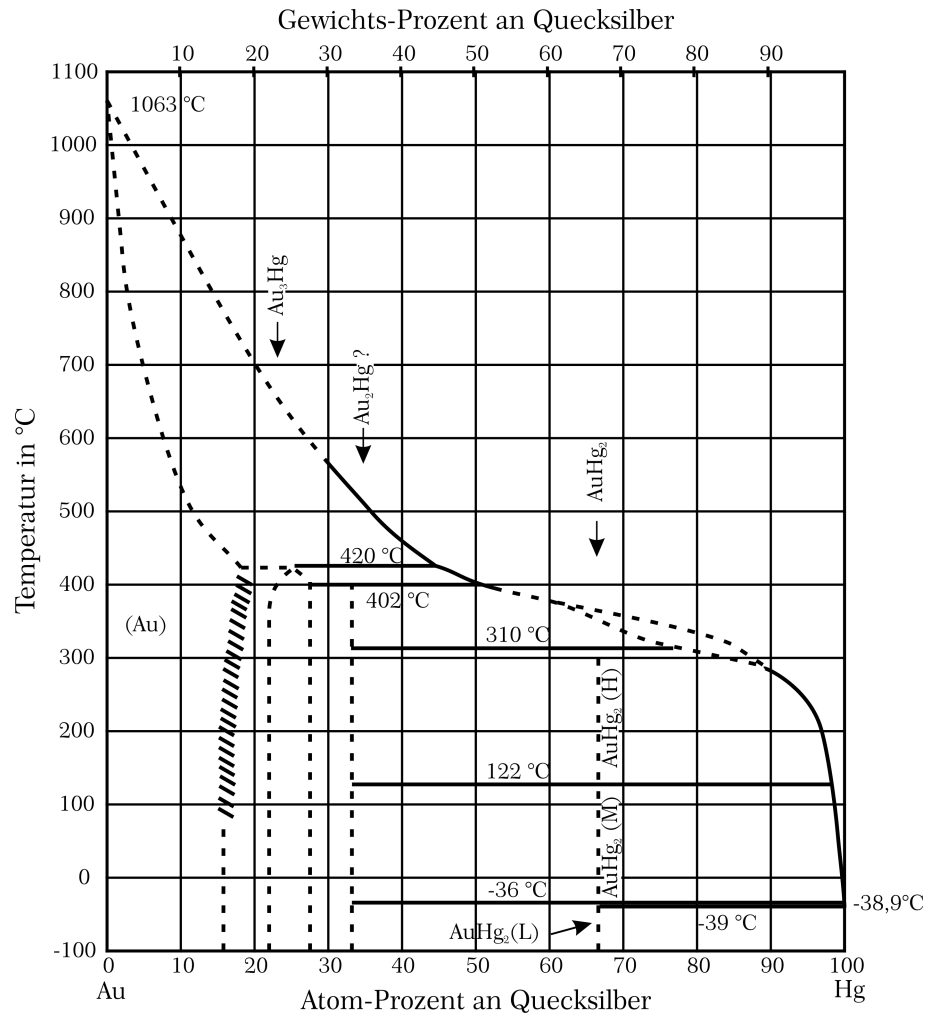


Abbildung 2.1: Binäres Phasendiagramm von Gold und Quecksilber (nach [HA58]).

Anzahl der absorbierten<sup>5</sup> Teilchen ( $n_a$ ) und der im Absorber-Metallfilm vorhandenen Atomen ( $N_0$ ) angibt.

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = -\alpha \cdot \frac{n_{\text{absorbiert}}}{N_0} \quad (2.1)$$

Dieser (lineare) Zusammenhang gilt jedoch nur für die Adsorption bis zu einer Monolage Adsorbt<sup>6</sup>[MBH72, RMM<sup>+</sup>06, NKWD97]. Danach beginnt die Leitfähigkeit abhängig von dem verwendeten Adsorbens<sup>7</sup> und dem zugeleiteten Gas<sup>8</sup> (vgl. [ZKv59]) entweder zu sinken, zu steigen oder sich asymptotisch einem Endwert anzunähern.

<sup>5</sup>angelagertes Teilchen, vgl. Kapitel 2.1.3 auf Seite 41

<sup>6</sup>Molekül, welches an das Adsorbens (hier: Metallfilm) gebunden ist

<sup>7</sup>Feststoff (hier: Metallfilm), an den das zu adsorbierende (Gas)-Molekül gebunden wird

<sup>8</sup>hier ist das Gas das Adsorptiv, welches das (noch) nicht adsorbierte Molekül darstellt

Neben der durch Chemisorption verursachten Widerstandsänderung konnten P. ZWIETERING et al. feststellen, dass die effektive Oberfläche des Adsorbens eine im Vergleich zur geometrischen 10 bis 50-fach vergrößerte Fläche ausweist. Dieses Verhalten kann durch die Filmoberflächenbeschaffenheit, die statt eines durchgehenden Metallfilms eine fein granuliert Schicht aus porösen Agglomerationen von Metallkristalliten aufweist (vgl. hierzu die Abbildungen aus Tabellen 3.9 auf Seite 119 und 3.10 auf Seite 120), erklärt werden. Diese Oberflächenbeschaffenheit erklärt wiederum die zu beobachtende Vergrößerung des elektrischen Widerstandes (vgl. Abbildung 2.6 auf Seite 60) der Schicht, welcher deutlich größer ist als ein mittels des bekannten spezifischen Widerstandes berechneter Filmwiderstandwert.

Zusammenfassend basiert das verwendete Detektionsprinzip für den vorliegenden Quecksilbersensor auf der von P. ZWIETERING et al. dargestellten Leitfähigkeitsänderung. Diese ist bedingt durch eine Adsorption aus der Gasphase. Als Adsorbens kommt aus Gründen, die im Kapitel 2.1.3.1 auf Seite 44 genauer beleuchtet werden, für den hier vorgestellten Sensor ein Edelmetall in die nähere Auswahl - Gold, wie im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde.

### 2.1.2.2 Modell nach V. RAFFA et al.

Eine weitere Methode, den Mechanismus hinter der Widerstandsänderung bei Quecksilbersorption in einem Metallfilm zu erklären, basiert nach V. RAFFA et al. [RMM<sup>+</sup>06] auf der Drude'schen Theorie<sup>9</sup> in Kombination mit der Matthiessenschen Regel<sup>10</sup>: Die Matthiessensche Regel wurde vornehmlich für Bulk-Metalle entwickelt, trifft jedoch auch für Dünnschicht-Metallschichten zu. Des Weiteren lässt sich aus der Regel ableiten, dass diverse Streuprozesse zum Gesamtwiderstand additiv und unabhängig beitragen können, so dass sich für den spezifischen Gesamtwiderstand der Metallschicht folgender Zusammenhang ergibt:

---

<sup>9</sup>Bei dieser Theorie wird ein elektrischer Leiter (vornehmlich Metalle) als ein Ionenkristall betrachtet, in dem sich die Elektronen frei bewegen können. Als Elektronengas sind sie für die Eigenschaft der Stromleitfähigkeit verantwortlich und werden in ihrem Verhalten, ähnlich wie das Verhalten von Gasmolekülen durch die kinetische Gastheorie beschrieben wird, angenommen.

<sup>10</sup>Der spezifische Widerstand eines Metalls setzt sich aus einem temperaturabhängigen Term, welcher durch die Streuung von Elektronen am schwingenden Gitter entstehen (Phononen) und einem temperaturunabhängigen Term, welcher durch die Streuung von Elektronen an Gitterfehlern entsteht, zusammen:  $\rho(T) = \rho_{\text{Phononen}}(T) + \rho_{\text{Gitterfehler}}$ .

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Gesamt}} = & \rho_{\text{spez.Widerstand}} + \rho_{\text{bulk-Streuung}} \\ & + \rho_{\text{Oberflächenstreuung}} + \rho_{\text{Korngrenzenstreuung}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Der Beitrag durch Oberflächenstreuung  $\rho_{\text{Oberflächenstreuung}}$  am Gesamtwiderstand kann für dicke Schichten mit einem Verhältnis  $k = \frac{d_{\text{Schicht}}}{\lambda_0} \gg 1$  vernachlässigt werden, wobei  $\lambda_0 = 3 \text{ nm}$  die mittlere freie Weglänge für ein Elektron im Metall darstellt. Des Weiteren ist der Beitrag der Korngrenzenstreuung  $\rho_{\text{Korngrenzenstreuung}}$  auch vernachlässigbar, wenn die Kristallitgröße des Metallfilms nicht in die Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen  $\lambda_0$  heranreicht. Einen signifikanten Beitrag zum spezifischen Widerstand der Schicht durch die Korngrenzenstreuung  $\rho_{\text{Korngrenzenstreuung}}$  ist nur dann zu erwarten, wenn sich die Schicht aus Kristalliten von geringerer Größe als  $\lambda_0$  zusammensetzt [Ohr01].

Wird die Erkenntnis, dass der Beitrag zum spezifischen Widerstand bei Schichtdicken größer als die mittlere freie Weglänge der Elektronen für die Beiträge aus der Korngrenzen- und Oberflächenstreuung vernachlässigbar ist, auf Formel 2.2 angewendet, so ergibt sich, dass die Widerstandsveränderung bei Quecksilberbelegung der Metallschicht nur noch durch den Einfluss der Bulk-Streuung  $\rho_{\text{bulk-Streuung}}$  hervorgerufen wird. Aus diesem Grund kann und wird der quecksilberbelegte Metallfilm als ein homogener Metallfilm betrachtet und der spezifische Widerstand  $\rho$  im Folgenden mit Hilfe des Drude'schen Modells berechnet:

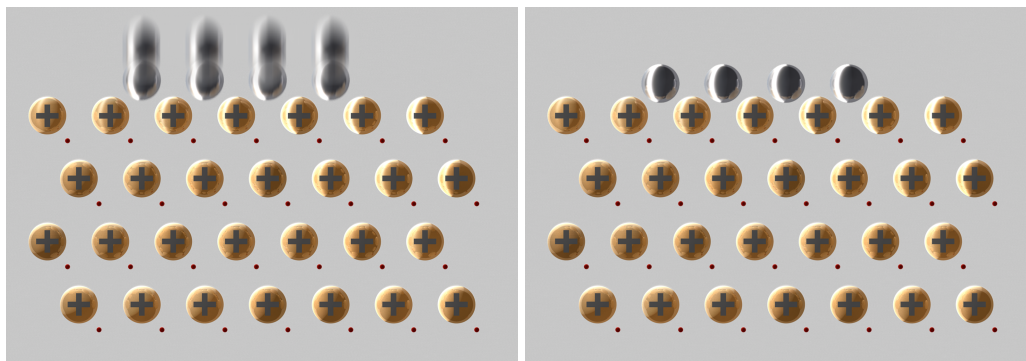
$$\rho = \frac{m_e}{n_h \cdot e^2 \cdot \tau} \quad (2.3)$$

wobei,  $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$  der Elektronenmasse,  $e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  der Ladung eines Elektrons,  $n_h$  der Dichte an freien Elektronen im Metallleiter und  $\tau$  der Relaxationszeit<sup>11</sup> des quecksilberbelegten Metallfilms, welche im Folgenden mit Hilfe der Drude'schen Theorie berechnet wird, entspricht. Basierend auf der Erklärung in Kapitel 2.1.3.1 auf Seite 44 wird davon ausgegangen, dass sich das Quecksilber nur an der Oberfläche des Metallfilms anlagert und keine Diffusion des Quecksilbers in das Gold von staten geht, so dass sich bei der Anlagerung von Quecksilber ein Zustand einstellt, wie er in Abbildung 2.2 gezeigt ist. Die Abbildung zeigt die in der Drude'schen Theorie vertretene Aussage, dass bei

<sup>11</sup>Zeitspanne, die ein System oder Teilchen benötigt, um nach einer Störung oder Anregung wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurückzukommen

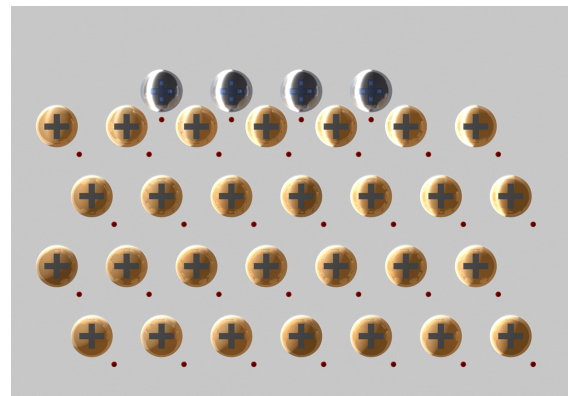
dem Zusammenbringen von Metall-Atomen, um eine neue Legierung zu bilden, die Valenzelektronen (in der Abbildung rot dargestellt) frei vom Metallatomkern durch das Metall wandern können und die Metallionen die Rolle der immobilen positiven Ladungen einnehmen. Da nun davon ausgegangen werden kann, dass die Metallschicht intakt bleibt, wird die Relaxationszeit der quecksilberbelegten Metallschicht  $\tau$  gleich der Zeit einer unbelegten Metallschicht  $\tau_{\text{Metall,unbelegt}}$  angenommen:

$$\tau = \tau_{\text{Metall-Hg}} = \tau_{\text{Metall,unbelegt}} \quad (2.4)$$



(a) Gasförmiges Quecksilber nähert sich an die Metalloberflächengrenzschicht an.

(b) Die Quecksilberatome sind an der Metalloberfläche adsorbiert.



(c) Die Quecksilberatome geben ihre Valenzelektronen ab und verbleiben als positive Metallionen.

Abbildung 2.2: Quecksilberanlagerung an eine Goldschicht.

Als nächstes ist der Grund für die Veränderung der Elektronendichte innerhalb der quecksilberbelegten Metallschicht zu betrachten: Da die beiden Metalle, hier Quecksilber als adsorptives Metall und Gold als Adsorbens, sich neben ihren physikalischen Eigenschaften auch im speziellen (hier: Elektronenkonfigurati-

on, insbesondere die Anzahl ihrer Valenzelektronen) unterscheiden, zeigt der quecksilberbelegte Metallfilm wiederum ein geändertes Verhalten im Vergleich zum unbelegten Goldfilm. Dies ist bedingt durch die veränderte (Valenz)-Elektronendichte. Die Dichte an Elektronen im quecksilberbelegten Film  $n_{AuHg}$  lässt sich entsprechend Gleichung 2.5, in Abhängigkeit der Elektronendichte im Goldfilm  $n_{Au}$  und der Elektronendichte im anlagernden Quecksilber  $n_{Hg}$ , berechnen.

$$\frac{1}{n_{AuHg}} = \frac{1}{n_{Au}} + \chi_{Hg} \cdot \frac{1}{n_{Hg}} \quad (2.5)$$

Der Einfluss an der Gesamtdichte an Elektronen wird beim Quecksilber entsprechend des Belegungsgrades der Oberfläche variiert. Dieser Grad wird durch die molare Fraktion<sup>12</sup> des Quecksilbers  $\chi_{Hg}$  mit Hilfe von Gleichung 2.6 bestimmt. Sie ist abhängig von der molaren Oberflächenkonzentration an Quecksilber  $c_{Hg,o}$  auf einem Goldfilm der molaren Dichte  $c_{Au}$ , einer Fläche A und einem Volumen V.

$$\chi_{Hg} = \frac{c_{Hg,o} \cdot A}{c_{Au} \cdot V + c_{Hg,o} \cdot A} \quad (2.6)$$

Das Einsetzen von Gleichung 2.5 in Gleichung 2.3 ergibt den in Gleichung 2.7 angegebenen Ausdruck, der verglichen mit Gleichung 2.2 eine Entsprechung zu den angegebenen Termen zeigt. In diesem Zusammenhang stellt  $\tau_{Au}$  die Relaxationszeit des Goldes dar (vgl. Gleichung 2.4).

$$\rho = \underbrace{\frac{m_e}{n_{Au} \cdot e^2 \cdot \tau_{Au}}}_{\rho_{\text{spez. Widerstand}}} + \chi_{Hg} \cdot \underbrace{\frac{m_e}{n_{Hg} \cdot e^2 \cdot \tau_{Au}}}_{\rho_{\text{bulk-Streuung}}} \quad (2.7)$$

Da im Idealfall nur eine Monolage von Quecksilberatomen auf dem Goldfilm adsorbiert wird, kann die molare Quecksilberdichte im Verhältnis zur Golddichte vernachlässigt werden, so dass bei Anwendung von Gleichung 2.6 auf Gleichung 2.7 für die Widerstandsänderung bei der Quecksilberbelegung  $\Delta\rho$  der Ausdruck in Gleichung 2.8 Anwendung findet.

$$\Delta\rho = \frac{1}{n_{Hg}} \cdot \frac{c_{Hg,o}}{d_{Au} \cdot c_{Au}} \cdot \frac{m_e}{e^2 \cdot \tau} \quad \text{mit} \quad d_{Au} = \frac{V}{A} \quad (2.8)$$

<sup>12</sup>Anteil der Menge eines Inhaltsstoffes an der Gesamtmenge aller Inhaltsstoffe. Die Menge ist proportional zur Stoffteilchenanzahl.

Die Analyse der Gleichung 2.8 zeigt, dass die Empfindlichkeit eines Quecksilbersensors von der verwendeten Schichtdicke  $d$  der Absorbenschicht abhängig ist. Weiterhin ist es anzustreben, die Dichte der Absorbenschicht möglichst gering zu halten, da die Dichte der Absorbenschicht  $c_{Au}$  reziprok in die Widerstandsveränderung eingeht. Für geringe Mengen an Quecksilber (im Bereich einer Monolage) erfolgt die Widerstandsänderung nach der Gleichung linear zur adsorbierten Quecksilbermenge auf der Oberfläche  $c_{Hg,o}$ .

### 2.1.2.3 Modell nach S. KEEBAUGH et al.

Ein weiterer, mit einem zum vorherig dargelegten Mechanismus von V. RAFFA et al. [RMM<sup>+</sup>06] konträren Erklärungsansatz, wird von S. KEEBAUGH et al. [KKNF06] vorgestellt. Nach KEEBAUGHS Modell wird die Widerstandsveränderung durch eine lokale Verschiebung des Fermi-Niveaus - punktuellen Potentialfluktuationen auf der Goldoberfläche, die signifikante Oberflächenstreuungen hervorrufen - erklärt. Dies steht im direkten Widerspruch zur Vernachlässigung dieser Effekte durch V. RAFFA et al.. Ein Grund hierfür besteht darin, dass der von S. KEEBAUGH et al. vorgestellte Sensor sich in der Größenordnung von 20...40 nm befindet (der Sensor von V. RAFFA et al. wird mit einer minimalen Strukturgröße von 150 nm gefertigt). Da für Elektronen eine mittlere freie Weglänge von 40 nm angenommen<sup>13</sup> wird, sind bei diesem Sensor die (linearen) Einflüsse der Oberflächenstreuung, Grenzflächenstreuung, Elektronen-Elektronen- und Elektronen-Phononen-Streuung zu berücksichtigen. Des Weiteren wird der von S. KEEBAUGH et al. vorgestellte Sensor in einem flüssigen Medium mit  $Hg^{2+}$ -Ionen eingesetzt, weshalb eine direkte Übertragung auf Quecksilberdampfsensoren nicht möglich ist. Wenn Quecksilber als Ion vorliegt und es zur Interaktion mit der Goldschicht erst zu  $Hg^0$  reduziert werden muss, wird sich bei diesem Vorgang eine andere Goldschichtenmorphologie einstellen (es kann hier wahrscheinlich nicht von einer adsorbierten Monolage elementaren Quecksilbers ausgegangen werden).

Trotz dieser Unterschiede nehmen S. KEEBAUGH et al. einen linearen Zusammenhang zwischen adsorbiertem Quecksilber  $N(t)$  und der Widerstandsänderung an, so dass in ihrem Modell nicht der Widerstand berechnet wird, sondern nur die zeitabhängige Quecksilbermenge, welche sich auf der Sensoroberfläche angelagert hat und den Widerstandsverlauf bestimmt. Des Weiteren wird bei diesem Modell die Ad- und Desorption mittels der Konstanten  $K_a$  respektive  $K_d$  betrachtet, so dass der Kurvenverlauf der Widerstandsänderung bei Quecksilberexposi-

<sup>13</sup>S. LINK et al. berichten von einer mittleren freien Weglänge für Elektronen in Goldnanopartikeln von 50 nm [LBWE99], vgl. ebenso [MS04]

tion entsprechend der empirischen Daten gefittet werden kann, da diese Koeffizienten quecksilberkonzentrationsabhängig [KKNF06] sind. Für die zeitabhängige Quecksilberbelegung  $N(t)$  ergibt sich folgender Ausdruck:

$$N(t) = \frac{K_a \cdot N_t}{K_a + K_d} \cdot \left(1 - e^{-(K_a + K_d) \cdot t}\right) \quad (2.9)$$

bei dem  $N_t$  die Anzahl der möglichen Adsorptionsstellen auf der Goldoberfläche angibt, die während der Quecksilberexpositionszeit  $t$  belegt werden können. Bei genauerer Betrachtung ist die Gleichung 2.9 eine Erweiterung der vorherigen Modelle, welche sich nur auf den (nahezu) linearen Bereich der Widerstandsveränderung durch Quecksilberexposition kurz nach Beginn der Expositionszeit beschränken. Das Modell wird nun um einen asymptotischen Zweig, in welchen die Widerstandsänderung bei längerer Expositionszeit übergeht (vgl. Abbildung 2.3), erweitert. Um die beiden Bereiche (der lineare Bereich ist blau hinterlegt, der asymptotische gelb) deutlich unterscheiden zu können, wurde in die Abbildung 2.3 die Ableitung der Gleichung 2.9 nach der Zeit  $\frac{dN(t)}{dt}$  eingefügt (blaue Kurve, gepunktet). Ein festes Kriterium für den Übergang vom linearen Bereich ist aus der Literatur nicht bekannt.

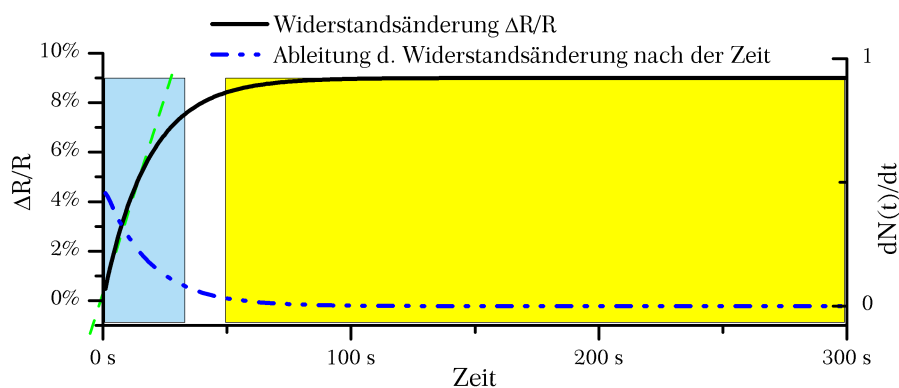


Abbildung 2.3: Beispiel der Widerstandsänderung bei Quecksilberbelegung eines Sensors (nach [KKNF06]).

#### 2.1.2.4 Modell nach P. ŠEBELÍK et al.

Von P. ŠEBELÍK et al. [ŠE81] wurden Untersuchungen an Titan-Filmen mit einer Belegung durch Sauerstoff ( $O_2$ ), Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) und Wasserstoff ( $H_2$ ) durchgeführt. Alle diese Untersuchungen wurden, wie bei P. ZWIETERING et al., im Hochvakuum vorgenommen. Bedingt durch den weniger edlen Charakter von

Titan (vgl. elektrochemische Spannungsreihe, Tabelle 2.1 auf Seite 32) würde das Titan mit dem in der Luft vorhandenem Sauerstoff reagieren und oxidiert werden. Da die Oxidation des Titan, durch Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks im Vakuum, gezielt durchgeführt wird, basiert das Modell von P. ŠEBELÍK et al. auf der Annahme, dass die Widerstandsveränderung für das System *Titan-Sauerstoff* auf der Abnahme der metallischen Schichtdicke in Folge von Oxidation des Metalls, hier Titan, basiert.

Um diesen Zusammenhang mathematisch erfassen zu können, wird die Gleichung 2.10 von R. SUHRMANN et al.<sup>14</sup> als Ausgangspunkt aufgenommen.

$$r = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\delta}{\beta} \cdot \frac{\Delta N}{N} \quad (2.10)$$

In der Ursprungsintention von R. SUHRMANN et al. entsprechen  $\Delta N$  und  $N$  der Anzahl an adsorbierten Atomen, respektive der Anzahl der Titan-Atome jeweils pro Quadratzentimeter Film, die Konstante  $\beta$  der Anzahl an freien Elektronen pro Metall-Atom und letztlich die materialspezifische Konstante  $\delta$  der Anzahl der Elektronen des Metallfilms, die von dem adsorbierten Stoff gebunden werden. Diese Gleichung kann nach P. ŠEBELÍK et al. dahingehend erweitert werden, dass statt der Anzahl an Atomen einfach das Volumen verwendet wird, also der Vergleich von „oxidiertem Metall“ zu Metallfilmvolumen. Bei ihrem Modell wird zudem noch von einer Änderung der mittleren freien Weglänge eines Elektrons, wie in dem vorangegangenen Modell von V. RAFFA et al., durch die Belegung mit dem Adsorptiv ausgegangen. Vom empirisch ermittelten Verhalten des asymptotischen Verlaufs der Widerstandsänderung mit der Belegung ausgehend, ergibt sich der in Gleichung 2.11 beschriebene Zusammenhang.

$$-dn = c \cdot \nu \cdot \underbrace{\frac{n_s - n(t)}{n_s}}_{\phi} dt \quad (2.11)$$

Dieser basiert auf der Änderung (Abnahme) an Elektronen pro Sekunde und Quadratzentimeter Metallfilm proportional zur Anzahl an auftreffenden Gasteilchen  $\nu$  (vgl. Gleichung 2.16) pro Sekunde und Quadratzentimeter Metallfilmfläche, der relativen Anzahl an Elektronen  $\phi$ , die aus dem Metallfilm gebunden werden können, unter der Annahme, dass für  $t \rightarrow \infty$   $n_s$  die maximale Anzahl an bindbaren Elektronen angibt und dem Proportionalitätsfaktor  $c$ , der sich aus der

<sup>14</sup>R. Suhrmann, A. Hermann und G. Wedler, Zeitschrift für physikalische Chemie, 35 (1962), 155 : nach [ŠE81]



materialspezifischen Sorptionswahrscheinlichkeit und der Anzahl der bei Sorption aus dem Metallfilm gebundenen Elektronen ergibt. Wird die Gleichung 2.11 nach der Anzahl der bei Sorption aus dem Metallfilm gebundenen Elektronen aufgelöst, ergibt sich der in Gleichung 2.12 dargestellte zeitliche Zusammenhang der Elektronenflächendichte

$$n(t) = n_s \cdot \left[ 1 - e^{-\frac{c \cdot \nu}{n_s} \cdot t} \right]. \quad (2.12)$$

Es wird nun von dem Zusammenhang (Gleichung 2.13) zwischen dem Grundwiderstand  $R_0$  und der Grundanzahl an freien Elektronen im Metall  $n_0$ , bzw. dem Wert für den adsorbtbeladenen Metallfilm  $R_{ads.}$  ausgegangen, und hiermit die Widerstandsvariation  $\Delta R$  der Schicht berechnet.

$$\Delta R = R_{ads.} - R_0 = \left( \frac{1}{n_0 - n(t)} - \frac{1}{n_0} \right) = \frac{n(t)}{n_0(n_0 - n(t))} \quad (2.13)$$

Eine Kombination von Gleichung 2.12 und Gleichung 2.13 führt zu dem finalen Ausdruck in Gleichung 2.14, welcher die Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Zeit für einen Metallfilm mit Adsorptbelegung angibt.

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{\alpha \cdot (1 - e^{-\gamma \cdot t})}{1 - \alpha \cdot (1 - e^{-\gamma \cdot t})} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{n_s}{n_0} \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{c \cdot \nu}{n_s} \quad (2.14)$$

### 2.1.2.5 Abschließende Modell-Übersicht und Vergleich

Ein abschließender Vergleich der vorgestellten Modelle (vgl. dazu Tabelle 2.2 auf der nachfolgenden Seite) zeigt, dass bei den Modellen für geringe Mengen Quecksilber bzw. kurze Zeitspannen die Widerstandsveränderung proportional zur Quecksilberadsorption ist. Die Modelle von P. ZWIETERING et al. und V. RAFFA et al. sind beide für den linearen Anfangsbereich gedacht, wohingegen die Modelle von S. KEEBAUGH et al. und P. ŠEBELÍK et al. einen Modellierungsansatz für den gesamten Kurvenverlauf geben, dieser jedoch für jede Konzentration mit einem eigenen Parametersatz zu versehen ist. Auf Grund der Analogie der beiden Ansätze ist in der Tabelle nur der Ansatz von S. KEEBAUGH et al. wiedergegeben.

## 2.1.3 Sorption und Desorption

Nachdem der Wirkmechanismus der Widerstandsänderung bei Quecksilberbelegung im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde, soll nun der Mechanismus

Tabelle 2.2: Übersicht zu den vorgestellten Modellen zur Widerstandsveränderung bei der Quecksilberbelegung von Metallfilmen (nach [MBH72, KKNF06, ZKv59]).

Modell nach	P. ZWIETERING	V. RAFFA	S. KEEBAUGH <sup>1</sup>
$\Delta R \propto$	$\alpha \cdot \frac{N_{adsorbiert}}{N_0}$	$\beta \cdot \frac{N_{Hg,adsorbiert}}{N_0}$	$\delta \cdot N_0 \cdot (1 - e^{-\eta \cdot t})$
Modell für	Gas-Feststoff	Gas-Feststoff	Flüssig/Gas-Feststoff
Fitting für	linearen Bereich	linearen Bereich	kompletten Verlauf
spezifische Konstanten <sup>2</sup>	nein	nein	ja
Schichtdicke des Sensors		150 nm	20... 40 nm
Verwendete Metalle	diverse <sup>3</sup>	nur Gold	nur Gold

<sup>1</sup> Das Modell von P. ŠEBELÍK et al. [ŠE81] ist auf Grund der Ähnlichkeit zu dem Modell von S. KEEBAUGH et al. hier nicht gesondert wiedergegeben.

<sup>2</sup> Konstanten, die für jede Quecksilberkonzentration anzupassen sind - Fittingparameter.

<sup>3</sup> Es handelt sich hier nicht um einen Quecksilbersensor im Speziellen. Es wurde nur das Widerstandsverhalten bei Gassorption untersucht.

der Quecksilberbelegung der Sensoroberfläche und die weiteren Zusammenhänge eingehender erklärt und beschrieben werden. Bevor es auf den speziellen Bereich des hier beschriebenen Sensortyps übergeht, werden kurz die allgemeinen Grundlagen der Sorption vorgestellt.

Allgemein beschreibt die Sorption die Anreicherung eines Stoffes innerhalb oder an der Grenzfläche eines weiteren Stoffes. Bei einer *Absorption*<sup>15</sup> wird der Stoff innerhalb der Phase des Stoffes angereichert (aufgenommen), bei der *Adsorption*<sup>16</sup> wird er nur in die Grenzschichtenphase aufgenommen, so dass bei der Adsorption noch nach den Stärken bzw. Arten der Bindung der beiden Stoffe zwischen einer *Chemisorption*, *Physisorption* und *Kapillarkondensation* [BB01] zu unterscheiden<sup>17</sup> ist. Während bei der Chemisorption, welche unter milden Bedingungen *irreversibel* ist, eine chemische Bindung in Form eines „echten“ Elektronenübergangs vonstattengeht [BB01], basiert die Physisorption auf intermoleku-

<sup>15</sup>(lat.: *absorbere* = verschlucken)

<sup>16</sup>(lat.: *adsorbere* = ansaugen)

<sup>17</sup>Die Unterscheidung findet hier nach den Bindungsenthalpien statt. Weitere Merkmale der Unterscheidung sind die Mechanismen, Selektivitäten und die verfahrenstechnischen Gesichtspunkte, die im vorliegenden Fall eine untergeordnete Rolle spielen [BB01].

laren Kräften ohne Elektronenübergang, beispielsweise dominierenden Dipol-, Dispersions- oder Induktionskräften, mit der Möglichkeit einer Desorption, also einem *reversiblen* Sorptionsprozess. Eine *Kapillarkondensation* tritt bei der Adsorption aus der Gasphase auf, wenn alle Adsorbensplätze belegt sind, Kapillaren vorhanden sind und der klassische Phasenübergang gasförmig-flüssig in den Kapillaren des Adsorbens auftritt. Durch die größeren Abstände vom Adsorbens und Adsorpt spielen die Wechselwirkungen zwischen selbigen im Gegensatz zu den Kräften zwischen den Adsorpt-Molekülen/Atomen eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 2.3: Begrifflichkeiten der Sorption (nach [BB01]).

<b>Adsorption</b>	ist die Anlagerung eines Moleküls oder Atoms aus der Gas- oder Flüssigphase an einen Feststoff (Adsorbens). Dies geschieht unter Energieabgabe (exotherm).
<b>Adsorbens</b>	ist der Feststoff, an den sich das zu adsorbierende Molekül oder Atom (Adsorptiv) bindet.
<b>Adsorptiv</b>	ist das Molekül oder Atom, welches sich in der fluiden Phase befindet (ausserhalb der Grenzschicht).
<b>Adsorpt</b>	ist das an das Adsorbens gebundene Molekül oder Atom (das adsorbierte Molekül oder Atom).
<b>Adsorbat</b>	beschreibt die Gesamtheit aus Adsorbens und Adsorpt.
<b>Desorption</b>	ist die, unter Energieaufwand (endotherme) betriebene Entfernung des adsorbierten Moleküls oder Atoms vom Adsorbens aus der Grenzschicht heraus in die freie fluide Phase.

Die drei Adsorptionsverfahren sind nach Gleichung 2.15 durch den Vergleich der auftretenden Bindungsenergien mit der Verdampfungsenthalpie des Adsorptivs  $H_{Adsorptiv}$  zu unterscheiden und entsprechend einzuordnen.

$$\text{Bindungsenergie} \left\{ \begin{array}{ll} > 2 \dots 3 \cdot H_{Adsorptiv} \rightarrow \text{Chemisorption} \\ \approx 1,5 \cdot H_{Adsorptiv} \rightarrow \text{Physisorption} \\ \approx 1 \cdot H_{Adsorptiv} \rightarrow \text{Kapillarkondensation} \end{array} \right. \quad (2.15)$$

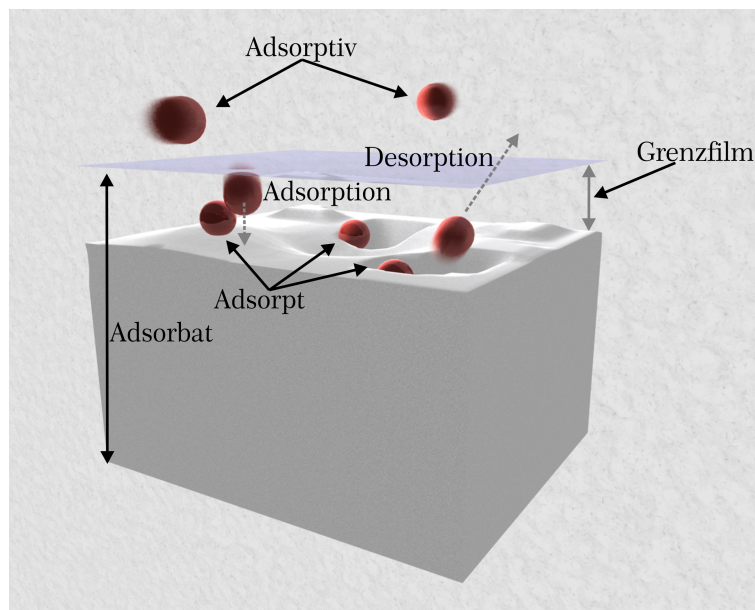


Abbildung 2.4: Graphische Darstellung der verwendeten Begriffe der Sorption (nach [BB01]).

### 2.1.3.1 Sorptionsverhalten von Quecksilber auf Gold

Durch das Bestreben zu einer energetisch stabilen Phase - die Adsorption ist eine exotherme Reaktion und Gold ist bei Raumtemperatur in Quecksilber löslich (vgl. Abbildung 2.1 auf Seite 33) - ist Gold als ein sehr gutes Adsorbens für Quecksilber bekannt (vgl. Kapitel 1.6.3 auf Seite 23, [BBG<sup>+</sup>96]). Interessant für einen Quecksilbersensor ist der Ablauf und Verlauf einer Quecksilberbelegung, die Zeitdauer für den Belegungsprozess und das Verhalten der Goldschicht während dieses Prozesses bezüglich ihrer Morphologie. Das elektrische Verhalten wurde im vorangegangenen Kapitel 2.1.2 auf Seite 31 vorgestellt.

Zu Beginn ist zu klären, in welche Kategorie die Sorption von Quecksilber auf einem Goldfilm einzuordnen ist.

Um dies zu erreichen wird der Quotient aus der Bindungsenergie von Gold-Quecksilber

$$|E_{B,Hg/Au}| = 99,9 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$$

(nach [Sch03]) und der Verdampfungsenthalpie  $H_{Hg,f-g}$  von Quecksilber

$$|H_{Hg,f-g}| = 59,3 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$$

erstellt

$$\frac{|E_{B,Hg/Au}|}{|H_{Hg,f-g}|} = 1,68$$

um entsprechend Gleichung 2.15 eine Einordnung durchführen zu können.

Der Quotient aus Bindungsenergie und Verdampfungsenthalpie liegt nahe bei einem Wert von 1,5 (vgl. Gleichung 2.15 auf Seite 43), so dass das Sorptionsverfahren eher der Physisorption als der Chemisorption zugesprochen werden sollte. Diese Annahme wird durch Beobachtungen von C. BATTISTONI et al. [BBG<sup>+</sup>96] gestützt. Auch McNERNEY et al. [MBH72] erkannten, dass sich eher eine Oberflächenlegierung als eine durchgehende Amalgamierung des Goldfilms ausbildet. Sie berichteten, dass bei Raumtemperatur eine Quecksilberanlagerung nur an der Oberfläche der Goldschicht stattfindet. Bei höheren Temperaturen dringt das Quecksilber jedoch in die Goldschicht ein. Nun kann eine Legierungsbildung festgestellt werden, so dass es sich in diesem Fall eher um eine *Chemisorption* handelt. Des Weiteren führt eine Langzeiteinwirkung von einer Quecksilberatmosphäre auf eine Goldoberfläche zu einem Dendritenwachstum<sup>18</sup> bestehend aus sich zeitabhängig verändernden Au<sub>x</sub>Hg<sub>y</sub>-Legierungen [NKWD97].

Ein wichtiges Phänomen, welches durch R. NAWAKOWSKI et al. [NKWD97] veröffentlicht wurde, ist der Einfluss der lokalen Schichtdefekte der Goldschicht auf die Amalgamierungs- oder Legierungsbildungsrate. Dieser Aspekt ist vor allem für einen Langzeiteinsatz eines Quecksilbersensors zu beachten, denn eine Degenerierung der Sensorschicht ist auf jeden Fall zu vermeiden. Weiterhin nimmt die Oberflächenhaftung von amalgamierten Goldschichten deutlich ab [BBG<sup>+</sup>96], was im unangenehmsten Fall zu einem Ausfall des Sensors führen kann.

### 2.1.3.2 Quecksilberdiffusion

Für das spätere Sensorverhalten wird als nächstes die Wahrscheinlichkeit für die Adsorption eines Quecksilberatoms auf der Goldoberfläche betrachtet. Die Adsorptionsrate in Abhängigkeit von der Zeit wirkt sich auf das in Kapitel 2.1.2 auf Seite 31 vorgestellte Verhalten der Widerstandsveränderung durch die Quecksilberadsorption aus, da bei einer nicht konstanten Adsorptionsrate der Sensor ein asymptotisches Verhalten zeigt, wie es bei diesem Typus der Sensoren auch der Fall ist. Die Auftreffrate von Quecksilberatomen pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Goldoberfläche lässt sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus Glei-

<sup>18</sup>Vom griechischen Wort *dendron*, „Baum“. Stellt in der Kristallographie eine strauchartige Kristallisation oder kristalline Gebilde auf der Oberfläche von Stoffen dar. Bekanntes Beispiel für ein dendritisches Wachstum sind Eisblumen oder Schneeflocken.

chung 2.16 unter Angabe des Partialdrucks von Quecksilber  $P_{Hg}$  in Pascal, der Atommasse von Quecksilber  $m_{Hg}$  in  $\frac{\text{kg}}{\text{Mol}}$ , der Temperatur  $T$  in Kelvin, der Avogadro-Konstanten  $N_A$ , der universellen Gaskonstanten  $R$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  [Ohr01] errechnen.

$$Z_{Hg} = \frac{P_{Hg} \cdot N_A}{\sqrt{2\pi \cdot m_{Hg} \cdot R \cdot T}} \quad \text{mit} \quad R = N_A \cdot k_B$$

$$Z_{Hg} = \frac{P_{Hg}}{\sqrt{2\pi \cdot \frac{k_B}{N_A} \cdot m_{Hg} \cdot T}} \approx 18,57 \cdot 10^{18} \cdot \frac{P_{Hg}}{\sqrt{T}} \left[ \frac{\sqrt{K}}{\text{Pa}} \cdot \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (2.16)$$

Für eine Konzentration von  $100 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$  bei einer Temperatur von  $T = 20^\circ\text{C}$  treffen  $\approx 1,3 \cdot 10^7$  Quecksilberatome pro Quadratmikrometer und Sekunde auf die Goldfilmoberfläche auf. Da aber die Auftreffrate nicht identisch mit der Adsorptionsrate ist, kann nicht von einer linearen Aufnahme des Quecksilbers ausgegangen werden, sondern es muss zusätzlich die Diffusionsrate durch die Grenzschicht (vgl. Abbildung 2.4 auf Seite 44) betrachtet werden. Die Diffusion von Quecksilber entsteht durch das naturgemäße Bestreben des Systems, sich in das thermodynamisch günstigste Gleichgewicht zu bringen. In diesem Fall ist es ein Gradient in der Quecksilber/Gold-Konzentration, welchen es auszugleichen gilt, gekoppelt mit dem energetisch günstigeren Fall der AuHg-Legierungsbildung (exotherm!). Auf den Sensor bezogen wird nun die Quecksilberdiffusion mittels der Fick'schen- bzw. Knudsen-Diffusionsgesetze für den durch den Konzentrationsgradienten ausgelösten Transport von Quecksilber zur Grenzschicht Quecksilber-Gold erklärt, wo nun die Materialdiffusion mittels der Fick'schen Gesetze weiter betrachtet werden kann.

Das allgemeine (erste) Fick'sche Gesetz zur konzentrationsbestimmten Diffusion ist durch die Gleichung 2.17

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.17)$$

gegeben und gibt die Größe des Teilchenflusses  $J$  in Abhängigkeit des Konzentrationsgradienten  $\frac{dC}{dx}$  an, wobei die Konzentration  $C$  in  $\frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$  angegeben wird. Der Teilchenfluss ist dem Konzentrationsgradienten entgegengesetzt, da das System dem Gleichgewichtszustand zustrebt. Dies wird mathematisch durch das Minus-Zeichen ausgedrückt. Um der Material- und Temperaturabhängigkeit der Diffusionsmaterialmenge Rechnung zu tragen, ist der Diffusions-Koeffizient  $D$  (mit

der Einheit  $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ) entsprechend einzusetzen und mittels Gleichung 2.18 zu berechnen.

$$D = -D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{k_B \cdot T}} \quad (2.18)$$

Dies erfolgt unter zur Hilfe nahme der materialabhängigen Konstanten  $D_0$ , der Aktivierungsenergie für die Diffusion  $E_D$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der Temperatur  $T$  in Kelvin. Da ein Diffusionsvorgang neben der örtlichen auch eine zeitliche Komponente besitzt (in Gleichung 2.17 wurde die zeitliche Komponente zur einfacheren Verständlichkeit nicht berücksichtigt, denn es handelt sich bei moderaten Temperaturen um einen sehr langsamen Prozess), ist eine Erweiterung nötig. Unter Anwendung des Kontinuitätsgleichung 2.19 (hier der 1-dimensionale Fall)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.19)$$

auf das erste Fick'sche Gesetz aus Gleichung 2.17 ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz in Gleichung 2.20:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

mit dessen Hilfe für den 1-dimensionalen Fall die zeitliche Konzentrationsänderung zur räumlichen Änderung des Konzentrationsgradienten, multipliziert mit dem Konzentrationsfaktor  $D$ , welcher hier als konstant angesehen wurde, jedoch in einem erweiterten Modell mit in die Ableitung einbezogen werden muss, in Beziehung gesetzt wird.

Auf den Quecksilbersensor, bei dem von einem nicht anderweitig verzögerten, rein diffusionsbegrenzten Fluss aus der Gasphase zur Grenzschicht des Sensors ausgegangen werden kann, angewendet, lässt sich der in Gleichung 2.21 angegebene Zusammenhang zwischen der Quecksilberflussrate  $J_{Hg}$ , der Fläche des Sensors  $A_S$ , Quecksilberdiffusionskonstante  $D_{Hg}$  und -konzentration  $c_{Hg}$  und Höhe der Grenzschicht  $h_{Gs}$  ableiten [RMM<sup>+</sup>06].

$$J_{Hg} = A_S \cdot D_{Hg} \cdot \frac{c_{Hg}}{h_{Gs}} \quad (2.21)$$

Wird nun von einem Probenraumvolumen  $V_P$  mit einer definierten Quecksilberdampfmenge und zusätzlicher Massenerhaltung ausgegangen, so leitet sich aus

Gleichung 2.21 der Zusammenhang

$$M_{Hg}(t) = C_0 \cdot V_P \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{mit} \quad k = \frac{D_{Hg}}{h_{Gs}} \cdot \frac{A}{V_P} \quad (2.22)$$

ab. Nach Integration dieser Differentialgleichung erster Ordnung ergibt sich der Ausdruck in Gleichung 2.22, welcher die Quecksilbermenge  $M_{Hg}(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration  $C_0$  angibt. Mit diesem Zusammenhang sind die asymptotischen Verläufe der Widerstandsveränderung experimenteller Belegungs-Messkurven von physikalischer Seite gestützt.

### Sorptionsisothermen

Nachdem die Diffusion innerhalb und zur Sensoroberfläche formelmäßig beschrieben ist, muss als nächstes der Einfluss des Adsorptionsprozesses auf der Oberfläche näher beleuchtet werden, denn abhängig von der Belegung der Sensoroberfläche nimmt die Adsorptionsrate mit der Zeit ab. Dies Verhalten wird durch *Sorptionsisothermen*<sup>19</sup> beschrieben, welche den Gleichgewichtszustand der Sorption des Adsorptivs und der Sensoroberfläche (oder an der Grenzfläche) bei konstanter Temperatur beschreiben. Die Sorptionsisothermen stellen das an der Oberfläche gebundene Adsorpt in Abhängigkeit zum Adsorptiv (in der Gasphase befindliche, freie Stoffmenge) dar. Da es sich bei den Sorptionsisothermen um empirische Modelle handelt, werden keinerlei Aussagen zu den Mechanismen oder Einflussgrößen gegeben, sondern es werden die entsprechenden Messdaten mittels Methoden der Statistik<sup>20</sup> gewonnen.

Im Folgenden werden die gebräuchlichsten Isothermen mit ihren Modellen vorgestellt. Als vergleichbare Größe hat sich die Verwendung des Bedeckungsgrades  $\Theta$  als gebräuchlich erwiesen, stellt er doch den Quotienten der durch Adsorpt belegten Oberflächenplätze  $n_{\text{aufgenommenes Adsorpt}}$  des Adsorbens zur Summe aller zur Adsorption fähigen Oberflächenplätze  $n_{\text{max. Adsorptionsplaetze}}$  dar.

$$\Theta = \frac{n_{\text{aufgenommenes Adsorpt}}}{n_{\text{max. Adsorptionsplaetze}}} \quad (2.23)$$

<sup>19</sup>Teilweise auch unter dem Begriff *Adsorptionsisothermen* zu finden.

<sup>20</sup>z.B. mittels Regressionsanalyse



Das einfachste Modell ist durch die Lineare Isotherme gegeben, welche den linearen Zusammenhang entsprechend Gleichung 2.24 (vgl. Abbildung 2.5 auf Seite 51)

$$\Theta_{Lin} \propto K_d \cdot p_{Ads}. \quad (2.24)$$

zwischen der Belegung der Adsorbens-Oberfläche  $\Theta_{Lin}$ , dem Partialdrucks des Adsorptivs  $p_{Ads}$  und einem linearen Koeffizienten herstellt. Dies Modell eignet sich vornehmlich zur Beschreibung der Sorption von Gasen in Flüssigkeiten<sup>21</sup>, da es keine Sättigung der Oberfläche berücksichtigt.

Das Modell von I. LANGMUIR<sup>22</sup>, genannt Langmuir-Isotherme (Gleichung 2.25), berücksichtigt physikalische Grundlagen unter der Annahme, dass es sich um die Adsorption einer Monolage, sowie um eine gleichförmige Adsorbens-Oberfläche mit gleichwertigen Adsorptionsplätzen handelt und keinerlei Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Sorptionsplätzen und dem Adsorpt auftreten.

$$\Theta_{Langm.} = \frac{K_{Langm.} \cdot p_{Ads.}}{1 + K_{Langm.} \cdot p_{Ads.}} \quad (2.25)$$

Die Langmuir-Isotherme bildet entsprechend Gleichung 2.25 die Belegung der Adsorbens-Oberfläche  $\Theta_{Langm.}$  unter Anwendung der Langmuir Adsorptionskonstanten  $K_{Langm.}$  und des Partialdruckes des Adsorptivs  $p_{Ads.}$  ab. Sie ist gekennzeichnet durch das asymptotische Verhalten für große Konzentrationen (vgl. Abbildung 2.5 auf Seite 51).

Der Ansatz von H. FREUNDLICH mit der Freundlich-Isotherme [Fre07] basiert auf einer Potenzfunktion entsprechend Gleichung 2.26, um

$$\Theta_{Freundl.} = K_{Freundl.} \cdot p_{Ads.}^n \quad (2.26)$$

die Belegung der Adsorbens-Oberfläche  $\Theta_{Freundl.}$  mit Hilfe des Freundlich-Exponenten  $n$  ( $0 < n < 1$ ) und Freundlich-Koeffizienten  $K_{Freundl.}$ , die beide von Temperatur und Adsorbent abhängig sind, in Abhängigkeit des Partialdruckes des Adsorptivs  $p_{Ads.}$  für eine Monolagenschicht angeben zu können [Bre09]. Das Modell von Freundlich ist für höhere Konzentrationen bzw. Partialdrücke nicht exakt, denn bei großen Partialdrücken erreicht die Beladung den Grenzwert der monomolekularen Schicht. Mit der Freundlich-Isotherme kann dies nicht dargestellt

<sup>21</sup>Henry-Isothermen oder -Gesetz

<sup>22</sup>Nobelpreis für Chemie im Jahr 1932 zum Thema *Surface Chemistry* [Lan32]

(vgl. Abbildung 2.5 auf der rechten Seite) werden, so dass für die vorgesehene Anwendung eher die Langmuir-Adsorptionsisotherme zum Einsatz kommen sollte [Bre09].

Das BET-Modell mit der BET-Isotherme, entwickelt von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller [BET38], ist eine Erweiterung der Langmuir-Isotherme für die Adsorption bei hohen Konzentrationen nahe an der Löslichkeitsgrenze bzw. Sättigungskonzentration. Daher ist im Gegensatz zum Modell von Langmuir in diesem Modell, gegeben durch den in Gleichung 2.23 dargestellten Zusammenhang, eine Adsorption in mehreren molekularen Schichten an der Oberfläche des Adsorbens vorgesehen.

$$\Theta_{BET} = \frac{K_{BET} \cdot p_{Ads.}}{(p_{Sat.} - p_{Ads.}) \cdot \left[ 1 + (K_{BET} - 1) \cdot \frac{p_{Ads.}}{p_{Sat.}} \right]} \quad \text{mit} \quad \Theta_{BET} = \frac{V_{Ads.}}{V_{Monolage}} \quad (2.27)$$

Aus diesem Grunde ist es mathematisch errechenbar, das Adsorbens unendlich zu beladen (vgl. Abbildung 2.5 auf der rechten Seite), was naturgemäß nicht möglich ist. Das BET-Modell stellt höhere Anforderungen an die Kenntnisse über das Sorptionssystem, denn es benötigt neben dem Partialdruck des Adsorptivs  $p_{Ads.}$  den Sättigungspartialdruck des Adsorptivs  $p_{Sat.}$ , die Konstante  $K_{BET}$  und das Volumen einer Monolage des Adsorpt  $V_{Monolage}$ , so dass in diesem Fall die Belegung  $\Theta_{BET}$  das Verhältnis vom adsorbierten Volumen  $V_{Ads.}$  und dem Volumen einer Monolage angibt [Bre09].

Dass es bei der Quecksilberbelegung an der Gold-Sensoroberfläche zu dem in den Modellen von *Langmuir* und *Freundlich* beschriebenen Absättigungseffekt kommt und somit zu einem asymptotisch verlaufenden Adsorptionsrate im Verlauf der Zeit, konnte durch Experimente belegt werden. Beispielsweise wurde durch J. DRELICH et al. [DWX08] anhand experimenteller Daten ermittelt, dass sich die Sorptionswahrscheinlichkeitsrate  $S$  im Zeitverlauf deutlich absenkt.

$$S = \frac{k_{Ads.}(t)}{Z_{Hg}} \quad (2.28)$$

Dieses Absinken wird durch den Rückgang der Adsorptionsrate  $k_{Ads.}(t)$  bewirkt, welche durch zunehmende Belegung der Sensoroberfläche und der daraus folgenden Reduzierung des Konzentrationsunterschieds zwischen Adsorptiv und Adsorpt - es findet die Einstellung eines Gleichgewichtes statt - verursacht wird. Resultat ist die Verlangsamung der weiteren Anlagerung von Adsorpt an die Adsorbensoberfläche. Dass die Adsorption sofort, ohne eine Zeitverzögerung, ein-

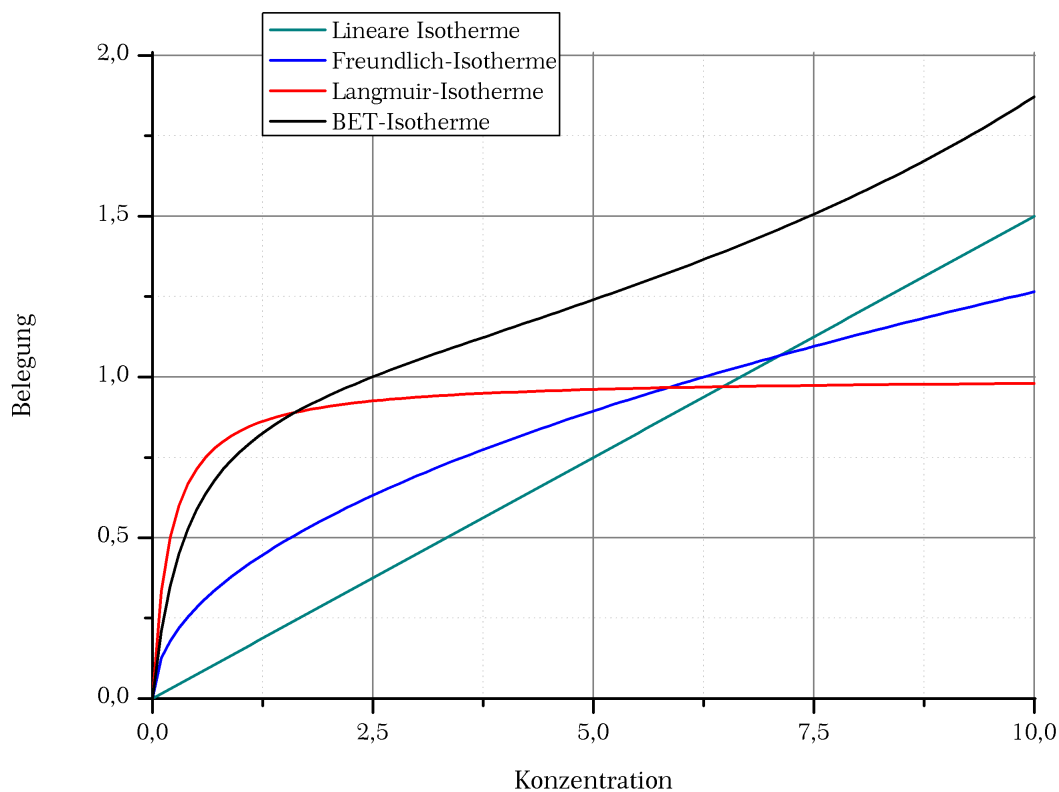


Abbildung 2.5: Beispielhafte Kurvenverläufe der Isothermen mit frei gewählten Parametern, einheitenlos.

setzt, wurde von J. J. McNERNEY et al. [MBH72] in der referenzierten Arbeit erwähnt, so dass bei der Sorption im Verlauf der Zeit von einer „schnellen“ Adsorption zu einem langsamen Diffusionstransport übergegangen wird.

### 2.1.3.3 Desorption und Regeneration des Sensors

Um das Konzept eines regenerierbaren Sensors, basierend auf dem System einer Metallsensorschicht, verwirklichen zu können, muss es eine Möglichkeit geben, die adsorbierten Quecksilberatome wieder zu desorbieren. Diese Desorption ist die Umkehrung der Adsorption. Statt der Adsorptivatmosphäre streicht eine reine, inerte Gasatmosphäre über die Sensorfläche, um die desorbierten Adsorpteilchen fortzutragen. Entsprechend des Konzentrationsgefälles reichert sich das Adsorpt im Gasstrom an, die Sensoroberfläche wird regeneriert und im besten Falle in ihren Ursprungszustand versetzt. Da es sich bei diesem Vorgang um die Umkehrung der exothermen Adsorption handelt, ist die Desorption endotherm, so dass hier Energie in Form von Wärme von aussen zugeführt werden muss.

Die Desorption beginnt ab einer Temperatur im Bereich von 150 ... 200 °C, der Rekristallisationstemperatur [Sch03]. Wenn diese durch die Wärme zugeführte

Energie ausreichend groß wird, beginnen sich die Quecksilberatome von der Goldoberfläche, welche durch die erhöhte Temperatur stärker in Schwingung versetzt wurde, zu lösen und in die Trägergasatmosphäre auszutreten. Von J. DRELICH et al. [DWX08] wurden Sensoren im Temperaturbereich von 300 °C erfolgreich regeneriert, ohne einen Einfluss auf die Sensitivität des Sensors feststellen zu können. Anzumerken ist, dass es sich um einen gravimetrischen Sensor handelt, folglich die Leitfähigkeit der Schicht ausser Acht gelassen worden ist. Die Adsorptionsfähigkeit der Schicht hat durch den Ausheizzyklus jedoch nicht an Sorptionsfähigkeit eingebüßt.

Vor einem ersten Gebrauch sollte die Goldschicht innerhalb der Sensorherstellung getempert werden, und zwar auf eine Temperatur größer als die angestrebte Desorptionstemperatur, denn H. K. CHAURASIA et al. [CHV74] berichten von Schwankungen der Sensitivität in Abhängigkeit von der Temperatur eines vorangegangenen Temperschritts der Sensorschicht, wobei die Dicke der Goldschicht entscheidend für die Temperaturstabilität und die ausheiztemperaturinduzierte Sensitivitätsänderung ist. Dies deutet darauf hin, dass die Goldschichtenmorphologie sich temperaturspezifisch entscheidend geändert hat. Zum Teil sind bei dünnen Schichten die Sensoren komplett ausgefallen. Als Resultat ist beim Ausheizen eine maximale Temperatur nicht zu überschreiten bzw. sind die Sensoren auf eine solche kritische Temperatur hin zu untersuchen.

Einen weiteren Anhaltspunkt zur Morphologieänderung der Goldschicht erbrachten R. NOWAKOWSKI et al. [NKWD97] mit der Beobachtung, dass bei der thermischen Dekomposition der quecksilberbelegten Goldschicht granulare Goldinseln zum „Wandern“ neigen oder sich gar von der Oberfläche ablösen. Dies Verhalten wird mit der niedrigeren Haftung von quecksilberbelegtem Gold auf einer SiO<sub>2</sub>-Oberfläche<sup>23</sup> erklärt. Die Wanderung konnte bei Raumtemperatur beobachtet werden, so auch die Agglomeration von Gold-Atomen zu energetisch erstrebenswerteren, größeren Nanostrukturen. Des Weiteren zeigt sich die Ausbildung von exakt angeordneten Tetraedern bei der Legierungsbildung während der Quecksilberbelegung. Eine Aufrauung der Goldoberfläche wurde auch von J. INUKAI et al. [ISI96] beobachtet, wenn sie Quecksilber ausgesetzt wurde. Die Rauigkeit der Goldoberfläche nahm nach der Desorption des Quecksilbers in Folge der Oberflächendiffusion von Goldatomen wieder ab, so dass hier von einer Glättung der Oberfläche während der Desorption gesprochen werden kann, was sich mit den Beobachtungen von H. K. CHAURASIA et al. entsprechend deckt.

---

<sup>23</sup>Siliziumdioxid, Quarzglas

#### 2.1.3.4 Konzentrations- und Partialdruckberechnungen von Quecksilberdampf

Zur Berechnung der Belegung von Metallschichten ist es nötig, die entsprechenden Konzentrationen und Partialdrücke von Quecksilber bestimmen zu können. Geht man von der relativen Konzentrationsangabe in ppm<sup>24</sup> aus, so lässt sich folgende Korrelation entsprechend der Partialdrücke aufstellen:

$$100 \% = 10^6 \text{ ppm} \hat{=} 1013,25 \text{ mbar} = 1013,25 \text{ hPa}$$

so dass sich mit Hilfe des Dalton-Gesetzes<sup>25</sup> die Formel

$$c_{[ppm]} = \frac{\text{Quecksilberpartialdruck}}{\text{Normaldruck}} \cdot 10^6 \quad (2.29)$$

unter Verwendung des Normaldrucks von 1013,25 hPa und der nach Gleichung 1.1 zu berechnende Quecksilberdampfdruck die relative ppm-Einteilung mit den Partialdrücken verknüpfen lässt.

Um die Quecksilberkonzentration in der üblichen Form *Masse pro Volumen* zu erhalten, muss mit Hilfe des universellen Gasgesetzes, die Quecksilberkonzentration vom Teilchenverhältnis in die Volumenkonzentration mittels folgender Gleichung umgerechnet werden:

$$c_{Hg}(T) = c_{Hg,[ppm]} \cdot \frac{M_{Hg}}{V_m(T)} \quad (2.30)$$

Das molare Volumen  $V_m$  ist als Naturkonstante mit  $22,71 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$  bei Normaldruck und  $0^\circ\text{C}$  gegeben. Mittels des Gesetzes von Amontons - der Quotient aus Druck und Temperatur für zwei ideale Gase ist äquivalent - ergibt sich das molare Gasvolumen bei  $20^\circ\text{C}$  zu  $V_m = 24,37 \text{ L}$ .

Die Anwendung von Gleichung 2.30 mit der Quecksilbermolmasse  $M_{Hg}$  von  $200,59 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  und dem vorher berechneten molaren Volumen ergibt die in Tabelle 2.4 für exemplarische Werte berechneten Konzentrationen.

<sup>24</sup>parts per million

<sup>25</sup>Dalton'sches Gesetz, Gesetz der Partialdrücke: Die Summe aller Partialdrücke ist bei idealen Gasen gleich dem Gesamtdruck des Gemisches.

Tabelle 2.4: Markante Quecksilberkonzentrationswerte und korrespondierende Partialdrücke.

$c_{Hg}$ in $m^{-3}$	Teilchen- anteil <sup>1</sup>	Partialdruck <sup>2</sup> in Pascal	Quecksilber- temperatur <sup>3</sup>	
0,1 mg	12 ppb	$1,21 \cdot 10^{-3}$	-28 °C	MAK-Wert
8,2 mg	1 ppm	0,1	14 °C	
14,0 mg	1,7 ppm	0,18	20 °C	Raum- temperatur
3,2 g	384 ppm	38,9	100 °C	Sp. H <sub>2</sub> O

<sup>1</sup> Da es sich um (nahezu) ideale Gase handelt, kann der Teilchenanteil mit dem Volumenanteil gleichgesetzt werden.

<sup>2</sup> Partialdruck in reiner Stickstoff-Atmosphäre, trocken.

<sup>3</sup> Die nach Gleichung 1.1 zu dem Quecksilber-Partialdruck korrespondierende Quecksilber-temperatur.

### 2.1.4 Stör- und Fehlerquellen

Bei dünnen Sensorschichten treten Veränderungen oder Fehler in der Schicht deutlich stärker in Erscheinung und führen schneller zum Versagen des Sensors, im Vergleich zu „dicken“ Schichten, die eine größere Toleranz gegenüber Migration etc. zeigen. So konnten C. BATTISTONI et al. [BBG<sup>+</sup>96] belegen, dass sich die Verteilung der Fremdstoffe bei einer Temperatur von 250 °C oder Spuren der Metalle (hier Kohlenstoff und Zink) nach einer erfolgten Quecksilberbelegung und dem folgenden Desorptionstempersschritt änderten. In Folge der veränderten Adsorptions- und Diffusionsrate der jeweiligen Metalle oder Stoffe wird sich eine andere Sensitivität ergeben. Des Weiteren bilden die unedleren Metalle durch die erhöhten Temperaturen während der Desorption durch Oxidation mit Luft-sauerstoff einen inerten Oxidfilm aus, so dass sich die aktive Sensoroberfläche unvorhergesehen in ihrem Verhalten verändert.

Eine Feldstudie im Einsatzbereich des zahnärztlichen Berufsfeldes, durchgeführt von C. DIETL [Die02], brachte im Zusammenhang einen auf der quecksilberbelegungsinduzierten Widerstandsänderung einer Goldschicht basierenden Sensors heraus, dass diese Art von Sensoren sich nicht als Quecksilberdosimeter im Sinne der *Technischen Richtlinie für Gefahrstoffe*, welche eine Eignung unter praktischen Einsatzbedingungen fordert [Die02, S. 104], eignet. Für den Anwendungsfall mit kurzfristig auftretenden Spitzenbelastungen ist dieser Sensortyp folglich nicht geeignet. Jedoch ist eine Nutzung als Sensor für eine Konstantbelastung

an Quecksilberdampf mit Zwangsluftaustausch (aktives Umwälzsystem, welches den Sensor kontinuierlich mit Analytatmosphäre versorgt) geeignet, so dass der von C. DIETL verwendete passive belüftete Sensor (Personendosimeter) eher als Sonderfall zu werten ist.

#### 2.1.4.1 Kreuzempfindlichkeit

Ein weiteres Problem, welchem bei der Quecksilberdetektion begegnet werden muss, ist die Kreuzempfindlichkeit, also die Sensierung von anderen Stoffen, welche fehlerhafterweise als Quecksilber detektiert werden. Hier müssen zwei Fälle unterschieden werden: Wirkt ein Fremdstoff so auf die Sensoroberfläche ein, dass er als Quecksilberbelegung detektiert wird, folglich eine zu große Konzentration angezeigt wird, trägt dies, obwohl es ein Fehlalarm ist, eher zur Sicherheit der exponierten Personen bei. Der umgekehrte Fall, im dem also eine zu geringe Konzentration gemessen wird, lässt die exponierte Person in einer potentiell gefährlichen Umgebung in „trügerischer Sicherheit“ verbleiben.

So zeigt ein Quecksilbersensor mit Goldschicht als Adsorptionsoberfläche eine deutliche Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen in der Luftfeuchtigkeit. C. BATTISTONI et al. [BBG<sup>+</sup>96] berichten von einer Widerstandserhöhung der Goldschicht im Bereich von einem Prozent bei einer Luftfeuchtigkeitserhöhung von 40% r.F. auf 70% r.F. bei einer konstanten Temperatur von 20 °C. In diesem Falle hilft auch die Verschaltung als Wheatstone'sche Brücke mit zwei passiven Sensorstrukturen nicht, denn die beiden passiven Strukturen sind durch eine Oxidschicht [Sch03] gegenüber der Umwelt abgeschottet, womit sie auch nicht von einer geänderten Luftfeuchtigkeit betroffen sind (vgl. hierzu Kapitel 2.2 auf Seite 58).

Die Reaktion in Form einer Widerstandsänderung von Metallen auf diverse Gase wurde von P. ZWIETERING et al. [ZKv59] schon eingehend untersucht (vgl. Kapitel 2.1.2 auf Seite 31). Für den besonderen Fall eines Quecksilbersensors mit Goldsensorfilm ist die Sensitivität der Goldschicht der gasförmigen Verbindung Schwefelwasserstoff<sup>26</sup> gegenüber ähnlich groß wie die Sensitivität bei Quecksilber [MBH72]. Weitere Gase, die getestet wurden (Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>) und Kohlenmonoxid (CO)), erzeugten eine geringe Resonanz in Form einer Widerstandsänderung.

Eine Temperaturerhöhung kann nicht nur zur Desorption genutzt werden, wie die Untersuchungen von K. TODA et al. [TOS96] zeigen, sondern bei der Detek-

<sup>26</sup>chem. Formel: H<sub>2</sub>S, Dihydrogensulfid ist ein übel riechendes („faule Eier“), sehr giftiges Gas.

tion von Stickstoffmonoxid<sup>27</sup> (und auch Stickstoffdioxid, NO<sub>2</sub>) führt die erhöhte Temperatur des Sensors zu einer Vergrößerung seiner Sensitivität. Da die von K. TODA verwendeten Sensoren auf dem gleichen Konzept, wie dem in dieser Arbeit verwendeten, beruhen und die Sensoren in einem Temperaturbereich von 100 ...200 °C verwendet werden, kann schlussendlich davon ausgegangen werden, dass Stickstoffmonoxid keinerlei Relevanz bei der Betrachtung von störenden Gasen in der Atmosphäre hat.

#### 2.1.4.2 Maßnahmen zur Verhinderung von Störungen durch schädliche Fremdgase

Um Störungen durch Fremd- oder Störgase (wie im vorangegangenen Abschnitt aufgegriffen) zu mindern oder zu verhindern, ist es sinnvoll die Analytatmosphäre vor der Zuleitung zum Sensor einer Gaswaschung zuzuführen. Dies Verfahren findet in der Literatur vielfach Anwendung (vgl. [MBH72, Die02, CHV74]), um eine reproduzierbare, von störenden Gasen freie Analytatmosphäre zu schaffen.

Hauptaufgabe der Gasfallen ist die Herausfilterung von sauren Bestandteilen („Acidgas-Filter“) aus der zugeführten, quecksilberdampfhaltigen Analytatmosphäre. Sie sind entsprechend der jeweiligen Anwendungsumgebung zu konzipieren, ohne die Hg-Konzentration in der Analytatmosphäre zu verändern.

#### 2.1.5 Sensoren mit metallischen Ad- oder Absorbensfilmen oder Nanopartikeln

Die Detektion von Gasen oder Ionen in Flüssigkeiten durch den Einsatz metallischer Sorbensfilme ist durch seine Einfachheit ein oft genutzter Effekt. Es lassen sich neben der Widerstandsveränderung noch andere Effekte, z.B. durch Veränderungen des Verhaltens bei der Voltammetrie<sup>28</sup> oder durch Änderungen in den Absorptionsspektren, die fotometrisch aufgenommen werden können, für die Auswertung und Aufnahme des Sensorsignals heranziehen. Neben den „konventionellen“ Sensoren, die einen einfachen Metallfilm verwenden, sind heute

---

<sup>27</sup>chem. Formel: NO; farbloses, sehr giftiges Gas.

<sup>28</sup>Die Voltammetrie ist eine Kombination aus Volt- und Amperometrie. Es wird bei der Messung eine Spannung, welche mit der Zeit variiert wird, eingeprägt und die Stromstärke zwischen zwei Festkörperelektroden gemessen. Es handelt sich folglich um eine Sonderform der Elektrolyse, die durch das Vorhandensein bestimmter Stoffe in ihren charakteristischen Spannungen verändert wird. Es kann also vom Spannungs-Strom-Verhalten auf das Vorhanden- oder nicht-Vorhandensein bestimmter Stoffe geschlossen werden, die mit der Elektrode bzw. deren Beschaffenheit in eine (gewünschte) Interaktion treten.



auch Sensoren bekannt, die auf Nanopartikel, meistens aus Gold, als aktives Sensormaterial ausgewichen sind.

Wie der im Kapitel 2.1.4.1 auf Seite 55 angesprochene Sensor von K. TODA, sind auch Sensoren mit einem anderen Metall als Gold zur Detektion bekannt. So wird Palladium (Edelmetall) zur Gasdetektion eingesetzt, denn es zeigt katalysierendes Verhalten, wie für Platin-Metalle üblich, und eignet sich zur Detektion von elementarem Wasserstoff [BAS03, ABS05] und Kohlenmonoxid [KSE67]. Es werden nicht nur edle Platin-Metalle zur Detektion eingesetzt. So lässt sich ein Wasserstoffsensoren mit Aluminium aufbauen. Dieser muss aber, um dem unedlen Verhalten des Aluminiums Rechnung zu tragen, im Vakuum verwendet werden [Shi84].

Für die Schwermetallanalyse im flüssigen Medium wird von A. UHLIG et al. [USH97] ein Metallfilmsensoren aus Platin oder Gold und einer voltammetrischen Auswertung des Sensors verwendet. Dieses Sensorverfahren wird zur Abwasseruntersuchung in Industriebetrieben eingesetzt, denn es lassen sich mit einer voltammetrischen Messung mehrere Schwermetalle anhand der Messkurve in ihren Konzentrationen unterscheiden. Sensoren für Schwermetalle lassen sich auch durch Funktionalisierung mit einer aktiven Zusatzschicht aus einer chemischen Komponente erstellen. M. B. ALI et al. konnten dies für einen Kupfer(II)-Ionen-Sensoren mit Hilfe eines Thiocalix[4]arene-Film auf einer Goldschicht zeigen [ALJR<sup>+</sup>01].

Nicht nur rein-metallische Stoffe kommen als Sensorschicht zur Anwendung, denn auch Metalloxide, hier z.B. Zinndioxid ( $\text{SnO}_2$ ), haben Eigenschaften, die sie für einen Einsatz als Gassensoren qualifizieren. Es wird bei diesem Sensor kein spezifisches Gas detektiert, sondern es kann unterschieden werden, ob das zu analysierende Gas ein oxidierendes oder reduzierendes chemisches Verhalten zeigt [HHC<sup>+</sup>08].

Der Einsatz von Nanopartikeln eröffnet bei Verwendung des gleichen Materials neue Eigenschaften. So kann mit einem gesputtertem Goldfilm Schwefeldioxid nicht (vgl. Kapitel 2.1.4.1 auf Seite 55) ohne einen Hilfsschritt gemessen werden. Hierzu wird durch eine Reaktion zwischen Schwefeldioxid und einer Substanz (hier: Quecksilbernitrat) elementares Quecksilber freigesetzt, welches dann von der Goldschicht sorbiert wird [HPD89]. Wird nun statt des Goldfilms der Sensor unter Einsatz von Goldnanopartikeln aufgebaut, so lässt sich mittels Voltammetrie Schwefeldioxid ohne den Zwischenschritt direkt messen [LWX<sup>+</sup>02]. Dies lässt darauf schließen, dass Nanopartikel stark differierende Eigenschaften auf-

weisen wie vergleichbar dicke Dünnschichten, welche wiederum ein deutlich unterschiedliches Verhalten aufweisen wie das jeweilige Bulk-Material.

Die Nanopartikel werden auf vielfältige Weise eingesetzt. Zum einen werden Goldnanopartikel auf einer Mikroelektrodenoberfläche abgeschieden und entsprechend funktionalisiert. Es werden bestimmte organische Stoffe an ihnen angelagert, so dass die Leitfähigkeit durch die vergrößerten Abstände zwischen den jeweiligen Nanopartikeln sinkt, was sich nun relativ einfach detektieren lässt [VPD08]. Zum anderen lassen sich Oberflächen mit Nanopartikeln als aktive Sensorschichten herrichten, welche auf Gase wie Stickstoffmonoxid ([YLC03]), Kohlenstoff-(mono, di)-oxid, Methan oder Wasserstoff ([DMB06, BDM<sup>+</sup>08]) reagieren.

## 2.2 Erörterung der Grundlagen des Sensordesigns

Das Ziel des in dieser Arbeit konzipierten Quecksilbersensors liegt in einem nanoskaligen Bauteil, welches als aktive Sensorfläche auf einen dünnen Goldfilm (vgl. Kapitel 2.1.1 auf Seite 30) zurückgreift, der zum Zwecke der Regeneration, durch thermische Desorption des Quecksilbers (vgl. Kapitel 2.1.3.3 auf Seite 51) aus der Goldschicht, mittels einer innenliegenden Widerstandsheizung (Polysilizium-Nanodraht) zur entsprechenden Desorptionstemperatur aufgeheizt werden kann. Als Basis dieses Sensors dienen die in der Halbleitertechnologie etablierten Prozesse und Herstellungsverfahren, so dass, bis auf die Goldschicht, alle Prozessschritte in einer CMOS-Linie durchgeführt wurden.

Eine Integration einer Auswerteschaltung ist in dem derzeitigen Stadium nicht vorgesehen, obwohl durch die Verwendung der CMOS-Halbleitertechnologie dieser Aspekt in Zukunft leicht zu realisieren ist. Da es sich hier um einen neuartigen Ansatz handelt, ein derzeit bestehendes Konzept in den nanoskaligen Raum zu übertragen, ist die Auswertung des Messsignals derzeit zweitrangig.

Im folgenden Abschnitt werden die grundlegenden Merkmale für den konstruktiven Bereich des Sensors vorgestellt und diskutiert. Hierbei stehen die Dimensionierung von Goldfilmschichtdicke, Schichtdicke des Oxides zwischen der Polysilizium-Nanostruktur und dem Goldfilm, das thermische Verhalten der Sensorstruktur während der Desorptionsphase und letztendlich, der schaltungstechnische Aufbau des Sensors im Vordergrund.

### 2.2.1 Schichtdicke des Goldfilms

Als Kernstück des Sensors entfällt auf den Goldfilm ein Hauptaugenmerk bezüglich seiner Dimensionierung. Neben der Schichtqualität, welche entscheidend für die Quecksilbersensitivität und die Regenerierbarkeit ist, stellt die Schichtdicke ein entscheidendes Kriterium für Empfindlichkeit und Auslesbarkeit des Sensors dar.

Das Widerstandsverhalten dünner Metallfilme wird in der Arbeit von E. H. SONDHEIMER [Son52] durch die Gleichung 2.31 beschrieben.

$$\rho_{ThinFilm} = \rho_{Bulk} \cdot \left[ 1 + \frac{3}{8} \cdot \frac{\lambda_{spez.}}{d} \cdot (1 - p) \right] \quad \text{für} \quad \frac{\lambda_{spez.}}{d} \gg 1 \quad (2.31)$$

Diese Gleichung leitet aus dem spezifischen Widerstand des Materials  $\rho_{Bulk}$ , der materialspezifischen freien Weglänge  $\lambda_{spez.}$  und dem Anteil der elastisch an der Oberfläche gestreuten Elektronen  $p$  den spezifischen Widerstand des dünnen Films  $\rho_{ThinFilm}$  her.

Für die Dimensionierung der Goldschichtdicke ist aus der Gleichung 2.31 das zur Dicke reziproke Widerstandsverhalten der Schicht zu beachten, denn eine zu starke Reduktion der Schichtdicke führt zu einem Widerstand, der eine spätere Auswertung in Folge von Rauschen unnötig erschweren würde. Jedoch nimmt mit sinkender Schichtdicke die maximale Änderung durch Belegung zu. Wenn nun angenommen wird, dass für ideale Oberflächenstreuung  $p = 1$  die Hälfte der Elektronen an der Schichtgrenze zum Vakuum und die andere Hälfte an der Substratgrenze streuen, die Gleichung 2.31 zur Gleichung 2.32 umgeformt wird, so kann für  $\Delta p_{max} = -\frac{1}{2}$  angenommen werden [MB56].

$$\Delta \rho_{ThinFilm} = -\frac{3}{8} \cdot \frac{\rho_{Bulk} \cdot \lambda_{spez.}}{d} \cdot \Delta p \quad (2.32)$$

Mit dieser Annahme ergibt sich eine maximale Schichtwiderstandsänderung in Folge einer späteren Belegung zu

$$\Delta \rho_{ThinFilm, Max} = \frac{3}{16} \cdot \frac{\rho_{Bulk} \cdot \lambda_{spez.}}{d},$$

welche wieder mit der Schichtdicke reziprok skaliert [MB56].

Das von Sondheimer prognostizierte Verhalten deckt sich mit dem von K. TODA et al. [TOS96] experimentell ermittelten Verhalten von dünnen Goldfilmen. Ab-

bildung 2.6 gibt den experimentell ermittelten Zusammenhang von Schichtdicke und Schichtwiderstand graphisch wieder.

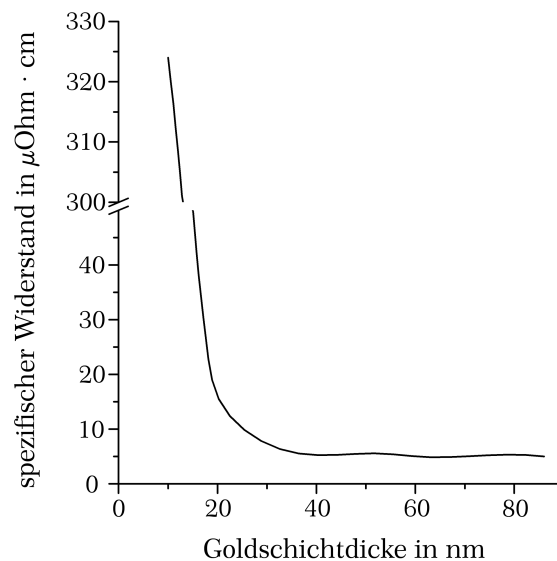


Abbildung 2.6: Gold-Schichtwiderstand gegen Schichtdicke (nach [TOS96]).

Ab einer Schichtdicke von weniger als 30 nm ist eine deutliche Zunahme aus der Abbildung ablesbar.

Auch wenn durch den größeren Widerstand die Auswertung des Signals in Folge eines größeren Einflusses des Widerstandspannungsgauschens<sup>29</sup>  $U_{R,\text{eff}}$  erschwert wird, dieser Einfluss sich nach Gleichung 2.33 unter Angabe der Temperatur  $T$  in Kelvin, des Widerstands  $R$  in Ohm, des betrachteten Frequenzspektrums  $\Delta f$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  berechnen lässt, zeigen dünne Schichten deutlich größere Empfindlichkeiten [MBH72].

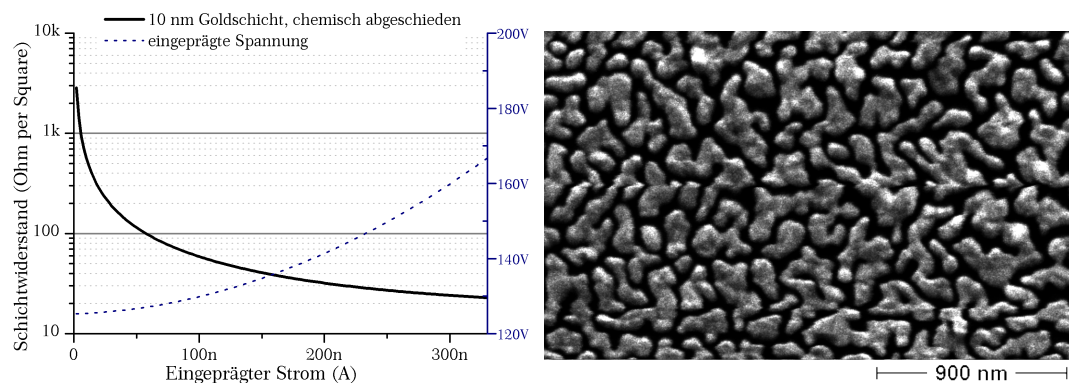
$$U_{R,\text{eff}} = \sqrt{4k_B \cdot T \cdot R \cdot \Delta f} \quad (2.33)$$

Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der verwendeten Goldschichtdicke ist anhand der Gleichungen 2.1 auf Seite 33, 2.8 auf Seite 37, 2.9 auf Seite 39 und 2.14 auf Seite 41 der einzelnen Modelle für die Widerstandsänderung in Kapitel 2.1.2 auf Seite 31 ableitbar. Die Gleichungen enthalten alle das Verhältnis aus adsorbiertem Quecksilber und Gold, sowohl als Volumen- oder auch als Teilchenverhältnis.

Zu beachten ist auch die Temperaturstabilität der Goldschicht. So berichten H. K. CHAURASIA et al. [CHV74] bei dünnen Schichten von Ausfällen durch eine reine

<sup>29</sup>Nyquist-Rauschen, thermisches Rauschen

Temperung. Als temperaturstabil bis zu 250 °C erwiesen sich Goldfilme mit einer Dicke von mehr als 15 nm, wobei eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperungstemperatur zu verzeichnen ist. Daher sollte ein Sensor vor der ersten Nutzung einen Desorptionsschritt durchfahren, um den Goldfilm vorzukonditionieren. Dadurch können von vornherein nicht-Linearitäten bei der weiteren Nutzung ausgeschlossen werden.



(a) Schichtwiderstandsverhalten einer  $\approx$  10 nm Goldschicht, chemisch abgeschieden, Raumtemperatur.

(b) REM-Aufnahme der Goldschicht.

Abbildung 2.7: Widerstandsverhalten und Aufnahme einer chemisch abgeschiedenen Goldschicht, vermessen mit einem 4-Spitzen-Messplatz.

Ein weiteres Problem sehr dünner Schichten ist die begrenzte Strombelastbarkeit und auftretende nicht-Linearitäten im Widerstandsverhalten in Abhängigkeit des eingepprägten Stroms. So zeigt Abbildung 2.7(a) das Widerstandsverhalten einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten  $\approx$  10 nm dicken Goldschicht, welche mit Hilfe der chemischen Goldabscheidung (vgl. Kapitel 3.3.4 auf Seite 125) auf einem Siliziumoxidstück aufgebracht wurde und durch Einsatz eines 4-Spitzen-Messplatzes und eines Parameter Analysers des Typs HP 4156C vermessen wurde. Es ist deutlich ein nicht-lineares Verhalten zu erkennen und bei einem Strom größer als 350 nA wurde die Spannungsbegrenzung des Messsystems erreicht. Eine REM-Aufnahme der Goldschicht zeigte, dass es sich hier um eine stark granulare Schicht aus einzelnen zum Teil elektrisch verbundenen Goldinseln handelte (vgl. Abbildung 2.7(b)) und sich die ermittelten Schichtwiderstandswerte mit den in der Literatur [CHV74] genannten Werten decken. Eine Fehlermöglichkeit bei dieser Messung stellt die Verwendung der 4-Spitzen-Messmethode dar, denn die Spitzen können beim Absenken die Schicht so verschieben, dass sich kein optimaler Kontakt zwischen ihnen und der Schicht ergibt.

Eine Verwendung der Goldschicht für die Generierung der für die Desorption erforderliche Wärme ist in den hier angestrebten Schichtdicken in folgenden Ar-

beiten zu untersuchen, denn wie Q. HUANG et al. [HLDB08] publizierten, zeigen Gold-Nanodrähte im Vergleich zum bulk-Gold eine um zwei Zehnerpotenzen vergrößerte maximale Stromdichte<sup>30</sup> bis zur Zerstörung. Nicht geklärt wird, ob die erhöhte Stromdichtenkapazität nur durch eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit zum Substrat in Folge der dünneren Strukturen ermöglicht wurde, was eine Verwendung als Heizschicht unattraktiv werden lassen würde.

Abschließend lässt sich nur ein Schichtdickenbereich festlegen, aus dem ein sinnvoller Wert für den Aufbau eines Quecksilbersensors eingesetzt werden sollte. Ein Bereich von 10 nm bis 80 nm ist hier ein guter Kompromiss aus Empfindlichkeit und Schichtstabilität. Weitere Eigenschaften dünner Filme werden im Kapitel 3.3.2 auf Seite 112 vertieft. Eine Anpassung innerhalb dieses Bereichs für einen Sensor kann also individuell erfolgen. Es wird hierfür das SAVR<sup>31</sup> als weitere Entscheidungshilfe in Betracht gezogen werden.

### 2.2.1.1 Surface Area to Volume Ratio

Das *Oberflächen zu Volumen Verhältnis*, kurz SAVR, ist eine einfache Möglichkeit, Sensoren hinsichtlich ihres Verhaltens vorbewerten zu können, da die Empfindlichkeit von der aufgetragenen Goldschichtdicke und der zur Adsorption bereitgestellten Oberfläche des Sensors abhängig ist. Mittels dieses Quotienten lassen sich Sensorgeometrien schnell beurteilen. Einfache, breit ausgeführte Flächensensoren sind hinsichtlich ihres SAVR einem schmal ausgeführten Nanodraht deutlich unterlegen. Es ist jedoch darauf zu achten, dass das SAVR nur die Empfindlichkeit betrachtet, nicht jedoch die mechanische Stabilität und Ausführbarkeit/Deponierbarkeit der Schicht.

In Abbildung 2.8 sind fünf verschiedene Strukturgeometrien mit den in Tabelle 2.5 angegebenen SAVR dargestellt. Es wird so deutlich, dass für einen empfindlichen Sensor eine Geometrie zu wählen ist, welche im Kern nicht massiv mit Gold gefüllt ist. Des Weiteren sind die Sensoren, welche den Sensormetallfilm um einen nicht leitfähigen oder gekapselten Kern angeordnet haben, dazu geeignet, mittels dieses Kerns einen thermischen Desorptionsschritt durchzuführen. Dies wird ermöglicht, indem dieser Kern, sofern leitfähig, als Widerstandsheizung genutzt wird. Dies ist mit dem Vorteil der größeren Energieeffizienz im Gegensatz

---

<sup>30</sup>Die maximale Stromdichte bis zur Zerstörung wird für die in der Veröffentlichung von Huang vorgestellten Gold-Nanodrähte mit  $10^{12} \text{A/m}^2$  angegeben. Bulk-Gold hat eine mit  $10^{10} \text{A/m}^2$  deutlich kleinere maximale Stromdichte.

<sup>31</sup>Surface Area to Volume Ratio

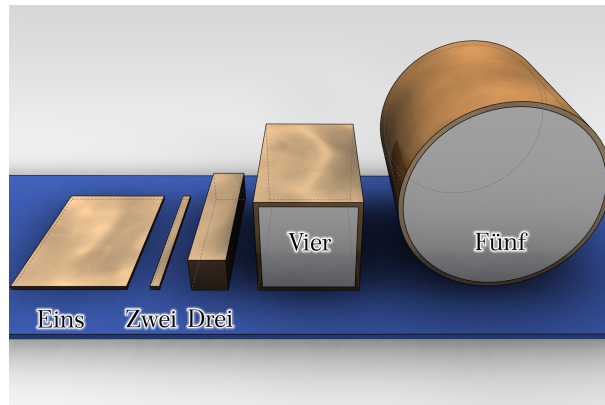


Abbildung 2.8: Beispielstrukturen für die Berechnung des SAVR in Tabelle 2.5.

zu Sensoren, die indirekt beheizt (Flächenheizung unterhalb einer planen Schicht etc), verknüpft.

Tabelle 2.5: Surface to Volume Ratio für die in Abbildung 2.8 gezeigten Strukturen.

Sensor:	Eins	Zwei	Drei	Vier	Fünf
Randb. <sup>1</sup>	$B \gg (H = D)$	$B \approx H \approx D$	$(B = H) \gg D$	$\frac{B_{\text{innen}}}{H_{\text{innen}}} \approx 20 \cdot D$	$r_{\text{innen}} \approx 20 \cdot D$
OF <sup>2</sup> $A_{Au}$	$2 \cdot D + B$	$4 \cdot D$	$4 \cdot H$	$4(B_i + 2D)$	$2\pi \cdot (r_i + D)$
$V_{Au}$	$D \cdot B$	$\approx D^2$	$\gg D^2$	$4(B_i + D) \cdot D$	$\frac{\pi \cdot (r_i + D)^2}{\pi \cdot r_i^2}$
SAVR	$\frac{2}{B} + \frac{2}{D}$	$4 \cdot D$	$\frac{4 \cdot H}{D^2}$	$B_i \left\{ \begin{array}{l} \gg D : \rightarrow \infty \\ \approx D : \frac{1}{B_i} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} r_i \gg D : \rightarrow \infty \\ \approx D : \frac{4}{r_i} \end{array} \right.$	

Abkürzungen: Breite — Höhe — Sensorschicht-Dicke

<sup>1</sup> Randbedingungen. Zur Vereinfachung wird die Tiefe  $T = 1$  angenommen.

<sup>2</sup> Oberfläche. Die Stirnflächen sind nicht berücksichtigt, da sie als Kontaktierflächen verwendet werden.

## 2.2.2 Thermisches Verhalten der SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht und des aufliegenden Goldfilms zur Quecksilberdetektion während der thermischen Desorption

Dass die thermische Leitfähigkeit  $\Lambda$  mit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  für Metalle verknüpft ist, wird durch das Wiedemann-Franzsche-Gesetz in Gleichung 2.34 durch die Lorentz-Zahl  $L_z$ , welche für die meisten metallischen Leiter in

$$L_z = \frac{\Lambda}{\sigma \cdot T} = \frac{1}{3} \cdot \left( \frac{\pi \cdot k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\Omega \cdot W}{K^2} \quad (2.34)$$

einem Wertebereich von  $L_z = 2,2 \dots 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\Omega \cdot W}{K^2}$  bei Raumtemperatur [Zha07] liegt, unter Angabe der Elektronenladung  $e$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , ersichtlich. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, dass die thermische Leitfähigkeit  $\Lambda$  von der Schichtdicke abhängig ist. Dies bedingt nun, dass für dünne Metallfilmschichten die gleichen Eigenschaftsparameter wie Oberflächen- oder Kristallgrenzstreuung berücksichtigt werden. Abbildung 2.9 zeigt ein solches Verhalten für Gold in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $d$ . Dort zeigen die

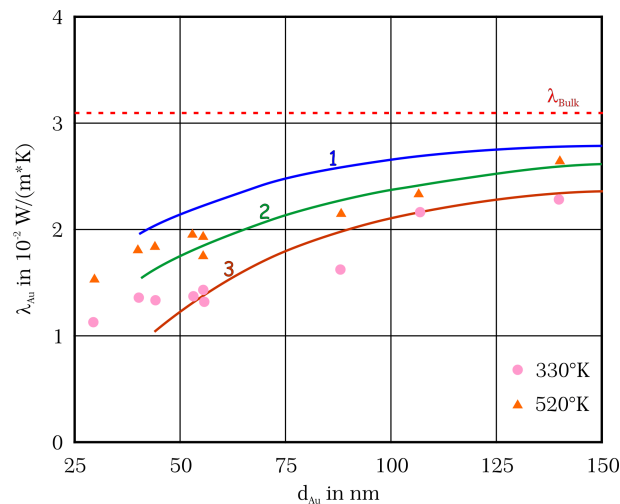


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit von der Goldschichtdicke bei verschiedenen Temperaturen (nach [PVC80]).

Kurven 1 bis 3 das thermische Widerstandsverhalten in Abhängigkeit von den drei Parametern für die *Korngröße des Goldfilms*  $D$ , dem Koeffizienten für *Elektronenstreuung an Korngrenzen*  $r$  und dem Koeffizienten für *Elektronenreflektion an der Filmoberfläche*  $p$  mit dem Zusammenhang aus Gleichung 2.35 für die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  für eine Schichtdicke  $d$  unter Berücksichtigung der thermi-



schen Leitfähigkeit des Bulk-Materials  $\lambda_0$  und der mittleren freien Weglänge  $\Lambda_0$  der Elektronen im Goldfilm [PVC80].

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \left[ 1 - \frac{3}{8} \cdot \frac{\Lambda_0}{d} \cdot (1-p) - \frac{3}{2} \cdot \frac{\Lambda_0 \cdot r}{D} \cdot (1-r) \right] \quad (2.35)$$

Die mäßige Überdeckung von Modell und empirischen Daten wird von A. G. PUGACHEV et al. [PVC80] durch die Diskrepanz zwischen der realen und der im Modell angenommenen Goldfilmmorphologie begründet. Die bei 330 °K ausgeheilte Schicht zeigt mehr Stapelfehler, tetraedrische Stapelfehler und Mikroporen mit einem Durchmesser von  $\approx 5$  nm als eine bei 520 °K ausgeheilte Schicht. Die tetraedrischen Stapelfehler wurden bei dieser Temperung ausgeheilt, so dass die empirischen Daten eine größere Übereinstimmung mit den theoretischen zeigen.

Für einen Sensor bedeutet dieser Zusammenhang, dass es kaum Einfluss geben wird, wie sich die theoretische Wärmeleitfähigkeit berechnet, denn die Goldfilmschicht scheint starken Schwankungen hinsichtlich ihres thermischen Leitverhaltens unterworfen zu sein. Vor allem ist hier zu beachten, dass sich die Goldfilmmorphologie mit der Quecksilberbelegung und nach jeder thermischen Belastung in ihrer Morphologie - folglich in ihrem thermischen Verhalten - ändern wird, so dass der thermische Leitwert nicht als feste Größe in Berechnungen verwendet werden sollte. Diesem Verhalten ist während der Desorptionsphase Rechnung zu tragen.

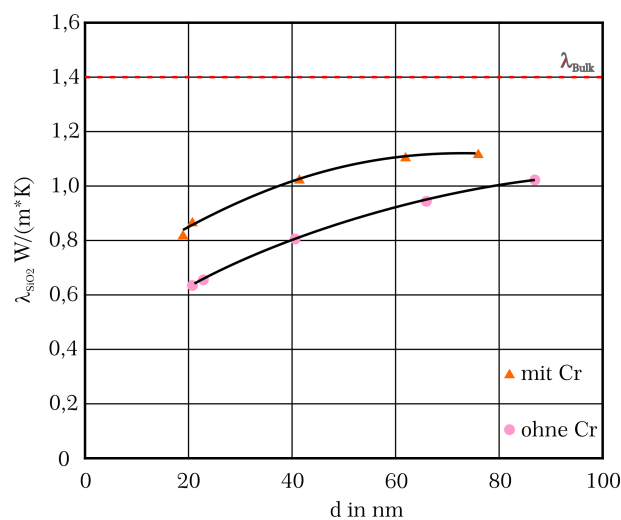


Abbildung 2.10: Abhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit einer Siliziumdioxidschicht von ihrer Schichtdicke und Cr-Zwischenlayer (nach [BKR02]).

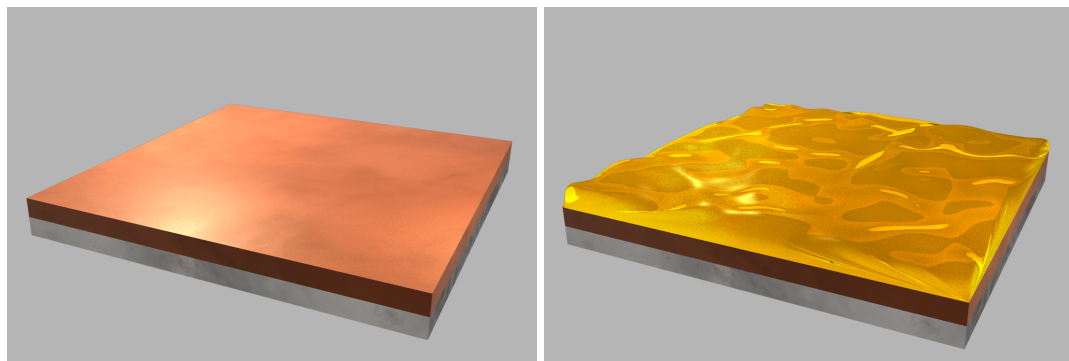
Beim Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) konnten M. G. BURZO et al. [BKR02] ein ähnliches Verhalten, wie PUGACHEV et al. beim Gold, bezüglich der thermischen Leitfähigkeit

higkeit und der Schichtdicke feststellen. Auch bei diesem Werkstoff nimmt die Leitfähigkeit mit sinkender Schichtdicke ab, hervorgerufen von den gleichen Effekten wie bei dünnen Goldfilmen. Daher wird hier auf eine weitergehende Vorstellung dieser Effekte verzichtet. In der Abbildung 2.10 sind zwei Kurven für thermisch gewachsenen  $\text{SiO}_2$  vorgestellt. Mit einer Zwischenschicht aus Chrom zwischen dem  $\text{SiO}_2$  und dem Goldfilm verbessert sich die thermische Leitfähigkeit. Dieser Effekt kann durch den verbesserten thermischen Grenzflächenwiderstand zwischen den Schichten erklärt werden, so dass die thermische Leitfähigkeit definitiv von dem Filmherstellungsprozess abhängig ist und beim System  $\text{SiO}_2$ -Gold durch eine dünne Chromzwischenschicht deutlich verbessert werden kann [BKR02].

### 2.2.2.1 Diffusionsbarriere aus Siliziumdioxid zwischen Gold und Polysiliziumnanostruktur

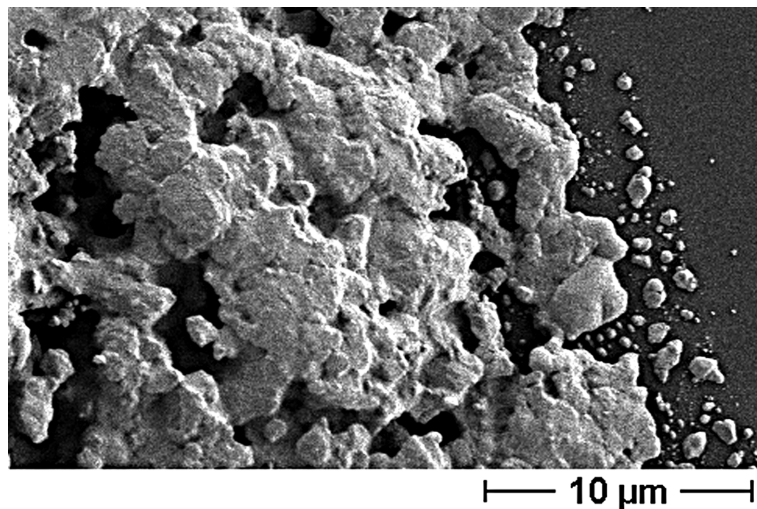
Ein Verzicht auf eine separierende Zwischenschicht, die das Polysilizium des Nanostegs und die aus Gold bestehende Sensorschicht trennt, ist aus zwingenden, im Folgenden aufgeführten und erläuterten Gründen unmöglich. Einerseits ist eine Potentialtrennung von Sensor- und Ausheizschicht für die Auswertung des Sensorsignals wichtig. Bei direktem Kontakt würden sich die Leitfähigkeit des Gesamtkonstruktes erhöhen und somit der Einfluss der Widerstandsveränderung durch Quecksilberbelegung im Verhältnis zum Gesamtwiderstand absinken, so dass eine geringere Auflösung erreicht wird bzw. ein erhöhter Messaufwand betrieben werden muss. Zudem bringt eine Kopplung der beiden Schichten das Auftreten beider Temperaturabhängigkeiten der Schichtwiderstände als Negativeffekt mit sich.

Neben den messtechnischen Nachteilen ist ein von M.-A. NICOLET [Nic78] angegebener physikalischer Effekt entscheidender. Bei  $100^\circ\text{C}$  in oxidierender Atmosphäre zeigt ein Gold-Silizium-System (vgl. Abbildung 2.11) die Ausbildung einer Siliziumoxidschicht auf der obenliegenden Goldschicht. In einer inerten Umgebung kann dieser Materialaufbau ohne Effekt auf  $100^\circ\text{C}$  getempert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass in oxidierender Atmosphäre das Silizium durch die dünne Goldschicht diffundiert und auf der Goldoberfläche oxidiert wird. Auf den Quecksilbersensor angewendet würde dies bedeuten, dass ein Regenerationsschritt ausgeschlossen ist, da sich eine quecksilberundurchlässige Oxidschicht auf der Sensoroberfläche ausbilden würde. Eine erneute Aufnahme von Quecksilber wäre damit ausgeschlossen und der Sensor somit de facto defekt.



(a) Goldschicht auf Silizium.

(b) In oxidativer Atmosphäre getemperte Gold- auf Siliziumschicht zeigt die Ausbildung einer Siliziumoxidschicht auf der Goldoberfläche.

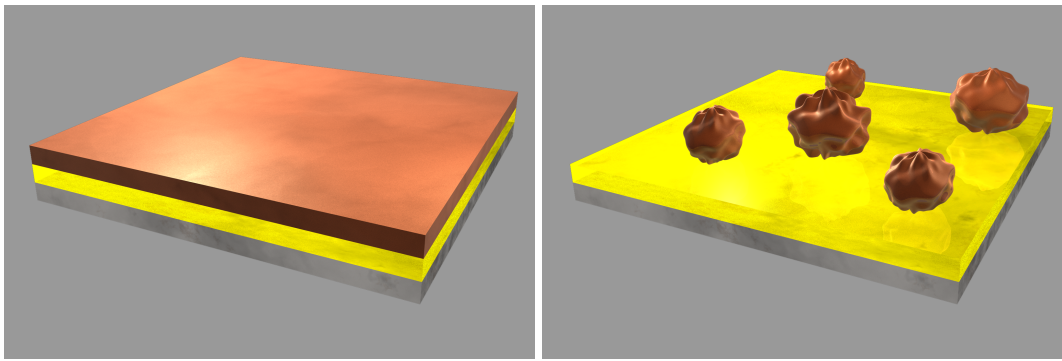


(c) Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Probe mit Gold-„ball-up“ (Rand) und einer überwuchernden Siliziumoxidschicht über dem Gold. Chemisch abgeschiedenes Gold, getempert bei 325 °C für 1h.

Abbildung 2.11: Verhalten von Gold und Silizium bei höheren Temperaturen unter Luftatmosphäre.

Als Diffusionsbarrierschicht eignen sich für eine leitfähige Verbindung Metalllegierungen wie beispielsweise Wolfram-Titan Legierungen [Now82] oder nicht leitfähige Stoffe wie Oxide oder Nitride. Das hier verwendete Siliziumdioxid stellt zwar eine recht stabile Diffusionsbarriere dar, hat aber den Nachteil der geringen Haftmöglichkeit für eine Goldschicht (vgl. Abschnitt 2.3.2 auf Seite 73).

In diesem Zusammenhang stellt NICOLET einen weiteren Effekt vor: Ein auf einer Siliziumdioxidoberfläche deponierter dünner Goldfilm neigt während einer Temperung zum „ball-up“, der Bildung von runden Agglomerationen aus Gold bei Auflösung der Schichtstruktur (vgl. Abbildung 2.12).



(a) Goldschicht auf Siliziumdioxidfilm.

(b) Getempert zeigt dieser Schichtenstapel das „ball-up“-Verhalten. Weit unterhalb der Schmelztemperatur von Gold beginnt eine „Zusammenballung“ (Agglomeration) des Goldes auf der Oxidschicht.

Abbildung 2.12: Der Effekt des „ball-up“ einer dünnen Goldschicht während der Temperung auf einer Siliziumdioxidschicht.

Trotz der mechanischen Stabilität kann eine Siliziumdioxidschicht Defekte aufweisen, so dass ein Kontakt zwischen Gold und Silizium entsteht. Weiterhin ist eine Diffusion von Gold durch eine dünne Siliziumdioxidschicht bei erhöhten Temperaturen zu verzeichnen [MMH74, BKF08]. Abbildung 2.11(c) zeigt eine Probe, die unter Temperatureinfluss einerseits das „ball-up“-Phänomen aufweist. Des Weiteren ist die oxidische Diffusionsbarriere durch die Temperung aufgebrochen und es hat eine Oxidation des darunterliegenden Siliziums in Folge des direkten Kontakts von Gold und Silizium stattgefunden. Die Überwucherung des Golds durch Siliziumoxid ist deutlich zu erkennen.

Abschließend ist somit die Notwendigkeit der Verwendung einer Diffusionsbarriere offensichtlich. Messtechnisch kann nur ein Isolator zum Einsatz kommen, so dass sich Siliziumdioxid als Material der ersten Wahl erweist. Begründet wird dies durch die einfache Deponierbarkeit, da es mittels trockener Oxidation einfach auf dem Polysilizium aufgewachsen werden kann. Zudem wächst es äußerst konform auf, also auch unterhalb des später in der Arbeit vorgestellten Polysilizium-Nanostegs. Dies ist erforderlich, um den Steg komplett zu schützen. Des Weiteren weist es genügend mechanische Stabilität auf, so dass keine Risse in der Oberfläche auftreten. Nachteilig ist die fehlende Haftungsneigung von Gold auf einer Oxidoberfläche und die Neigung des Goldes zum „ball-up“.

### 2.2.3 Sensoraufbau

Für eine sinnvolle Auswertung des Sensorsignals ist es zwingend erforderlich, einen oder zwei Sensoren zu verwenden, welche nicht von Quecksilber belegt, jedoch der Analytatmosphäre ausgesetzt werden. Dies Vorgehen ist erforderlich, da die Goldschicht nicht nur auf Quecksilber mit einer Widerstandsveränderung reagiert, sondern auch eine Temperatur- oder Luftfeuchtigkeitsveränderung eine, in diesem Falle ungewollte, Veränderung bewirken (vgl. Abschnitt 2.1.4.1 auf Seite 55). Um Messfehler zu minimieren und die Aufbereitung der Analytatmosphäre auf ein minimales Maß zu beschränken, wird trotz Mehraufwand zu diesem Verfahren gegriffen.

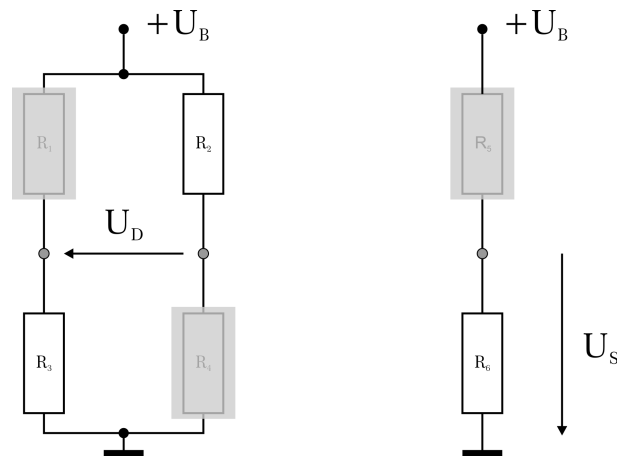


Abbildung 2.13: Verschaltung der Sensoren als Wheatstone'sche Brücke oder Spannungsteiler mit Referenzsensoren (grau).

Neben dem Messaufbau, welcher als Wheatstone'sche Brücke (Abbildung 2.13, links) oder als reiner Spannungsteiler (Abbildung 2.13, rechts) mit Referenzsensoren, hier grau hinterlegt, ausgeführt werden kann, besteht zudem die Entscheidung, ob die Referenzsensoren durch eine Passivierungsschicht vor einer Quecksilberbelegung geschützt werden sollen oder ob eine vorherige chemische oder physikalische Reinigung der Analytatmosphäre von Quecksilber durchgeführt werden sollte. Eine Passivierung könnte einerseits durch eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht geschehen, andererseits könnte eine Quecksilberentfernung aus dem Analytgasstrom durch goldbedampfte Glaswolle etc. erreicht werden. Der Mehraufwand der vorherigen Entfernung des Quecksilbers aus der Atmosphäre vor dem Referenzsensor (vgl. Abbildung 2.14 unten) hat den Vorteil, dass sich beide Sensoren in der Analytatmosphäre befinden. Bei beiden Sensoren kann somit der gleiche Luftfeuchtigkeitsanteil und die gleichen Fremdgase auf ihre Oberfläche einwirken, da, wie oben beschrieben, diese Faktoren eine Widerstandsverände-

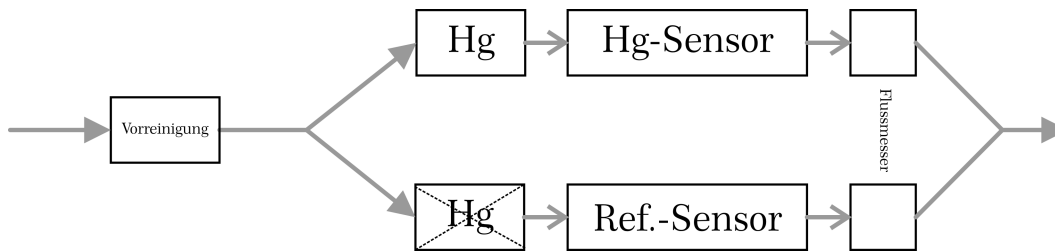


Abbildung 2.14: Prinzipieller Sensoraufbau mit Quecksilberentfernung vor dem Referenzsensor.

rung der Goldschicht auslösen können [BBG<sup>+</sup>96]. Bevor dieser Mehraufwand betrieben wird, sollte ein vorheriger empirisch durchgeführter Vergleich zwischen den beiden Verfahren durchgeführt werden, da SiO<sub>2</sub>-Filme eine Permeabilität für Wasserdampf aufweist und dieser Effekt vorab eingeschätzt werden muss.

Die Verschaltung als Wheatstone'sche Brücke hat eine Verdopplung der in Folge einer Widerstandsveränderung auftretenden Ausgangsspannungsveränderung im Gegensatz zum einfachen Spannungsteiler zum Vorteil. Dieser Effekt wird durch das gleiche Verhalten (Matching) der vier Widerstände, welche im gleichen Prozessablauf auf dem gleichen Substrat möglichst nahe beieinanderliegend prozessiert wurden, hervorgerufen. Alle prozesstypischen Schwankungen werden in ihren Auswirkungen statistisch gemittelt. Um weitere Effekte (Gradientenfelder bei der Prozessierung) herauszumitteln, empfiehlt sich ein „common centroid layout“ Aufbau, also ein symmetrischer Aufbau des Sensors. Die Ausgangsspannung einer Wheatstone'schen Brücke (vgl. Abbildung 2.13 links) bei symmetrischer Variation zweier diametral gegenüberliegender Widerstände berechnet sich entsprechend Gleichung 2.36.

$$U_D = U_B \cdot \left[ \frac{R_1}{R_1 + R'_3} - \frac{R'_2}{R'_2 + R_4} \right] \quad \text{mit} \quad R'_n = R_n + \Delta R_n \quad (2.36)$$

Für den Sonderfall einer abgestimmten Brücke, also mit vier gleichen Widerständen  $R = R_n$  vereinfacht sich Gleichung 2.36 zu Gleichung 2.37.

$$U_D = U_B \cdot \frac{\Delta R}{2R + \Delta R} \quad \text{und mit} \quad R \gg \Delta R \Rightarrow U_D \approx U_B \cdot \frac{\Delta R}{2R} \quad (2.37)$$

Da die bei diesem Sensor zu erwartenden Widerstandsveränderungen  $\Delta R$  sehr klein ausfallen, sollte das endgültige Design auf der Basis einer Wheatstone'schen Brücke basieren, um ein Maximum an Signalgröße und Störabstand zum Rauschen (SNR<sup>32</sup>) zu erreichen. Ob die Wheatstone'sche Brücke mit dem Ansatz der

<sup>32</sup>Signal to Noise Ratio

getrennten Sensoren, also Referenzsensor in einem quecksilberfreien Atmosphärenstrom, verwendet wird, ist in einem späteren Iterationsschritt bei der Sensoroptimierung durch Versuche zu evaluieren.

## 2.3 Materialbetrachtungen

Nachdem im letzten Abschnitt die konstruktiven Zwänge eines Quecksilbersensors beleuchtet worden sind, müssen nun, die aus dem konstruktiven Bereich stammenden Materialien eingehend betrachtet werden. Eine genauere Bewertung ist aus dem Grunde der Materialverträglichkeit und dem Verhalten bei den zu erwartenden Umgebungsbedingungen für ein stabiles Sensordesign unerlässlich, um nicht durch Materialinkompatibilitäten ein Ausfallen des Sensors nach kurzer Zeit zu riskieren.

Neben der Materialkompatibilität untereinander wird weitergehend das Verhalten von den hier zu erwartenden dünnen Schichten mit aufgenommen, denn wie aus den vorangegangenen Kapiteln bekannt, neigen dünne Schichten zu einem von ihrem Bulk-Material stark unterschiedlichen Verhalten hinsichtlich ihrer Materialparameter (thermische Leitfähigkeit, Widerstandsverhalten, Schichtmorphologie usw.).

### 2.3.1 Materialkompatibilität des Sensors zu einer CMOS-Prozesslinie

Das Grundproblem für die Herstellung dieses hier beschriebenen Sensors, welcher unter Einsatz der dem Lehrstuhl Intelligente Mikrosysteme der Technischen Universität Dortmund zur Verfügung stehenden CMOS-Technologielinie gefertigt wurde, ist der Einsatz von nicht-CMOS-kompatiblen Materialien im Prozess. Aus Gründen auf die nun weiter eingegangen wird, stellt für eine CMOS-Halbleitertechnologielinie Gold ein Material mit einem großen Gefährdungspotential für die Fertigung dar.

Eigentlich ist das Material *Gold* recht unscheinbar, denn es tritt wegen seines edlen Charakters mit einer überschaubaren Anzahl von chemischen Verbindungen in Erscheinung. Dies macht eine Einschleppung in einen Halbleiterprozess recht unwahrscheinlich. Löslich ist Gold in Königswasser<sup>33</sup>, das aus diesem Grunde - das königliche Metall Gold (auch Platin) unter Bildung von Tetrachloridogold-

<sup>33</sup>Aus dem Lateinischen: *aqua regis* oder *aqua regia*, königliches Wasser. Eine Mischung aus

säure<sup>34</sup> lösen zu können - seinen Namen erhielt. Da die in der normalen Halbleitertechnologie verwendeten Reinigungslösungen es nicht vermögen, Gold in eine wasserlösliche Verbindung zu überführen, werden eventuelle Verunreinigungen durch elementares Gold nicht entfernt und bleiben, durch das edle Verhalten, bestehen. Das Gold kann als elementares Gold abrasiv von deponierten Goldschichten oder durch Redeponierung in Plasmaprozessen übertragen oder durch reduzierte Goldsalze in die Linie eingebracht werden.

Die Schädlichkeit von Gold im normalen CMOS-Prozess liegt einerseits in der guten Löslichkeit von Gold in Silizium begründet. Begünstigt wird dieses Verhalten durch die Ausbildung einer Gold-Silizium-Legierung (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 2.15(c) auf Seite 77) mit einem Schmelzpunkt (Eutektikum) bei 370 °C, einer Temperatur die bei einer Vielzahl von Prozessen während einer CMOS-Fertigung überschritten wird, so dass sich das Gold gut im Silizium lösen und ausdiffundieren kann. Im Silizium fungiert Gold als Störstelle und Senke für Minoritätsladungsträger, so dass durch dieses Verhalten Schaltungen erheblich gestört bzw. eine geringere Langzeit- und Temperaturstabilität (bedingt durch die hohe Diffusionsrate von Gold in Silizium) aufweisen. Ein weiteres Verhalten bei höheren Temperaturen, welches im Kapitel 2.2.2.1 auf Seite 66 beschrieben wurde, ist die Diffusion von Silizium durch das Gold und dessen Oxidation an der Goldoberfläche, also ein „Eingraben“ des Goldes.

Da sich die Eigenschaften von Gold, nicht mit Standard-CMOS-Reinigungsprozessen entfernt zu sein und eine gute Löslichkeit in Silizium aufzuweisen, in ihrem schädlichen Verhalten begünstigen, ist das Einbringen von Gold in eine CMOS-Prozesslinie zu verhindern. Für die Prozessierung des Quecksilbersensors bedeutet dies, dass die Goldabscheidung ein post-CMOS-Linienprozess ist und die Strukturierung der Goldschicht nicht in Plasmaätzenanlagen sondern ausschließlich mittels Nasschemie erfolgen kann. Eine Kontaminierung durch eine Übertragung während der Belichtung ist durch die schützende Lackschicht recht unwahrscheinlich, ebenso wie die Lackdeponierung, bei der überschüssiger Lack sofort entfernt wird und eine Kontaminierung des frischen Lacks ausgeschlossen ist.

---

drei Volumenteilen konz. Salzsäure und einem Volumenteil konz. Salpetersäure. Aktive Komponenten: Naszierendes Chlor und Nitrosylchlorid (NOCl).

<sup>34</sup>Tetrachlorgoldsäure, Tetrachloridogold(III)-säure, Hydrogentetrachloridoaurat(III), chemisch:  $\text{HAuCl}_4$



### 2.3.2 Betrachtung des Materialstapels *Gold - Siliziumdioxid*

Nachdem in den Kapiteln 2.2.2.1 auf Seite 66 und 2.3.1 auf Seite 71 das Verhalten von Gold und Silizium vorgestellt wurde, ist zunächst festzustellen, dass bei dem System Gold und Siliziumdioxid keine Gefahr der Legierungsbildung besteht, da Siliziumdioxid chemisch sehr stabil und Gold sehr edel ist. Das Problem, das bei diesem System auftritt, ist eher im physikalischen Bereich veranlagt: die Oberflächenhaftung.

Für die Fertigung des Sensors ist eine gute Haftung der Goldschicht auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche von essentieller Bedeutung, da sie den Mittelpunkt des Sensors darstellt. Wie aus der Tabelle 2.6 zu entnehmen ist, zeigen unedlere, also Sauerstoffaffine Metalle eine deutlich größere Oberflächenadhäsionskraft als edle Metalle. Aus diesem Grund werden Metalle wie Aluminium, Titan und Chrom als Haftvermittlungsschichten zwischen Oxidoberflächen und sauerstoffinerten Metallen eingesetzt [NS92].

Tabelle 2.6: Adhäsionskraft zwischen Metallen und  $\text{SiO}_2$  (nach [VSS88]).

Metall		Adhäsionsfestigkeit $\sigma$ in MPa	Adhäsionsenergie <sup>1</sup> in $\text{J/m}^2$
Kupfer	Cu	13	0,134
Silber	Ag	8	0,063
Gold	Au	2	0,004
Aluminium	Al	50	2,45
Indium	In	10	

<sup>1</sup> Ausgehend von  $\sigma$  nach der Griffith's Methode berechnet.

Da aber aus Gründen, die in Kapitel 3.3 auf Seite 110 weiter erläutert werden, auf eine metallische Adhäsionszwischenschicht aus einem anderen Metall verzichtet werden soll, ist zur Adhäsionsverbesserung eine Temperung durchzuführen. In der vorliegenden Arbeit sind Temperungen in einem Temperaturbereich zwischen 175 ... 400 °C durchgeführt worden. Detaillierte Ergebnisse hierzu sind im Kapitel 3.3.2.2 auf Seite 115 gegeben. Auf Grund des edlen Verhaltens von Gold ist eine chemische Reaktion zwischen dem Oxid und dem Gold auszuschließen, so dass hier ein physikalischer Hintergrund, die leichte Eindiffusion von Gold in die offenen Poren der Oxidschicht und eine damit erhöhte Adhäsionskraft, gege-

ben sein wird. Dies wird durch die van-der-Waals-Bindung, die zwischen Gold und Siliziumdioxid vorherrscht, bestätigt [VSS88].

Für eine Goldabscheidung mittels Verdampfung lassen sich organische Adhäsionsschichten wie (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan durch einfache Benetzung in der Lösung auf das Siliziumoxid aufbringen. Diese Schicht versieht die Oxidoberfläche mit funktionellen Gruppen, die eine aufgedampfte Goldschicht durch Gold-adhäsive Bestandteile ähnlich gut haften lassen, wie eine Abscheidung auf einer Chromadhäsionsschicht [GCM91, SW08]. Die adhäsionsverbessernde Wirkung ist ähnlich der in Kapitel 3.3.4 auf Seite 125 beschriebenen Wirkweise. Diese Vorgehensweise beschränkt jedoch eine spätere Temperung oder einen Ausheizschritt in der maximalen Temperatur, da diese Verbindung eine eingeschränkte Temperaturstabilität zeigt.

### 2.3.3 Betrachtung des Materialstapels *Aluminium-Gold*

Dieser Materialstapel wird bei dem Quecksilbersensor zur elektrischen Kontaktierung der quecksilberdetektierenden Goldschicht und der Verdrahtung zum Anschluss an externe Messwandler eingesetzt. Aluminium als Verdrahtung ist ein Standardprozess in der Halbleitertechnologie. Dies liegt daran, dass sich Aluminium einfach abscheiden lässt, eine gute Leit- und Haftfähigkeit besitzt (vgl. Tabelle 2.6 auf der vorangegangenen Seite), sich in Trocken- wie Nassätzprozessen strukturieren lässt und zudem noch kompatibel zum CMOS-Prozess ist, da es im Silizium ein Dotierstoff (p-Dotierung) darstellt [Hil99].

Das binäre System Gold-Aluminium, siehe hierzu Abbildung 2.15(b) auf Seite 77, zeigt eine Legierungsbildung bei mittleren Temperaturen von unter 600 °C. Da diese Temperaturen während des Prozessdurchlaufs nach der Aluminiumabscheidung (Kathodenzerstäubung oder Aufdampfen) nicht mehr erreicht werden, ist eine vorherige Legierungsbildung durch einen Tempersschritt ausgeschlossen. Das System Aluminium-Gold zeigt jedoch unter gewissen Rahmenbedingungen bei niedrigeren Temperaturen ein Legierungsverhalten. So kann bei Raumtemperatur eine Legierungsbildung strominduziert erfolgen. So berichten A. RAHMAN et al. [RR80] von einem spannungsabhängigen Widerstandsverhalten bei dünnen Aluminium- und Goldschicht im Überlapp. Eine Legierungsbildung wird hier durch Elektromigration, welche ein temperaturabhängiges Verhalten zeigt, also bei steigender Temperatur stärker ausgeprägt ist, durch das Fließen von größeren Strömen, folglich einer großen Stromdichte, hervorgerufen. Bei diesem Vorgang werden zudem noch Mikrolöcher im Überlapp erzeugt. Die kriti-

sche Spannung für diesen Vorgang liegt bei 4 Volt. Nachfolgende Zyklen zeigen leichte Abweichungen zwischen jedem Spannungszyklus.

Die in der Halbleitertechnologie bekannteste Aluminium-Gold Legierung ist die unter dem Namen *Purpur-Pest* bekannte Verbindung  $\text{AuAl}_2$ , eine bei 200 ...300 °C entstehende, schlecht leitende Legierung, welche sich normalerweise zwischen Gold-Bonddraht und Aluminium-Pad bildet und bei Entstehung zum Ausfall der Verbindung/des entsprechenden Chips führt [KLS67]. Auch bei niedrigeren Temperaturen von 150 °C ist eine Legierungsbildung mit einhergehender Verschlechterung des Übergangswiderstands von R. S. KEEN et al. [KLS67] publiziert worden.

Abschließend ist für den Sensor festzustellen, dass das von A. RAHMAN et al. beschriebene Problem der Spannungsabhängigkeit des Übergangswiderstands durch einen geringen Messstrom durch den jeweiligen Sensor entgegengewirkt werden kann. Unter normalen Bedingungen sollte dieses Phänomen für den Sensor keine weitere Relevanz besitzen. Jedoch ist das Problem der Purpur-Pest nicht aus dem Auge zu verlieren, da während der Desorptionsphase Temperaturen im Aktivierungsbereich der Legierungsbildung von  $\text{AuAl}_2$  vorliegen, so dass einer Legierungsbildung nur durch eine räumliche, und damit thermische Trennung des Aluminium-Gold-Kontaktes vorgebeugt werden kann. Dieser Aspekt ist bei dem Design des Sensors auf jeden Fall zu berücksichtigen.

### 2.3.4 Betrachtung zum Verhalten von Aluminium mit Quecksilber bzw. Quecksilberverbindungen

Die Metallisierung besteht bei Standard-CMOS-Prozessen wie in dem für diesen Sensor verwendeten Prozess aus einer Schicht von  $\approx 1 \mu\text{m}$  Stärke Aluminium. Bei neueren hochkomplexen Prozessen mit Mehrlagenmetallverdrahtung wird neuerdings Kupfer<sup>35</sup> eingesetzt. Als Schutz vor Feuchtigkeit und als mechanische Schutzschicht wird über die Aluminiumverdrahtungsebene normalerweise ein Niedertemperaturoxid oder -nitrid aufgebracht und die Kontaktpads nochmals im Plasmaätzverfahren freigelegt, so dass bis auf die freigelegten Kontaktpads und die verwendeten Aluminium-Bonddrähte kein blankes Aluminium dem Quecksilberdampf exponiert wird. Da es sich bei diesen Flächen um neural-

---

<sup>35</sup>Da Kupfer im Siliziumsubstrat als Zentrum für Ladungsträgergeneration in Erscheinung tritt, muss es vom Substrat durch Diffusionsbarrieren abgeschirmt werden, so dass hier der (*Dual-*) *Damascene-Prozess* zum Einsatz kommt, bei dem das Kupfer durch eine Tantal-Diffusionsbarriere eingeschlossen wird.

gische Punkte des Sensors handelt ist jedoch eine genaue Betrachtung der Reaktion zwischen Aluminium und Quecksilber durchzuführen.

Bei Analyse des Phasendiagramms in Abbildung 2.15(a) auf der rechten Seite zeigt sich, dass schon unter Raumtemperatur Quecksilber in Aluminium löslich ist und eine Aluminium-Quecksilber-Legierung gebildet wird. Zur Legierungsbildung ist es nötig, die das Aluminium schützende Oxidoberfläche, welche das Aluminium in der Umgebungsluft ausbildet, zunächst mechanisch oder chemisch zu entfernen. Dies kann entweder durch mechanisches Einwirken oder durch Chemikalien (z.B. Salzsäure) geschehen. Sobald das blanke Aluminium vorliegt, kann die Reduktion der Quecksilberionen, beschrieben in Gleichung 2.38, ablaufen.

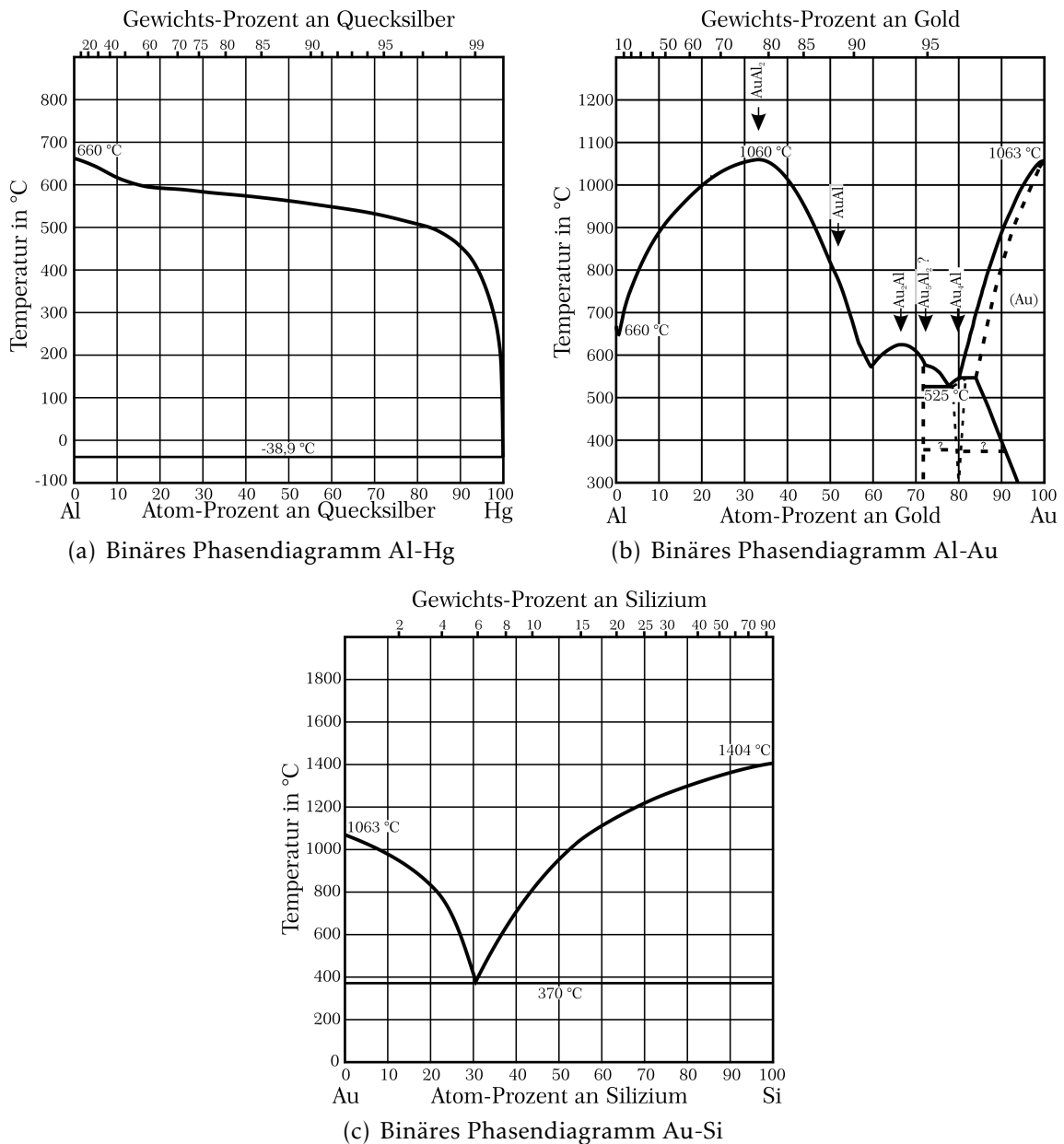
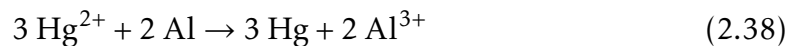
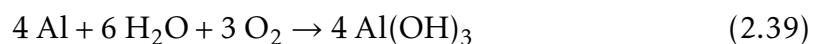


Abbildung 2.15: Binäre Phasendiagramme (nach [HA58]).



Das Quecksilber benetzt nun die Aluminiumoberfläche, verhindert die Entstehung der schützenden Oxidschicht und transportiert das Aluminium an die Oberfläche, wo es von dem Luftsauerstoffes oxidiert und nach Gleichung 2.39 mit der Luftfeuchtigkeit die angegebenen Produkte bildet.



Untersuchungen ergaben, dass das entstehende „Maus-Fell“ aus Nano-Nadeln eines amorphen Aluminium-(oxid/hydroxid)-Gemisches besteht, die je nach vorliegender Temperatur in ihrer Zusammensetzung variieren [GKS06].

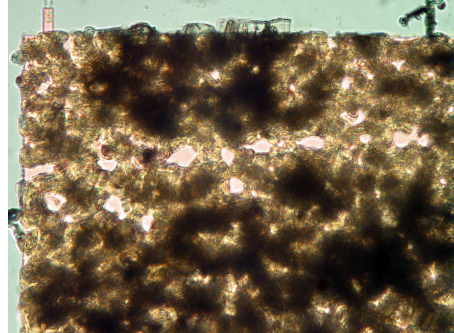


Abbildung 2.16: Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte und durch Quecksilber zerstörte Aluminiumfläche (MOS-Kondensatorstruktur).

Die Oxidation des Aluminium bedeutet einen Ausfall des Sensors, da diese Reaktion nicht ohne weiteres Zutun gestoppt werden kann. Das Ersetzen der Aluminiumbonddrähte mit entsprechenden Goldbonddrähten wäre eine Option, würde diese aber einer Amalgamierung aussetzen, die jedoch durch die Dicke des Drahtes kaum Auswirkungen haben dürfte. Die Aluminiumpads wären trotzdem von der oben angesprochenen Zerstörung betroffen (siehe Abbildung 2.16). Um diesen Effekt zu verhindern ist eine, wie in Kapitel 2.1.4.2 auf Seite 56 vorgeschlagen, gute Vorreinigung der Analytatmosphäre nötig, so dass eine chemische Zersetzung der schützenden Oxidoberfläche verhindert wird.

# Kapitel 3

## Prozessierung des Sensors

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Randbedingungen und Designgrundlagen sollen nun mittels den in diesem Kapitel vorgestellten Prozessabläufen, Technologieschritten und Verfahren zu einem funktionsfähigen Quecksilbersensor verknüpft werden. Dazu wird auf die verwendeten Technologieprozessschritte, kombiniert mit dem Prozessablauf und Verfahren zur Goldabscheidung detailliert eingegangen.

Als Novum bei der Herstellung von Quecksilbersensoren ist der Einsatz einer Goldabscheidung aus der wässrigen Lösung anzusehen, denn im Gegensatz zu den verbreiteten Verfahren der physikalischen Deposition, Verdampfung oder Zersputterung, ist dieser Prozess einfacherer Natur mit geringem Aufwand an Geräten und Materialien. Neben diesen monetären Vorteilen bietet dieser Prozess vor allem eine Konformität, die eine physikalische Deponierung nicht erreichen kann. So ist es möglich auch unterhalb von freigeätzten Strukturen Gold zu deponieren, um bei möglichst geringer Sensorfläche entsprechend der im Abschnitt 2.2.1.1 auf Seite 62 geforderten Maximierung des Verhältnisses von verwendetem Gold zur Goldoberfläche nahe zu kommen.

Bevor auf die chemische Goldabscheidung im Detail eingegangen wird, werden zunächst die Siliziumdioxid-Abscheidungen aus einer PECVD-Anlage, welche mit Hilfsmitteln der Statistik untersucht und optimiert worden sind, vorgestellt. Diese Schichten sind als Opferschichten während des Depositions- und Rückätzprozesses (vgl. Abschnitt 3.2.3 auf Seite 104) zum Einsatz gekommen und wurden daher vorher auf die Deponierungseigenschaften hinsichtlich Homogenität und Deponierungsverhalten untersucht. Um die Anzahl an Versuchen gering zu halten, wurde mittels eines Modells die Deposition als mathematische Funktion abgebildet. Weiterhin wird das Schicht- und Widerstandsverhal-

ten von Goldschichten, welche mittels unterschiedlicher Depositionsverfahren aufgebracht worden sind und bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt werden, untersucht.

Weiterhin werden Technologieprozesse angesprochen, welche der zukünftigen Verbesserung und zur Weiterentwicklung des Sensors dienen können.

### 3.1 Standardprozesse, Anlagen und Messverfahren

In diesem Abschnitt soll zunächst ein Überblick zu den verwendeten Messverfahren gegeben werden, die während der Erstellung des Sensors zur Anwendung kommen. Hierbei wird zumindest ansatzweise auch auf etwaigen Fehlerquellen während der Messung eingegangen.

#### 3.1.1 PECVD-Anlage

Bei diesem Verfahren wird die zu deponierende Schicht aus der Gasphase durch chemische Reaktion der dort eingesetzten Gase auf dem Substrat abgeschieden (*CVD - chemical vapour deposition*). Aus Gründen der Steuerbarkeit des Prozesses wird die Abscheidung im Vakuum vorgenommen, typische Prozessdrücke sind im Bereich zwischen 300 ...1000 mTorr, respektive 40 ...133 Pascal. Zusätzlich wird das Substrat durch einen beheizbaren Chuck auf eine Temperatur von maximal 350 °C aufgeheizt, um die Schicht homogen und konform aufwachsen zu lassen. Da sich Schichten mit einer höheren Dichte ausbilden, wird somit die Qualität der Schicht verbessert.

Den eingeleiteten Gasen, bestehend aus dem Siliziumträrgas Silan<sup>1</sup> und dem Reaktionsgas, Ammoniak<sup>2</sup> für Nitride oder Distickstoffmonoxid<sup>3</sup> für Oxide, beziehungsweise jegliche Mischungen aus diesen für Oxi-Nitride, muss Energie zugeführt werden, so dass eine Zersetzung (Pyrolyse<sup>4</sup>) stattfindet, und die gewünschten Reaktionsprodukte entstehen können. Diese Energiezufuhr geschieht mittels einer Hochfrequenzplasmaentladung (*Plasma Enhanced-CVD*) mit einer Anregungsfrequenz von 13,56 MHz. Eine Option für stressarme Ni-

---

<sup>1</sup>chem. Formel SiH<sub>4</sub>, hier in 2 Vol.-% Konzentration in 98 Vol.-% Argon (Trärgas) vorliegend

<sup>2</sup>chem. Formel NH<sub>3</sub>

<sup>3</sup>chem. Formel N<sub>2</sub>O, Trivialname: Lachgas

<sup>4</sup>Aus dem Griechischen: pyr = Feuer, lysis = Auflösung. Die Pyrolyse ist die thermische Spaltung/Zersetzung organischer Verbindungen durch Energieeinwirkung.



tride nutzt eine niederfrequente Plasmaanregung im Bereich von 50 ...150 kHz, die kombiniert mit der HF-Einkopplung genutzt werden kann [Kal09]. Die rein thermisch über den Chuck zugeführte Energie ist nicht zur Pyrolyse ausreichend.

Vorteile der PECVD-Abscheidung liegen in der hohen Abscheiderate und den vergleichbar geringen Temperaturen begründet, die zu erreichende Konformität ist mit 0,5 ...0,8 recht gut [Hil99]. Anlagentechnologisch sind solche Geräte meist als Parallelplattenreaktoren ausgeführt. Für die Abscheidung von polykristallinem oder amorphem Silizium existieren auch Hochtemperaturvarianten.

In den Untersuchungen wurden die jeweilig aufzunehmende Messgröße und die erreichte Gesamthomogenität über den Wafer ermittelt und mittels der Regressionsanalyse in eine Funktion zur Berechnung der Abscheiderate in Abhängigkeit der vier Parameter *Kammerdruck*, *HF-Leistung*, *Silan-Lachgas-Verhältnis* und *Gesamtgasfluss* überführt. Eine weitere Funktion, welche die zu erwartende Gesamthomogenität über den Wafer in Abhängigkeit der vier Parameter angibt, wurde ebenfalls ermittelt, kann jedoch nur mit unter 43% die zu erwartende Inhomogenität beschreiben und wird daher hier nicht weiter vorgestellt. Die Abscheiderate lässt sich jedoch mit 87% Genauigkeit mit der ermittelten Funktion beschreiben. Sie ist, gekoppelt mit den aufgenommenen Werten für die Inhomogenität, somit ein guter Ausgangspunkt für neue Rezepte bei einer PECVD-Oxiddeposition.

Die erste Untersuchung an der zur Verfügung stehenden *Oxford Plasmalab 80 Plus* bezieht sich auf die Korrelation zwischen zugeführtem Gesamtgasvolumen pro Minute (sccm<sup>5</sup>) und aufgewachsener Schichtdicke in Nanometern, wiedergegeben in Abbildung 3.1.

Damit der Einfluss von Abscheiderate und Homogenität nur in Abhängigkeit zum Gasfluss zu untersuchen ist, wurden die weiteren Variablen wie Kammerdruck (900 mTorr), eingekoppelte Hochfrequenzleistung (40 Watt) und das Verhältnis Silan zu Lachgas (1:2,8) konstant gehalten. Anhand des Streudiagramms 3.1 ist eine lineare Abhängigkeit der Abscheiderate vom Gesamtgasfluss zu erwarten, so dass für die Regressionsanalyse die in Gleichung 3.1 angegebene Funktion verwendet wird, welche ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2=0,996$  ausweist.

$$Abscheiderate = -19,28 \frac{\text{nm}}{\text{Min.}} + 0,3 \cdot \text{Gesamtgasfluss} \cdot \frac{\text{nm}}{\text{sccm} \cdot \text{Min.}} \quad (3.1)$$

<sup>5</sup>standard cubic-centimetre per minute

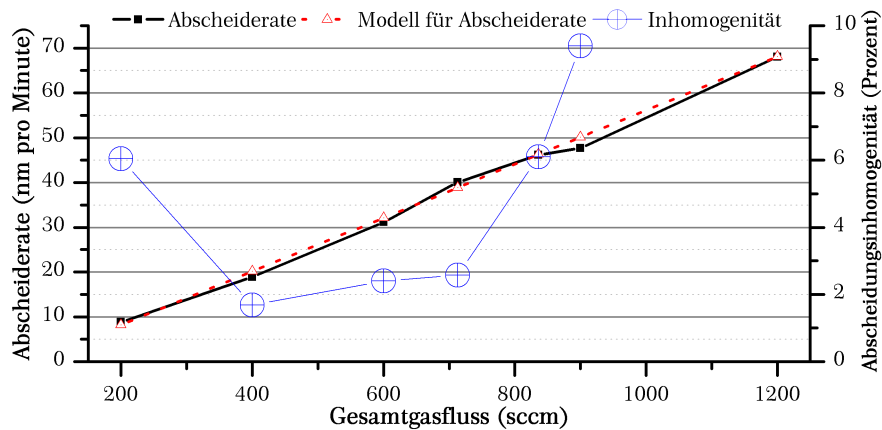


Abbildung 3.1: Homogenität und Wachstumsrate für eine PECVD-Oxidabscheidung bei 900 mTorr Kammerdruck, 40 Watt HF-Leistung und einem Silan-Lachgasverhältnis von 1:2,8 bei variierenden Gesamtgasflüssen.

Nach Untersuchung der Wirkung des Gesamtgasflusses auf die Abscheiderate wird nun der Einfluss der eingekoppelten HF-Leistung auf die Abscheiderate ermittelt. Das Streudiagramm zu dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.2 gegeben. Nach geringem Überschießen pendelt sich die Abscheiderate asymptotisch ein, so dass hier, um den Einschwingvorgang des Prozesses mit aufzunehmen, eine logarithmische Funktion der in Gleichung 3.2 für die Regressionsanalyse angewandt wird, da diese mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2=0,602$  im Mittel die Funktion am besten widerspiegelt.

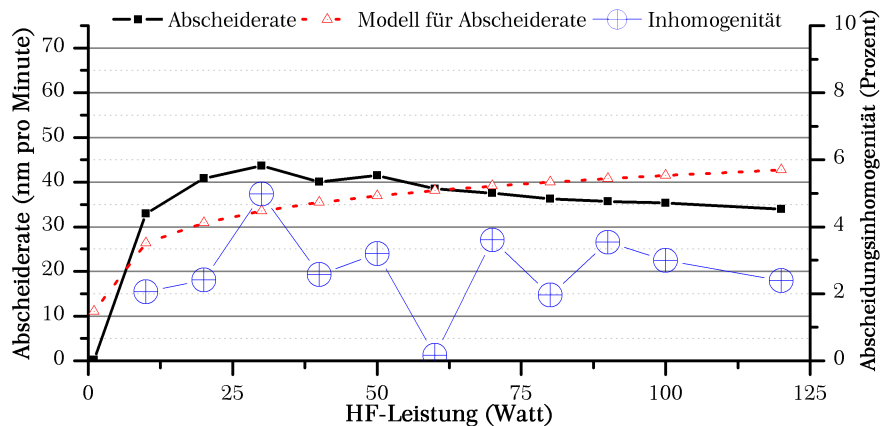


Abbildung 3.2: Homogenität und Wachstumsrate für eine PECVD-Oxidabscheidung bei 900 mTorr Kammerdruck, 712,5 sccm Gesamtgasfluss und einem Silan-Lachgasverhältnis von 1:2,8 bei variierender HF-Leistungseinkopplung.

Damit der Einfluss von Abscheiderate und Homogenität nur in Abhängigkeit zur eingesetzten HF-Leistung zu untersuchen ist, wurden die weiteren Variablen wie Kammerdruck (900 mTorr), Gesamtgasfluss von 712,5 sccm und das Verhältnis Silan zu Lachgas (1:2,8) konstant gehalten.

$$Abscheiderate = 55,268 \frac{\text{nm}}{\text{Min.}} + 33,079 \cdot \ln(\text{HF-Leistung}) \cdot \frac{\text{nm}}{\text{W} \cdot \text{Min.}} \quad (3.2)$$

Der Einfluss vom im Rezipienten der PECVD-Anlage herrschenden Gesamtdruck wird vom Streudiagramm 3.3 graphisch wiedergegeben. Es ergibt sich ein ähnliches Verhalten, wie es schon bei dem vorherig erwähnten Zusammenhang zwischen Leistung und Abscheiderate vorgefunden wurde. Daher basiert die in Gleichung 3.3 für die Regressionsanalyse verwendete Funktionsbeschreibung wieder auf einer Logarithmus-Funktion. Das für diese Funktion ermittelte Bestimmtheitsmaß liegt bei  $R^2=0,953$ .

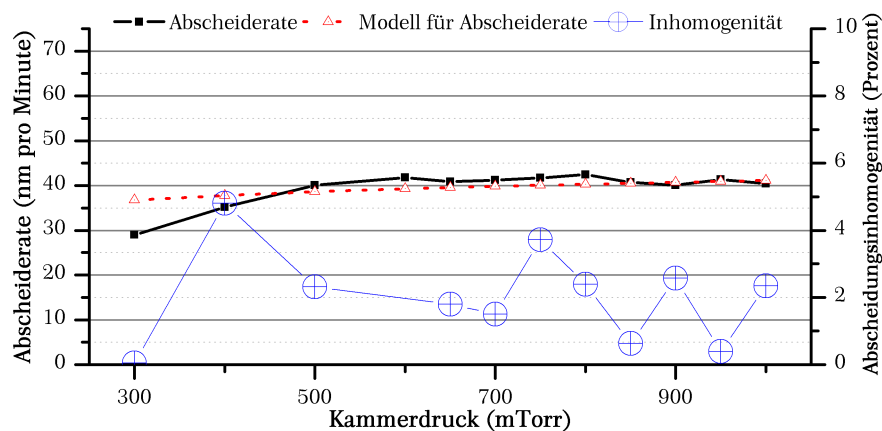


Abbildung 3.3: Homogenität und Wachstumsrate für eine PECVD-Oxidabscheidung bei 40 Watt HF-Leistung, 712,5 sccm Gesamtgaszufluss und einem Silan-Lachgasverhältnis von 1:2,8 bei variierendem Kammerdruck.

Für diese Untersuchungen wurden der Gesamtgasfluss von 712,5 sccm, die eingekoppelte HF-Leistung von 40 Watt und das Verhältnis Silan zu Lachgas (1:2,8) konstant gehalten und nur der Kammerdruck entsprechend variiert.

$$Abscheiderate = 80,34 \frac{\text{nm}}{\text{Min.}} + 18,14 \cdot \ln(\text{Kammerdruck}) \cdot \frac{\text{nm}}{\text{mTorr} \cdot \text{Min.}} \quad (3.3)$$

Als letzte Abhängigkeit wird der Einfluss des Mischungsverhältnis zwischen dem Siliziumträgergas Silan und dem Sauerstofflieferanten Distickstoffmonoxid untersucht. Das zugehörige Streudiagramm ist in Abbildung 3.4 gegeben. Die zugehörige reziproke Funktion zur Beschreibung von Abscheiderate und Mischungsverhältnis der Gaszuflussraten  $\dot{V}(\text{SiH}_4)$  zu  $\dot{V}(\text{N}_2\text{O})$  ist in Gleichung 3.4 gegeben, die mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2=0,991$  die aufgenommenen Werte beschreibt.

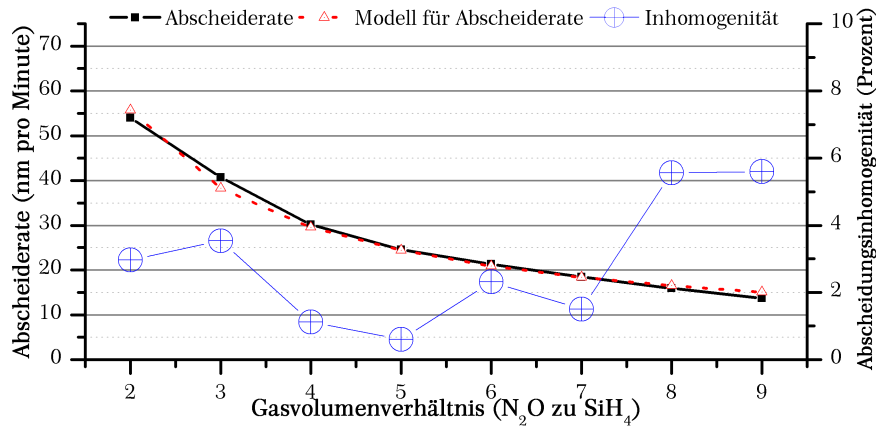


Abbildung 3.4: Homogenität und Wachstumsrate für eine PECVD-Oxidabscheidung bei 900 mTorr Kammerdruck, 40 Watt HF-Leistung, 712,5 sccm Gesamtgaszufluss bei variierendem Silan-Lachgasverhältnis.

Wie in den vorherigen Versuchen wurden die drei weiteren Stellgrößen Gesamtgasfluss von 712,5 sccm, die eingekoppelte HF-Leistung von 40 Watt und der Kammerdruck von 900 mTorr für die Messwertaufnahme konstant gehalten.

$$Abscheiderate = 17,21 \frac{\text{nm}}{\text{Min.}} + \frac{522,56}{\dot{V}(\text{SiH}_4) \text{ zu } \dot{V}(\text{N}_2\text{O})} \cdot \frac{\text{nm}}{\text{Min.}} \quad (3.4)$$

Zusammenfassend lassen sich nun die durch die Gleichungen 3.1 bis 3.4 gewonnenen Beschreibungen der Abscheiderate von den jeweiligen Parametern zu einer Gesamtfunktionsbeschreibung für die Abscheiderate zusammenfassen. Diese durch Methoden der Statistik (Nelder-Mead-Verfahren, vgl. [Bou08]) ermittelte Funktion, siehe Gleichung 3.5, beschreibt die Abscheiderate mit einer Genauigkeit von 87% zu den eingesetzten Parametern, die sich natürlich in den oben untersuchten Wertebereichen für die jeweiligen Stellgrößen befinden müssen.

$$\begin{aligned}
 Abscheiderate &= -103,82 \frac{\text{nm}}{\text{Min.}} \\
 &+ 5,506 \cdot \ln(Kammerdruck) \cdot \frac{\text{nm}}{\text{mTorr} \cdot \text{Min.}} \\
 &+ 6,814 \cdot \ln(HF\text{-Leistung}) \cdot \frac{\text{nm}}{\text{W} \cdot \text{Min.}} \\
 &+ 0,06 \cdot Gesamtgasfluss \cdot \frac{\text{nm}}{\text{sccm} \cdot \text{Min.}} \\
 &+ \frac{103,862}{\dot{V}(\text{SiH}_4) \text{ zu } \dot{V}(\text{N}_2\text{O})} \cdot \frac{\text{nm}}{\text{Min.}} \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Abscheiderate in Nanometern pro Minute sind in Gleichung 3.5 der Kammerdruck in Millitorr, die eingekoppelte HF-Leistung in Watt, der Gesamtgasfluss in Standardkubikzentimetern pro Minute (sccm) und das Verhältnis von Zuflussrate des Silangasvolumen und Distickstoffmonoxidvolumen als einheitenlose Zahl einzusetzen.

Die Verifikation des Modells aus Gleichung 3.5 wurde anhand von sieben PECVD-Abscheidungen mit neuen, unterschiedlichen Rezepturen und einer folgenden Bestimmung der Abscheiderate und dem darauf folgenden Vergleich zwischen den gemessenen und den errechneten Schichtdicken durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Es ergibt sich eine Gesamtabweichung im Bereich von  $\pm 15\%$ .

Tabelle 3.1: Evaluierung des Verhaltens von berechneter und real gemessener Abscheiderate einer PECVD-Oxidabscheidung in einer Anlage vom Typ Oxford PlasmaLab 80 Plus.

Parameter	Einheit	A	B	C	D	E	F	G
SiH <sub>4</sub>	sccm	250	250	187,5	187,5	187,5	187,5	187,5
N <sub>2</sub> O	sccm	750	750	525	525	525	525	525
Kammerdruck	mTorr	1000	1000	300	600	900	700	850
HF-Leistung	Watt	150	50	40	40	60	40	40
Abscheidezeit	Min.	3	5	5	5	25	5	25
Abscheiderate	$\frac{\text{nm}}{\text{Min}}$	48,2	28,1	29,0	41,8	38,3	37,5	38,4
theor. Rate <sup>1</sup>	$\frac{\text{nm}}{\text{Min}}$	54,3	31,6	32,6	36,4	41,4	41,2	42,2
Abweichung <sup>2</sup>	%	11,2	11,1	11,5	-12,8	7,5	9,0	9,2

<sup>1</sup> Die theoretische Abscheiderate wurde anhand Gleichung 3.5 mit den in der Tabelle angegebenen Werten berechnet.

<sup>2</sup> Es handelt sich hier um die prozentuale Abweichung der praktisch ermittelten Abscheiderate zur theoretisch errechneten Rate.

Zur Abscheidung der Opferoxidschicht zwischen Substrat und erster Ätzstopp-schicht, die mittels LPCVD<sup>6</sup> abgeschiedenem Siliziumnitrid hergestellt wird, wird eine Oxidschicht benötigt, welche eine hohe Dichte und somit eine geringe Schrumpfung aufweist (vgl. Abschnitt 3.2.3 auf Seite 104). Diese kann mittels der in Tabelle 3.2 gegebenen Rezeptur erreicht werden.

<sup>6</sup>low pressure chemical vapour deposition

Die Umstellung von der alten Abscheidenvorschrift auf die neue Rezeptur bringt eine Verbesserung im gesunkenen Schrumpfungsverhalten während der LPCVD-Nitridabscheidung und etwaigen, folgenden Abscheidungen, so dass neben der Zeitersparnis durch die PECVD-Abscheidung ein einer LPCVD-TEOS<sup>7</sup>-Abscheidung qualitativ nahe kommendes Oxid zur Verfügung steht. Die niedrige Abscheidetemperatur ermöglicht überhaupt erst den Einsatz als Passivierungsschicht auf den Referenzquecksilbersensoren, da hier nur eine Abscheidung aus der Gasphase zum Einsatz kommen kann und die Temperaturen bei einer TEOS-Abscheidung (Abscheidetemperatur  $\approx 725^\circ\text{C}$  im LPCVD-Ofenrohr) die Goldschicht schädigen (vgl. Abschnitt 3.3.2.2 auf Seite 115) würden.

Tabelle 3.2: Angepasste PECVD-Oxidabscheidung zur Deponierung der Opferschicht unterhalb der Nitrid-Ätzstoppschicht.

Parameter	alter Wert	neuer Wert
SiH <sub>4</sub>	250 sccm	187,5 sccm
N <sub>2</sub> O	710 sccm	525 sccm
$\dot{V}(\text{SiH}_4)$ zu $\dot{V}(\text{N}_2\text{O})$	1:2,8	1:2,8
HF-Leistung	150 Watt	60 Watt
Kammerdruck	1000 mTorr	900 mTorr
Abscheiderate	45 $\frac{\text{nm}}{\text{Min}}$	38,4 $\frac{\text{nm}}{\text{Min}}$

Eine pauschale Aussage zum Stressverhalten und zur Größenordnung der auftretenden mechanischen Spannungen von Siliziumoxidschichten, aufgewachsen oder aus der Gasphase abgeschieden, gibt es nur insofern, dass thermisch aufgewachsene Oxide eher zu einem Druckstress neigen. Zugstress innerhalb der Schicht sind von PECVD- oder LPCVD-Oxiden bekannt. Dieses Verhalten ist jedoch stark vom Abscheideprozess abhängig. Eine nach der Abscheidung folgende Temperung beeinflusst, je nach Höhe der Temperatur den intrinsischen Schichtenstress, so dass eine Aussage auch noch vom weiteren Prozessablauf abhängt.

Da es sich bei der PECVD-Abscheidung um einen, im Gegensatz zur thermischen Oxidation, Niedertemperaturprozess handelt, baut sich je nach Prozessparametern ein Zug-Schichtenstress innerhalb der abgeschiedenen Oxidschicht auf. Um die Größe dieser mechanischen Spannung zu untersuchen, wurde vor und nach erfolgter Abscheidung in der PECVD-Anlage die Durchbiegung des Wafers mit-

<sup>7</sup>Tetraethylorthosilican, oder auch Tetraethylorthosilikat, Tetraethoxysilan, Kieselsäuretetraethylester oder Ethylsilicat, chemische Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si

tels eines LASER-Oberflächenprofilometers vermessen und die Durchbiegung des Wafers aufgenommen (vgl. dazu Abbildung 3.6). Mittels der Stoney-Gleichung 3.6 lässt sich der resultierende Schichtenstress [Sto09] in der aufgetragenen PECVD-Oxidschicht ermitteln.

$$\sigma_{SiO_2} = \frac{E_{Substrat,<100>}}{(1 - \nu_{Substrat})} \cdot \frac{\delta_{Substrat}^2}{6 \cdot \delta_{SiO_2}} \cdot \frac{1}{R_{eff}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{R_{eff}} = \left( \frac{1}{R_{SiO_2}} - \frac{1}{R_{Ref.}} \right) \quad (3.6)$$

Bei der Stoney-Gleichung berechnet sich der intrinsische Schichtenstress  $\sigma_{SiO_2}$  in der Siliziumdioxidschichtebene durch Einsetzen der Substrathöhe  $\delta_{Substrat}$ , des dem Substrat zugehörigen Elastizitätsmoduls oder auch Young Modulus  $E_{Substrat,<100>}$  für ein <100>-Siliziumsubstrat, des Poisson Verhältnisses  $\nu_{Substrat}$ , der Höhe des aufgetragenen Siliziumdioxidfilms  $\delta_{SiO_2}$  und des effektiven Wölbungsradius  $R_{eff}$ , welcher sich aus dem Wölbungsradius des Referenzwafers  $R_{Ref.}$  und des beschichteten Wafers  $R_{SiO_2}$  ergibt.

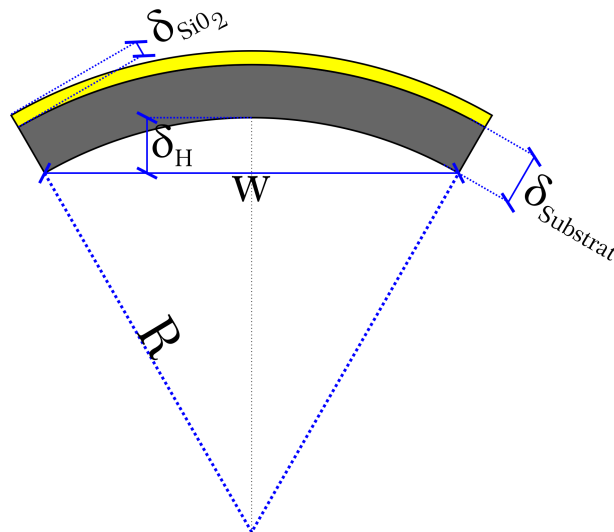


Abbildung 3.5: Durchbiegung eines Wafers auf Grund von mechanischem Stress in der deponierten Schicht.

Für den Wölbungsradius  $R$  ergibt sich mit der Sehnenlänge  $w$  und der Durchbiegungshöhe  $\delta_H$  entsprechend der Abbildung 3.5 der in Gleichung 3.7 angegebene Zusammenhang.

$$R = \frac{w^2 + 4 \cdot \delta_H^2}{8 \cdot h} \approx \frac{w^2}{8 \cdot \delta_H} \quad \text{mit} \quad w^2 \gg \delta_H^2 \quad (3.7)$$

Die Größe des intrinsischen Schichtenstresses in der abgeschiedenen PECVD-Oxidschicht in Abhängigkeit von der in Abbildung 3.6 gezeigten Veränderung

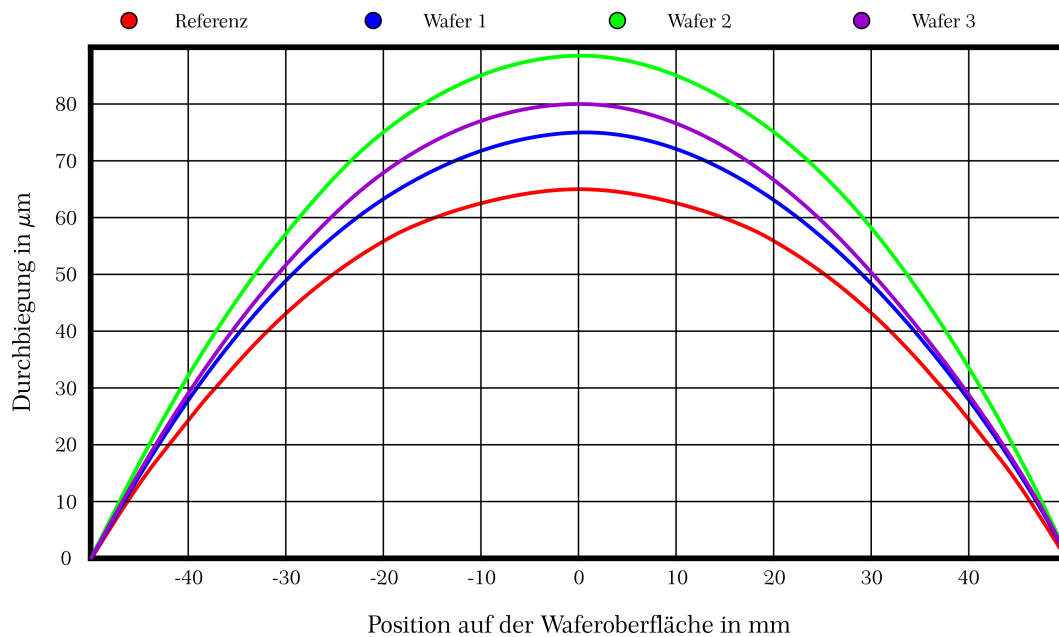


Abbildung 3.6: Durchbiegung in Folge von Schichtenstress bei der PECVD-Abscheidung einer Siliziumdioxid-Schicht entsprechend Tabelle 3.3 auf unbeschichtetem Siliziumwafersubstrat (rote Kurve).

der Durchbiegung in Folge der Deponierung und von zwei weiteren Abscheidungen unterschiedlicher Rezepturen und Dicken sind in der Tabelle 3.3 angegeben. Da die Auswertung mittels der Stoney-Gleichung von einem starken Fehler behaftet ist, welcher durch Ungenauigkeiten bei der Aufnahme der Durchbiegung, dem Einfluss von thermischen Veränderungen des Substrates während der Abscheidung und durch die Wahl der spezifischen Parameter des Siliziums entsteht, geben die hier ermittelten Werte eher eine Größenordnung als einen genauen Wert an. Die Abbildung zeigt, dass die abgeschiedenen Schichten bei der Substrattemperatur von 300 °C zwar einen Druckschichtenstress zeigen, dieser aber sehr gering ist, so dass von nahezu stressfreien Schichten ausgegangen werden kann (nach [Kal09] wird eine Schichtspannung kleiner als 100 MPa als stressfrei angesehen).

### 3.1.2 Si-Verrundung in einer Wasserstoff-Atmosphäre

Auch wenn ein solcher Prozessschritt derzeit dem Lehrstuhl nicht zur Verfügung steht, soll im Hinblick auf eine Weiterentwicklung des Sensors dieses Verfahren und seine Effekte kurz vorgestellt, die Einsatzmöglichkeit im Herstellungsprozess für einen Quecksilbersensor und die daraus zu erwartenden Vorteile erörtert werden.



Tabelle 3.3: Stressverhalten von PECVD-deponierten Siliziumdioxidschichten.

Parameter	Einheit	Ref.-Wafer	Wafer 1	Wafer 2	Wafer 3
Rezeptur <sup>1</sup>	-	-	D	G	E
Schichtdicke	nm	$525 \cdot 10^3$	1056,0	958,8	958,1
$\delta H$	$\mu\text{m}$	65,0	74,9	89,3	80,5
Sehnenlänge w	m	0,099	0,0984	0,0996	0,0982
Radius R	m	18,848	16,159	13,886	14,974
$E_{\text{Substrat}}$ <sup>2</sup>	GPa	165	-	-	-
$\nu_{\text{Substrat}}$ <sup>2</sup>	-	0,22	-	-	-
$\sigma_{\text{SiO}_2}$	MPa	-	81,2	192,2	139,2

<sup>1</sup> Siehe Tabelle 3.1 auf Seite 85.

<sup>2</sup> Mechanics of Materials, 23 (1996), S. 314; www.memsnet.org

Wie den Ausführungen zum angestrebten Design einer solchen Sensorstruktur in Kapitel 2.2.1.1 auf Seite 62 zu entnehmen ist, stellt eine aktive Sensorfläche in Gestalt einer runden Querschnittsfläche oder eines Zylinders als voluminöse Struktur eine größere Empfindlichkeit, bedingt durch das vergrößerte SAVR, in Aussicht.

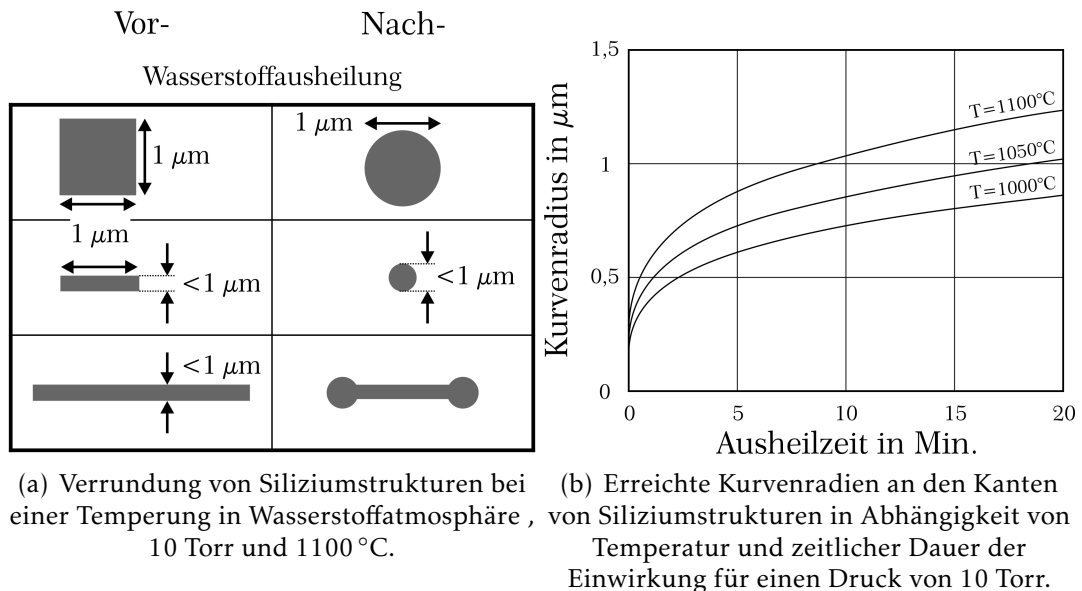


Abbildung 3.7: Verrundung von einkristallinen Siliziumkanten in einer Unterdruck-Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen im Bereich von 1000 ...1100 °C (nach [LW06]).

Da sich dieses Verfahren nur auf monokristallines Silizium anwenden lässt, darf der Steg hierbei nicht aus polykristallinem Silizium hergestellt werden, sondern in diesem Fall aus dem Top-Level eines SOI<sup>8</sup>-Wafers, welcher durch das Depositions- und Rückätzverfahren ähnlich der Polysiliziumschicht strukturiert wird (der Materialstack ist ansonsten identisch zu dem in dieser Arbeit verwendeten). Eine Möglichkeit, die Verrundung durchzuführen, ist die Verwendung von RTP<sup>9</sup>-Systemen. Dies ist insofern von Vorteil, da bei dem Einsatz eines solchen Systems zudem die Möglichkeit gegeben ist, in einem zweiten Schritt, ohne den Ausbau des Wafers, die nötige Oxidation zur elektrischen Isolierung zwischen dem Siliziumsteg und der später chemisch abgeschiedenen Goldschicht durchzuführen. Da sich die Geometrien im Nanometerbereich befinden, ist eine exakte Zeit- und Temperaturkontrolle nötig, was durch den Einsatz eines RTP-Systems gegeben wird.

Da es sich bei diesem Verrundungsprozess um einen in der Literatur (vgl. [LW06, SIK<sup>+</sup>04, KHS<sup>+</sup>04, KHS03]) ausführlich dokumentierten Prozess handelt, ist dieser Schritt nur eine Weiterführung des in dieser Arbeit beschriebenen Ansatzes.

### 3.1.3 Messverfahren

Während der Erstellung des Sensors kamen diverse Messverfahren zur Bestimmung von Schichtdicken oder elektrischen Eigenschaften zum Einsatz. Neben den hier vorgestellten Verfahren gibt es diverse andere, die eine exakte Vermessung von Schichten und Oberflächen ermöglichen, es werden jedoch stellvertretend hier nur die gebräuchlichsten beiden - Ellipsometrie und Stufenmessung - Verfahren vorgestellt, auf die Vorstellung von bildgebenden Verfahren (REM<sup>10</sup>, AFM<sup>11</sup>, optisches Mikroskop) wird gänzlich verzichtet, obwohl mit diesen Verfahren die Schichtdicke letztendlich abgeschätzt werden konnte.

#### 3.1.3.1 Ellipsometrie

Das für die Schichtdickenbestimmung meist genutzte Hilfsmittel ist das Ellipsometer. Die Ellipsometrie basiert auf der Bestimmung des Real- und Imaginärteils der komplexen dielektrischen Funktion (oder komplexen Brechzahl) mit deren Hilfe die Schichtdicke errechnet werden kann. Dieses Verfahren lässt sich für fes-

---

<sup>8</sup>Silicon on Insulator - Siliziumnutzschicht auf einem Isolator (Siliziumdioxid)

<sup>9</sup>Rapid Thermal Processing

<sup>10</sup>Raster-Elektronen-Mikroskop, oder auch SEM: Scanning Electron Microscope

<sup>11</sup>Atomic Force Mikroskop

te, transparente Schichten, Flüssigkeiten und dünne halb-transparente Schichten (Metalle o.ä.) anwenden.

Grundlegend lassen sich Ellipsometer in zwei Kategorien unterscheiden: Ellipsometer mit rotierendem Analysator und Null-Ellipsometer. Im Folgenden wird auf die Null-Ellipsometrie eingegangen. Jeder der beiden Ellipsometertypen besitzt zwei optische Achsen, eine Einfallsachse und eine Reflektionsachse. Zur Schichtdickenberechnung ist der Einfallswinkel, der sich im Schnittpunkt der Achsen befindet, zu kennen. Die Lichtquelle, welche nicht- oder zirkular polarisiertes Licht emittiert, befindet sich am Ende der Einfallsachse, so dass das von dort emittierte Licht alle Komponenten entlang der Einfallsachse passieren muss. An der Probe wird es reflektiert und muss nun alle optischen Komponenten der Reflektionsachse passieren, um letztendlich vom Photodetektor aufgenommen zu werden (vgl. Abbildung 3.8).

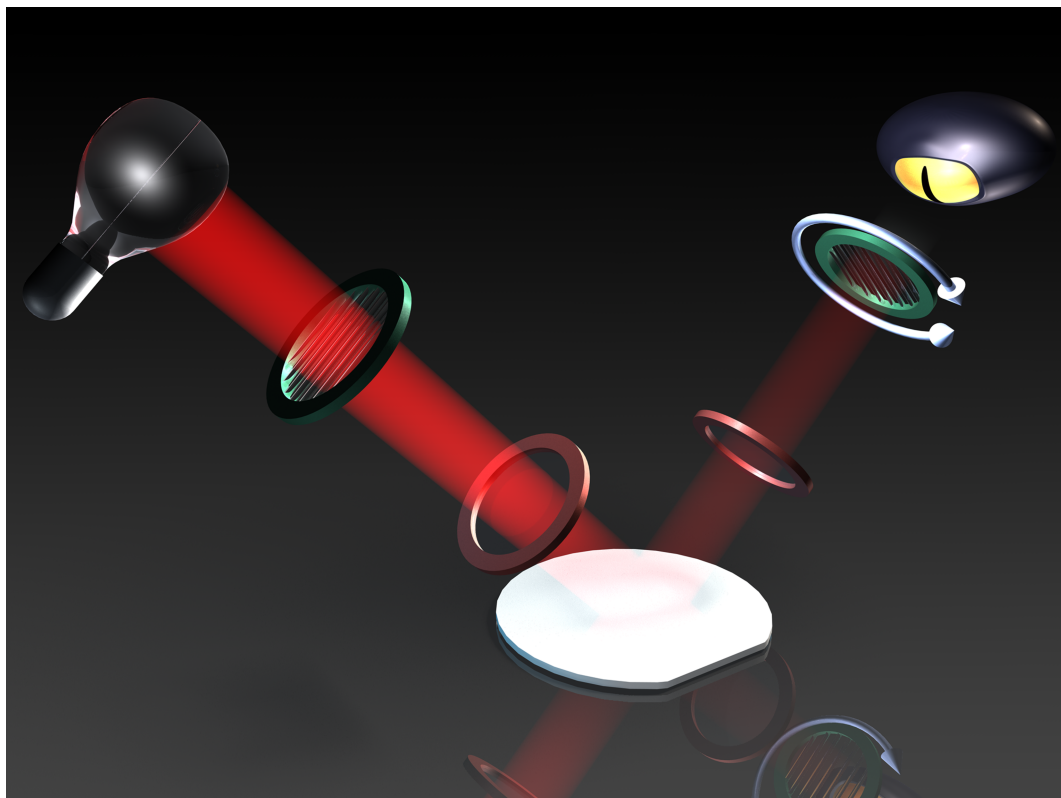


Abbildung 3.8: Optischer Verlauf in einem Ellipsometer.

Eine Messung läuft, ohne auf die Hintergründe der einzelnen Komponenten und Effekte einzugehen, nach folgendem Schema ab:

1. Der Einfallswinkel wird für die Einfalls- und Reflektionsachse zur Probe auf einen gewünschten und bekannten Wert eingestellt.

2. Der Analysator und Polarisator werden abwechselnd rotiert, bis sich ein Minimum an Intensität des reflektierten Lichts einstellt.
3. Die zum Minimum gehörenden Azimutwinkel  $P$  des Polarisators und  $A$  des Analysators werden nun bezüglich der Einfallsebene ermittelt und durch Einsatz linearer Gleichungen in die ellipsometrischen Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  umgewandelt.

Mit den material- und wellenlängenspezifischen Parametern der Brechzahl  $n$  und der Dämpfungskonstanten  $k$  lässt sich unter Kenntnis der Winkel  $\Delta$  und  $\Psi$  eine Grundsichtdicke  $d_0$  und eine zyklische Schichtdicke  $d_c$  ermitteln, die addiert der gemessenen/vorliegenden Schichtdicke  $d_s$  mit einem  $n \geq 0$  entspricht (vgl. Gleichung 3.8).

$$d_s = d_0 + n \cdot d_c \quad \text{mit} \quad n \geq 0 \quad (3.8)$$

Aus diesem Grund lässt sich mit einer Messung nur eine Dickenschar festlegen, jedoch keine definitive Aussage über die absolute Schichtdicke treffen. Um eine definitive Dicke zu erhalten, ist eine zweite Messung mit einer von der ersten Messung verschiedenen Wellenlänge (Winkel) nötig, welche eine zweite Dickenschar als Lösung liefert, so dass sich die Wahrscheinlichkeit einer definitiven Lösung (idealerweise eine Übereinstimmung bei beiden Dickenscharen) erhöht. Jede Messung mit einer neuen Wellenlänge (Winkel) und Berechnung der entsprechenden Dickenschar und dem Vergleichen mit den anderen Scharen erhöht das Aussagegewicht der ermittelten, in allen Scharen vorhandenen, Schichtdicke.

Da dünne Goldschichten eine geringe Transparenz aufweisen, welche natürlich stark schichtdickenabhängig ist (siehe Abbildung 3.9, rechts), lassen sich nur dünne Schichten ellipsometrisch vermessen. Problematisch ist jedoch die Berechnung der zugehörigen Schichtdicke, denn wie aus der Abbildung 3.9 deutlich ersichtlich ist, zeigen die beiden optischen Parameter eine deutliche Schichtdickenabhängigkeit, so dass ohne Kenntnis der Schichtdicke keine eindeutige Bestimmung möglich ist. Dieser Effekt lässt sich durch die mit abnehmender Schichtdicke nicht-linear korrelierenden elektrischen Eigenschaften (vgl. Kapitel 3.3.2 auf Seite 112) erklären. Die elektrischen Eigenschaften sind in Schichtdickenbereichen in der Größenordnung der freien Weglänge eines Elektrons (vgl. die Kapitel 2.2.1 auf Seite 59, 3.3.2 auf Seite 112) mit den optischen Eigenschaften dieser Schicht verknüpft [DC86]. Dies macht eine Vermessung für Schichtdicken unter 23 nm schwierig. Erst ab Schichtdicke größer 23 nm kann ein Parametersatz für

bulk-Gold verwendet werden (vgl. Kurve 6 und Kurve 7 in Abbildung 3.9), bzw. wird der auftretende Fehler in einem akzeptablen Bereich liegen.

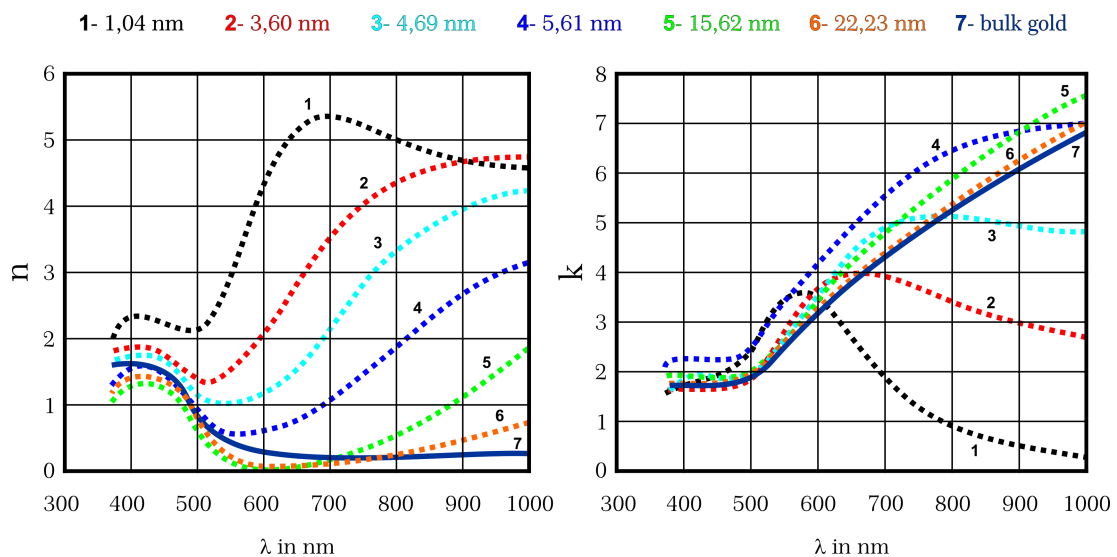


Abbildung 3.9: Verlauf der optischen Konstanten  $n$  und  $k$  für Goldschichten unterschiedlicher Dicke (nach [NTS08]).

### 3.1.3.2 Stufenmessgerät „DekTak“

Im Gegensatz zum kontaktlosen Messverfahren der Ellipsometrie stellt die Oberflächenabtastung mit einer Nadel einen direkten Kontakt zwischen Probe und Messsystem - hier eine Nadel, deren Höhengauslenkung gegenüber der Strecke aufgetragen wird - her. Dies hat den Nachteil, dass bei weichen Oberflächen, wie sie dünne Goldfilme zum Beispiel darstellen, das Messergebnis nicht immer hinreichend genau ist, da die Nadel in die Oberfläche eintauchen kann. Zudem wird für die Schichtdickenbestimmung, eine steile, ausgeprägte Kante benötigt (vgl. Abbildung 3.10).

Für eine Bestimmung der Schichtdicke konnte das Gerät wegen der weichen Oberfläche und der Gefahr, dass bei der Messung Goldpartikel an der Nadel anhaften und somit Gold bei einer Messung einer anderen Probe in den CMOS-Prozess eingeschleppt werden würde, nicht verwendet werden. Die einzige Möglichkeit für die Nutzung ist ein Wechsel der Nadel, was aber aus Gründen des Aufwands ausscheidet.

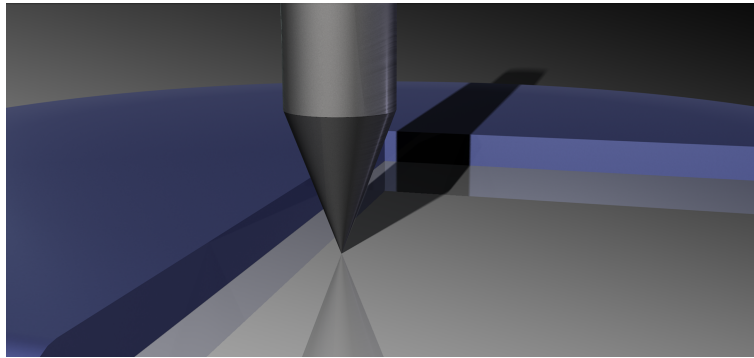


Abbildung 3.10: Tastnadel eines Stufenmessgerätes („DekTak“) zur Kantenhöhenvermessung.

### 3.1.3.3 Methoden zur Schichtwiderstandsbestimmung

Die bekannteste Methode zur Bestimmung des Schichtwiderstandes  $R_{\square}$  ist der Vier-Spitzen-Messplatz, bei dem vier Wolfram-Messnadeln mit definiertem Spitzenradius (hier  $r_{Nadel} = 40,6 \mu\text{m}$ ) und Abstand ( $s_{Nadel-Nadel} = 1,016 \text{ mm}$ ) mit konstanter Kraft, parallel auf das zu untersuchende Substrat gepresst werden. Zur Widerstandsbestimmung gilt, wie auch später für die van der Pauw-Methode, die Annahme, dass es sich um eine konstante Schichtdicke handelt. Diese Schicht darf keine Löcher aufzeigen, die Kontakte sollten verschwindend geringe geometrische Abmessungen haben und es muss sich um eine konvexe Geometrie handeln.

#### 4-Spitzen Methode

Im Folgenden wird für die Messung ein konstanter Strom  $I_{const.}$  in die äußeren Nadeln eingepreßt und der daraus auf der Schichtoberfläche resultierende Spannungsabfall  $U_{Spg.-Abfall}$  gemessen. Mit dem in Gleichung 3.9 angegebenen Zusammenhang lässt sich der spezifische Widerstand  $\rho_{spez.}$  entsprechend der Schichtdicke  $d$  berechnen, um den Schichtwiderstand mit der Einheit  $\frac{\text{Ohm}}{\text{square}}$  ermitteln zu können.

$$R_{\square} = \frac{\rho_{spez.}}{d} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \rho_{spez.} &= \frac{U_{Spg.-Abfall}}{I_{const.}} \cdot d \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \\ \rho_{spez.} &= \frac{U_{Spg.-Abfall}}{I_{const.}} \cdot s \cdot 2\pi \end{cases} \quad (3.9)$$

Für ein Material mit unendlicher Schichtdicke  $d$  kann der obere Ansatz der Gleichung 3.9 nicht verwendet werden, so dass auf den zweiten Zusammenhang zurückgegriffen werden muss. Bei diesem wird mittels des Abstands  $s$  der Nadeln

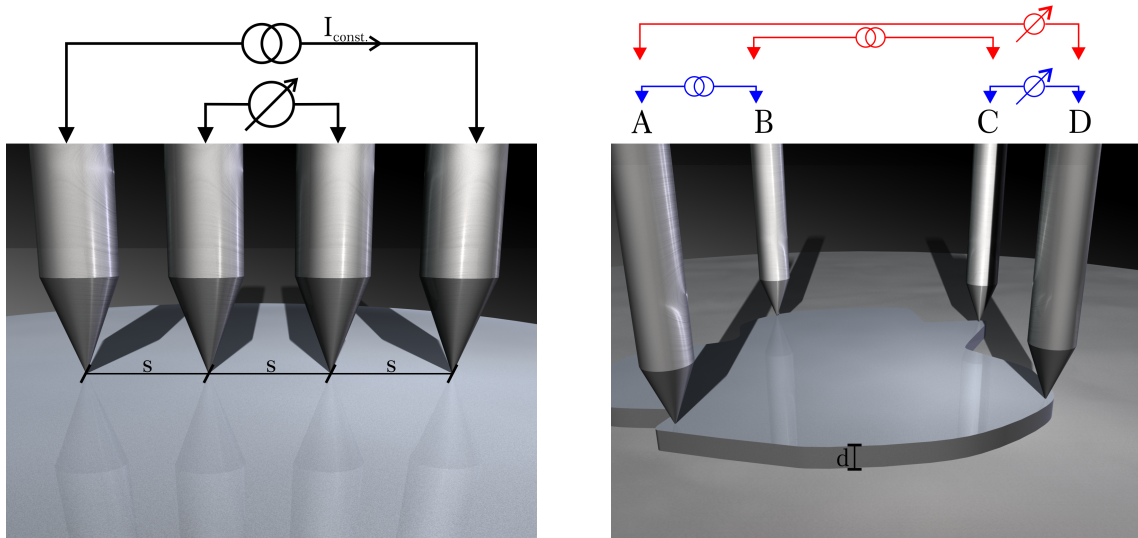
(der zwischen allen Nadeln identisch sein muss, vgl. Abbildung 3.11(a)) der entsprechende Zusammenhang berechnet.

### van der Pauw-Methode

Neben der 4-Spitzen-Messmethode ist die von *van der Pauw* [van58, van59] vorgestellte Messmethode für irregulär (aber zwingend konvex) geformte Messobjekte oder Schichten geeignet, bei denen die oben aufgeführten Randbedingungen erfüllt sein müssen. Bei diesem Verfahren werden 4 Randpunkte ( $A \dots D$ ) definiert und - in ähnlicher Weise wie bei der 4-Punkt-Messung - in zwei von ihnen (Punkt A, B) ein bekannter Strom  $I_{const.}$  eingepreßt, was wiederum zu einer messbaren Spannung  $U_{Spig.-Abfall}$  an den beiden verbleibenden Messpunkten Punkte C und D führt. Zur Berechnung entsprechend Gleichung 3.10 muss eine zweite Messung mit veränderter Stromeinpräge- und Spannungsmesspunkten durchgeführt werden, so dass nun der Strom in die Punkte B und C eingepreßt wird und die Spannung zwischen den Punkten D und A gemessen wird.

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f_{Korr.} \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (3.10)$$

mit  $R_{AB,CD} = \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \wedge R_{BC,DA} = \frac{U_{DA}}{I_{BC}}$



(a) 4-Spitzen Methode.

(b) Van der Pauw-Methode.

Abbildung 3.11: Messverfahren für die Bestimmung des spezifischen oder Flächen-Widerstands dünner Schichten.

Zur endgültigen Widerstandsbestimmung nach Gleichung 3.10 ist ein geometrieabhängiger Korrekturfaktor  $f_{Korr.}$  nötig, welcher sich entsprechend Gleichung 3.11, oder für kleine  $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$  nach Gleichung 3.12, berechnen lässt [van58]. Auf diese Weise ergibt sich das in Abbildung 3.12, respektive Abbildung 3.13, gezeigte Diagramm, aus dem sich die Korrekturwerte für die jeweiligen Widerstandsverhältnisse entnehmen lassen.

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f_{Korr.} \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \cdot \operatorname{arcosh} \left\{ \frac{e^{\left( \frac{\ln 2}{f_{Korr.} \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right)} \right)}}{2} \right\} \quad (3.11)$$

$$f_{Korr.} \approx 1 - \left( \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \cdot \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \cdot \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad (3.12)$$

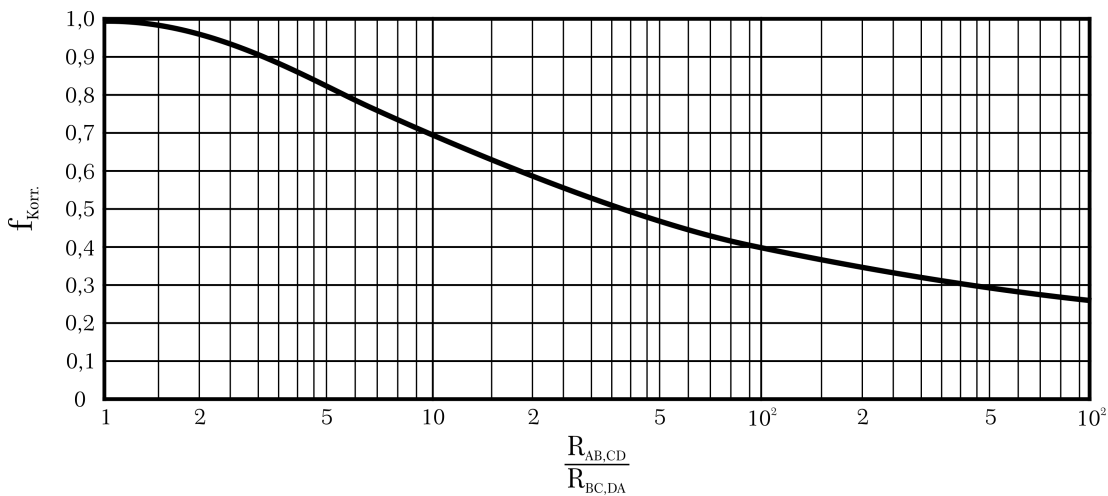


Abbildung 3.12: Korrekturfunktion in Abhängigkeit vom Widerstandsquotienten für große Quotienten (nach [van58]).



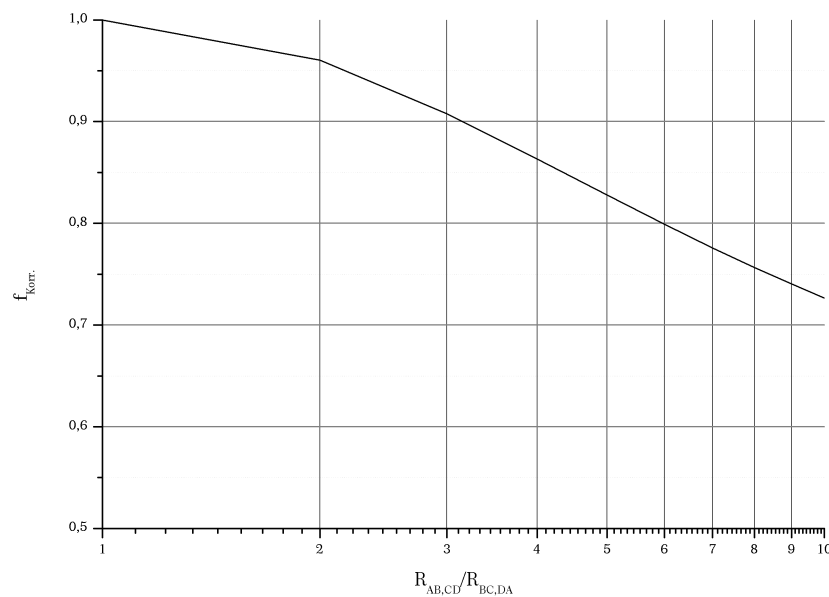


Abbildung 3.13: Korrekturfunktion in Abhängigkeit vom Widerstandsquotienten für kleine Quotienten (nach Gleichung 3.12).

## 3.2 Grundlagen des Lithographie-unabhängigen Strukturierungsprozesses für nanoskalige Polysiliziumstege

Für die Erstellung der Quecksilbersensoren ist ein Polysiliziumsteg („Nano-Fin“) die mechanische und arbeitstechnische Grundlage, da auf diesen Steg die Sensorschicht aufgebracht wird. Die Strukturierung kann durch optische Lithographie, Elektronenstrahl- oder Röntgenstrahl-Lithographie<sup>12</sup> erfolgen. Für durchsatzorientierte industrielle Anwendungen findet auch heute noch vornehmlich die optische Lithographie Anwendung, während die Elektronenstrahl-Lithographie für die Herstellung von Belichtungsmasken (für die opt. Lithographie) und im Bereich von Klein- oder Vorserienfertigung oder im Bereich der Forschung zum Einsatz kommt. Bedingt ist dieser begrenzte Einsatzbereich durch den geringen Durchsatz und die hohen Geräteanschaffungskosten. Noch höhere Kosten treten bei der Röntgenstrahl-Lithographie auf. Hier ist der Einsatz von Synchrotronstrahlung vorgesehen, so dass dieses Verfahren eher im Bereich der Forschung oder bei Spezialanwendungen anzutreffen ist.

<sup>12</sup>Geringe Verbreitung. Findet eigentlich nur noch im Bereich MEMS oder LIGA/SIGA Anwendung. Durch die hohen Maskenkosten vor allem bei Anwendungen bei denen es auf sehr große Aspektverhältnisse ankommt.

### 3.2.1 Optische Lithographie

Die optische oder auch Fotolithographie ist in drei unterschiedliche Verfahren zu unterteilen: Kontakt-, Abstands-, und Projektionsbelichtung. Allen drei Verfahren liegen die Grundschrirte für die Durchführung einer Fototechnik zu Grunde: Zu Beginn werden die Wafer gereinigt und einem Trocknungsschritt in einem Wärmeschrank zum Austreiben der Restfeuchtigkeit unterzogen, bevor sie in eine Gasphasenabscheidung von HMDS<sup>13</sup> (Stickstoff wird durch ein Bubbler<sup>14</sup>-Gefäß mit HMDS geführt und in eine Kammer mit den eingestellten Wafern eingeleitet), einem Haftvermittler zwischen Siliziumoberfläche und Fotolack, für die Ausbildung einer Monolage des Haftvermittlers gestellt werden. Folgend werden die Scheiben auf eine Lackschleuder gelegt, eine definierte Menge an Lack in den Mittelpunkt aufgebracht und diese für eine definierte Zeitspanne und Umdrehungsgeschwindigkeit aufgeschleudert, so dass sich eine bezüglich Schichtdicke und Lochfreiheit homogen ausgebildete Lackschicht auf dem Wafer bildet. Die resultierende Lackschichtdicke ist von der verwendeten Lacksorte, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der verwendeten Lackschleuder abhängig. Folgend wird der belackte Wafer auf der Hot-Plate kurz ausgeheizt („pre-bake“), um die im Lack vorhandenen Lösungsmittel auszutreiben und ihn zu trocknen, so dass als nächster Schritt eine Belichtung durchgeführt werden kann.

Als Fotomaske dient eine Quarzglasscheibe mit einer strukturierten Chromschicht. Eine Fototechnik wird nun durch Belichtung des Lacks mit UV<sup>15</sup>-Strahlung (vgl. Tabelle 3.4) durchgeführt.

Wird zu dieser Belichtung die Maske in direkten Kontakt („Hart-Kontakt“) mit dem belackten Wafer gebracht, lassen sich Strukturweiten von  $0,8\ \mu\text{m}$  für eine Wellenlänge von  $\lambda = 436\ \text{nm}$  (G-Linie des Quecksilberemissionsspektrums) bis hinab zu Weiten von  $0,4\ \mu\text{m}$  für eine Wellenlänge von  $\lambda = 248\ \text{nm}$  (Deep-UV, KrF-Excimerlaser) auflösen [Hil99]. Als nachteilig bei diesem Verfahren ist die geringe Standzeit der Maske anzusehen, so dass dieses Verfahren nicht für den industriellen Einsatz geeignet ist.

Bei der Abstands- oder Proximity-Belichtung wird zwischen Maske und Lackschicht ein Abstand von  $20 \dots 30\ \mu\text{m}$  zur Schonung der Maske eingehalten.

---

<sup>13</sup>Hexamethyldisilazan

<sup>14</sup>Eine temperierte Gaswaschflasche.

<sup>15</sup>Ultraviolette - Strahlung; Wellenlängenbereich von  $\approx 380 \dots 10\ \text{nm}$ . Für die Lithographie sind die Wellenlängenbereiche kleiner  $300\ \text{nm}$  von Interesse. In einem Wellenlängenbereich von  $\approx 100\ \text{nm}$  beginnt das UV-Licht den in der Luft vorhandenen Sauerstoff zu ionisieren, so dass in diesem Wellenlängenbereich unter Schutzgase oder gar Vakuum gearbeitet werden muss.

Tabelle 3.4: Einteilung der Bereiche (sub-) ultravioletter Strahlung (nach [Was03]).

Wellenlänge $\lambda$ in nm	Quelle	Bereich
436	Hg-Bogenlampe	G-Linie
405	Hg-Bogenlampe	H-Linie
365	Hg-Bogenlampe	I-Linie
248	Hg/Xe-Bogenlampe; KrF Excimer Laser	DUV <sup>1</sup>
193	ArF Excimer Laser	DUV
157	F <sub>2</sub> Laser	VUV <sup>2</sup>
≈ 10	Laser gepumpte Plas- maquellen	EUV <sup>3</sup>
≈ 1	Röntgenröhre; Synchro- tron	Röntgenstrahlung

<sup>1</sup> Deep UV.<sup>2</sup> Vakuum UV.<sup>3</sup> Extreme UV.

Durch diese Maßnahme wird zwar die Standzeit der Maske verlängert, jedoch sinkt durch Beugungseffekte die erreichbare Strukturauflösung auf  $\approx 2 \mu\text{m}$  [Hor99].

Der heutige Stand der Technik stellen Projektionsbelichtungsverfahren dar, bei denen die Maske über ein optisches System entweder 1:1 oder verkleinert (5:1 oder 10:1) auf die Waferoberfläche projiziert wird. Beim nicht-verkleinernden Verfahren wird eine Maske benötigt, durch die der ganze Wafer mit einem Schritt belichtet werden kann, die verkleinernde Projektion basiert auf dem Step-and-Repeat Verfahren, bei dem jeder einzelne Chip („Reticle“) nacheinander auf den Wafer belichtet wird. Trotz der erheblichen Anschaffungskosten und der insgesamt verlängerten Bearbeitungszeit bietet das Verfahren durch die große Standzeit der Maske, der gesunkenen Defektdichte (durch die Verkleinerung werden eventuell vorhandene Staubpartikel ebenfalls verkleinert dargestellt bzw. durch geschickten Aufbau der Maske außerhalb der fokalen Ebene aufgefangen und somit verkleinert und unscharf dargestellt) und der Möglichkeit des Ausgleichs eines eventuell vorhandenen Scheibenverzugs in Folge von Hochtemperaturschritten entscheidende Vorteile.

Die Projektionsbelichtung wird durch den in Gleichung 3.13 (nach [BW96]) dargestellten Zusammenhang in der kleinsten darstellbaren Strukturgröße  $a$  begrenzt.

$$a = k_1 \cdot \frac{\lambda}{A_N} \quad (3.13)$$

Begrenzend wirken die Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Strahlung, die numerische Apertur  $A_N$  und der, von der Eintrittsöffnung der verwendeten Linse, dem Kohärenzgrad der Strahlung und dem Auflösungskriterium abhängige Faktor  $k_1$  [Hor99]. Das Auflösungskriterium wird maßgeblich vom minimal benötigten Kontrast des verwendeten Lacks bestimmt.

Ein weiteres auflösungsbeschränkendes Kriterium ist die Schärfentiefe  $DOF$ <sup>16</sup>, welche sich nach Gleichung 3.14 berechnen lässt. Beschränkend wirkt hier die Lackschicht, die kontinuierlich durch ihre ganze Dicke belichtet werden muss.

$$DOF = \pm k_2 \cdot \frac{\lambda}{A_N^2} \quad k_2 \approx 0,5 \text{ nach [Hil99]} \quad (3.14)$$

Werden nun die beiden Gleichungen 3.13 und 3.14 im Kontext mit sich verkleinernden Wellenlängen  $\lambda$  betrachtet, so ist festzustellen, dass einerseits die auflösbare Strukturgröße  $a$  verkleinert wird, andererseits jedoch die Schärfentiefe  $DOF$  in Bereiche kommt, die kleiner als die erforderliche Lackdicke sind. Bei der erwähnten DUV<sup>17</sup>-Wellenlänge  $\lambda_{DUV} = 248 \text{ nm}$  beträgt sie knapp  $1 \mu\text{m}$ , also geringfügig mehr als die Lackschichtdicke. Diesem Problem wird durch die Verwendung von Hartmasken<sup>18</sup>, weiterentwickelten Lacktypen oder Mehrschichtlacksystemen<sup>19</sup> entgegen zu wirken versucht.

Dem Hauptproblem bei der optischen Lithographie, der Auflösungsbegrenzung durch die Beugungseffekte an den Rändern der Chrom-Maskierungsschicht, wird durch diverse Ansätze begegnet, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Zur Erhöhung der Auflösung eignen sich neben dem Einsatz von optimierten Lichtquellen („off-axis illumination“) auch neuartige Maskenbauformen. Durch Erweiterung der einfachen, zur Abschattung verwendeten Chromstruktur-Masken (COG-Masken<sup>20</sup>), mit Materialien, die die einfallende Lichtwelle in ihrer

<sup>16</sup>depth of focus

<sup>17</sup>Deep UV, vgl. Tabelle 3.4 auf der vorangegangenen Seite

<sup>18</sup>Eine dünne Hilfsschicht, die sich mittels einer dünnen Lackschicht strukturieren lässt, so dass die Hartmaske als stabile Maske für den eigentlichen Ätzschritt verwendet werden kann.

<sup>19</sup>Analoges System zur Hartmasken-Lithographie.

<sup>20</sup>Chrome on glass-Mask

Phasenlage beim Durchtritt durch die Maske um  $180^\circ$  verschieben, gegebenenfalls noch in ihrer Intensität dämpfen, wird durch Interferenz der Randbeugungswellen auf der Waferoberfläche ein größerer Kontrast erreicht [Was03]. Abbildung 3.14 zeigt solche Maskentypen (Alternating PSM<sup>21</sup>, ALT-PSM oder auch Levenson-PSM nach [LVS82]).

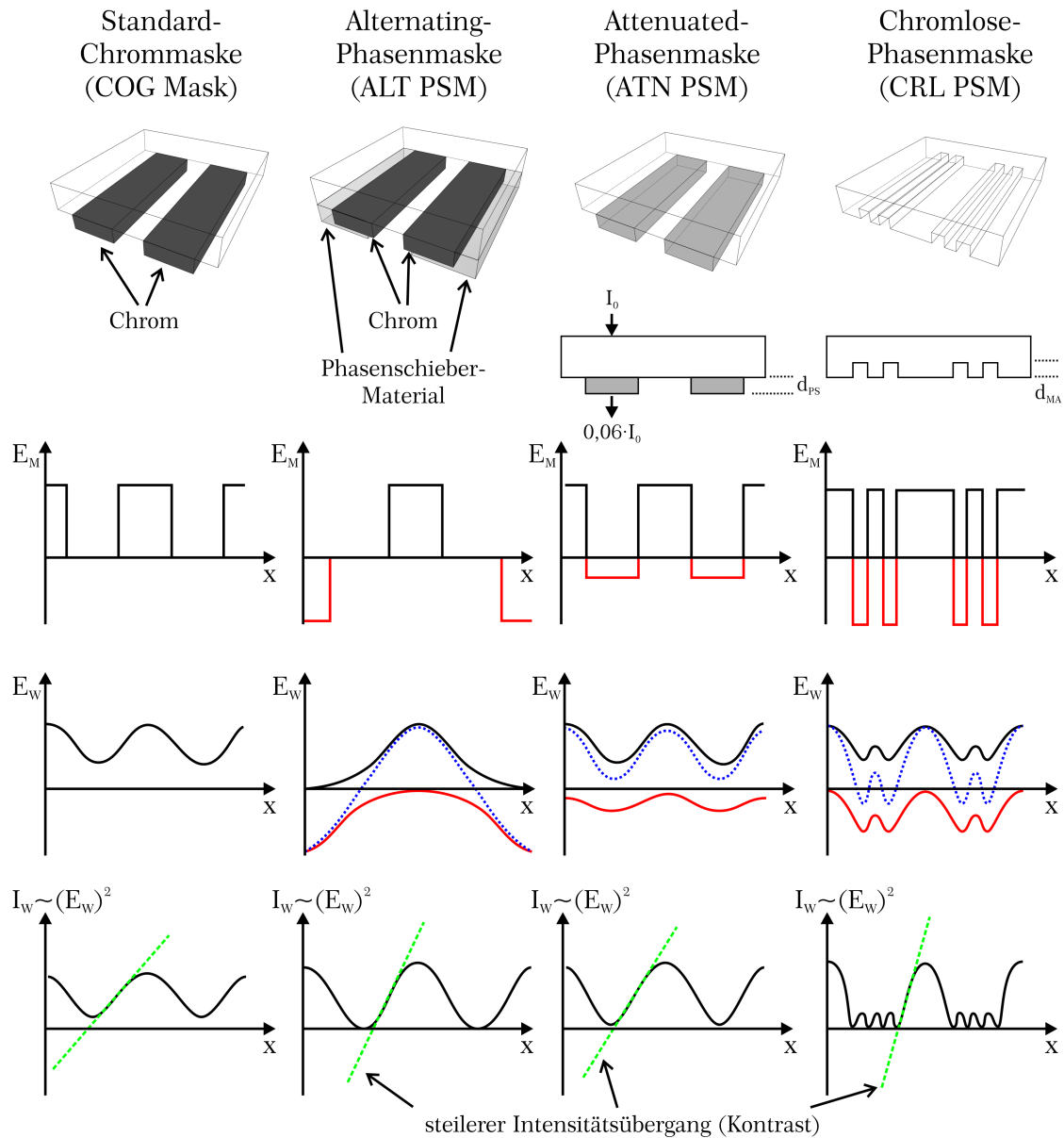


Abbildung 3.14: Vergleich der drei neuartigen Maskentypen mit einer Standardchrommaske. Neben dem schematischen Aussehen und Aufbau sind in den jeweiligen Spalten die elektrische Feldstärke der Lichtwelle  $E_M$ , die entsprechende Feldstärke-Amplitude an der Waferoberfläche  $E_W$  und die Lichtintensität an der Waferoberfläche  $I_W$  der verschiedenen Maskentypen skizziert (nach [WMF96]).

<sup>21</sup>Phase Shifting Mask

Problematisch ist die Herstellung der ALT-PS-Masken, da die phasenversetzenden Strukturen zu den Chromstrukturen aufgebracht und justiert werden müssen, so dass ein Einsatz für regelmäßige Strukturen (Speicherstrukturen o.ä.) sinnvoll ist. In ihrer Herstellung einfacher - leider einhergehend mit höherem Berechnungsaufwand - sind die Halbtonmasken (ATN-PSM<sup>22</sup>), bei denen die Absorberstrukturen der Dicke

$$d_{\text{PS}} = \frac{\lambda}{2 \cdot (n_{\text{PS}} - 1)}$$

aus teildurchlässigen Chromstrukturen (mit der Brechzahl  $n_{\text{PS}}$ ) bestehen, die neben einer Transmission von  $\approx 6\%$  des Ausgangslichtstromes eine Phasendrehung um  $180^\circ$  durchführen, so dass die lateral gebeugten Wellen auf der Waferoberfläche eine teilweise Auslöschung erfahren, was zu einem steileren Hell-Dunkel-Übergang führt.

Komplett ohne Chromstrukturen kommen chromlose Phasenschiebermasken (CRL-PSM<sup>23</sup>) aus, die durch Dickenänderung

$$d_{\text{MA}} = \frac{\lambda}{2 \cdot (n_{\text{MA}} - 1)}$$

des Maskenmaterials (Brechzahl  $n_{\text{MA}}$ ) Phasensprünge von  $180^\circ$  hervorrufen, so dass sich dort auf dem Wafer eine schmale, dünne dunkle Linie ausbildet, die einen doppelt so hohen Kontrast wie bei einer COG<sup>24</sup>-Maske aufweist. Dunkelfelder werden durch Phasengitter erzeugt, deren Raster hinreichend klein ist, so dass sich die von den Phasensprüngen erzeugten dunklen Linien überlappen.

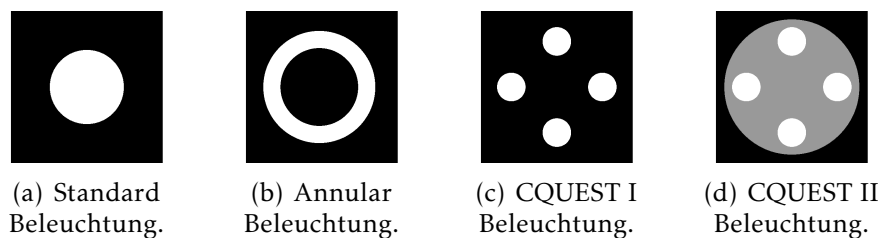


Abbildung 3.15: Beleuchtungsquellenanordnung der Off-Axis-Beleuchtung zur Erhöhung von Auflösung und Schärfentiefe.

Neben neuen Maskentypen findet eine Entwicklung Anwendung in der Fotolithographie, die gleichzeitig Schärfentiefe und Auflösungsvermögen vergrößert und als Schrägbeleuchtung (engl.: Off-Axis-Illumination, OAI) bezeichnet wird.

<sup>22</sup>Attenuated-PSM

<sup>23</sup>Chromeless-PSM

<sup>24</sup>Chrome on glass

Bei diesem Verfahren wird die mittig zur Objektivöffnung angeordnete Standard-Lichtquelle (vgl. Abbildung 3.15(a)) durch eine ringförmige (Annular Illumination, Abbildung 3.15(b)) oder aus vier Punkten in der Peripherie der Objektivöffnung (Quadrupole Illumination CQUEST<sup>25</sup> I, Abbildung 3.15(c)) bestehenden Quelle ersetzt. Bei der vier Punkt Quelle kann zudem eine ganzflächige Hintergrundausleuchtung (CQUEST II, Abbildung 3.15(d)) verwendet werden.

Der Hauptanteil einer Kanteninformation ist in Strahlen der nullten und ersten Ordnung des Beugungsmusters, entstanden an der Kante auf der Maske, enthalten. Für eine direkte (senkrechte) Belichtung einer Struktur kleiner Abmessungen - die Strahlen nullter und erster Ordnung spannen nun einen großen Winkel auf - kann ein Objektiv diese beiden Strahlen nicht gleichzeitig auf den Wafer abbilden. Es wird folglich nur der senkrecht zum Wafer einfallende Strahl nullter Ordnung abgebildet. Wird nun die Beleuchtung seitlich versetzt, so verschiebt sich der Strahl nullter Ordnung entsprechend der Verschiebung aus der Senkrechten zum Wafer, so dass das Objektiv nun den verschobenen Strahl erster Ordnung mit auf den Wafer abbilden kann. Dies führt durch den gestiegenen Informationsgehalt zu einer Vergrößerung der Auflösung [Was03].

Neben den hier erwähnten Verfahren gibt es noch weitergehende Entwicklungen, die die maximal auflösbare Strukturgröße ohne Verkleinerung der Wellenlänge weiter reduzieren (RET - engl.: Resolution Enhancement Techniques). Besondere Erfolge sind mit Hilfe eines Ausgleichs des Proximity-Effektes (OPC - Optical Proximity Correction) gelungen. Hierbei wird durch Berechnung der bei der Beugung entstehenden Verzerrungen und der Einführung entsprechender Ausgleichsstrukturen ein korrigiertes Maskenlayout genutzt.

### 3.2.2 Elektronen- und Ionenstrahlolithographie

Die Lithographie mit Elektronen- oder Ionenstrahlen ist auf Grund ihres geringen Durchsatzes eher im Bereich der Kleinserienfertigung, für Prototypen- oder Forschungsentwicklungen geeignet. Beide Verfahren basieren auf der Ablenkung und Ausblendung eines Elektronen- oder Ionenstrahls über eine belackte Fläche zur Strukturierung.

---

<sup>25</sup>Canon Quadrupole Effect for Stepper Technology

### 3.2.3 Lithographie-unabhängiger, nanoskaliger Prozess

Im Folgenden wird ein Prozessablauf vorgestellt, der es mit einem Standard-Lithographie (Proximity-Belichtungssystem) ermöglicht, nanoskalige Stege aus Polysilizium in großer Anzahl in einem CMOS-kompatiblen Prozess zu erstellen. Mit diesem, am Lehrstuhl für Intelligente Mikrosysteme entwickeltem Depositions- und Rückätzprozesses lassen sich Stegweiten im sub-100 nm Bereich mit geringem Kostenaufwand realisieren. In Anlehnung an einen Prozess für nanoskalige Transistoren (vgl. [Hor99, Kal09, Hor06]), wurde für die Erstellung der Nanostege im Rahmen dieser Arbeit ein eigenständiger Prozess, basierend auf der Strukturdefinition aus der Schichtabscheidung, entwickelt und optimiert. Da eine Schichtabscheidung als Nanostrukturdefinition verwendet wird, ist eine hochauflösende Lithographie nicht nötig, so dass der gesamte Prozess sehr kostenschonend ist. Des Weiteren bietet der Nanosteg-Prozess die Möglichkeit, komplexe CMOS-Schaltungen auf dem gleichen Substrat mit zu prozessieren.

#### 3.2.3.1 Die Erstellung von nanoskaligen Polysiliziumstegen

Ausgangsmaterial stellt ein Bor-dotierter Siliziumwafer mit 4 Zoll (10 cm) Durchmesser und einem spezifischen Widerstand von 10 ...20  $\Omega\text{cm}$  dar. Nach obligatorischer Grundreinigungsprozedur wird mittels 20 minütiger feuchter Oxidation in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei 1024 °C eine  $\approx 160$  nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht aufgewachsen, die einerseits als Padoxid mechanische Spannungen, die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Siliziumdioxid und -nitrid entstehen, aufnimmt, um Substratschäden zu vermeiden, und andererseits als Opferschicht selektiv entfernt werden kann, so dass ein freischwebender Nanosteg entsteht.

Nach der Pad-Oxidation folgt eine LPCVD-Abscheidung einer 50...70 nm Siliziumnitrid-Schicht, die als Separator zwischen der nun folgenden LPCVD-Polysilizium Abscheidung und dem darunterliegenden Padoxid dient. Zudem bietet die Nitridschicht die Möglichkeit, den fertigen Nanosteg durch selektives Entfernen des Siliziumnitrids vom Untergrund zu entkoppeln. Zusätzlich dient sie als Ätzstoppschicht während des reaktiven Ionenätzschrittes (RIE<sup>26</sup>-Ätzschritt) der Polysiliziumschicht im späteren Prozessablauf. Da es sich bei dem abgeschiedenen Polysilizium um undotiertes Material handelt, es aber später als Widerstandsheizsteg Verwendung finden soll, muss nun eine Dotierung vorgenommen

---

<sup>26</sup>Reactive Ion Etching



werden. Da eine Belegung mit Phosphoroxychlorid<sup>27</sup> die Polysiliziumschichtdicke durch Bildung eines niedrigschmelzenden PSG<sup>28</sup>-Belags, der in einem Nassätzschritt entfernt werden müsste, bevor eine stabile, definierte SiO<sub>2</sub>-Schicht aufgebracht werden könnte verringert, wird im Prozessverlauf eine Dotierung mittels Ionenimplantation bevorzugt. Vor der Implantation wird eine 25 nm dicke TEOS-SiO<sub>2</sub>-Schicht als Streu- und Ausdiffusionsbarrierenschicht aufgebracht, die Scheiben im Ionenimplanter mit einer Dosis entsprechend Tabelle 3.5 und einer Beschleunigungsspannung von 25 keV bestrahlt und einer weiteren TEOS-Abscheidung von 75 nm Schichtdicke unterzogen. Bei dieser weiteren Abscheidung erfolgt neben der Deponierung gleichzeitig eine Ausdiffusion der Dotierstoffe im Polysilizium, so dass sich eine homogene Dotierstoffverteilung einstellt (vgl. Abbildung 3.16(f)). Die Höhe der abgeschiedenen Polysiliziumschicht definiert die Höhe des entstehenden Nanostegs, während die Dotierung Einfluss auf den resultierenden Widerstand des Nanostegs hat.

Tabelle 3.5: Implantationsdosen und resultierender Widerstand von Nanostegen mit 75 nm Weite und einer Höhe von 250 nm.

Implantationsdosis in cm <sup>-2</sup>	Dotierstoff-Konzentration in cm <sup>-3</sup>	Widerstand <sup>1</sup> eines Nanostegs
5 · 10 <sup>14</sup>	8,9 · 10 <sup>18</sup>	6,74 MΩ
1 · 10 <sup>15</sup>	3,7 · 10 <sup>19</sup>	5,64 MΩ
5 · 10 <sup>15</sup>	8,9 · 10 <sup>19</sup>	1,52 MΩ

<sup>1</sup> Der Widerstand wurde bei 50 °C und 5 μA bestimmt.

Die Dicke der aufgetragenen TEOS-Oxidschicht („Hilfs- oder auch Opferschicht“) definiert die Höhe des Nanostegs aus Siliziumnitrid, der als Hartmaske zur Strukturierung des Polysiliziums verwendet wird. Folglich muss die TEOS-Schichtdicke anhand der Selektivität des RIE-Ätzprozesses für Polysilizium zu Siliziumnitrid im Bezug auf die Polysiliziumschichtdicke festgelegt werden. In Anbetracht einer weit auf ausreichenden Selektivität  $S_{\text{Polysilizium-Nitrid}} \approx 17$  für den genannten Prozess bildet sich bei einer TEOS-Oxid-Schichthöhe von 100 nm eine entsprechend hohe Siliziumnitrid-Nanostruktur-Hartmaske aus. Die Verwendung eines PECVD-abgeschiedenen Oxids statt einer Abscheidung im TEOS-

<sup>27</sup> chem. Formel: POCl<sub>3</sub>, Phosphorlieferant zur n-Dotierung von Silizium im Mehr-Zonen-Ofen

<sup>28</sup> Phosphor-Silikat-Glass

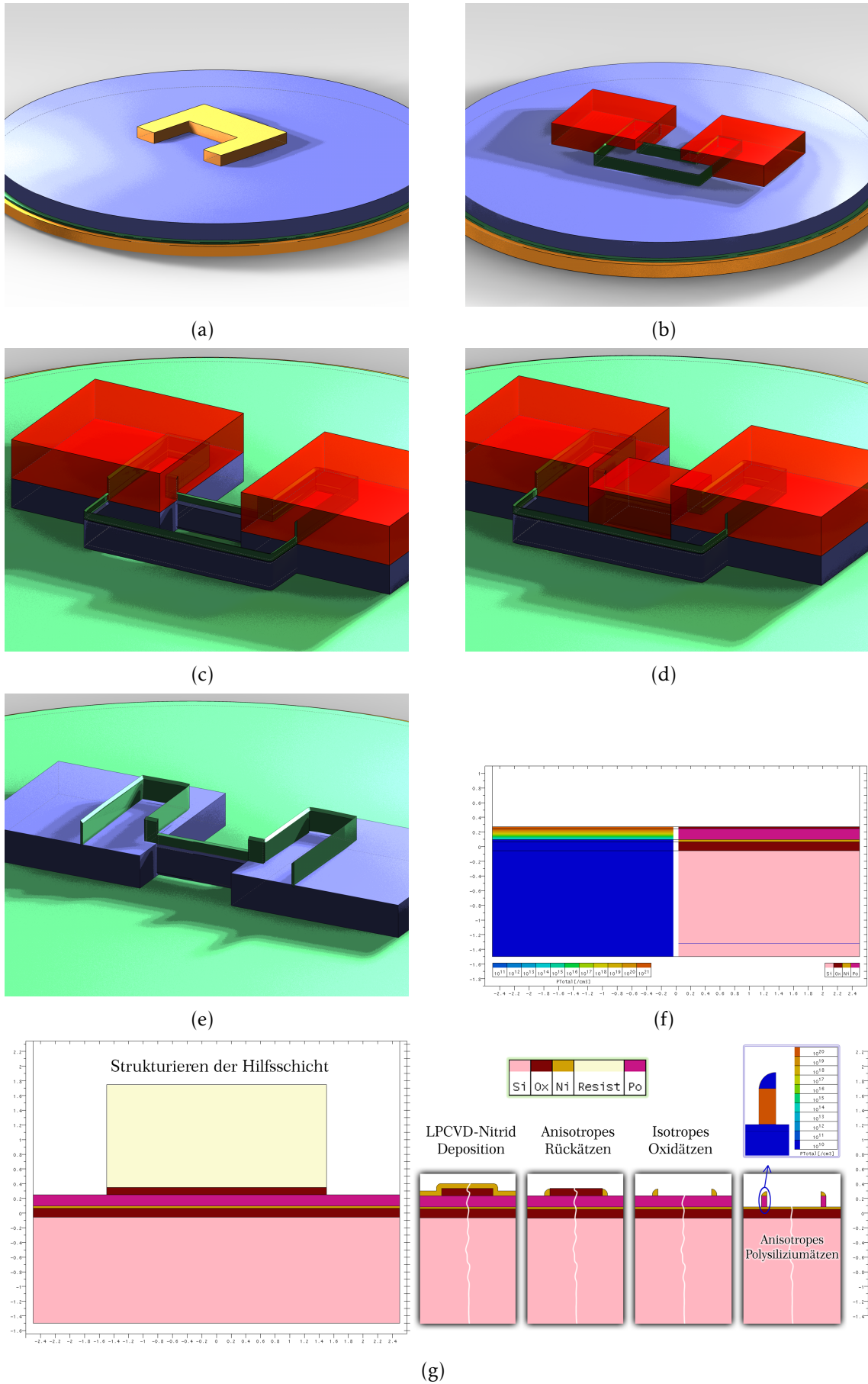


Abbildung 3.16: Prozessablauf zur Strukturierung der Polysilizium-Nanostege.

LPCVD-Prozess ist nicht empfehlenswert. Das PECVD-Oxid zeigt die Neigung, im folgenden Hochtemperaturschritt, der Polysiliziumabscheidung, zu schrumpfen und zudem mit der unterliegenden Siliziumnitridschicht zu reagieren. Dies wird durch Abbildung 3.17 bezüglich der verbleibenden Schicht im oberen Teil der Abbildung und durch die Verbreiterung des eigentlich 30 nm breiten Nanostegs (zweite Nitridschicht hatte eine Dicke von 30 nm) anschaulich dargelegt. Die Reaktionsneigung zwischen Polysilizium und einem unterliegenden Oxid ist zwar auch bei einem TEOS-Oxid vorhanden, aber nicht so stark ausgeprägt wie bei einer PECVD-Oxidschicht.

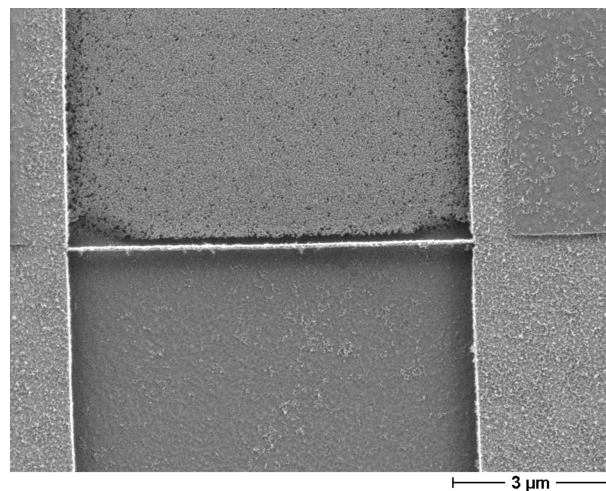


Abbildung 3.17: Schicht aus Reaktionsprodukten einer PECVD-abgeschiedenen Oxidschicht und Siliziumnitrid und zusätzlich folgender Verbreiterung des Nanostegs.

Als nächstes erfolgt die Strukturierung der Hilfsoxidschicht mittels einer Standard-Fotolithographie (vgl. Abbildung 3.16(a) auf der linken Seite und Abbildung 3.16(g), links). Die Kante der Hilfsschicht definiert die Orte, an denen sich in den nächsten Schritten die Nano-Nitrid-Hartmaske ausbildet. Nach Entfernung der Lackmaske in einem Sauerstoffplasma<sup>29</sup> wird mit einer weiteren LP-CVD-Siliziumnitrid-Deposition die Hilfsschicht konform, also alle Kanten und Flächen mit gleicher Nitrid-Schichtdicke, belegt. Die eingestellte Schichtdicke definiert die Nanostegbreite, denn durch die auf die Deposition folgende anisotrope Rückätzung der Siliziumnitridschicht bleibt an der umlaufenden Kante der Hilfsschicht (vgl. Abbildung 3.16(b) auf der linken Seite und Abbildung 3.16(g)) ein Steg aus Siliziumnitrid mit einer Weite im Nanometerbereich stehen.

<sup>29</sup>Barrel-Reaktor: Die organischen Lackverbindungen werden mittels nieder-energetischer Sauerstoffradikale oxidiert und als Gasphase abgepumpt. Umgangssprachlich auch unter der Bezeichnung „Verascher“ bekannt.

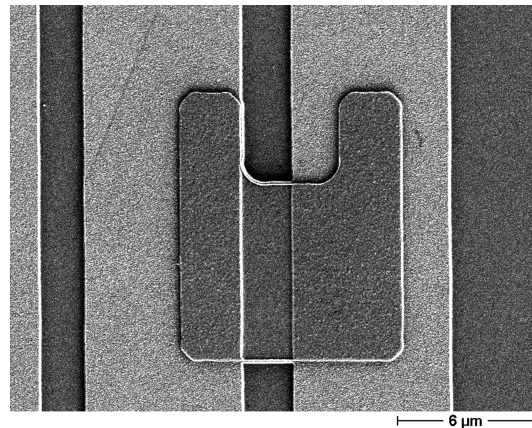


Abbildung 3.18: Umlaufende Nitridnanostruktur um den „Abdruck“ der Oxid-Hilfsschichtmaske (entfernt in gepufferter Flusssäure) auf Polysilizium (Reaktion zwischen dem TEOS und dem Polysilizium) nach dem RIE-Ätzschritt.

Um diese Nanokante in das tiefer-liegende Polysilizium übertragen zu können, muss das Hilfsschichtoxid selektiv geätzt werden. Eine Entfernung mittels gepufferter Flusssäure ist hier gut geeignet. Bevor dies durchgeführt wird, muss zur mechanischen Stabilisierung der dann freistehenden Nanostege eine Fototechnik durchgeführt werden, die einerseits die angesprochene Stabilität liefert, und andererseits einen elektrischen Kontakt zum Nanosteg herstellt. Zu diesem Zweck wird eine Fototechnik mit der Kontaktierungsmaske durchgeführt und danach die Hilfsschicht in gepufferter Flusssäure selektiv zu allen anderen Materialien entfernt (vgl. Abbildung 3.16(b)).

Im folgenden anisotropen RIE-Ätzschritt werden nun Fototechnik und Nano-Hartmaske konform in das tiefer-liegende Polysilizium übertragen (vgl. Abbildung 3.16(c), Abbildung 3.16(f) auf Seite 106, rechts und Abbildung 3.18). Auf dem Polysiliziumnanosteg verbleibt ein Rest des Siliziumnitrids. Wie auch die erste Siliziumnitridschicht, kann es später in einem selektiven Nassätzschritt in heisser, konzentrierter Phosphorsäure<sup>30</sup> entfernt werden. Da sich entsprechend des Layouts zwischen zwei Anschlüssen zwei Nanostege gebildet haben, muss nun ein Steg entfernt werden. Zu diesem Zweck wird eine weitere Maske („Cut-Maske“) fotolithographisch aufgebracht (vgl. Abbildung 3.16(d)) und der nicht abgedeckte Nanosteg in einem zwei minütigen nahezu isotropen Ätzschritt (vgl. Tabelle 3.6, Nanostege) vollständig entfernt. Die Unterätzung an den übrigen Strukturen ist zu vernachlässigen, da sie keinen Einfluss auf die Funktionsfähigkeit hat. Nach Entfernen des Lackes können die Nanostege in Phosphorsäure

<sup>30</sup>chem. Formel:  $H_3PO_4$ ; Der Siedepunkt variiert je nach Wassergehalt zwischen  $\approx 130 \dots 158^\circ C$ .

Tabelle 3.6: Parameter der optimierten Prozesse für die RIE-Ätzanlage *Oxford-Plasma PlasmaLab 80 Dual*.

Abzutragendes Material	Polysilizium <sup>1</sup>	Si-Nitrid <sup>2</sup>	TEOS <sup>3</sup>	Nanostege <sup>4</sup>
RF-Leistung	165 Watt	225 Watt	240 Watt	180 Watt
SiCl <sub>4</sub>	60 sccm	-	-	-
N <sub>2</sub>	20 sccm	-	-	-
CHF <sub>3</sub>	-	25 sccm	15 sccm	-
Ar	-		7,1 sccm	-
O <sub>2</sub>	-	3 sccm	-	0,5 sccm
SF <sub>6</sub>	-	-	-	30 sccm
Kammerdruck	60 mTorr	30 mTorr	70 mTorr	40 mTorr
Selektivität	$S_{\frac{PolySi}{SiNitrid}} = \frac{17}{1}$	$S_{\frac{SiNitrid}{TEOS}} = \frac{1,4}{1}$	$S_{\frac{TEOS}{SiNitrid}} = \frac{1,2}{1}$	$S_{\frac{PolySi}{SiNitrid}} = \frac{23}{1}$
Kammertemperatur	40 °C	20 °C	20 °C	20 °C
Ätzrate	77 nm/min	60 nm/min	58 nm/min	718 nm/min

<sup>1</sup> Anisotrope Übertragung der Nano-Hartmaske in das Polysilizium.

<sup>2</sup> Anisotrope Rückätzung der Siliziumnitrid-Abscheidung zur Erstellung der Nanohartmaske.

<sup>3</sup> Anisotrope Strukturierung der TEOS-Siliziumoxid-Hilfsmaske.

<sup>4</sup> Isotropes Entfernen der zweiten Hälfte der Nanostege, die nicht durch die Cut-Maske geschützt sind.

durch eine selektive nasschemische Ätzung des auf und unter den Stegen verbliebenen Siliziumnitrids freigelegt werden (vgl. Abbildung 3.16(e)).

Die für die Strukturierung verwendeten Masken-Layouts und weitere Aufnahmen sind im Anhang B auf Seite 181 gezeigt.

### 3.2.3.2 Weitere Prozessführung

Nach der Erstellung der Polysilizium-Nanostege, die als Grundlage für den Sensor dienen, sind die Abscheidung und Strukturierung der sensitiven Goldschicht und deren Kontaktierung die nächsten Schritte zur Fertigstellung der Sensoren. Da diese Schritte nicht mehr zum Umfang dieser Arbeit gehören, sie aber einen Bestandteil der gesamten Prozessentwicklung darstellen, werden sie detailliert im Abschnitt 3.4 auf Seite 142 vorgestellt und beschrieben.

Tabelle 3.7: Auflistung der Einflüsse von jeweiligen Prozessschrittparametern auf die Struktur der Nanostege.

Prozessschritt	Methode Verfahren	Einfluss oder Auswirkung
Padoxid	nass-therm.	Therm. Entkopplung vom Substrat
1. Nitrid	LPCVD	Freiheit des Nanostegs über Oxidschicht
Polysilizium	LPCVD	Höhe des Nanostegs
TEOS-Oxid	TEOS-LPCVD	Höhe der Nitrid-Nano-Hartmaske
Dotierung	Ionen-Impl.	Widerstand des Stegs, Leitfähigkeit
Fototechnik	Proximity	Definiert Layout des Nanostegs
2. Nitrid	LPCVD	Weite des Nanostegs

### 3.3 Gold-Deposition

Neben der strukturellen Basis, der Erstellung des Nanostegs, stellt die Goldschicht für einen Quecksilbersensor das Herzstück dar. Von dieser Schicht hängt die Hauptfunktion des Sensors ab. Bevor auf die Möglichkeiten der Deponierung einer Goldschicht auf Nanostegen eingegangen wird, sind die Punkte der Haftung von Gold auf anderen Materialien z.B. Metallen und das Verhalten von dünnen Goldschichten bezüglich ihres Widerstands und ihres Verhaltens auf Temperungen, eingehend zu beleuchten. Beide Punkte sind für den Aufbau und den Betrieb eines hier vorgestellten Sensors relevant, da sie direkt in die Prozessierung und auf den späteren Betrieb nach einem Regenerationszyklus Einfluss nehmen.

#### 3.3.1 Haftungsverhalten dünner Goldfilme

Wie im Kapitel 2.3.2 auf Seite 73 vorgestellt, zeigt Gold geringe Haftungskräfte auf einer reinen Siliziumdioxidschicht. Neben der Möglichkeit, die Haftung durch eine Temperaturbehandlung der Probe zu verbessern, gibt es weiterhin die Möglichkeit der Verwendung einer Hilfsschicht zur Haftvermittlung. Diese Schichten kommen vornehmlich bei Aufdampf- oder Sputterprozessen zum Einsatz, werden hier jedoch zur Vollständigkeit vorgestellt, obwohl sie zur chemischen Goldabscheidung nicht kompatibel sind und des Weiteren einige verwendete Materialien den Einsatz während der Quecksilberdetektion stören.

Als intermetallische Zwischenschicht bieten sich Metalle wie Chrom, Titan oder

Platin an. Jedoch zeigen sich hier Probleme beim Einsatz im Bereich von Quecksilbersensoren. So berichtet H. K. CHAURASIA et al. [NTS08] vom kompletten Sensitivitätsverlust eines 6 nm Goldfilms auf einem 1 nm Platin-Nukleationsfilm während eines Ausheizzyklusses. Eine Degradation durch Alterungseffekte wurde zudem festgestellt. Weitere Versuche mit Silber als Nukleationsfilm führten zu einem dem Platin-Nukleationsfilm ähnlichen Ergebnis der Eigenschaften. Erklärt wird dieses Verhalten durch eine Veränderung der Adsorptions-Eigenschaften und der Wirksamkeit des Goldes. Vor allem wird dieser Effekt bei höheren Temperaturen durch die begünstigte Bildung von Legierungen beobachtet. Dieses Problem ist auch von J. K. HIRVONEN et al. [HWW72] eingehend an dem Schichtensystem *Gold auf Chrom-Haftvermittlungsschicht auf Aluminiumoxid*<sup>31</sup> untersucht worden, welche unterschiedlichen Temperaturen bei verschiedenen Einwirkzeiten ausgesetzt wurden. Als Fazit dieser Untersuchung wird der Beginn einer Chrom-Migration in einem Temperaturbereich von 150...250 °C beschrieben.

Ein weiteres Adhäsionszwischenmetall ist Titan, welches von J. C. HOOGVLIET et al. [Hv01] im Rahmen ihrer Untersuchungen mit EQCM<sup>32</sup> als Intermetalllage zwischen dem Siliziumdioxid des Quarzkristalls und der Gold-Elektrode Verwendung fand. Gegenüber Chrom bietet es die Vorteile der größeren chemischen Beständigkeit und der allgemeinen Verwendung im CMOS-Halbleiterherstellungsprozess.

Das von L. GUZMAN et al. [GMCA02] vorgestellte Verfahren ist wahrscheinlich für Hochtemperaturprozesse ungeeignet. In diesem Verfahren vermischt dieser durch eine Xenon-Implantation dünne Schichten aus Kohlenstoff und Gold, um eine Adhäsionsschicht zu erhalten. Die fehlende Eignung basiert auf dem sich unter Temperatureinwirkung verändernden Kohlenstoffanteil in der Schicht. Die gesteigerte Adhäsion basiert auf der Ausbildung von SiC im Interfacebereich der aufeinander grenzenden Siliziumdioxid- und Gold/Kohlenstoffschichten. Neben einem sehr großen Geräteaufwand ist zudem eine Kohlenstoffabscheidung notwendig, welches die Prozesskomplexität stark vergrößern würde.

---

<sup>31</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Trivialname: Korund. Keramikmaterial.

<sup>32</sup>electrochemical quartz crystal microbalance; Elektrochemisch hervorgerufene Massenänderung und folgender Mikrowägung durch masseninduzierte Frequenzverschiebung eines Quarzkristalls.

### 3.3.2 Eigenschaften dünner Metall- und Goldfilme, besonders, chemisch deponierter Goldfilme

Wie in Kapitel 2.2.1 auf Seite 59 angesprochen wurde, zeigen nanoskalige Filmschichten ein deutlich anderes Verhalten als das vergleichbare Bulk-Material. Die veränderten elektrischen Eigenschaften werden durch die unterschiedliche Oberflächenstruktur zwischen Bulk- und nanoskaligen-Schichten erklärbar. Die Oberflächenstrukturen der in dieser Arbeit untersuchten Goldschichten sind in ihrer Beschaffenheit und ihrem Verhalten den von M. C. SALVADORI, M. CATTANI et al. [SMV<sup>+</sup>06, MS04, SVFM04, CVW<sup>+</sup>07] vorgestellten ähnlich. Diese wurden mittels Vakuumlichtbogenabscheidung hergestellt. Aus diesem Grund soll hier das Verhalten dieser Schichten näher erläutert werden, so dass die Eigenschaften auf die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Goldschichten transferiert werden und schlüssige Erklärungen bezüglich der elektrischen Eigenschaften gegeben werden können.

Das von M. C. SALVADORI et al. [SMV<sup>+</sup>06] festgestellte clusterartige Aufwachsen („island grow“) der Goldschicht konnte bei der chemischen Abscheidung in ähnlicher Weise festgestellt werden. Dieses Verhalten stellt keine Überraschung dar, da sich die Goldschicht durch Vergrößerung von vordeponierten Goldnanopartikeln durch chemische Reduktion eines Goldsalzes in wässriger Lösung entwickelt (vgl. Abschnitt 3.3.3.5 auf Seite 123). Folglich ist die minimale Partikelgröße durch das aufgebrauchte Nanopartikelmaterial vorgegeben, welches ein Verteilungsmaximum der Partikelgröße bei  $\approx 10 \dots 15$  nm aufweist.

Ein wesentlicher Unterschied der Schichttypen zeigt sich bei dem von M. C. SALVADORI et al. beschriebenen Verhalten der Veränderung der granularen Strukturgröße der Goldpartikel in Abhängigkeit der Filmschichtdicke. Bei der Vakuumlichtbogendeponierung zeigt sich eine Vergrößerung der Partikelgröße mit zunehmender Schichtdicke ( $> 45$  nm) und bei der Unterschreitung einer minimalen Schichtdicke (4 nm). Dieses Verhalten konnte in umgekehrter Weise bei den chemisch abgeschiedenen Schichten festgestellt werden. Bei diesen zeigten dünne Schichten deutlich größere Partikelgrößen als stärkere Schichten (vgl. die Abbildungen 3.31(a) und 3.31(c) auf Seite 139). Ein Sättigungsbereich der maximalen Partikelgröße, wie er bei der Vakuumlichtbogendeponierung entsteht, konnte bei der chemischen Goldabscheidung nicht ermittelt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Abscheidungsbedingungen (Zeit, Gold-Konzentration der Lösung, vgl. Kapitel 3.3.4 auf Seite 125) Einfluss auf die Schichtdicke und damit auch auf die Partikelgröße haben im Gegensatz zur linear-zeitabhängigen



Schichtendickenzunahme bei der von SALVADORI verwendeten physikalischen Vakuumlichtbogen-deponierung.

Weitere Besonderheiten dünner Goldschichten sind nicht weiter in dieser Arbeit untersucht worden, da sie wenig Relevanz für den hier vorgestellten Anwendungszweck haben oder sie nicht abwendbar sind. So beschreiben M. C. SALVADORI et al. [SMV<sup>+</sup>06] und Y. GOLAN et al. [GMMR95] eine starke Orientierung der Goldkristallausrichtung der Cluster entsprechend der Kristallorientierung in der Oxidoberfläche. Die Untersuchungen von Y. GOLAN zeigten eine minderwertigere Goldschichtqualität auf einer (100)-orientierten Siliziumdioxidoberfläche im direkten Vergleich zu einer (111)-orientierten Oberfläche. Dieser Unterschied wird durch die glattere Oberfläche einer (111)-ausgerichteten Oxidoberfläche erklärt, welche ein weniger gestörtes Goldschichtwachstum ermöglicht. Dieser Aspekt könnte eine gewisse Relevanz für die chemisch ausgewachsene Goldschicht haben, ist jedoch, da die Oxidschicht des Nanostegsensors aus einer Polysiliziumschicht aufgewachsen wird, folglich keine bevorzugte Oxidkristallschichtenorientierung aufweisen wird, nicht zu vermeiden. Diese Oxidoberfläche wird demzufolge eine ähnlich rauhe Oberfläche aufweisen wie die (100)-ausgerichtete Oberfläche, so dass im Rahmen dieser Arbeit der theoretisch anspruchsvollere Ausgangsfall gewählt und ein (100)-orientiertes Siliziumsubstrat zum Aufwachsen einer Siliziumdioxidschicht verwendet wurde.

Da sich, wie in Kapitel 2.2.1 auf Seite 59 angesprochen, die Goldschichtdicken für den Quecksilbersensor in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge eines Elektrons im Metall befinden ( $\approx 50$  nm), sind besondere Modelle zur Erklärung und Berechnung der Leitfähigkeit solch dünner Schichten notwendig. Das Modell zur Berechnung von E. H. SONDHEIMER [Son52] ist mit Gleichung 2.31 auf Seite 59 gegeben. Es wurde von M. CATTANI et al. [MS04] speziell für Vakuumlichtbogen-deponierte Goldfilme angepasst.

$$\rho_{ThinFilm}(d) = \rho_{Bulk} \cdot \left[ 1 + \frac{C_{Au} \cdot \Delta_{Au}(d)^2 \cdot g(d) \cdot l_S(d)_{Au}}{d^2 \cdot \left(1 - \frac{0,15}{d}\right)} \right] \quad (3.15)$$

$$\Delta_{Au}(d) = 1,7^{-0,28 \cdot d} - 0,08 + 0,058 \cdot d^{0,72} \quad (3.16)$$

$$l_S(d)_{Au} = -1,82 + 3,08 \cdot d + 0,10 \cdot d^2 \quad (3.17)$$

$$g_{Au}(d) = 10^{-2} \cdot \left[ \frac{2,80}{d^{6,5}} + 0,08 \cdot \left(1 - e^{-0,1 \cdot d}\right) \right] \quad (3.18)$$

Gleichung 3.15 zeigt die Berechnung der Resistivität eines dünnen Goldfilms,

gültig in einem Dickenintervall von 1,77 ...10,46 nm, in Abhängigkeit von der Rauigkeit  $\Delta_{\text{Au}}$  als Funktion der Schichtdicke  $d$ , die sich entsprechend Gleichung 3.16 berechnet, der effektiven Kollisionsdistanz  $l_{\text{S}}(d)_{\text{Au}}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$ , berechnet nach Gleichung 3.17 und als letztem Parameter des Kornform-Faktors  $g_{\text{Au}}(d)$ , wiederum in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$ , nach Gleichung 3.18 berechnet. Die Abbildung 3.19 zeigt, dass das von M. CATTANI vorgestellte Modell auch für die in dieser Arbeit verwendeten, chemisch deponierten Goldschichten anwendbar ist. Wie der Vergleich der von M. CATTANI bestimmten Messwerte und den im Rahmen der Arbeit erhaltenen Messwerte zeigen, kann ein ähnliches Verhalten der beiden Deponierungsverfahren bezüglich des Widerstandsverhaltens angenommen werden. Somit kann das in Gleichung 3.15 vorgestellte mathematische Modell zur Widerstandsberechnung des dünnen Goldfilms herangezogen werden. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist die annähernde Übereinstimmung der elektrischen Parameter von Goldschichten aus differierenden Abscheidungsverfahren. Dieser Zusammenhang beweist, dass die bei optischer Betrachtung stark differierende Schichtenmorphologie keinen gravierenden Einfluss auf die elektrischen Parameter der Schicht hat. Die in Abbildung 3.19 auf der rechten Seite bezüglich der chemischen Abscheidung eingezeichneten Fehlerbalken weisen auf den Sachverhalt hin, dass in Folge von Inhomogenitäten der Schichtdicke über der deponierten Fläche keine definitive Aussage zur absoluten Schichtdicke getroffen werden kann, so dass hier ein Mittelwert verwendet wird.

Eine quantenmechanische Beschreibung des dickenabhängigen Widerstandsverhaltens wird von J. LEDZION et al. [LK89] für dünne Platin- und Aluminiumschichten im Dickenbereich von wenigen Atomlagen durch Einsatz der Kubo-Gleichungen<sup>33</sup> gegeben. Ohne auf die Ergebnisse weiter einzugehen, wurde von Ledzion ein starker Einfluss der Oberflächenstreuung auf das Widerstandsverhalten bestätigt und somit das Modell von CATTANI et al. gestützt.

### 3.3.2.1 Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit von Goldfilmen auf die Quecksilbersensitivität

In der Studie von M. A. GEORGE et al. [GG94] wurde bei der Quecksilberdetektion ein besonderes Augenmerk auf die Oberflächenbeschaffenheit der Goldschicht im Zusammenhang mit der Quecksilbersensitivität und Adsorptionsmenge gerichtet. Es konnte, in Abhängigkeit von drei unterschiedlichen Goldoberflächen,

---

<sup>33</sup>Ryōgo Kubo, jap. theoretischer Physiker.

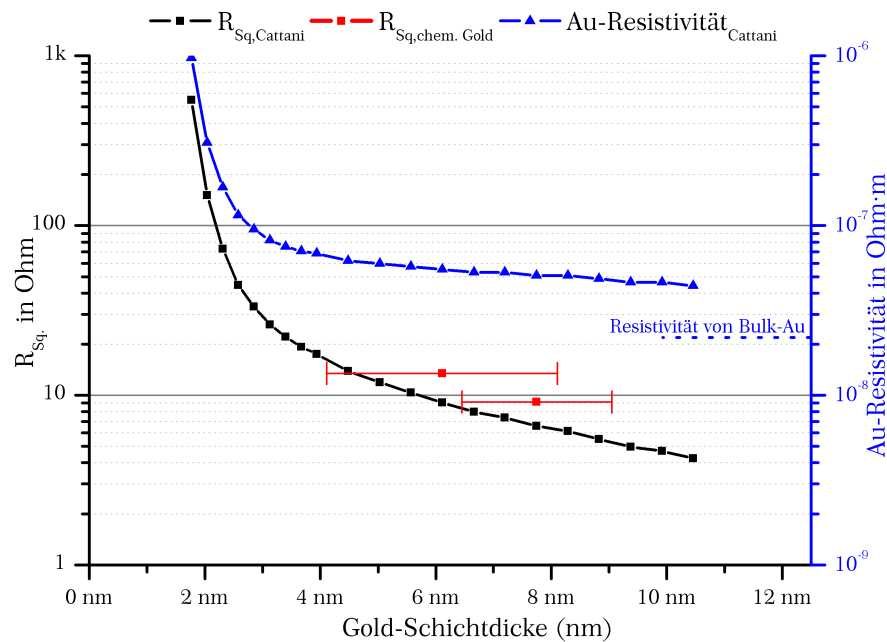


Abbildung 3.19: Widerstandsverhalten von Goldschichten, deponiert unter Einsatzes einer Vakuumlichtbogenanlage (nach [MS04]) und Abscheidung aus Flüssigkeit (chemische Deposition im Rahmen der vorliegenden Arbeit).

davon eine auf extrem glatter Glimmeroberfläche mit einer Goldoberflächenrauigkeit von 0,3 nm, eine auf einer Siliziumoxidoberfläche mit einer Goldrauigkeit von 2,3 nm und eine Goldschicht mit einer Rauigkeit von 28,3 nm auf einer Aluminiumoxidoberfläche, festgestellt werden, dass ein Maximum an Widerstandsänderung bei der rauhen Oberfläche des Aluminiumsubstrates auftrat. Beim Glimmersubstrat trat die geringste Änderung auf, was mit der geringen Anzahl an Korngrenzen bei der glatten Glimmeroberfläche korreliert. Ursächlich ist das vermehrte Auftreten von Korngrenzen für die gestiegene Widerstandsänderung und die maximale Menge an adsorbierbarem Quecksilber, denn die Korngrenzendichte, und natürlich die damit verbundene vorhandene Goldoberfläche, korreliert mit der aufnehmbaren Quecksilbermenge.

### 3.3.2.2 Verhalten von chemisch- oder sputter-abgeschiedenen Goldfilmen bei Temperatureinwirkung

Nachdem die Effekte, die Gold auf einer Oxidoberfläche bei einer Temperatur zeigt, schon in Kapitel 2.2.2.1 auf Seite 66 angesprochen worden sind, soll in diesem Abschnitt das Verhalten von Goldschichten, die aus einer chemischen Deposition stammen mit dem Verhalten einer gesputterten Goldschicht verglichen werden. Eine Untersuchung über die Temperaturstabilität der verwendeten

Goldschichten ist nötig, da bei der Desorption des Quecksilbers die Schicht aufgeheizt wird. Zudem ist eine Temperung zur Haftungsverbesserung der Goldschicht eine - neben der Verwendung einer Zwischenmetallschicht aus Sauerstoff-affinen Metallen (Titan, Chrom, Nickel etc.) [Sch03] - gebräuchliche Möglichkeit, eine bessere mechanische Verbindung zur Oxidschicht herzustellen. Die optimierte Verbindung beruht bei dem System Gold-Siliziumdioxid auf rein physikalischer Diffusion in die raue Oxidoberfläche [Sch03]. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Goldatome durch eine dünne Siliziumoxidoberfläche bei Temperatureinwirkung durchdiffundieren können und die in Kapitel 2.2.2.1 auf Seite 66 aufgeführten Defekte hervorrufen.

Als Proben sind vier unterschiedliche Goldschichten zum Einsatz gekommen. Alle Goldschicht-Proben sind auf einer 60,8 nm dicken auf (100)-Siliziumsubstrat aufgewachsenen Siliziumdioxidschicht (thermisch,  $H_2/O_2$ -Verbrennung) abgeschieden worden. Die Abmessungen der Proben sind  $10 \cdot 10 \text{ mm}^2$ . Die Probenbereitung und die spezifischen Parameter zu den Proben sind Tabelle 3.8 zu entnehmen. Alle Proben sind in einem Muffelofen der Firma Nabertherm bei Standardatmosphäre entsprechend den Angaben in den Tabellen 3.9 und 3.10 getempert worden. Eine Übersicht zu den Ergebnissen der Temperung ist in Diagramm 3.20 gegeben. Deutlich ist eine Abhängigkeit der Stabilität von maximaler Temperatur bei einer Temperung und Schichtdicke erkennbar: Je dünner die Goldschicht ist, desto anfälliger ist sie für den „ball-up“-Effekt bzw. für einen Ausfall der elektrischen Leitfähigkeit. Dieses Verhalten deckt sich mit dem in der Literatur publizierten Verhalten für dünne Schichten, insbesondere, wenn die Ergebnisse von R. E. HUMMEL et al. [HDMGG81] in Betracht gezogen werden. Es wird berichtet, dass Goldschichten, die mit Natrium legiert (dotiert) sind, zu einem stärkeren „ball-up“ und Blisterbildungseffekt (Schichtaufplatzungen) neigen, als reine Goldschichten. Da das chemisch deponierte Gold in einer Natriumionen-haltigen Lösung abgeschieden wurde, könnte eine Einlagerung von Natrium in die Oxidoberfläche den verfrühten Ausfall der chemisch abgeschiedenen Schichten erklären.

Aus diesem Diagramm und den Tabellen 3.9 3.10 auf Seite 120 ist eindeutig zu erkennen, dass keine der Schichten eine Temperung über  $325^\circ\text{C}$  ausgehalten hat, was sich mit der Erkenntnis von C. J. MADAMS et al. [MMH74] deckt. Eine rapide Diffusion von Gold durch eine Oxidoberfläche beginnt ab der Überschreitung von  $370^\circ\text{C}$  und wird dann auch bei moderaten Temperaturen (während der Abkühlphase des Ofens) weitergeführt. Eine Zerstörung der Schicht durch Oxidbildung lässt sich mit diesem Verhalten als Ausfallkriterium erklären. Das zwei-

te Kriterium ist die Schichtdicke, denn je dünner die Schicht ist, desto schneller führt der „ball-up“ zu einer „aufgerissenen“ - nicht leitfähigen - Schicht.

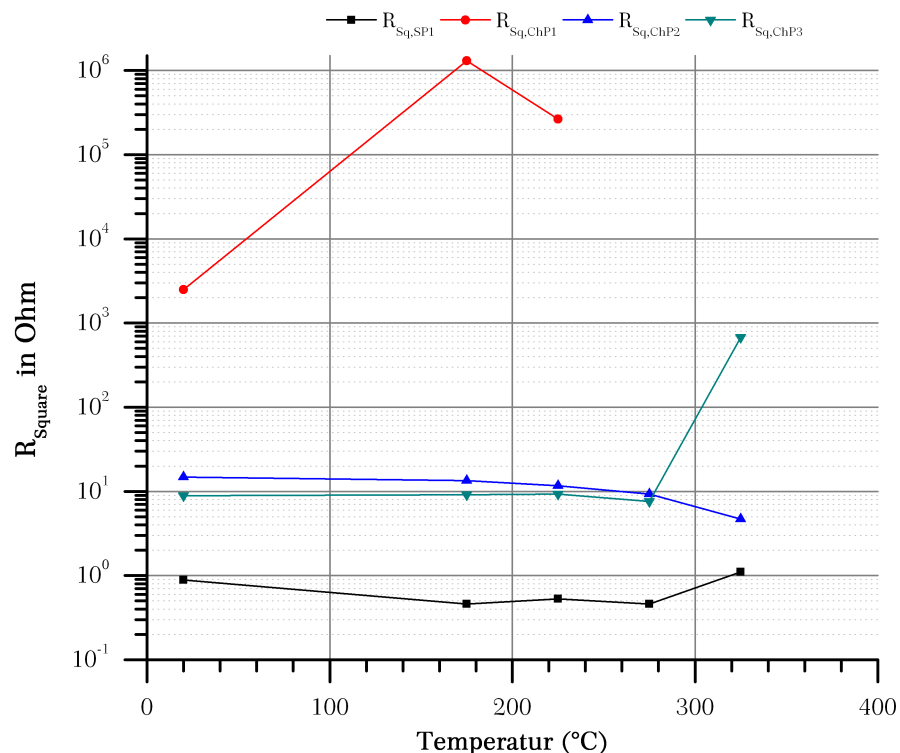


Abbildung 3.20: Squarewiderstandsverhalten von Goldschichten abhängig von einer Temperatur. Probenparameter gemäß Tabelle 3.8 auf der nächsten Seite.

### 3.3.3 Deponierungsverfahren

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Möglichkeiten, einen qualitativ hochwertigen, dünnen Metallfilm, hier eine Goldschicht, auf einem Substrat abzuscheiden. Es werden die drei gebräuchlichsten Verfahren (vgl. Tabelle 3.11 auf Seite 121), zwei physikalische Deponierungen und eine immer mehr an Bedeutung gewinnende Abscheidung aus der Gasphase, erläutert, bevor auf das der vorliegenden Arbeit verwendete chemische Deponierungsverfahren aus der flüssigen Phase erläutert und die praktischen Ergebnisse präsentiert werden. Weitere physikalische Verfahren wie MBE<sup>34</sup>, PLD<sup>35</sup>, ALD<sup>36</sup> und ähnliche sind in der Literatur [Hil99, Was03] eingehend beschrieben, so dass hier auf Erläuterungen verzichtet wird. Chemische oder elektrochemische Verfahren (MOCVD<sup>37</sup>, Elektro-

<sup>34</sup>Molecular Beam Epitaxie, Molekularstrahlepitaxie

<sup>35</sup>Pulsed LASER Deposition

<sup>36</sup>Atomic Layer Deposition

<sup>37</sup>Metalorganic-CVD

Tabelle 3.8: Probenbereitung zur thermischen Untersuchung.

Probe	Methode	Bemerkungen
SP1	Kathodenzerstäubung <sup>1</sup>	Ein Film von $\approx 45$ nm Dicke.
ChP1	Chem. Deponierung <sup>2</sup>	Konzentration der Gold-Deponierlösung betrug 0,01 %. Keine Agitation durch Magnetrührstab.
ChP2	Chem. Deponierung <sup>2</sup>	Konzentration der Gold-Deponierlösung betrug 0,02 %. Agitation durch Magnetrührstab mit $\approx 300 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ .
ChP3	Chem. Deponierung <sup>2</sup>	Konzentration der Gold-Deponierlösung betrug 0,03 %. Agitation durch Magnetrührstab mit $\approx 300 \frac{\text{U}}{\text{min}}$ .

<sup>1</sup> Gesputterte Goldschicht aus einer *Balzers BAK 604*, vgl. Kapitel 3.3.3.2.

<sup>1</sup> Aus der Flüssigphase abgeschiedene Goldschicht, vgl. Kapitel 3.3.3.5 auf Seite 123.

plattierung/Galvanisierung) sind bis auf die Anwendung für eine Goldabscheidung, nicht nähergehend beschrieben.

### 3.3.3.1 Aufdampfen

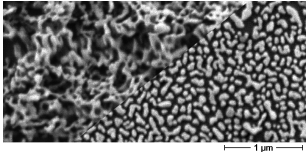
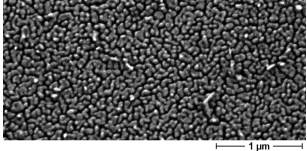
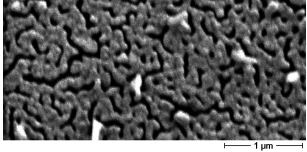
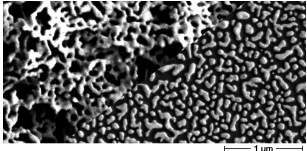
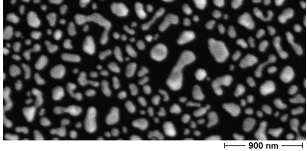
Das einfachste Verfahren, vornehmlich metallische Schichten in einem Hochvakuumrezipienten auf einem Substrat zu deponieren, besteht in der Verwendung der Gasphase des Materials. Die Verdampfung kann durch eine einfache thermische Quelle (widerstandsbeheiztes Schiffchen) oder eine Elektronenstrahlquelle (mit einigen hundert Volt bis mehreren zehn Kilovolt beschleunigte Elektronen werden auf das Metall gelenkt, um es zu erhitzen) eingeleitet werden.

Durch das Hochvakuum und die damit verbundene ungestreute Ausbreitung zeigt die Abscheidung eine sehr geringe Konformität, so dass die abgeschiedene Schicht eine geringe Stufenbedeckung zeigt. Zudem weisen die Schichten durch die geringe Teilchenenergie (0,1 eV) [Hil99, Was03] beim Auftreffen eine schlechte Oberflächenhaftung auf dem Substrat auf.

### 3.3.3.2 Sputtern

Bei der Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt, handelt es sich um eine Beschichtungsmethode, welche die Nachteile der Aufdampftechnik nur begrenzt

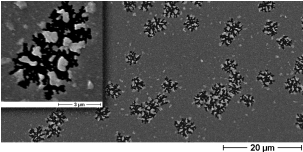
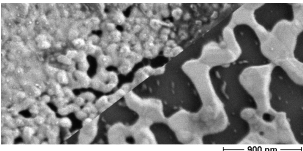
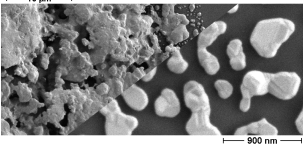
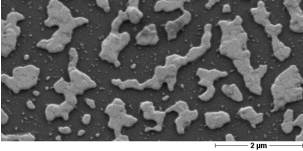
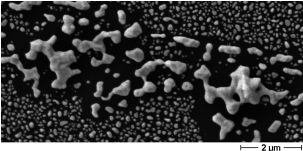
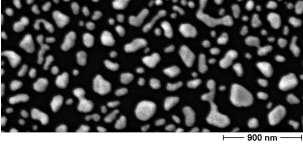
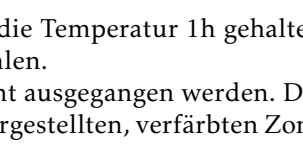

Tabelle 3.9: Einfluss von Temperaturbehandlungen bis 300°C auf die chemisch abgeschiedene Goldschicht.

Temperatur <sup>1</sup>	Probe	$R_{\square}$ in Ohm	Änderung	REM-Aufnahme
20 °C	SP1	0,89	-	
	ChP1	$2,5 \cdot 10^3$		
	ChP2	14,8		
	ChP3	9,9		
175 °C	SP1	0,46	-	
	ChP1	$1,3 \cdot 10^6$	schwammartige Bereiche	
	ChP2	13,4	-	
	ChP3	9,1	-	
225 °C	SP1	0,53	-	
	ChP1	$264,5 \cdot 10^3$	farbl. unverändert	
	ChP2	11,7	-	
	ChP3	9,3	-	
275 °C	SP1	0,46	-	
	ChP1	$\infty$	VDR <sup>2</sup>	
	ChP2	9,3	-	
	ChP3	7,6	-	

<sup>1</sup> Es wurde mit 3 °C/min auf die angegebene Temperatur geheizt, die Temperatur 1h gehalten um dann in mindestens 3h wieder auf Raumtemperatur abzukühlen.

<sup>2</sup> Voltage dependent resistor - Der Widerstandswert sinkt bei der Messung mit steigender Messspannung. Wahrscheinlichste Erklärung für dieses Phänomen ist ein elektrischer Kontakt zwischen Messelektroden und unterliegendem Siliziumsubstrat, bzw. ein Kontakt an den Rändern der Schicht zum Substrat und die Entstehung von Metall-Silizium-Übergängen. Die Schicht wird als zerstört angesehen.

Tabelle 3.10: Einfluss von Temperaturbehandlungen größer 300°C auf die chemisch abgeschiedene Goldschicht.

Temperatur <sup>1</sup> Probe	$R_{\square}$ in Ohm	Änderung	REM-Aufnahme	
325 °C	SP1	1,1	-	
	ChP1	$\infty$	-	
	ChP2	4,7	Verfärbung (Rand)	
	ChP3	676,4 <sup>2</sup>	Verfärbung	
400 °C	SP1	$\infty$	milchige Erscheinung	
	ChP1	$\infty$		
	ChP2	$\infty$	Verfärbung	
	ChP3	$\infty$		

<sup>1</sup> Es wurde mit 3 °C/min auf die angegebene Temperatur geheizt, die Temperatur 1h gehalten um dann in mindestens 3h wieder auf Raumtemperatur abzukühlen.

<sup>2</sup> Anhand der REM-Aufnahme kann von der Zerstörung der Schicht ausgegangen werden. Die verbleibende Leitfähigkeit kann durch einen Strompfad in der dargestellten, verfärbten Zone erklärt werden.



Tabelle 3.11: Charakteristiken unterschiedlicher Abscheidungsverfahren (nach [Was03]).

	Physical- Vapour Deposition		Chemical-
	Verdampfung	Sputtern	(MO)CVD
Mechanismus zur Depositerzeugung	therm. Energie	Impulsübertragung	chem. Reaktion
Depositionsrates	hoch, bis $75 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$	gering, bis auf reine Metalle	moderat, bis $25 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$
Depositionsart	Atome/Ionen	Atome/Ionen	Precursor-Moleküle dissoziieren in Atome
Energie der abgeschiedenen Teilchen	gering, 0,1 ... 0,5 eV	kann mit 1 ... 100 eV groß sein	gering <sup>1</sup>
Kantenbedeckung und Lochauffüllung	schlecht/schlecht	moderat <sup>2</sup> /schlecht	gut/begrenzt

<sup>1</sup> Kann mit plasmagestützter Anregung erhöht werden.<sup>2</sup> Die Schichtdicke ist nicht gleichmäßig.

aufweist. Bei diesem Verfahren werden Ionen (überwiegend Argon) eines Plasmas in einem elektrischen Feld zum Target (aufzubringendes Metall) beschleunigt. Diese energiereichen Ionen schlagen beim Auftreffen Metallatome oder Moleküle aus dem Target heraus, welche sich nun mit ca. 1 ... 10 eV kinetischer Energie in der Kammer ausbreiten. Durch die im Vergleich zur Aufdampfung höhere Energie und den höheren Kammerdruck ergibt sich eine ungerichtete Deposition auf dem Substrat, welche im Gegensatz zur Aufdampfung eine stärkere Haftung aufweist. Zudem können durch die große Teilchenenergie die auftreffenden Metallatome auf dem Substrat redeponiert werden, was die Konformität/Kantenbedeckung weiter erhöht.

Ein weiterer Vorteil des Sputterns ist die Möglichkeit, dem Edelgas (meistens Argon), welches zum Zerstäuben des Targetmaterials genutzt wird, ein weiteres, reaktives Gas hinzuzumischen, so dass das zerstäubte Metall mit dem reaktiven Gas die zu deponierende Komponente bildet. Beispielsweise lässt sich so eine Ti-

tannitrid-Oberfläche deponieren. Des weiteren bietet Sputtern die Möglichkeit, im Gegensatz zur Aufdampfung, direkt Legierungen zu deponieren. Beim Aufdampfen müssen die unterschiedlichen Dampfdrücke der Metalle berücksichtigt werden.

Als Targetmaterialien kommen für eine Plasma-Anregung mit Gleichspannung (DC) nur Metalle oder leitfähige Stoffe in Betracht. Sollen Isolatoren mittels Sputterdeposition direkt abgeschieden werden, so muss eine Anregung mittels Hochfrequenz (HF) erfolgen um eine Aufladung des Targetmaterials zu vermeiden.

### 3.3.3.3 Gasphasen-Abscheidung

Bei den CVD<sup>38</sup>-Verfahren entsteht die abzuscheidende Schicht aus einer Reaktion der in den Reaktor, zumeist ein beheiztes Quarzglasofenrohr oder im Fall einer PECVD-Anlage, eine Parallelplattenanlage, eingeleiteten gasförmigen Reaktanten bzw. der thermischen Dekomposition eines einzelnen Gases. Neben dieser Methode gibt es u.a. noch die Verwendung von Plasmen als Energielieferant zur Dekomposition bzw. zum Aktivieren der Abscheidungsreaktion.

Für die gasphasen-gestützte Abscheidung von Metallen hat sich das MOCVD-Verfahren etabliert. Zur Abscheidung dienen metallorganische Verbindungen („CVD-Precursors“), welche einen geringen Siedepunkt aufweisen, so dass sie leicht in ihre Gasphase zu überführen<sup>39</sup> sind. Für eine Goldabscheidung findet z.B. Me<sub>2</sub>-Au-hfac<sup>40</sup> Verwendung. Mittels dieses Verfahrens lassen sich Depositionsraten von  $\approx 1 - 10 \frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$  erreichen [Hos96]. Die Abscheidung ist, wie alle CVD-Verfahren, von hoher Konformität und Kantenbedeckung mit einer qualitativ hochwertigen Schicht gekennzeichnet. Nachteilig ist für das Verfahren jedoch, dass der Geräte- und vor allem Precursor-Materialaufwand (für eine Goldabscheidung) sehr kostenintensiv sind. Zudem sind die Anwendungsbereiche durch die Abscheidung bei höheren Temperaturen eingeschränkt.

### 3.3.3.4 Feuervergoldung

Bei dieser Vergoldungsmethode handelt es sich wohl um die älteste, bekannte Vergoldungstechnik. Dieses Verfahren wird heute nur noch zur Restaurierung von historischen Stücken unter strengsten Auflagen verwendet. Es soll jedoch

---

<sup>38</sup>chemical vapour deposition

<sup>39</sup>Dampfdruck größer als 0,1 mbar bei einer Temperatur von 100 °C als Mindestgrößen [Was03].

<sup>40</sup>Dimethyl-Gold(III)hexafluoroacetylacetonat

vorgestellt werden, da es sich um die Umkehrung des hier verwendeten Nachweisprinzips handelt.

Die Feuervergoldung basiert auf der Aufbringung von Goldamalgam auf die zu vergoldende Metalloberfläche. Das Goldamalgam wird durch Lösen von metallischem Gold in Quecksilberüberschuss hergestellt. Eine Vorbereitung des zu vergoldenden Objekts ist zur Haftungsverbesserung teilweise notwendig, so dass das pastöse Goldamalgam, welches mittels Pinsel oder Bürste aufgebracht wird, besser haftet und das Gold eine abriebfeste Verbindung eingeht.

Mit diesem Verfahren lassen sich vornehmlich Metalle vergolden, da zur endgültigen Ausbildung die Oberfläche (oder das ganze Objekt) soweit erhitzt werden muss, dass das Quecksilber verdampft und das reine Gold zurückbleibt. Die durch dies Verfahren entstandene Goldoberfläche zeigt ein mattes Erscheinungsbild und kann für eine metallisch-glänzende Oberfläche noch mittels Poliersteinen entsprechend aufgewertet werden [Bre87, S.309-310].

### 3.3.3.5 Galvanik - chemische Goldabscheidung

Die Abscheidung aus der flüssigen Phase (nicht Schmelze) kann in zwei Bereiche eingeteilt werden: Die galvanische Abscheidung mittels Energie, die durch elektrische Spannung und Strom zugeführt wird und die spannungslose (chemische) Galvanik, bei der die Abscheidung mittels einer chemischen Reaktion (Reduktion) ausgelöst bzw. betrieben wird. Im Gegensatz zu den vorherigen Verfahren kommt diese Verfahrenstechnik ohne kostenintensive Geräte und Materialien aus. Zudem handelt es sich um einen Nieder- oder Raumtemperaturprozess.

Die galvanische Abformung bietet eine hohe Auflösung und Strukturtreue bis in den Nanometerbereich. Diese wird durch die vielfältigen und anspruchsvollen Einsatzbereiche, wie z.B. Abformung bei der Herstellung von Mikrostrukturen von DVD/CD-Mastermatrizen, Mikroprägetechniken oder in der Mikrosystemtechnik (vgl. [Dam07]) als Abformverfahren LIGA<sup>41</sup> von lithographisch hergestellten Mikrostrukturen genutzt. Der Ablauf dieses Verfahrens wird exemplarisch in Abbildung 3.21 dargestellt.

Das LIGA-Verfahren wurde, da zur Strukturierung des Lackes mit einem hohen Aspektverhältnis eine Röntgen-Lithographie mit Synchrotronstrahlung zum Einsatz kommt und es folglich extrem teuer und aufwendig ist, durch die kostengünstigere Variante des SIGA<sup>42</sup>-Verfahrens, welches ein (tiefen)strukturiertes

<sup>41</sup>Lithographie Galvanik Abformung

<sup>42</sup>Silizium Galvanik Abformung

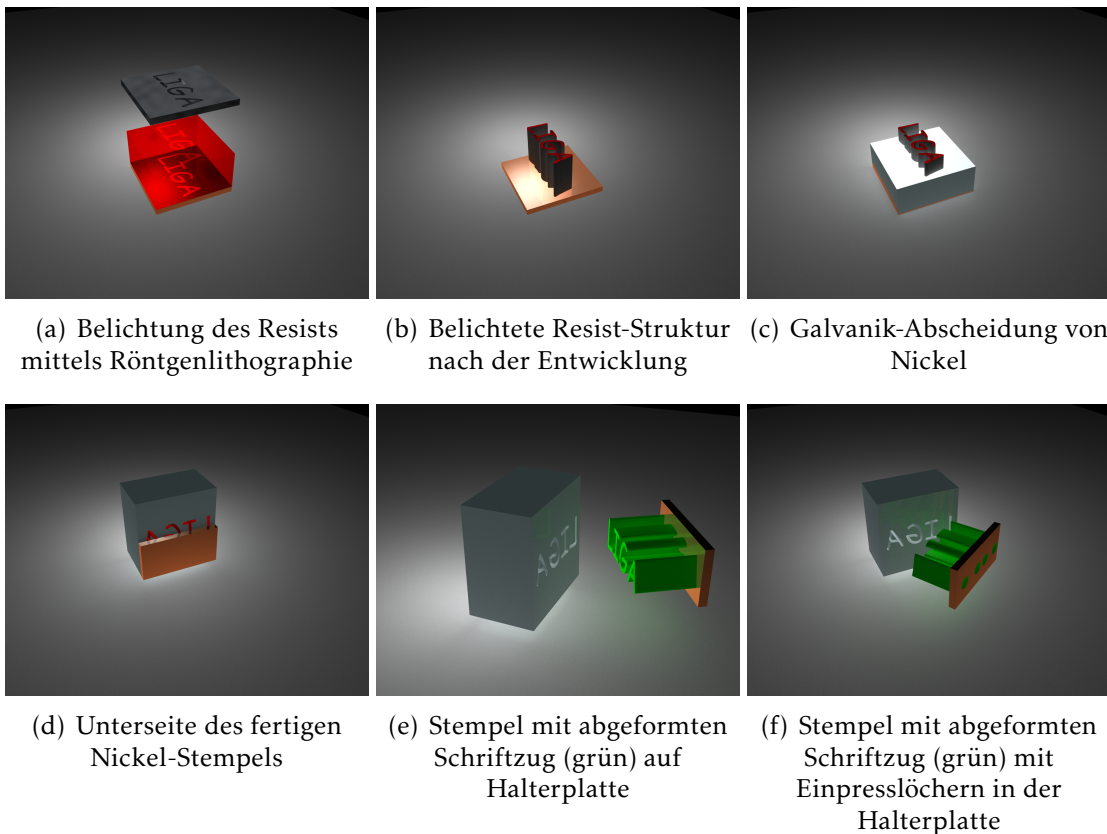


Abbildung 3.21: Abfolge eines LIGA-Prozesses mit einfacher Galvanikabformung.

Silizium-Substrat als Abformmaske verwendet, erweitert, um es einer breiteren Anwendergruppe zugänglich zu machen [KN94].

Neben der Abformung wird die Galvanik auch als Plattierungstechnik für die Oberflächenbehandlung oder -veredelung eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird eine Metallschicht gezielt auf einer leitfähigen oder entsprechend vorbehandelten Oberfläche abgeschieden.

Dieser Vorgang wird von dem in dieser Arbeit angewendeten und untersuchten Verfahren genutzt, denn es soll eine konforme Niedertemperaturgoldabscheidung auf einer Oxidoberfläche durchgeführt werden. Das Vorhandensein der Oxidoberfläche schließt eine elektrogalvanische Abscheidung aus, so dass nur noch das chemische Abscheideverfahren verbleibt. Die chemischen Abscheideverfahren basieren in der Regel auf einer Nukleationsschicht, an der sich die gewünschte Metallschicht anlagert. Die Nukleationsschichten können aus dem gleichen Metall oder auch aus anderen Metallen oder Stoffen bestehen [JTKW05].

Für den Quecksilbersensor ist es essentiell, dass es sich bei der Sensorschicht um keine Legierung handelt. Somit ist eine Abscheidung auf einer Nukleations-

schicht aus Gold zwingend erforderlich. Das Verfahren von F. JING et al. [JTKW05] kann somit nicht in Betracht gezogen werden. Das von J. HU et al. [HLC<sup>+</sup>08] vorgestellte Verfahren basiert auf Gold-Nanopartikeln als Nukleationsschicht. Die ausschließliche Verwendung von Gold für die Abscheidung auf einer Glasschicht, hier auf einer Siliziumdioxidschicht, hebt dieses Verfahren als Abscheidetechnik für einen Nano-Quecksilbersensor hervor. Im folgenden Abschnitt 3.3.4 soll dieses Verfahren daher eingehend beschrieben und die experimentellen Resultate vorgestellt werden.

### **3.3.4 Chemische Goldgalvanik an einer Gold-Nanopartikel-Nukleationsschicht auf einer Siliziumdioxidschicht**

Dieser Abschnitt befasst sich nun eingehend mit dem von J. HU et al. [HLC<sup>+</sup>08] vorgestellten Verfahren zur Goldabscheidung. Bevor im zweiten Abschnitt auf die experimentellen Resultate eingegangen wird, soll vorab der theoretische Hintergrund zu dem Verfahren wiedergegeben werden.

#### **3.3.4.1 Prinzipieller Ablauf**

Es handelt sich bei der Abscheidung um einen zweistufigen Prozess. Im ersten Prozessschritt wird die Siliziumoxidoberfläche (vgl. Abbildung 3.22(a)) nach einer Oberflächenhydroxylierung (Abbildung 3.22(b)) einer Aminierung (Abbildung 3.22(c)) unterzogen, so dass Gold-Nanopartikel (Au-NP) durch spezifische Affinitäten zwischen ihnen und den Amino-Gruppen auf der Oberfläche eine Monolage aus Nanopartikeln ausbilden (vgl. Abbildung 3.22(d)). Diese Monolage aus Au-NP dient dem folgenden chemischen Galvanisierungsschritt als essentielle Nukleationsschicht, an der sich die endgültige Goldschicht ausbildet (Abbildung 3.22(e)).

Ursprünglich ist diese Beschichtung für BK7-Gläser<sup>43</sup> vorgestellt worden. Da diese Gläser jedoch aus mindestens 70% SiO<sub>2</sub> bestehen und die Oberfläche hydroxyliert wird, was mit einer reinen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche ohne weiteres möglich ist, wird das Verfahren in der hier vorgestellten Arbeit auf eine reine SiO<sub>2</sub>-Oberfläche übertragen.

---

<sup>43</sup>BK7-Gläser sind auch unter der Bezeichnung Borosilikatglas oder Laborglas bekannt.

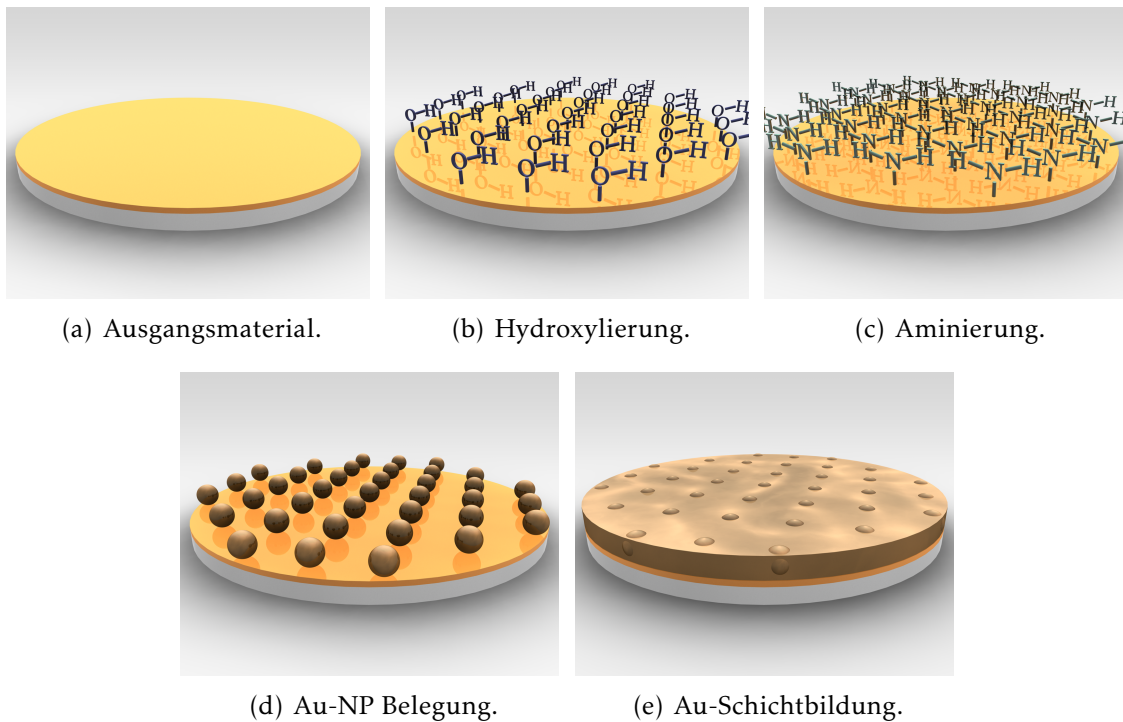


Abbildung 3.22: Schematischer Ablauf einer Gold-Abscheidung nach J. Hu et al. [HLC<sup>+</sup>08].

### Oberflächenbehandlung

Oberflächenreinigung und Vorbehandlung sind zwei essentielle Schritte zur Oberflächenkonditionierung. Nach einer Grobreinigung findet eine mehrstündige Chromschwefelsäure<sup>44</sup>-Behandlung mit langer, nachfolgender Wässerung mit DI<sup>45</sup>-Wasser statt, bevor die Substratprobe in die stark oxidierend wirkende, auf ca. 70 °C erwärme, Piranha-Säure<sup>46</sup> für eine Zeitspanne von 30 Min. gegeben wird. Diese Art der Vorreinigung, vor allem die Behandlung mit Chromschwefelsäure, die hier trotz ihrer Umwelt- und Gesundheitsgefährlichkeit entgegen dem allgemeinen Trend der Substitution verwendet wird, wird in anderen Veröffentlichungen ähnlich beschrieben [ABC<sup>+</sup>08]. Chromschwefelsäure zeigt einen leichten Oberflächenangriff bei Glas, bei längerer Einwirkzeit auch eine geringe Einlagerung von Chromoxid in die Fläche [Che07, S. 260]. Es ist ungeklärt, inwiefern diese Effekte mit der Verbesserung zusammenhängen.

<sup>44</sup>chem. Formel: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CrO<sub>3</sub>. Stark oxidierend wirkende, cancerogene Mischung aus Schwefelsäure und Chrom(VI)-oxid.

<sup>45</sup>Deionisiertes

<sup>46</sup>Mischung aus konz. Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und 30%-igem Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) im Vol.-Verhältnis 7:3.

### Aminierung

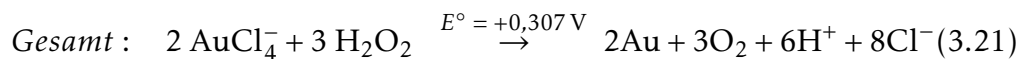
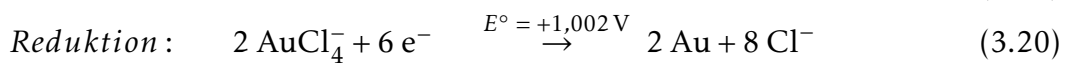
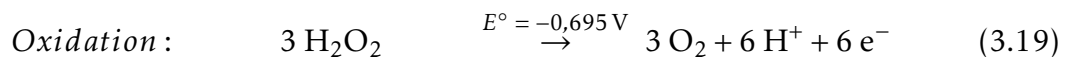
Nach der Reinigung erfolgt eine Wässerung in DI-Wasser, Trocknung und die 16 stündige Aminierung in der 10%-igen APTMS<sup>47</sup>-Methanol-Lösung (vgl. Abbildung A.2 auf Seite 180).

### Monolage Au-NP

Bevor sich, durch ein mindestens 6 stündiges Verweilen in einer Au-NP-Lösung, die Monolage Au-NP auf der Substratprobe selbst anordnen<sup>48</sup> kann, ist die Substratprobe aus der APTMS-Methanol-Lösung zu entnehmen, mit Methanol und DI-Wasser gründlich zu reinigen und im Stickstoffstrom zu trocknen. Die Au-NP orientieren sich durch kovalente oder elektrostatische Kräften, angetrieben zu den funktionellen Amino-Gruppen (-NH<sub>2</sub>) auf der Oberfläche und werden entsprechend angeordnet (vgl. Abbildung A.3 auf Seite 180).

### Goldschichtformierung

Die nun mit der Au-NP-Nukleationsschicht versehenen Proben kommen direkt nach Entnahme in 10 mL einer 0,01 %-igen Tetrachloridogoldsäure<sup>49</sup>-Lösung, welche stetiger Agitation ausgesetzt ist. Zum Start der Abscheidung werden 0,5 mL 30%-iges Wasserstoffperoxid zugesetzt und die Probe 7 Minuten in dieser Lösung gehalten. In diesem Schritt erfolgt die Abscheidung der gewünschten Goldschicht infolge der Reduktion der Tetrachloridogoldsäure durch das Wasserstoffperoxid entsprechend der in Gleichung 3.21 dargestellten Reaktionsabläufe.



Da das Redox-Potential der Gesamtgleichung 3.21 positiv ist, liegt das Gleichgewicht der Gesamtreaktionsgleichung 3.21 eindeutig auf der rechten Seite. Folglich entsteht in der Lösung elementares Gold, bei einem, durch die H<sup>+</sup> Entstehung hervorgerufen, sinkenden pH-Wert der Lösung. Wasserstoffperoxid ist demnach thermodynamisch in der Lage, Gold von der Oxidationsstufe +III in

<sup>47</sup>(3-Aminopropyl)-Trimethoxy-Silan

<sup>48</sup>SAM - self-assembled monolayer

<sup>49</sup>auch Chlorgoldsäure, chem. Formel: H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>

$\pm 0$ , elementares Gold, zu überführen [HLC<sup>+</sup>08], welches sich nun an der Nukleationsschicht aus Au-NP anlagert und die gewünschte Schicht ausbildet.

### 3.3.4.2 Experimentelle Resultate

Alle für die Goldabscheidung in diesem Abschnitt verwendeten Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich, Deutschland, bezogen. Als Wasser kam ausschließlich Reinst-DI-Wasser mit einem mittleren Widerstand  $> 20 \text{ M}\Omega/\text{cm}$  aus eigener Aufbereitungsanlage zum Einsatz. Wasserstoffperoxid, Salz-, Schwefel- und Salpetersäure standen in „MOS-Qualität“ von MicroChemicals, Ulm, zur Verfügung.

Glaswaren bestanden aus Jenaer-Glas, wenn nicht anders angegeben, unterschiedlicher Hersteller und Distributoren. PTFE-ummantelte Magnetrührstäbe und PTFE-Waren stammten aus dem Sortiment von Carl Roth<sup>®</sup>, Karlsruhe. Säurefeste Plastikpinzetten wurden von Reichelt Electronic, Sande, bezogen.

Die verwendeten Geräte wurden in frischem Königswasser und nachgehender Spülung in DI-Wasser gereinigt. Trocknung erfolgte an Luft. Metallgeräte wurden mittels mechanischer Vorreinigung und spülen in DI-Wasser vorbereitet.

Bei den Substratproben für die Gold-Deponierung handelte es sich, sofern nicht anders erwähnt, um quadratische,  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  große Siliziumplättchen<sup>50</sup> mit einer homogenen, im  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Oxidationsofen aufgewachsenen Oxidoberfläche. Die Oxidschichtdicke beträgt  $60,8 \text{ nm}$  (vgl. Abbildung A.1 auf Seite 179).

### Präparation der Au-NP-Lösung

Die Lösung wurde entsprechend der Rezeptur von J. Hu [HLC<sup>+</sup>08] durch chemische Reduktion von wässriger  $\text{AuCl}_3$ -Lösung in Natriumcitrat-saurer Umgebung mittels Natriumborhydrid<sup>51</sup> unter starker Agitation mittels Magnetrührer (4 cm) hergestellt. Die erhaltene Au-NP-Lösung hat eine tiefrote Färbung, welche typisch für kolloidales Gold ist.

Dieses Verfahren stellt im Gegensatz zur Reduktion des Goldes mittels kochender Natriumcitrat-Lösung<sup>52</sup> eine Vereinfachung in der Herstellung der Au-NP dar.

<sup>50</sup>Standard-Si-Material, p-dotiert, (100)-orientiert,  $20 - 40 \Omega \cdot \text{cm}$ .

<sup>51</sup>In diesem Punkt ist die Veröffentlichung inkonsistent, da in der Materialauflistung  $\text{NaBH}_4$  aufgeführt wird, in der Rezeptur aber  $\text{KBH}_4$  verwendet wird. Zum Ansatz wurde in dieser Arbeit  $\text{NaBH}_4$  verwendet.

<sup>52</sup>Das Verfahren geht auf J. TURKEVICH [Tur85a, Tur85b] zurück. Bei diesem Verfahren wird  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung in eine kochende Natriumcitrat-Lösung, welche eine möglichst homogene Temperaturverteilung ausweisen sollte, eingebracht und eine definierte Zeitspanne kochend gehalten,



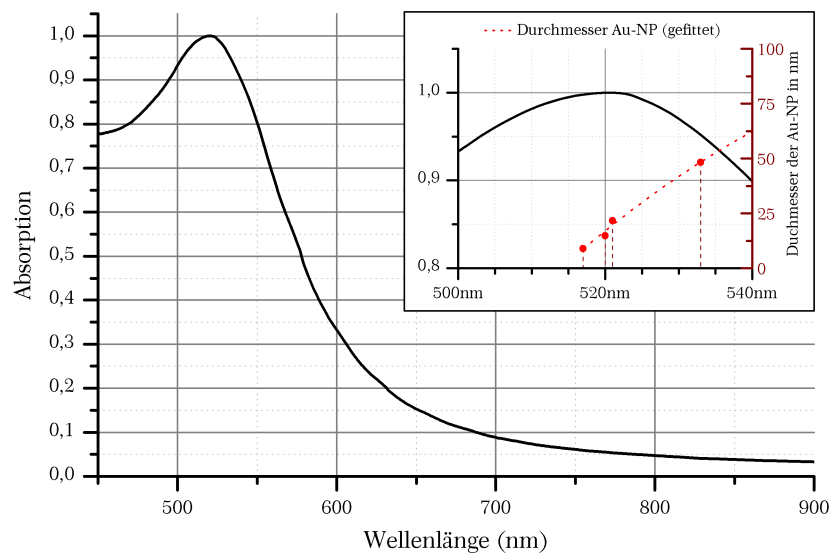


Abbildung 3.23: UV-Vis Spektrum einer verwendeten Au-NP-Probe. Die Größe der Au-NP zum korrespondierenden Absorptionsmaximum ist [LE99] entnommen und gefittet worden.

Die Zielgröße der Au-NP in der Kolloid-Lösung soll laut Hu im Bereich von 10 nm liegen (Auswertung des UV-Vis-Photospektrums in Abbildung 3.23). Um die Au-NP-Größe zu ermitteln, wird ein UV-Vis(ible)-Spektrum mittels Photospektrometer aufgenommen und anhand der für die Größe- und die geometrische Beschaffenheit charakteristischen Absorption auf die Durchmesser der Au-NP geschlossen. Bei dem hier vorliegenden Absorptionsmaximum im Bereich von 518 – 520 nm kann auf ein Au-NP-Durchmesser im Bereich von 10 – 15 nm geschlossen werden [Khl08, LBWE99, LE99, KMO<sup>+</sup>06]. Abbildung 3.24 zeigt einen Ausschnitt der Probenoberfläche mit dort angeordneten Nanopartikeln unterschiedlicher Größe (Bereich von unter 10 bis  $\approx$ 30 nm).

Die fertige Lösung wurde in einer braunen Glasflasche im Kühlschrank bei  $\approx$  4 – 8 °C verwahrt und nur zum Gebrauch entnommen.

### Präparation der Substratproben

Die oben beschriebenen Substratproben wurden entsprechend der Vorlage durch J. Hu vorab grob gereinigt (Sägestaub entfernt) bevor sie in der Chromschwefelsäure für mindestens 12 Stunden gelagert wurden. Versuche, auf diese Vorbehandlung zu verzichten, ergaben deutlich schlechtere und augenscheinlich

---

um die Au-NP-Formierung zu betreiben. Um den Lösungsverlust auszugleichen, kann eine Kondensatrückführung durchgeführt werden, welche aber zu einem Temperaturgradienten in der Lösung führt [KMO<sup>+</sup>06] und aus diesem Grund nicht verwendet werden sollte.

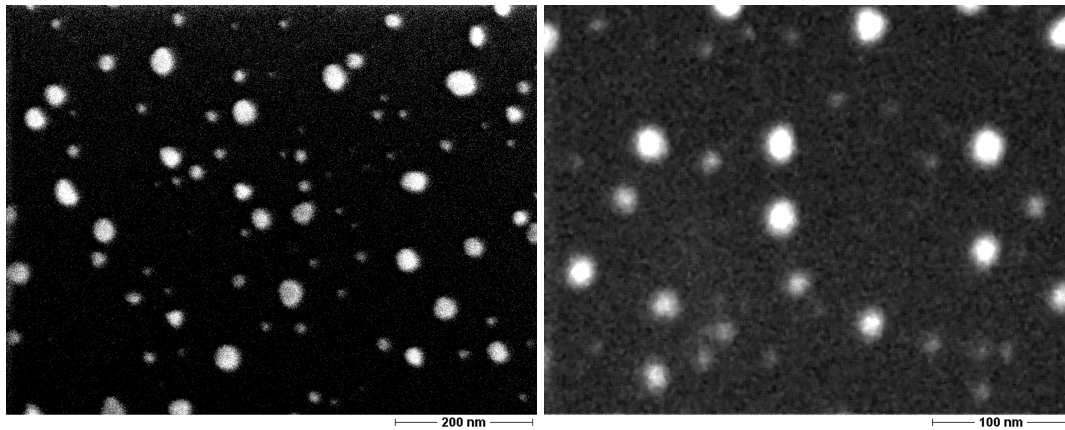
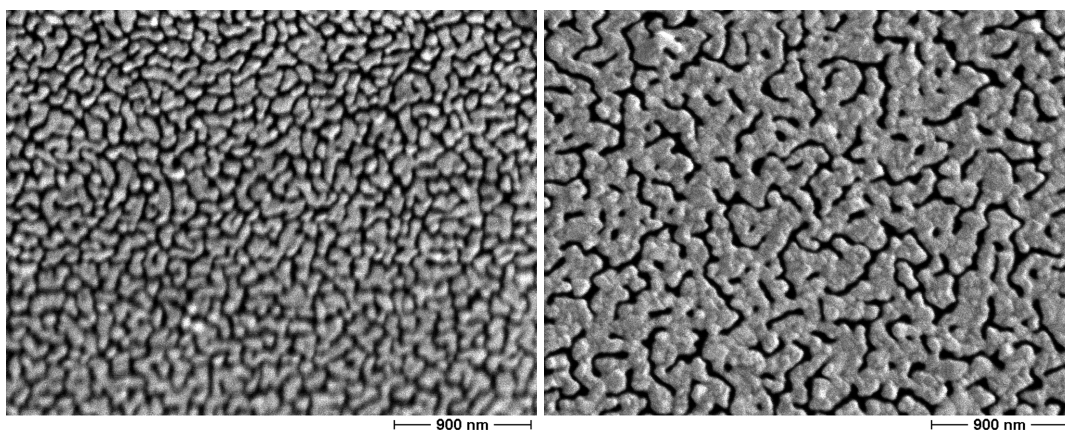


Abbildung 3.24: REM-Vergrößerung von Goldnanopartikeln auf einer mit APTMS-Lösung vorbehandelten Siliziumdioxidfläche.

dünnere Schichten als mit dieser Vorbehandlung. Somit musste der Schritt mit Chromschwefelsäure in den Ablauf mit aufgenommen werden (vgl. dazu die Abbildung 3.25), obwohl der Umgang mit cancerogenen Stoffen tunlichst zu vermeiden ist. Die entsprechenden Sicherheitsrichtlinien sind zu beachten. Der folgende Schritt mit Piranha-Ätzlösung hatte keinen merklichen Einfluss auf die Schichtqualität und Dicke im nachfolgenden Prozess, so dass dieser als unkritisch angesehen wird.



(a) Goldschicht ohne Vorbehandlung des Substrates mit Chromschwefelsäure.

(b) Goldschicht nach einer Vorbehandlung durch 12 stündige Chromschwefelsäure-Einwirkung.

Abbildung 3.25: Mit dem chemischen Verfahren hergestellte Goldschichten mit bis auf die Vorbehandlung in Chromschwefelsäure identische Abscheidungsparameter.

Versuche, die beiden Säure-Vorbehandlungsschritte, wie von T. SATO et al. [SBJ97] beschrieben, durch einen Sauerstoffplasmaveraschungsschritt zu ersetzen, ergaben schlechtere Ergebnisse. Daher kann die Säurebehandlung nicht entfallen.

### **Au-NP-Monolage**

Die APTMS-Lösung wurde wie vorgegeben angesetzt. Eine Verlängerung der Einwirkzeit von 16 Stunden brachte keinen Einfluss. Dies deckt sich mit der Erkenntnis von K. MUANPHO et al. [MPP06]. Sie beschreiben eine Mindesteinwirkzeit für APTMS von 12 Stunden. Wichtig ist nach Entnahme der Substratproben aus der APTMS-Lösung das gewissenhafte Spülen in Methanol und DI-Wasser. Die Substratproben wurden, bevor sie für mindestens 6 Stunden in die Au-NP-Lösung kamen, im trockenen Stickstoffstrom getrocknet. Eine Trocknung durch Ausheizen brachte keine sichtbare Änderung der später erhaltenen Goldschicht, obwohl von T. SATO et al. [SBJ97] eine 30 minütige Ausheizphase bei 120 °C für die Proben beschrieben und verwendet wird. Eine Verlängerung der Au-NP-Einwirkzeit zeigte ebenfalls keinen Einfluss auf die zu erwartende Goldschicht zum Prozessende. Diese Erfahrung deckt sich mit der von K. MUANPHO.

Interessant in diesem Zusammenhang ist die Angabe von K. MUANPHO, dass die von APTMS gebildete Monolage der Au-NP einen durchschnittlichen Au-NP-Durchmesser von 19,53 nm aufwies, so dass Au-NP-Lösungen mit einer durchschnittlichen Größe der Au-NP von 20 nm anzustreben sind.

### **Chemische Goldplattierung**

Dieser Vorgang, bei dem die Au-NP-Nukleationsschicht als Grundlage zum Aufwachsen der Goldschicht verwendet wird, bietet insgesamt die meisten Eingriffsmöglichkeiten, um die endgültige Schicht in ihren Eigenschaften zu verändern. Des Weiteren haben bei diesen Prozessschritten die Rahmenbedingungen, wie beispielsweise das verwendete Gefäß und die verwendete Agitation der Flüssigkeit, starken Einfluss auf die endgültige Schichtqualität.

Als Gefäß kam zunächst eine Petri-Schale (Durchmesser 60 mm, Duranglas) zur Verwendung. Trotz vorheriger Reinigung und Kratzerkontrolle bildeten sich an den Glasflächen vereinzelt Goldablagerungen, die abblätterten und die Probe verunreinigten. Aus diesem Grund wurde auf PTFE-Abdampfschalen mit einem Außendurchmesser von 42 mm übergegangen, bei denen die vorher erwähnten Probleme nicht auftraten. Auch die Reinigung in Königswasser ist mit diesen Schalen einfacher, da durch Sichtkontrolle bestehende Verunreinigungen sofort erkennbar sind. Für die folgend beschriebenen Versuche sind nur noch o.g. Abdampfschalen zum Einsatz gekommen.

Während der galvanischen Abscheidung ist für eine Agitation der Lösung zu sorgen. Hierzu wurden vier Formen der Agitation getestet:

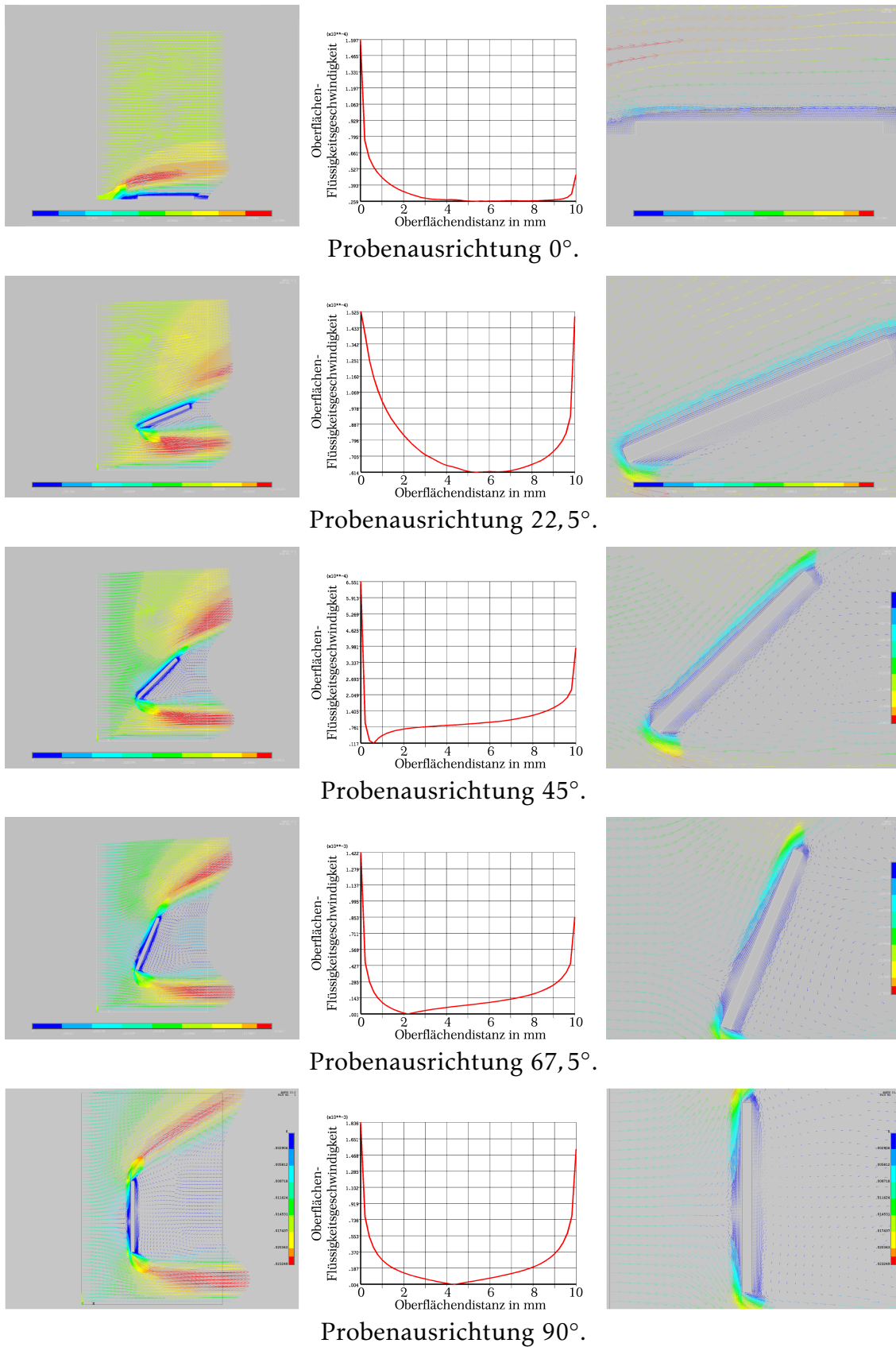


Abbildung 3.26: Strömungsgeschwindigkeiten (Rot entspricht hoher Geschwindigkeit) an einer Probe bei einer Flüssigkeitsbewegung in reiner x-Richtung von  $v_x = 1 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$ . Detailliertere Orts-Geschwindigkeitsdarstellung in Abbildung 3.27.

### **Kreisförmige (Wellen-) Bewegung**

Durch eine kreisförmige Anregung der Abscheideschale, bei der sich auf der Oberfläche eine Welle an der Wandung entlang bewegt. Die Substratprobe wird bei diesem Verfahren auf dem Schalenboden durch die Bewegung kreisförmig mitbewegt. Diese Form der Agitation reicht nicht aus. Es bilden sich nur am Probenrand stärkere Schichtdicken aus. Die Schicht auf der Substratprobe ist insgesamt extrem inhomogen.

### **Rührbewegung**

Hierzu wurde mittels einer Pinzette die Flüssigkeit in Bewegung versetzt. Dieser Versuch brachte auch keine sichtliche Verbesserung zur vorherigen Agitation.

### **Probenbewegung**

Bei diesem Ansatz wurde die Substratprobe mittels einer Pinzette in der Lösung bewegt. Wichtig bei diesem Ansatz ist es, die Substratprobe nicht parallel zum Gefäßboden zu halten sondern leicht anzuwinkeln, so dass eine turbulente Strömung auf der Oberfläche entsteht.

### **Magnetrührer**

Durch dieses System wurde die stärkste Agitation erreicht. Dazu wurde ein Magnetührstab von 2 cm Länge in die Abdampfschale gegeben, auf einen Magnetührer gestellt und dieser mit  $\approx 300 \frac{\text{Umdrehungen}}{\text{Min.}}$  betrieben, so dass keine Flüssigkeit über den Rand tritt. Die Schale sollte entsprechend angeordnet werden, so dass der Rührstab exzentrisch läuft. Dies ist notwendig, damit Raum für die zu beschichtende Probe verbleibt, die mit einer Pinzette während der Abscheidung in den vom Rührer verursachten Flüssigkeitsstrom gehalten werden muss. Das Berühren von Magnetührstab und Substratprobe sollte vermieden werden, da hierbei die Goldoberfläche beschädigt wird oder abplatzt.

Die Versuchsergebnisse konnten mittels FE-Simulation<sup>53</sup> auf ein strömungstechnisches Problem<sup>54</sup> abgeleitet werden. Am Rand der am Boden liegenden Substratprobe entsteht von der darüber streichenden Lösung eine leichte Verwirbelung,

<sup>53</sup>Finite-Element

<sup>54</sup>Die FEM-Analyse wurde mit AnSYS 10.0 der Firma CadFEM durchgeführt. Als Modell wur-

so dass dort neue, noch gesättigte Lösung zur Goldabscheidung auf die Oberfläche treffen kann (vgl. Abbildung 3.26 und 3.27 bei  $0^\circ$  Probenwinkel). Die nun entsättigte Lösung streicht weiter über die Oberfläche und kann durch die Ent-sättigung nicht weiter zur Goldaufwachsung beitragen. Zudem beträgt, wie die Simulation zeigt, die (laminare) Strömungsgeschwindigkeit über der Probenoberfläche ungefähr ein vier Hundertstel der Gesamtströmungsgeschwindigkeit von  $1 \frac{\text{cm}}{\text{Sek.}}$  (siehe Diagramm in der Mitte - dort wird die Flüssigkeitgeschwindigkeit gegen den Probenort aufgezeigt). Diese Geschwindigkeit wurde als maximal zu erreichende Geschwindigkeit ohne Messung angenommen.

Wird nun die Substratprobe mittels einer Pinzette o.ä. in den, durch den Magnetrührstab bewegten Lösungsstrom gehalten, so ergibt sich der in den Abbildungen 3.26 und 3.27 mit einem Winkel größer  $0^\circ$  gezeigte Strömungsverlauf. Die Strömung direkt über der Substratprobe hat sich nach den Simulationen mit sich vergrößerndem Winkel verstärkt, jedoch ist aus der Simulation ein Punkt relativer „Ruhe“ zu erkennen, an dem die Strömung umgelenkt wird. Daher ist es sinnvoll, die Substratprobe während der Abscheidung kontinuierlich zu verkippen, um so diesen „Ruhe“-Punkt über die gesamte Probe gemittelt einwirken zu lassen. Dieser Ansatz kann eine „Übersorgung“ an den Kanten der Substratprobe nicht vollständig verhindern, jedoch wird der Bereich in der Innenfläche der Probenoberseite auf diese Weise deutlich stärker mit Gold belegt.

Die Anleitung von J. Hu sieht hier die Behandlung der Substratprobe in 10 mL 0,01 %  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung mit einer Zugabe von 0,5 mL 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  vor. Substratproben, die nach dieser Vorgabe verarbeitet wurden, zeigten eine dünne, je nach Agitationsform nicht kontinuierlich zusammenhängende Goldschicht. Aufnahmen von Substratproben, die mit der Ausgangskonzentration angefertigt wurden, sind in Abbildung 3.28 dargestellt. Wird die Konzentration der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung auf 0,02 % oder 0,03 % erhöht, so verdichtet sich die ausgebildete Schicht. Je nach Agitation entstehen Schichten mit erhabenen Goldpartikeln, insbesondere bei Konzentrationen über 0,02 %  $\text{HAuCl}_4$  in der Lösung, wie sie in Abbildung 3.29(c) und 3.30(a) zu erkennen sind. Die Tendenz zu solchen Erhebungen in der Goldschicht nimmt bei steigender  $\text{HAuCl}_4$ -Konzentration sehr stark zu. Überschreitet die  $\text{HAuCl}_4$ -Konzentration einen Wert von

---

de ein normales Flüssigkeitsmodell mit laminarer Strömung und für die physikalischen Parameter der Flüssigkeit die von Wasser verwendet [SA04]. Die Anwendung des Modells mit laminarer Strömung basiert auf der Analyse der Reynolds-Zahl  $Re = \frac{v_x \cdot l_{\text{Max.,Probe}}}{v_{\text{Wasser}}} = \frac{10^{-2} \cdot 10^{-2}}{10^{-6}} \cdot \frac{\text{m} \cdot \text{m}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 100$ . Die Analyse der Reynolds-Zahl spricht dafür, dass es sich um den Bereich einer laminaren Grundströmung handelt (vgl. [SA04]). Zur Analyse wurde die Strömung in der Abdampfschale als laminar aufgefasst, zudem sind Einflüsse der Pinzette durch die Simulation nicht berücksichtigt worden.

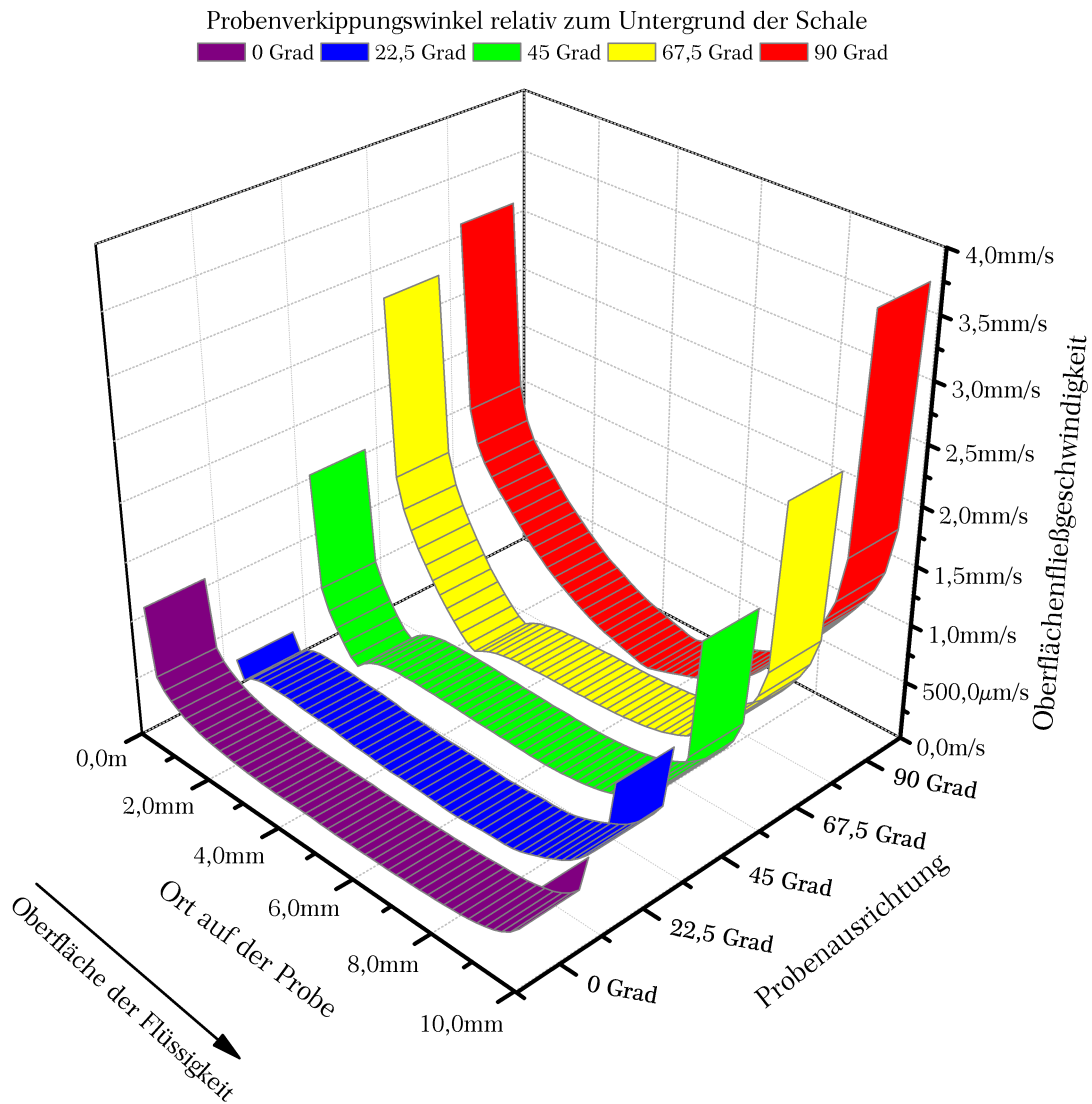


Abbildung 3.27: Detaillierte Gegenüberstellung der in Abbildung 3.26 auf Seite 132 gezeigten Strömungsgeschwindigkeit an einer Probenoberfläche in Abhängigkeit des Probenwinkels.

0,025 ... 0,03 % so bilden sich Goldschichten aus, die sich während der Abscheidung von der Oberfläche ablösen und als Goldfilmstücke in der Lösung mit schwimmen.

Ein Mechanismus für den Auslöser der Agglomerationsbildung im Schichtenwachstum („Pickelbildung“) konnte nicht ausgemacht werden, bis auf die schon erwähnte Konzentrationsabhängigkeit. Als Kompromiss aus Schichtdicke und Schichtqualität hat sich durch Versuche eine  $\text{HAuCl}_4$ -Konzentration im Bereich von 0,020 ... 0,025 % als praktikabel erwiesen. Im unteren Konzentrationsbereich dieses Intervalls bildeten sich eher „offenporige“ Goldschichten mit wenigen Agglomerationszentren aus (vgl. Abbildung 3.33 auf Seite 141).



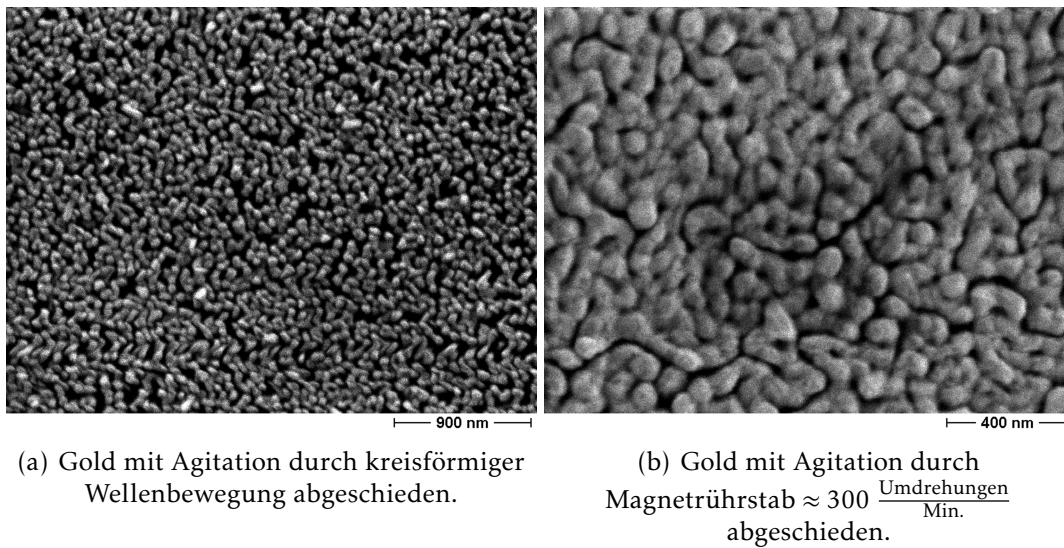


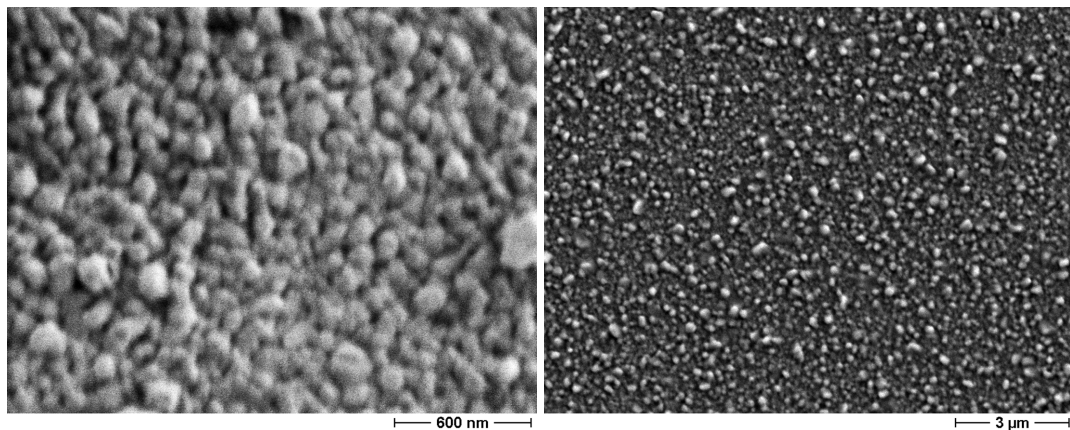
Abbildung 3.28: Abscheidung mit 0,01%-ige  $\text{HAuCl}_4$ -Konzentration in der Lösung mit unterschiedlicher Form der Agitation.

Der Versuch durch eine Temperaturerhöhung der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung zu einer besseren (hier: dichteren, mit geringerer Rauigkeit) Oberflächenqualität zu gelangen, ist erfolglos. Ab einer Temperatur von ca.  $45^\circ\text{C}$  setzt eine Reaktion in der Lösung ein. Die Lösung bekommt eine charakteristische Rot-Dunkelrot-Färbung, was auf die Entstehung von Goldnanopartikeln hinweist. Dieses Verhalten ist auch zu erwarten, da einerseits ein Goldnanopartikelprecursor ( $\text{HAuCl}_4$ ) und ein Oxidationsmittel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) vorliegen und andererseits durch die Temperaturerhöhung - und nicht wie gewünscht an der Nukleationsschicht - die (Ketten-) Reaktion gestartet wird. Diese Kombination ist ein in der Literatur bekanntes, gängiges Verfahren zur Au-NP-Herstellung und damit der beobachtete Effekt nachvollziehbar [KMO<sup>+</sup>06, Tur85a, Tur85b].

Die Verweildauer der Substratproben in der agitierten  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung wurde von J. Hu mit 8 ...10 Minuten angegeben. Diese Zeitspanne ist für eine Abscheidung auf reinem Siliziumdioxid zu lange. Für eine Siliziumdioxidprobe ist eine Abscheidungszeit von 7 Minuten ausreichend. Eine längere Verweilzeit in der Lösung reduzierte die Schichtdicke augenscheinlich, eine Lagerung in der Lösung über mehrere Stunden entfernte die Goldschicht wieder nahezu komplett von der Oberfläche. Nur an den Außenseiten der Probe konnte vereinzelt ein leichter Goldschimmer wahrgenommen werden, die Fläche war komplett unbelegt.

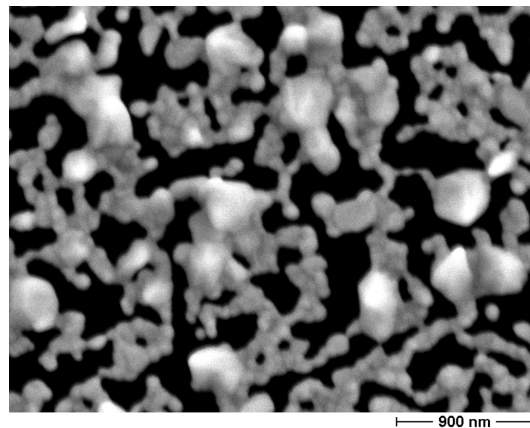
Auch eine Vergrößerung des Gesamtlösungsvolumen von 10 mL auf 20 mL hat keinen augenscheinlichen Einfluss auf die erhaltene Goldschicht. Des Weiteren kann auch keine positive Beeinflussung bei einer Vergrößerung des Verhältnisses





(a) Gold mit starker Agitation durch Magnetührstab. 0,03 %-ige  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung.

(b) Gold mit Agitation durch kleinen Magnetührstab  $\approx 300 \frac{\text{Umdrehungen}}{\text{Min.}}$  abgeschieden.



(c) Abscheideparameter wie b). In Gebieten in der Probenmitte zeigen sich starke Agglomerationen („Pickel“) von Gold in einem unzusammenhängenden Goldfilm auf dem Substrat.

Abbildung 3.29: Abscheidung mit 0,03%-ige  $\text{HAuCl}_4$ -Konzentration in der Lösung.

von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{HAuCl}_4$  festgestellt werden. Es konnte jedoch vereinzelt eine spontane Nanopartikelbildung in der Lösung beobachtet werden. Um einen Einfluss der Lösungsoberfläche und Abdampfschalengeometrie ausschließen zu können wurde eine im Durchmesser doppelt so große Abdampfschale (jetzt 80 mm) verwendet. Auch hier konnte keine Verbesserung festgestellt werden.

### Probenmaterialien

Neben den reinen Siliziumdioxidproben wurden für das Verständnis des Abscheideverhaltens Proben mit einer Polysiliziumoberfläche, einkristallinem, blanken Silizium und einer PECVD-Siliziumnitridschicht dem gleichen Pro-

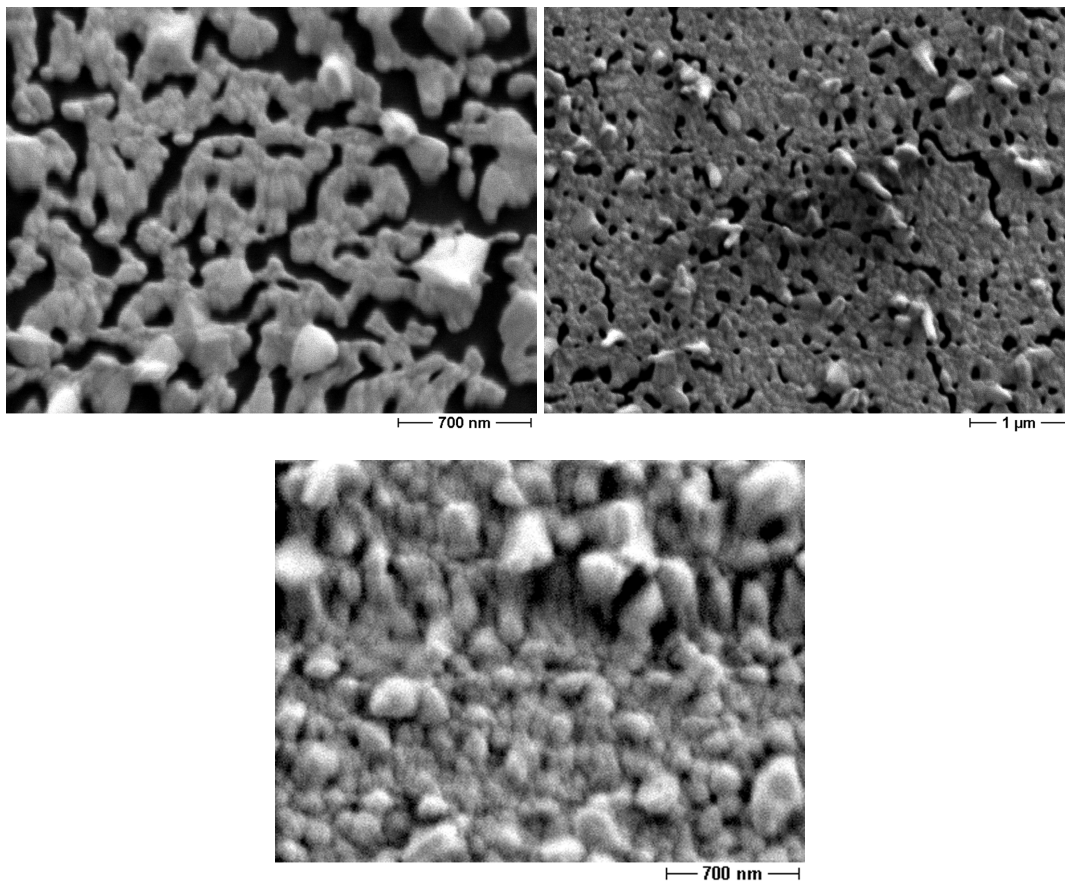
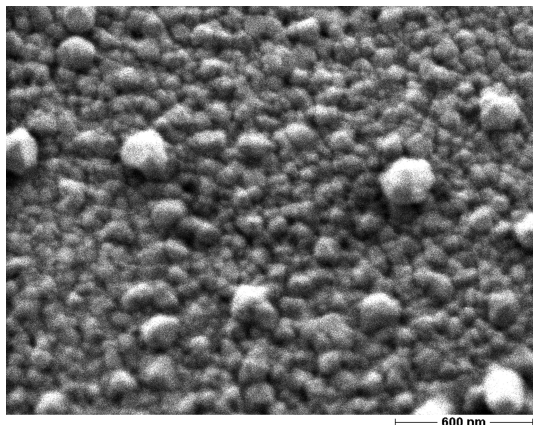


Abbildung 3.30: Abscheidung mit 0,02%-ige  $\text{HAuCl}_4$ -Konzentration in der Lösung, Agitation mit Magnetrührstab bei  $\approx 300 \frac{\text{Umdrehungen}}{\text{Min.}}$ .

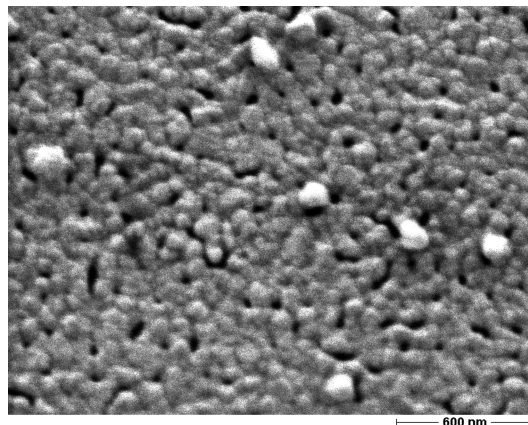
zessablauf wie die reinen Siliziumdioxidproben unterzogen. Die einkristalline Siliziumprobe wird, da nach der Behandlung in den beiden oxidierenden Säuren eine dünne Siliziumdioxidschicht entstanden ist, ähnlich gut beschichtet wie eine reine Oxidprobe. Das identische Verhalten wurde für die Polysiliziumprobe ermittelt, bei der Siliziumprobe und der Siliziumnitridprobe waren die Schichten augenscheinlich inhomogener ausgeprägt, aber vorhanden.

Der Versuch, eine Goldschicht auf einer PECVD-Oxidschicht zu deponieren, verläuft hinsichtlich der erreichten Schichtausprägung und Qualität ähnlich der Abscheidung auf einem thermisch gewachsenen Oxid. Es zeigt sich die gleiche Ortsabhängigkeit wie sie auch bei der Abscheidung auf allen anderen Proben beobachtet werden kann. Diese Abhängigkeit und die auf einem PECVD-Siliziumoxid erreichte Schichtqualität und Ausprägung wird durch Abbildung 3.31 verdeutlicht.

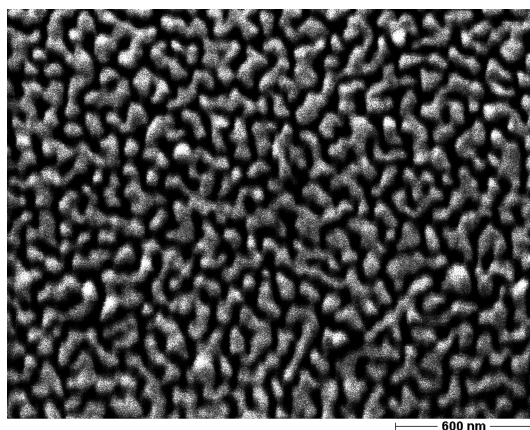
Diese Ergebnisse zeigen, dass ein durch die vorgegebene Schicht selbst definierender, selektiver Abscheidungsprozess von Gold mit den getesteten Materialien



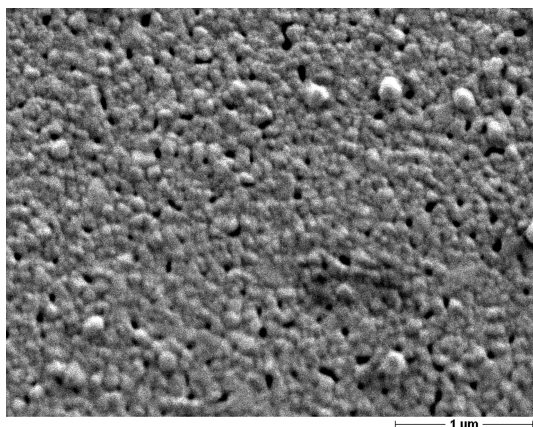
(a) Aufnahme vom Randbereich (ca. 1 mm Entfernung) einer auf thermisch aufgewachsenem Oxid abgeschiedenen Goldschicht.



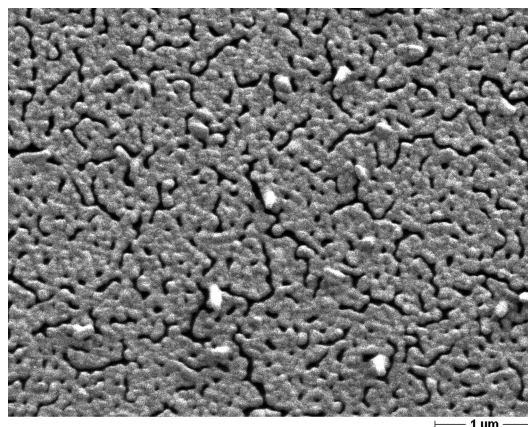
(b) Wie 3.31(a), nur Abstand vom Rand ca. 2 mm.



(c) Bei beiden Proben ist das Erscheinungsbild in der Mitte der Probe nahezu identisch (hier Probe mit thermischem Oxid).



(d) Aufnahme vom Randbereich (ca. 1 mm Entfernung) einer auf PECVD-Oxid abgeschiedenen Goldschicht.



(e) Wie 3.31(d), nur Abstand vom Rand ca. 2 mm.

Abbildung 3.31: Goldschichten verschiedener Schichtstärke auf unterschiedlichen Siliziumoxiden. Konzentration der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung betrug 0,02 %.

nicht durchführbar ist. Für den Herstellungsprozess wäre eine selektive Abscheidung auf Oxidoberflächen wünschenswert gewesen, da sie einen weiteren, selektiven Goldentfernungsschritt unnötig gemacht hätte.

### 3.3.4.3 Bewertung und Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend lassen sich die aus den praktischen Ergebnissen der Goldabscheidung durch die folgend beschriebene Abscheidevorschrift für eine Goldschicht auf Siliziumdioxid ableiten.

Alle Gerätschaften müssen mit Königswasser gereinigt und mehrfach mit DI-Wasser gespült werden. Ansonsten sind mehrere Pinzetten/Schalen zu verwenden, um Au-NP-Kontaminationen zu vermeiden. Beim Entnehmen der Substratproben aus der Au-NP-Lösung, auch nach gründlichem Spülen unter fließendem DI-Wasser, bleiben Au-NP an den Oberflächen anhaften, so dass sich dort in der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung eine Goldschicht abscheidet (vgl. Abbildung 3.32).

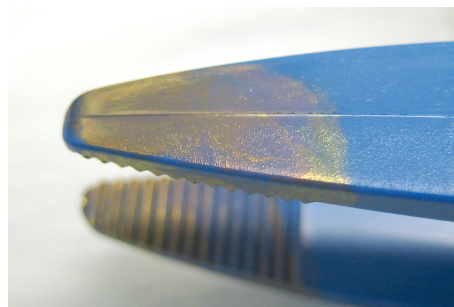


Abbildung 3.32: Durch Au-NP-Kontamination mit Gold beschichtete Plastik-Pinzette. Gereinigte Pinzetten zeigen diesen Effekt nicht.

Die Präparation der Substratproben umfasst die Vorbehandlung in Chromschwefelsäure und folgend, in frischer Piranhaätzlösung. Nach jedem Schritt ist eine sorgfältige Wässerung in DI-Wasser durchzuführen. Nach der Aminierung wird eine Goldabscheidung in einer PTFE-Abdampfschale, mit Agitation durch einen 1,7 cm Magnetrührstab bei  $\approx 300 \frac{\text{Umdrehungen}}{\text{Min.}}$ , durchgeführt. Als Lösung wird eine 0,020 ... 0,025 %-ige  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung verwendet. Die Substratprobe wird für 7 Minuten in die 10 mL Lösung bei eingeschaltetem Magnetrührer gehalten, der Winkel der Probe zur Schalenbodenfläche sollte kontinuierlich variiert werden, um eine möglichst homogene Schicht-

dicke zu erreichen. Eine Berührung des Rührstabs und der Substratprobe ist zu vermeiden.

Mit dieser modifizierten Anleitung lassen sich dichte Goldschichten mit einer hohen (lokalen) Homogenität auf einem Siliziumdioxidsubstratfilm abscheiden. Jedoch ist die  $\text{HAuCl}_4$ -Konzentration in dem angegebenen Bereich durch Versuche an das entsprechende Substrat und die erforderliche Schichtdicke anzupassen, da die für die Abscheidung erforderlichen Werte für diese beiden Parameter durch die Substratbeschaffenheit beeinflusst werden.

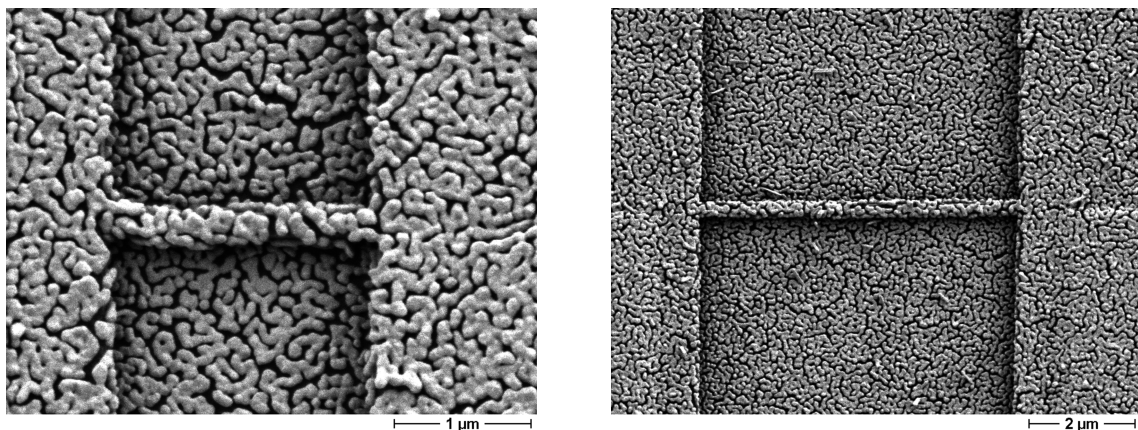


Abbildung 3.33: Mit Gold beschichtete, freitragende Polysilizium-Nanostege unterschiedlicher Länge. Konzentration der  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung betrug 0,02 %.

#### 3.3.4.4 Optimierungs- und Erweiterungsmöglichkeiten

Für homogenere Schichten sollte eine bessere Form der Agitation gewählt werden. Hier wäre eine Umwälzung (Pumpe) der Lösung mit erzwungenem Überlauf über die Substratproben eine Möglichkeit, den Austausch mit der Grenzschicht zu verbessern. Die Überströmgeschwindigkeit der Lösung muss in einem Turbulenzströmungen hervorrufenden Geschwindigkeitsbereich befinden um ein Maximum an Austausch der Goldlösung an der Oberfläche der Substratprobe zu erreichen.

Um die Nukleationsschicht in ihrer Dichte und Homogenität zu verbessern, besteht die Möglichkeit einer Verringerung der Au-NP-Größe um entsprechend T. SATO et al. [SBJ97] selbst-organisierende Au-NP-Gitterstrukturen herzustellen. Dieser Ansatz würde der späteren Plattierlösung ein engeres Raster an Nukleationspunkten geben, was eine größere Schichtdicke und -oberflächengeschlossenheit zur Folge haben wird. Für die Einstellung der Au-NP-Größe bietet sich der

von T. YONEZAWA et al. [YSK97] veröffentliche Ansatz an. Dabei wird die resultierende Au-NP-Größe durch Einstellung des Konzentrationsverhältnisses von Goldlieferant ( $\text{HAuCl}_4$ -Lösung) und Stabilisator ( $\text{MPA-Na}^{55}$ ) festgelegt.

Auch die Verwendung anderer organischer Amino(silan)-Verbindungen, entsprechend der Ergebnisse von K. MUANPHO et al. [MPP06], erscheint vielversprechend in Hinsicht auf eine verbesserte Haftungsfähigkeit der erzielten Schicht. K. MUANPHO berichtet von einer Filmhaftungssteigerung von bis zu 50% bei Verwendung von PEI<sup>56</sup> im Gegensatz zu dem in diesem Ansatz verwendeten APTMS.

Für eine weitergehende Charakterisierung der Goldfilme hinsichtlich Rauigkeit wird in der Literatur häufig ein AFM eingesetzt. Dieses Verfahren bietet jedoch nur die Messung der reinen Oberflächenrauigkeit, im Gegensatz zu dem von J. L. GLOVER et al. [GCd09] präsentierten Ansatz, die Vermessung mittels Röntgenstrahlen (Synchrotronstrahlung) durchzuführen. Dieses Verfahren gibt Aufschluss über die Oberflächenrauigkeit wie auch zur inneren Inhomogenität der Goldschicht. Die Werte werden aus der Vermessung und Auswertung des Röntgen-Massendämpfungskoeffizienten gebildet. Die Anwendung dieses Verfahrens ist durch die zwingende Nutzung von Synchrotron-Strahlung stark erschwert und eingeschränkt.

### 3.4 Hg-Sensor Herstellungsprozesse

In diesem Abschnitt wird auf den fortführenden Prozessablauf nach der im Abschnitt 3.2.3 auf Seite 104 erfolgten Strukturierung der nanoskaligen Polysiliziumstege eingegangen. Das am Lehrstuhl zur Verfügung stehende Halbleiterprozess-Simulationstool TCAD 7.5 bietet nur eine 2-D-Modellunterstützung an, so dass der folgende Abschnitt nicht durch eine Technologiesimulation gewonnen und verifiziert werden konnte. Da es sich aber um Prozessschritte handelt, die einerseits ungenügend mittels Technologiesimulation angegangen werden können und andererseits in ihrer Natur recht einfach sind, reicht hier eine Beschreibung der Schritte.

---

<sup>55</sup>Natrium-3-Mercaptopropionat; chem. Formel:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O S-Na}$

<sup>56</sup>Polyethylenimin





vom Substrat lösen könnten. Hierbei wird angenommen, dass die Ätzzeit nicht weit über der Zeitspanne zur Entfernung der Padoxidhöhe notwendigen liegt.

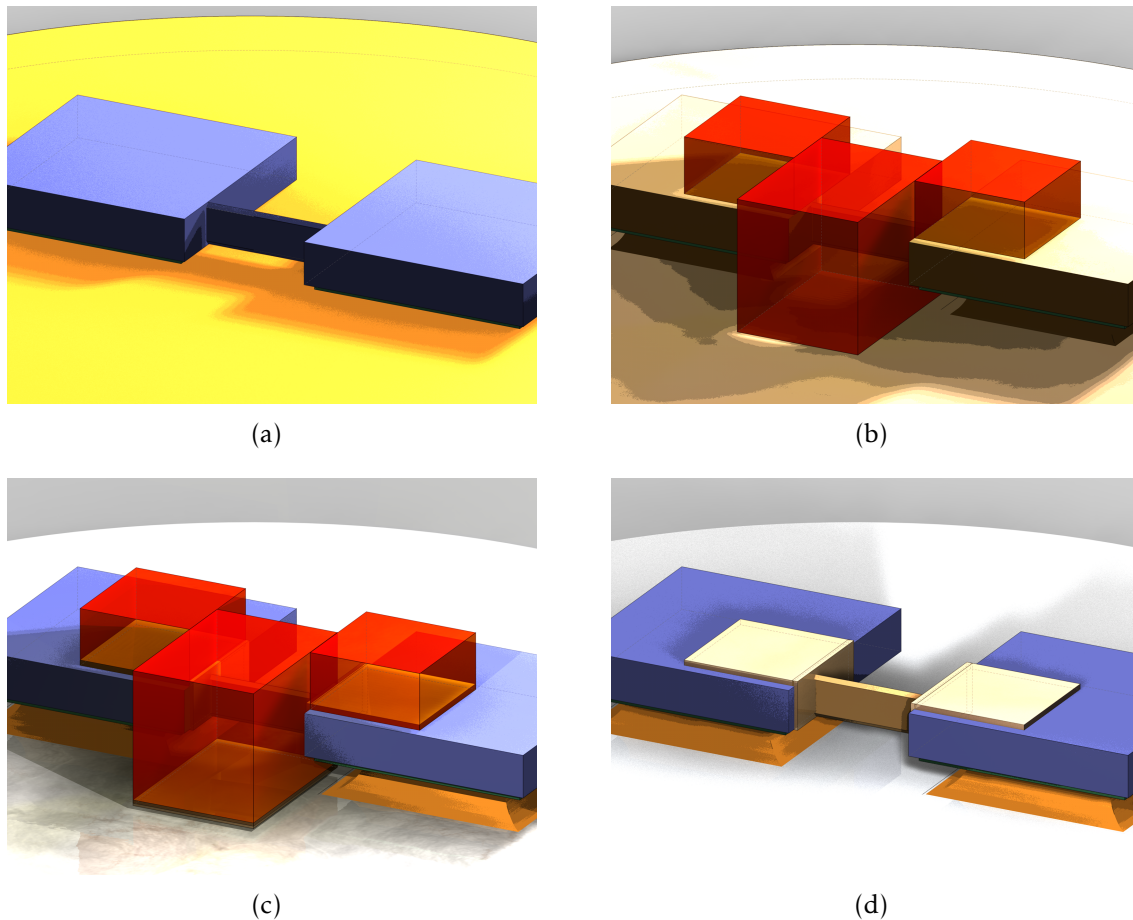


Abbildung 3.35: Prozessschritte zur Vervollständigung des Prozessablaufs zur Herstellung eines Quecksilbersensors auf Basis eines Nanostegs.

Nach erfolgter Goldabscheidung (vgl. Abbildung 3.33 auf Seite 141) ist es nun erforderlich, das Gold vom Substrat selektiv zum Nanosteg zu entfernen. Zu diesem Zweck wird nun der Nanosteg mit einer Lackmaske umschlossen (vgl. Abbildung 3.35(b)). Ebenso werden die Kontaktierungsgebiete für die Anschluss pads des Sensors mit Lack abgedeckt. Um eine Goldentfernung unterhalb der des Nanosteg umschließenden Lackblocks zu ermöglichen, ist es nötig, zwei Goldätzschritte durchzuführen.

Die selektive Entfernung des Goldes wird mit Königswasser<sup>59</sup> durchgeführt, welches selektiv gegenüber den weiteren Materialien ist. Nach dem ersten Goldätzschritt wird nun die Probe nochmals in gepufferte Flusssäure gegeben, um das

<sup>59</sup>Neben Königswasser wird in der Literatur die Anwendung einer Iod-Iodkalium-Lösung [Köh99] oder eine wässrige Lösung aus Hexacyanidoferrat(II,III)-Salzen, Kaliumhydroxid und Kaliumthiosulfat [ZWW96] als Nassätzlösung vorgeschlagen.



restliche Padoxid unterhalb des den Nanosteg-umschließenden Lackblockes zu entfernen und das unterliegende Gold freizugeben. Hier ist zu prüfen, ob vor dem Oxidätzschritt eine Wiederholung der letzten Fototechnik zur vollständigen Kapselung der Padgebiete notwendig ist, da die Gefahr eines elektrischen Kurzschlusses durch das Fehlen des Padoxids zwischen Gold und Polysilizium gegeben ist. Die freiliegende Restgoldschicht wird nun im zweiten Goldätzschritt entfernt (vgl. Abbildung 3.35(c)).

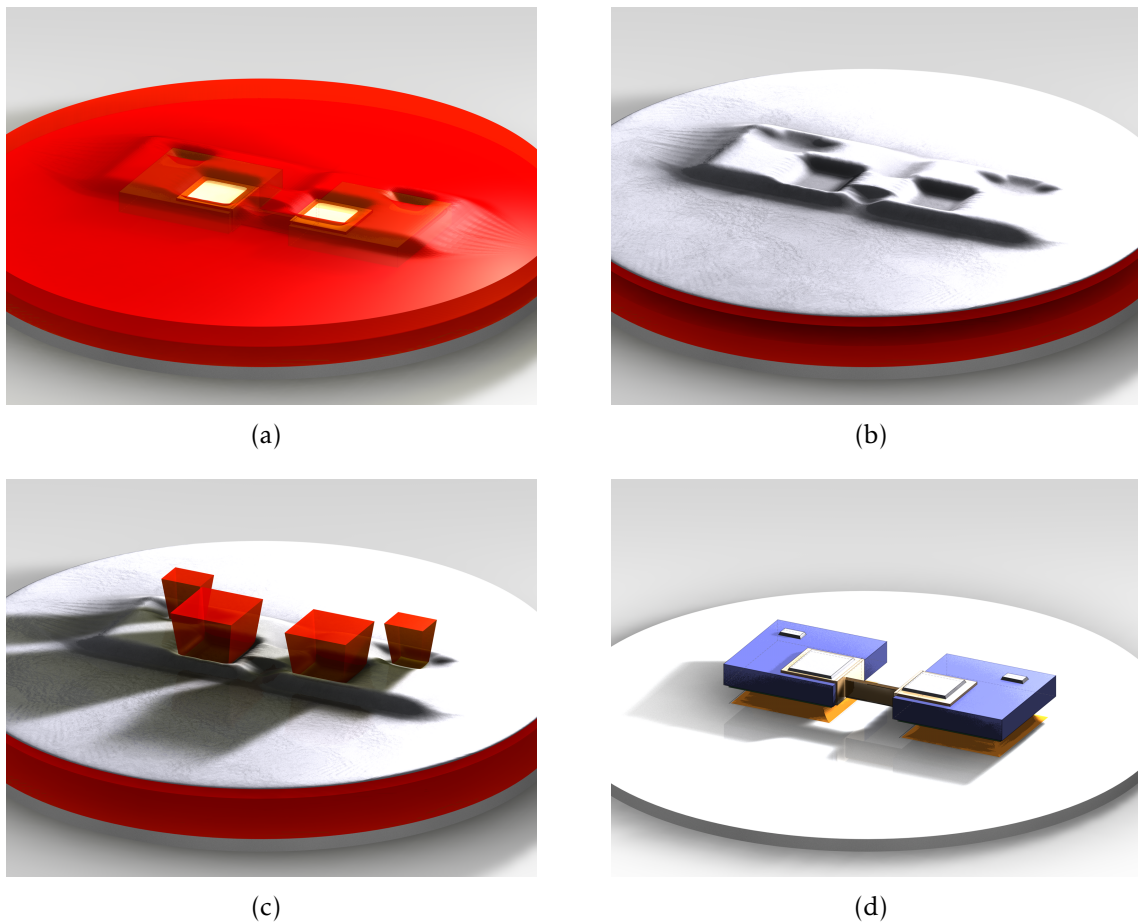


Abbildung 3.36: Prozessschritte zur Kontaktierung des Quecksilbersensors auf Basis eines Nanostegs.

Nach diesem Schritt wird die Lackmaske entfernt (vgl. Abbildung 3.35(d)) und eine weitere Fototechnik zur Definition der Kontaktlöcher aufgebracht (vgl. Abbildung 3.36(a)). Die folgende Aluminiumdeponierung (vgl. Abbildung 3.36(b)) kann nicht mit einer Lift-Off-Technik entfernt werden, da durch den (je nach Abscheideverfahren zwingenden) Einsatz von Ultraschall zur Entfernung des Aluminiums/Lacks die Nanostege zerstört werden würden. Aus diesem Grund wird die Aluminiummaske nochmals in Umkehrtechnik aufgebracht, so dass nun die vormals offenen Kontaktflächen mit Lack verschlossen sind (vgl. Abbil-

dung 3.36(c)). Nun kann das Aluminium entweder nass-chemisch oder mittels Trockenätzen entfernt werden. Der Lack wird nach der Aluminiumstrukturierung entfernt und damit der fertige Sensor freigelegt (vgl. Abbildung 3.36(d)).

Auf die Problematik, die durch Verwendung von Aluminium in einer Quecksilberatmosphäre entsteht, wurde im Kapitel 2.3.4 auf Seite 75 detailliert eingegangen. Daher ist hier die Verwendung von Aluminium als Kontaktpadmateriale zu überdenken oder eingehenden Versuchen zu unterziehen. Zu prüfen ist, ob nicht spezielle Aluminiumlegierungen eine höhere Standfestigkeit gegenüber Quecksilber haben oder ob auf andere Metalle ausgewichen werden sollte. Hierzu würde sich Nickel anbieten, denn es ist CMOS-kompatibel, wird teilweise in Nickelsilizidierungsprozessen eingesetzt und lässt sich ähnlich wie Aluminium strukturieren. Wie aus der Tabelle 1.5 auf Seite 24 zu entnehmen ist, zeigt Nickel ein geringes Amalgamierungsverhalten und auch sonst keine weiteren negativen Eigenschaften. Nach Tabelle 2.1.1 auf Seite 32 ist es deutlich edler als Aluminium, und ist daher für diesen Einsatz sehr gut geeignet.

### 3.4.2 SOI-Verrundungs-Prozess

Dieser Prozess stellt eine mögliche Weiterentwicklung des konventionellen Verfahrens aus dem vorherigen Abschnitt dar. Bei diesem Prozessablauf wird die Depositions- und Rückätztechnik auf einem SOI<sup>60</sup>-Substrat angewendet, so dass der Polysilizium-Nanosteg in diesem Fall aus monokristallinem Silizium besteht. Dies ermöglicht es den in Abschnitt 3.1.2 auf Seite 88 vorgestellten Prozess zu verwenden, um eine entsprechend Abschnitt 2.2.1.1 auf Seite 62 geforderte, runde Geometrie zu erhalten. Nun wird der Nanozylinder entsprechend dem konventionellen Prozess oxidiert und weiterverarbeitet.

---

<sup>60</sup>Silicon on insulator

# Kapitel 4

## Verhalten der Sensorkomponenten

Die Grundlagen zur Lithographie-unabhängigen Strukturierung, der chemogalvanischen Goldabscheidung auf Oxidoberflächen und zum gesamten Prozessablauf sind im letzten Kapitel ausführlich dargelegt und beschrieben worden, so dass sich das letzte Kapitel dieser Arbeit mit abschließenden Messungen an den erhaltenen nanoskaligen Polysiliziumstegen und Goldschichten befasst.

Es soll die Temperaturabhängigkeit des Widerstands der Stege ermittelt werden. Mittels dem Wissen um dieses Verhalten lassen sich die erreichten Temperaturen der Stege errechnen und sich damit abschätzen, ob eine Ausheizung eines quecksilberbelegten Sensors möglich ist. Weiterhin sind die maximalen Ströme und die Langzeitstabilität der Nanostege von Interesse, denn sie begrenzen die Einsatz- und Lebensdauer eines solchen Sensors.

Als letzter Punkt wird eine mittels einer Sputteranlage abgeschiedene Goldschicht vorgestellt und mit den aus der chemischen Goldabscheidung gewonnen Schichten in ihrem Verhalten bei einer Quecksilberbelegung verglichen. Die ermittelten Daten werden mit den aus der Literatur erhaltenen Daten anderer Goldschichten verglichen, um die erreichten Sensitivitäten in Bezug auf Größe und Eigenschaften (z.B. Sorptionsfähigkeit und Rauigkeit) einordnen zu können.

### 4.1 Polysilizium-Nanostege als Widerstandsheizdraht

Wie in Abschnitt 2.1.3.3 auf Seite 51 bereits erörtert wurde, ist für den Einsatz als Widerstandsheizdraht zur Desorption des quecksilberbelegten Sensors eine

Temperatur im Bereich von 150 ...200 °C einzustellen. Begrenzend in der maximalen Temperatur ist das Verhalten des chemisch abgeschiedenen Goldes - wie in Abschnitt 3.3.2.2 auf Seite 115 beschrieben - da es ab einer Temperatur von  $\gg 225$  °C, je nach Schichtdicke, zu einer Veränderung/Zerstörung der Schicht kommt. Aus diesem Grund wird eine Maximaltemperatur von 200 °C als obere Grenze festgelegt.

#### 4.1.1 Messaufbau und -durchführung

Zum Aufheizen der mittels einer Wafersäge vereinzelt Proben mit den entsprechenden Nanostegen wird ein durch einen konventionellen, selbstlernenden PID-Regler des Typs *Fuji Electric PYZ 4* geregelter Block aus drei 17 Watt Keramikwiderständen, welche durch ein Stahlblech („Heat-spreader“) verbunden sind, eingesetzt. Das Draht-Thermoelement des Reglers wird unter das Stahlblech geklemmt. Eine Temperatur von 270 °C unterhalb des Bleches resultiert in einer Temperatur von  $\approx 200$  °C an der auf dem Blech liegenden Probe. Die Temperatur dort wurde mittels eines Miniatur-PT100-Platin-Temperaturmesswiderstands aufgenommen. Dieser Aufbau ermöglichte eine kostengünstige Möglichkeit zur Temperierung und simultanen Messung von Proben auf einem Spitzenmessplatz ohne speziellen Thermo-Chuck<sup>1</sup>.

Zur Datenaufnahme wurde ein Parameter Analyser vom Typ HP 4156C verwendet, welcher im „Sampling-Modus“ jede Sekunde eine Messung durchführt, wobei die Temperaturkontrolle am PID-Regler von Hand bedient werden muss. Die Umrechnung der Widerstandswerte  $R_T$  des PT100-Widerstands erfolgte gemäß der Gleichung 4.1.

$$T = \frac{\sqrt{(\alpha^2 - 4 \cdot \beta) \cdot R_0^2 + 4 \cdot \beta \cdot R_T \cdot R_0} - \alpha \cdot R_0}{2 \cdot \beta \cdot R_0} \cdot ^\circ\text{C} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \alpha & = 3,9083 \cdot 10^{-3} \\ \beta & = -5,775 \cdot 10^{-7} \\ R_0 & = 100 \Omega \end{cases} \quad (4.1)$$

Probleme treten bei den Messungen durch die thermische Ausdehnung der Messnadeln zum Aufbau auf, was sich in Abbrüchen von Messungen durch verschobene Messnadeln zeigt. Durch die recht hohe Aufheizrate des Chucks kann jedoch meistens die Aufheizflanke aufgenommen werden, bevor die Nadeln zu stark ver-

<sup>1</sup>Englisch für Aufspannvorrichtung. Hier eine Vorrichtung zur Fixierung eines Wafers mittels Vakuum.

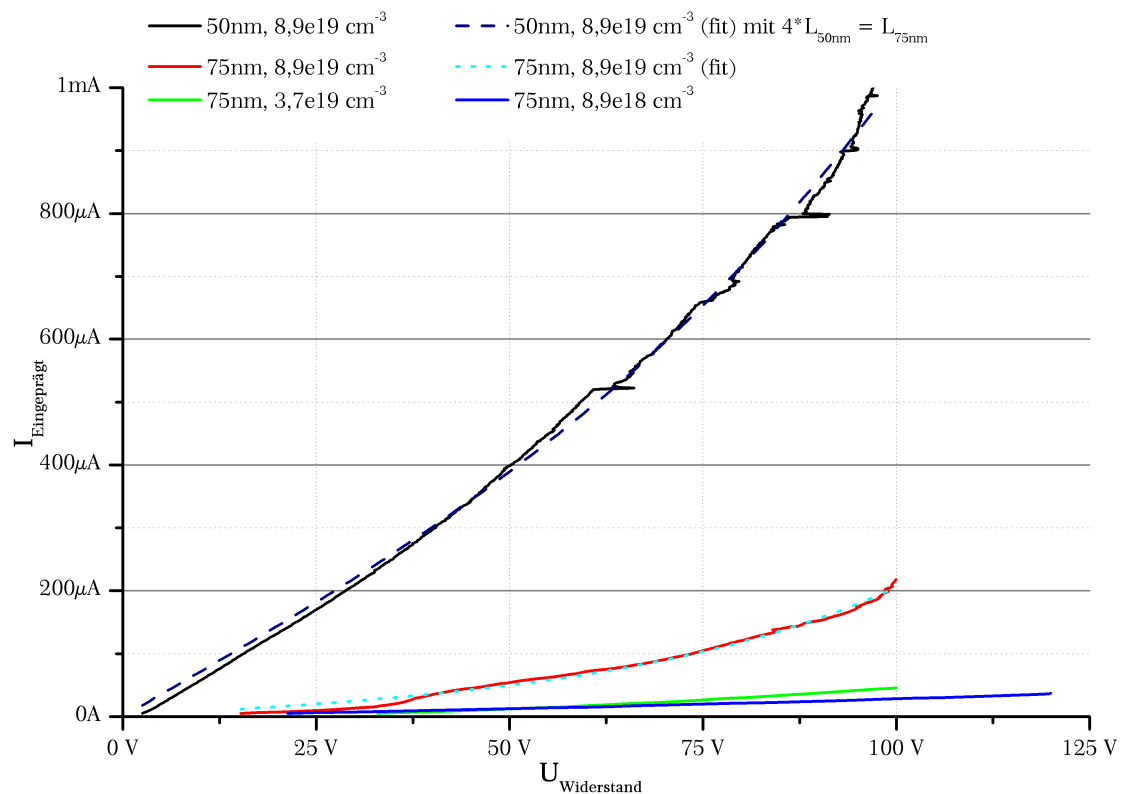


Abbildung 4.1: I-V-Diagramme der einzelnen Nano-Stege.

schoben werden. Bei Temperaturen unterhalb von  $\approx 50^\circ\text{C}$  sind die Messergebnisse trotz der verwendeten 4-Spitzen-Messung nur bedingt aussagekräftig, so dass sie in den Diagrammen nicht dargestellt worden sind. Grund hierfür ist die Oxidation der Kontaktpads und der damit verbundene, vergrößerte elektrische Übergangswiderstand.

## 4.1.2 Auswertung

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 auf Seite 153 zeigen das Widerstandsverhalten von Polysilizium-Nanostegen, wenn sie einerseits durch eine externe Quelle auf die angegebene Temperatur erhitzt werden oder durch einen eingepprägten Strom als aktive Heizquelle („Widerstandsheizdraht“) eingesetzt werden. Ziel dieser Untersuchung ist es, die Verwendbarkeit der jeweiligen Stege als Heizdraht zur Desorption des Quecksilbers aus der Goldschicht zu untersuchen. Wie aus den Diagrammen 4.2(a) und 4.2(b) ersichtlich ist, zeigen die Nanostege ein (relativ) lineares (negatives) Temperaturverhalten (NTC<sup>2</sup>).

Die Widerstandskurven für den aktiven (Heiz)-Betrieb (rote Kurven) sind nur

<sup>2</sup>engl. NTC: Negative Temperature Coefficient - negativer Temperaturkoeffizient

für geringe Dotierstoffkonzentrationen ( $1 \cdot 10^{20} \frac{1}{\text{cm}}$ ) und breite Stege linear. Mit zunehmender Dotierstoffkonzentration geht das vormals lineare Verhalten in ein exponentielles über, welches in der Ausprägung mit dünneren Stegen zunimmt (vgl. Abbildungen 4.3(a) und 4.3(b)). Dieses Verhalten wird durch das von N. C.-C. Lu et al. [LL84] beschriebene Strom-Spannungsverhalten von Polysilizium-Widerständen gestützt, wobei hier nur der in Gleichung 4.2 angegebene Zusammenhang zur Messkurvenfittung verwendet wird.

$$I_{\text{Poly-Wid.}} = I_S \cdot \sinh \left( \frac{V}{N_g} \cdot \underbrace{\frac{q}{2k_B \cdot T_R}}_{38,68 \cdot \text{V}^{-1}} \right) \quad \text{mit} \quad N_g = \frac{L_{\text{Poly-Wid.}}}{L_{\text{grain-size}}}, \quad T_R = 300 \text{ K} \quad (4.2)$$

In Gleichung 4.2 wird durch  $I_S$  der Schottky-Emissions-Strom angegeben, der Term mit den Naturkonstanten *Elementarladung*  $q$  und *Boltzmann-Konstante*  $k_B$  ergibt bei Raumtemperatur  $T_R = 300$  Kelvin den gerundeten Wert von  $38,68 \text{ V}^{-1}$ .

Da die Anzahl der Grains  $N_g$  eine Temperaturabhängigkeit besitzt (vgl. [LL84]), zeigt das Modell zu den gemessenen Werten eine zu erwartende Abweichung. Die Anzahl der effektiven Grains nimmt mit steigender Temperatur nahezu stetig ab. Dies deutet darauf hin, dass der in Gleichung 4.2 gegebene Zusammenhang nur für konstante Verhältnisse korrekte Annäherungen wiedergibt. Zudem werden sich die unterschiedliche Dicke des Nanostegs und die Unterschiede in der Polysilizium-Beschaffenheit - jede Abscheidung zeigt ein leicht differierendes Verhalten - auf die Messergebnisse auswirken. Wie in der Gleichung angegeben, lässt sich die Grain-Anzahl durch den Quotienten aus Länge des Polysilizium-Widerstands  $L_{\text{Poly-Wid.}}$  und der Grain-Größe  $L_{\text{grain-size}}$  berechnen, jedoch ohne Berücksichtigung der Temperatur und des Einflusses der Dotierungsstärke.

Eine weitere Fehlerquelle bei der Heizdraht-Widerstandsmessung entsteht durch die fehlende Erwärmung der Polysilizium-Zuleitungen. Eine direkte Kontaktierung des Polysilizium-Nanostegs ist durch den fehlenden Metallisierungsschritt nicht möglich. Da aber die Leiterbahnbreite mit  $7 \mu\text{m}$  um den Faktor  $\geq 100$  stärker ausgelegt ist als der Steg, wird der Einfluss durch die Zuleitung nicht berücksichtigt. Dieser Fehler ließe sich nur durch eine gezielte Erwärmung des Nanostegs zur Widerstandsaufnahme vermeiden. Ein dazu geeignetes Verfahren ist (IR)-OBIRCH<sup>3</sup> [SLK<sup>+</sup>03]. Silizium ist für infrarote Strahlung in Folge seiner

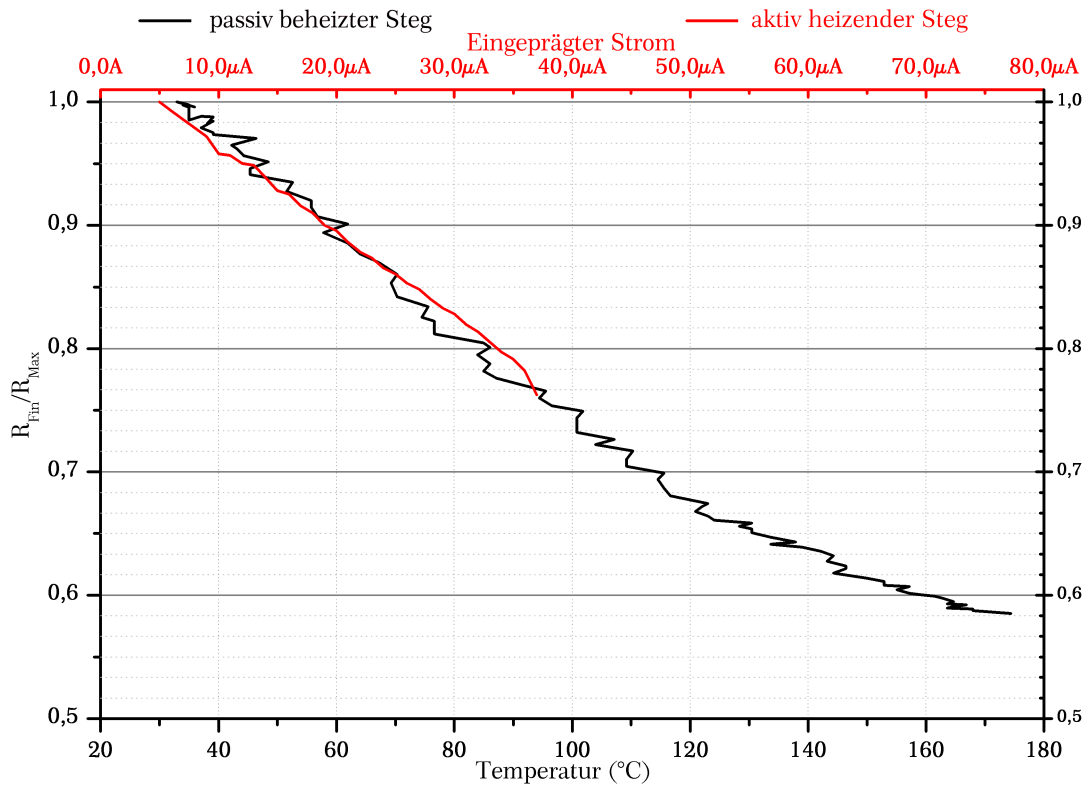
<sup>3</sup>(Infra-Red) Optical Beam Induced Resistance Change

Bandlücke transparent, so dass eine Punktlichtquelle anderer Wellenlänge gewählt werden muss. Da aber eine Temperaturbestimmung bei diesem Verfahren nicht vorgesehen ist, muss eine unabhängige Lösung zur Temperaturbestimmung verwendet werden. Eine Diode, die nah bei oder gar unter dem Nanosteg implementiert ist, würde diese Funktion übernehmen können.

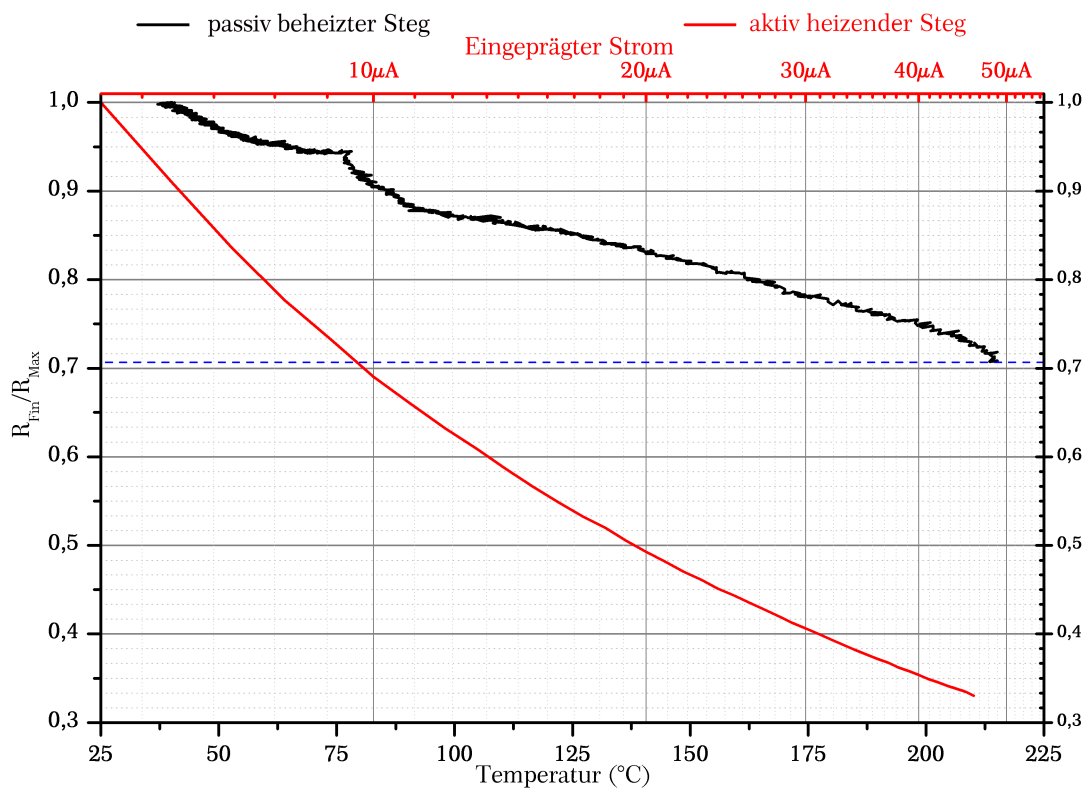
Abschließend ist festzustellen, dass die hergestellten Polysilizium-Nanostege als Widerstandsheizdraht für den Anwendungszweck der thermischen Desorption verwendbar sind. Eine Temperatur von 200 °C wird nach den Abbildungen 4.2 auf der nachfolgenden Seite und 4.3 auf Seite 153 ohne Schwierigkeiten erreicht. Der weitere Verlauf der Kurven lässt vermuten, dass die Polysiliziumstege höhere Temperaturen als die geforderten 200 °C erreichen. Eine genaue Temperaturbestimmung lässt sich nur aus einer Thermographie-Aufnahme<sup>4</sup> ableiten, da eine direkte Kontakt-Messung an einem Steg schwierig ist. Die dafür nötige Mikroskop-Wärmebildkamera stand jedoch nicht zur Verfügung. Eine andere Möglichkeit wäre die schon beim OBIRCH-Verfahren vorgestellte, unter dem Nanosteg vergrabene Diode. Diese würde aber auch nur einen ungefähren Temperaturwert angeben können, denn es gibt zu viele thermische Übergänge im Bereich der Nanostege, die durch undefinierte Wärmeströme die Stegtemperatur beeinflussen.

---

<sup>4</sup>Bildgebendes Verfahren zur Sichtbarmachung von Infrarotstrahlung.



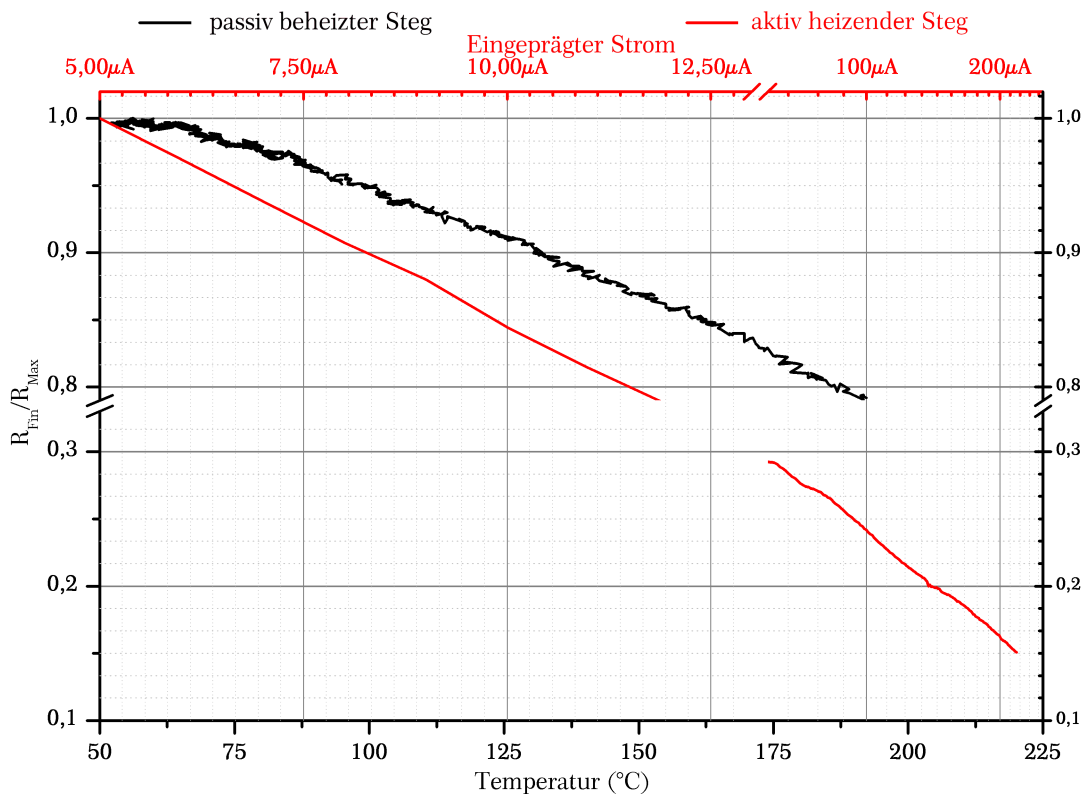
(a) 75 nm weiter, 250 nm hoher,  $8,9 \cdot 10^{18} \frac{1}{cm}$  n-dotierter Nanosteg.



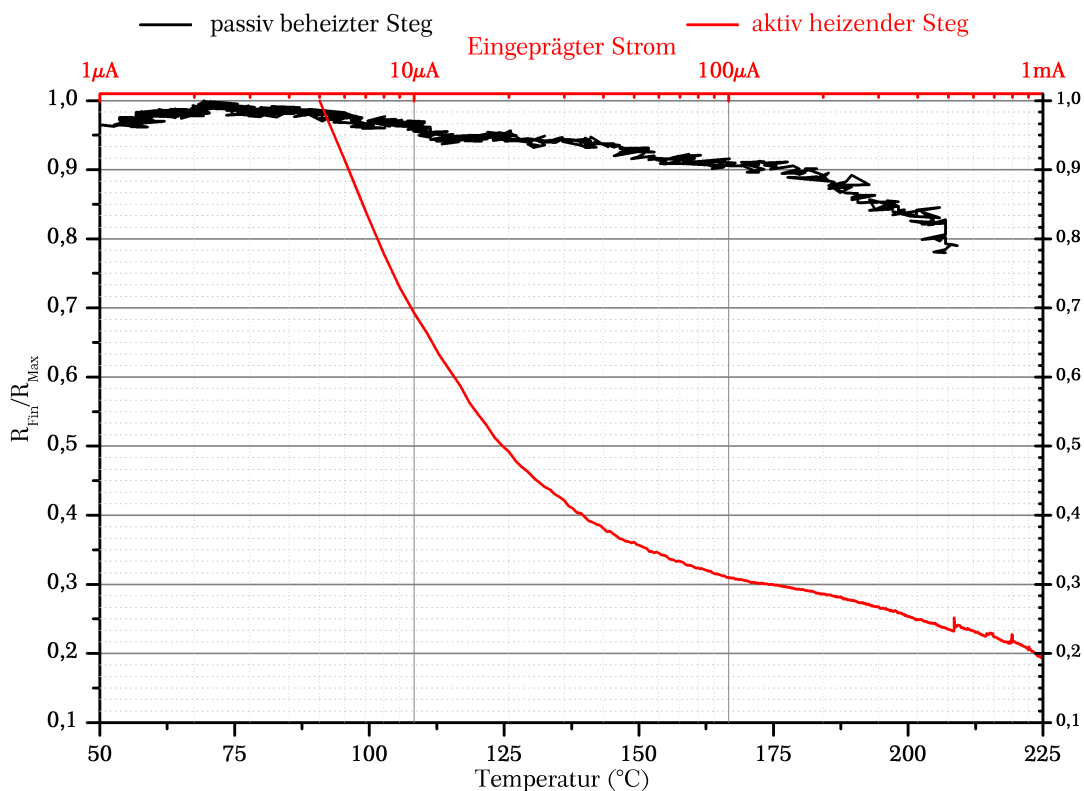
(b) 75 nm weiter, 250 nm hoher,  $3,7 \cdot 10^{19} \frac{1}{cm}$  n-dotierter Nanosteg.

Abbildung 4.2: Resistiv-thermisches (schwarz: passiv geheizt; rot: Konstantstrom-Widerstandsheizung) Verhalten eines Polysilizium-Nanostegs.





(a) 75 nm weiter, 250 nm hoher,  $8,9 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}}$  n-dotierter Nanosteg.



(b) 50 nm weiter, 250 nm hoher,  $8,9 \cdot 10^{19} \frac{1}{\text{cm}}$  n-dotierter Nanosteg.

Abbildung 4.3: Resistiv-thermisches (schwarz: passiv geheizt; rot: Konstantstrom-Widerstandsheizung) Verhalten eines Polysilizium-Nanostegs.

## 4.2 Einsatz chemisch abgeschiedener Goldfilme zur Quecksilberdetektion

In diesem Abschnitt wird nun die Eignung chemisch abgeschiedener Goldschichten (vgl. Kapitel 3.3.4 auf Seite 125) zur Quecksilberdetektion untersucht. Dies ist nötig, da beispielsweise nach G. SZULCZEWSKI et al. [HCM<sup>+</sup>02] Gold-Nanopartikel kein Amalgam ausbilden (vgl. Kapitel 1.6.2.5 auf Seite 22). Neben der reinen Eignung ist natürlich auch das Empfindlichkeitsverhalten der Schichten von Interesse. Als Vergleichspunkt wird hier das Verhalten einer gesputterten Goldschicht, wie sie schon bei den thermischen Versuchen in Kapitel 3.3.2.2 auf Seite 115 Anwendung fand, herangezogen.

### 4.2.1 Messaufbau und -durchführung

Die Proben wurden auf einen Keramikträger mittels doppelseitigem Klebeband montiert und durch dünnen Nickeldraht (Durchmesser 60  $\mu\text{m}$ ) und einem kleinen Tropfen konventionellen Silberleitlacks elektrisch kontaktiert. Die Verwendung von Nickeldraht und Silberleitlack sind hier bewusst gewählt worden. Beide Stoffe zeigen eine geringe Neigung zur Amalgambildung (vgl. Tabelle 1.5 auf Seite 24). Durch diese Materialwahl kann eine Verfälschung der Messergebnisse durch eine Belegung der Zuleitung ausgeschlossen werden. Da die Zuleitungen aus Kupfer bestehen, sind diese unkritisch. Dieses zeigt eine geringe Amalgambildungsneigung und ist zudem Plastik-ummantelt. Einzig die Lötstelle zwischen Nickel- und Kupferdraht stellt eine mögliche Amalgambildungsstelle dar. Dies kann aber durch ihre Dimension und den direkten Kontakt von Kupfer- und Nickeldraht als unkritisch eingestuft werden.

Die kontaktierte Probe mit elektrischen Verbindungen, wurde an einem durch einen Kunststoffflaschenstopfen geführten Draht fixiert und in eine 1,5 L Laborglasflasche mit bei 20 °C gesättigtem Quecksilberdampf (vgl. Tabelle 2.4 auf Seite 54) geführt. Um eine definierte Quecksilberatmosphäre zu erhalten, wurde jeweils ein Versuch je 24 Stunden durchgeführt. Die Ruhezeit dient der Ausbildung einer homogenen und definierten Dampfkonzentration in der Flasche. Um einen Einfluss durch den Messaufbau ausschließen zu können, wurde dieser einmal ohne Probe der Quecksilberatmosphäre ausgesetzt um eventuelle Reaktionen anzustoßen. Dieses Vorgehen verhindert eine ungewollte Störung bei der Vermessung einer Probe durch den Messaufbau.

Die Kennlinienaufnahme erfolgt durch einen sich im *Sampling-Modus* befindenden *HP4156C Parameter Analyser*. Es wurde jede Sekunde ein Messwert aufgenommen. Zur Anwendung kommt eine van-der-Pauw (vgl. Kapitel 3.1.3.3 auf Seite 94) Widerstandsmessverschaltung, die von einem symmetrischen Widerstandsverhalten (es handelt sich um eine quadratische Fläche) ausgeht, so dass nur eine Messung (ohne Klemmenwechsel) durchgeführt werden muss. Zur Messung wird ein Strom von 1 mA diagonal durch die Gold-Messfläche eingepreßt.

## 4.2.2 Auswertung

Es wurden insgesamt drei Proben der Quecksilberatmosphäre ausgesetzt und vermessen. Die zu den jeweiligen Proben gehörigen Daten sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Abbildungen 4.4(a) und 4.4(b) auf Seite 157 stellen die orts aufgelösten Schichtdicken auf der Probe dar. Bei den drei Proben kam das in Kapitel 3.3.4 auf Seite 125 vorgestellte Probesubstrat mit einem 60,8 nm dicken thermischen Siliziumdioxid zur Verwendung.

Tabelle 4.1: Goldschicht-Proben zur Widerstandverhaltensbestimmung während Quecksilberbelegung.

Probe	1	2	3
Depositionssyst.	Sputterdep.	chem. Dep.	chem. Dep.
Schichtdicke d	45 nm	≈ 14 nm	≈ 2...20 nm
opt. Homogenität	homogen	bed. homogen <sup>1</sup>	inhomogen <sup>2</sup>
$R_{Min.}$	1,15 Ω	18,18 Ω	(8,00 Ω)
spez. Widerstand ρ	234 nΩ · m	≈ 1,15 μΩ · m	-
$\Delta\rho_{Max.,1000s}$	25 nΩ · m	≈ 0,07 μΩ · m	(ΔR = 0,5 Ω)
$\Delta\rho_{FS,Max.}^3$	3,96 nΩ · m	≈ 11,9 nΩ · m	-
$\frac{R_{Max.}}{R_{Min.}} \cdot 100\%^4$	111%	106%	107%

<sup>1</sup> vgl. Abbildung 4.4(a) auf Seite 157

<sup>2</sup> vgl. Abbildung 4.4(b) auf Seite 157

<sup>3</sup> Auf der Fuchs-Sondheimer-Theorie basierenden, maximalen Änderung des Widerstands durch Quecksilberbelegung (vgl. Gleichung 4.3 nach [GG94]).

<sup>4</sup> Der Maximalwert wurde zu einem Zeitpunkt nach ca. 1000 Sekunden in Quecksilberatmosphäre aufgenommen.

Die in Abbildung 4.5 auf Seite 158 dargestellten Messkurven zeigen einen gleichartigen Verlauf wie eine aus der Literatur (vgl. [Sch03, GG94, KKNF06, RMM<sup>+</sup>06]) bekannte Widerstandskurve von Goldschichten während einer Quecksilberbele-

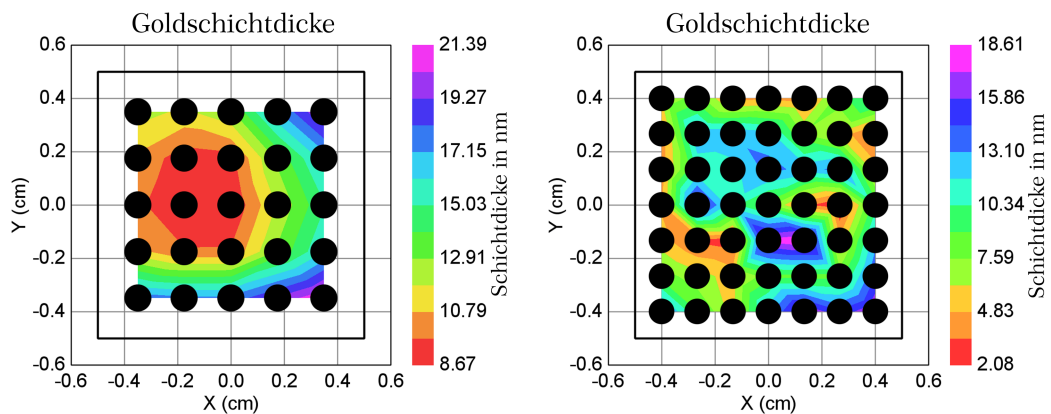
gung. Durch diesen Vergleich ist vorab sichergestellt, dass die chemisch abgeschiedenen Goldschichten keinen unterschiedlichen Effekt im Bezug auf einen sich ändernden Schichtwiderstandswert während einer Quecksilberbelegung zeigen. Diese Untersuchung ist nötig, um zu belegen, dass die Goldnanopartikel in der Schicht keinerlei (sichtbaren) Einfluss auf das Schichtverhalten in diesem Einsatz haben und damit keinen Effekt wie den, zu Beginn dieses Abschnitts von SZULCZEWSKI beschriebenen, zeigen.

Um eine weitere Einordnung der Messergebnisse durchzuführen, werden im Folgenden die Werte mit Literaturwerten und Werten aus dem Fuchs-Sondheimer Modell verglichen. Der einzig direkte Vergleich - da nicht auf einer Verschaltung als Wheatstone-Brücke ausgeführt - kann mit dem Sensor von KEEBAUGH et al. [KKNF06] erfolgen. Dieser erreicht mit seinen Nanodraht-Sensoren oder Gold-Dünnschichten im Schichtdickenbereich von 20...30 nm Widerstandsvergrößerungen im Bereich von 2...8%, abhängig von Schichtdicke und Sensortyp. Der Widerstandsverlauf von Probe 2 ist vom Kurvenverlauf den von ihm veröffentlichten Verläufen am ähnlichsten, was auf den ähnlichen Schichtdickenbereich zurückzuführen ist. Ähnlich verhält es sich mit den von M. A. GEORGE et al. [GG94] gewonnenen Widerstandswerten und einem Vergleich mit denen dieser Arbeit. Die Widerstandszunahme nach einer Zeitdauer von  $\approx 1000$  Sekunden Quecksilberbelegung befinden sich in einem ähnlichem Wertebereich von  $\approx 5...10\%$ .

Letztlich zeigt der Vergleich mit dem von Fuchs-Sondheimer [Son52] aufgestellten Modell zur Widerstandsveränderung bei Oberflächensorption (Gleichung 4.3 nach GEORGE) dass das hier vorgestellte Gold unter seiner theoretischen, maximalen spezifischen Widerstandsänderung bleibt (chemisch abgeschiedene Goldschicht) bzw. sie überschreitet (gesputterte Goldschicht).

$$\Delta\rho_{FS,Max.} = \frac{3}{16} \cdot \frac{\rho_0 \cdot \lambda_0}{d} \quad \text{mit} \quad \lambda_0 = 40 \text{ nm}, \quad \rho_0 = 22,14 \text{ n}\Omega \cdot \text{m} \quad (4.3)$$

Eine deutliche Abweichung von empirisch aufgenommenen Werten und den mittels des Fuchs-Sondheimer Modells berechneten Werten wurde - wie auch bei den hier vorliegenden Messwerten- auch von GEORGE festgestellt. Diese Diskrepanz zwischen Modell und empirisch gewonnenen Werten lässt sich durch die fehlerhafte Annahme, der spezifische Widerstand  $\rho_0$  wäre schichtdickenunabhängig (vgl. Kapitel 3.3.2 auf Seite 112), welches von CATTANI durch Messungen widerlegt wurde, erklären. Des Weiteren zeigt die freie Weglänge der Elektronen  $\lambda_0$  auch eine Abhängigkeit von der Schichtmorphologie, denn in der Lite-



- (a) Bedingt homogene Goldschicht aus chemischer Goldabscheidung.
- (b) Inhomogene Goldschicht aus chemischer Goldabscheidung. Die vergrößerte Schichtdicke und rechten, unteren Ecke ist auf die Pinzettenposition während der Abscheidung zurückzuführen. Die Ausprägung der des anderen Pinzettenschenkels in der oberen, rechten Ecke ist deutlich geringer ausgefallen.

Abbildung 4.4: Ellipsometrische Goldschichtdickenbestimmung über die Fläche.

ratur sind stark differierende Werte angegeben. Daher ist ein Vergleich mit dem Fuchs-Sondheimer-Modell von geringer direkter Aussagekraft und wurde hier nur der Vollständigkeit halber mit eingebracht. Eine indirekte Aussage zur Oberflächenrauigkeit scheint jedoch gegeben, denn wie bei den Messwerten von GEORGE zeigen rauhe Schichten eine deutlich über dem theoretischen Wert liegende maximale Änderung des spezifischen Widerstands als glattere Oberflächen. Dass die gesputterte Goldschicht eine größere Oberflächenrauigkeit zeigt, ist durch den Kurvenverlauf aus Abbildung 4.5 auf der nachfolgenden Seite zu entnehmen. Die stetig steigende Kurve lässt auf eine größere Anzahl an Sorptionsplätzen oder gar Kapillaren als bei der Probe zwei vorhandenen schließen.

Ein interessantes Verhalten zeigen die chemisch abgeschiedenen Proben hinsichtlich den Widerstandsverläufen im Bereich der Sättigung in Abbildung 4.5 auf der nächsten Seite. Die Probe mit gesputtertem Gold zeigt einen weiteren, deutlichen Anstieg des Widerstands mit zunehmender Quecksilberbelegung (Zeitbereich größer 300 Sekunden), wohingegen die chemisch abgeschiedenen Goldschichten eine deutlich geringere Widerstandszunahme, also weitere Quecksilbersorption, anzeigen. Dieses Verhalten kann darauf hindeuten, dass die chemische Abscheidung eine deutlich geringere Oberflächenrauigkeit, und damit weniger Sorptionsplätze, erzeugt. Dieser Zusammenhang von Oberflächenrauigkeit und Widerstandsänderungsverhalten wird auch von GEORGE beschrieben, so dass von

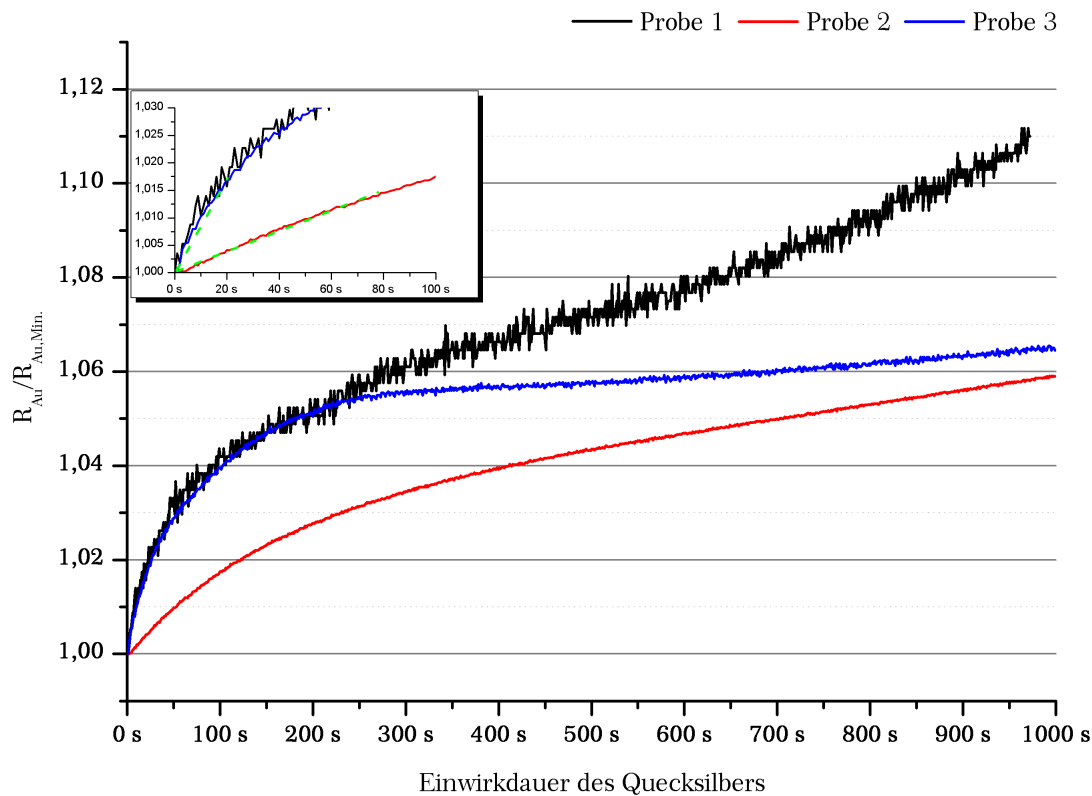


Abbildung 4.5: Widerstandsverhalten unterschiedlich deponierter Goldschichten (vgl. Tabelle 4.1 auf Seite 155) bei Quecksilberbelegung.

einer glatteren Oberfläche bei den chemisch deponierten Goldfilmen ausgegangen wird. In den Untersuchungen von GEORGE zeigten Goldfilme mit einer stark ausgeprägten Rauigkeit (28,3 nm) die größten Widerstandsänderungen bei einer stetigen Quecksilbersorption ohne ein Anzeichen für einen einsetzenden Sättigungseffekt.

Die Messkurve der dritten Probe, welche eine im Vergleich zu den beiden anderen Kurven deutlich geringere Widerstandsänderung und damit eine geringere Empfindlichkeit (Steigung der in grün eingezeichneten Geraden in der Ausschnittsvergrößerung) zeigt, kann durch eine zu den anderen beiden Proben stark vergrößerte Oberflächenrauigkeit und den damit verbundenen Sorptionsplätzen für Quecksilber, erklärt werden. Zudem ist diese Probe in einer 0,025%-igen  $\text{HAuCl}_4$ -Lösung aufgewachsen worden, welche in Versuchen eine Neigung zur „Pickelbildung“ der Schicht zeigte (vgl. Kapitel 3.3.4 auf Seite 125). Die inhomogene Oberfläche hat also keinen erkennbaren Einfluss auf die prinzipielle Eignung der Schicht für Messungen, sondern nur Einfluss auf die Empfindlichkeit. Inwiefern dieser Empfindlichkeitsverlust durch den Vorteil der längeren Standzeit bis zum nötigen Desorptionsschritt ausgeglichen wird, oder die Empfindlich-

keit durch entsprechende Messverstärker oder Verschaltungskonzepte ausgeglichen werden kann, müssen zukünftige Versuche zeigen.





# Zusammenfassung und Ausblick

*So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,  
man muss sie für fertig erklären,  
wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.*

Johann Wolfgang von Goethe  
28. August 1749 - 22. März 1832

---

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein neues Konzept eines nanoskalaren Quecksilbersensors mit allen notwendigen Prozessschritten verwirklicht und getestet werden. Die Durchführung dieser Entwicklung umfasste zahlreiche Einzelschritte, die hinsichtlich Kompatibilität und chemischer Beständigkeit aufeinander abgestimmt wurden. Bis ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht wurde, bedurfte es zahlreicher Iterationsschritte, bestehend aus Optimierung, Qualifizierung und Bewertung.

Die wichtigsten Prozess- und Entwicklungsstufen werden im Folgenden kurz aufgeführt:

- Der Sensor soll eine hohe Standzeit haben, daher sind die Grundlagen der Sorptions- und Desorptionsvorgänge zu untersuchen. Die Entscheidung fiel zu Gunsten eines Goldfilms, dessen Widerstandsänderung bei Quecksilberbelegung erfasst wird.
- Die Abscheidung des Goldfilms wurde durch eine chemische Reduktionsreaktion vorgenommen. Dieser neue Ansatz bietet gegenüber den herkömmlichen Depositionsverfahren die Vorteile einer hohen Konformität (Bedeckung von Vor- und Rückseite freitragender Strukturen) und geringer Kosten durch den Verzicht auf komplexe Anlagen.

- Das Layout des Sensors wurde entsprechend des Konzepts zur Maximierung der Oberfläche zum verwendeten Volumen<sup>5</sup> konzipiert. Daher basiert der Sensor auf einem freitragenden, nanoskalaren Polysiliziumsteg, auf dem die Sensorgoldschicht chemisch deponiert wird.
- Für die Verwirklichung des Sensorkonzepts waren mehrere Entscheidungen bezüglich der einzelnen Schichtenfolgen zu treffen. In diesem Zusammenhang waren Haltbarkeit gegenüber Gold, Quecksilber und Temperaturen von  $T \geq 200^\circ\text{C}$  von entscheidender Bedeutung und wurden entsprechend diskutiert und untersucht.
- Für den hier entwickelten Quecksilbersensor konnte mittels des Depositions- und Rückätzverfahrens („double patterning“) der freitragende Polysilizium-Nanosteg mit einer Breite von 50 nm Lithographie-unabhängig erstellt und gefertigt werden. Dieser Steg enthält einerseits die Sensoroberfläche aus dem chemisch aufgetragenen Gold, andererseits dient er als Heizung für die notwendige Regenerierung des Sensors (Desorption von Quecksilber durch Temperaturerhöhung) nach erfolgtem Messzyklus.
- Entsprechend der vorausgehend beschriebenen Schritte wurden optimierte Sensorkomponenten für Messungen bei einerseits definierter Temperatur und andererseits definierter Quecksilberkonzentration eingesetzt und ihr jeweiliges Verhalten elektrisch vermessen. Die Messergebnisse wurden mit denen anderer Forschergruppen verglichen, deren Gold-Abscheidekonzepte und Sensoraufbau sich deutlich von dem hier vorgestellten unterscheiden. Trotz dieser Unterschiede bezüglich der verwendeten Methoden werden ähnliche Ergebnisse erzielt. Somit konnte gezeigt werden, dass das neu entwickelte Sensorkonzept funktioniert und entsprechende Sensoren mit einem kostengünstigen, für nanoskalige Dimensionen geeignetem Lithographie-unabhängigen Prozessverfahren hergestellt werden können.

---

<sup>5</sup>SAVR - Surface Area to Volume Ratio

# Literaturverzeichnis

- [ABC<sup>+</sup>08] ALI, M. B. ; BESSUEILLE, F. ; CHOVELON, J. M. ; ABDELGHANI, A ; JAFFREZIC-RENAULT, N. ; MAAREF, M. A. ; MARTELET, C.: Use of ultra-thin organic silane films for the improvement of gold adhesion to the silicon dioxide wafers for (bio)sensor applications. In: *Materials Science and Engineering C* 28 (2008), Nr. 5-6, S. 628 – 632
- [ABS05] ATASHBAR, M.Z. ; BANERJI, D. ; SINGAMANENI, S.: Room temperature hydrogen sensor based on palladium nanowires. In: *IEEE Sensors Journal* 5 (2005), Nr. 5, S. 792–797
- [ALJR<sup>+</sup>01] ALI, M. B. ; LEMITI, M. ; JAFFREZIC-RENAULT, N. ; MARTELET, C. ; CHOVELON, J. M. ; BEN OUADA, H.: Thin film microfabrication of gold microelectrodes functionalized with thiacalix[4]arene layer: applications to copper ion sensor. In: *Thin Solid Films* 383 (2001), Nr. 1, S. 292–295
- [BAS03] BANERJI, Deep ; ATASHBAR, Massood Z. ; SINGAMANENI, Srikanth: Palladium Nanowire Hydrogen Sensor. In: *IEEE Sensors 2003, Toronto, Canada* (2003), S. 195–200
- [BB01] BATHEN, Dieter ; BREITBACH, Marc: *Adsorptionstechnik*. Springer, Berlin, 2001
- [BBG<sup>+</sup>96] BATTISTONI, C. ; BEMPORAD, E. ; GALDIKAS, A. ; KAČIULIS, S. ; MATTOGNO, G. ; MICKEVIČIUS, S. ; OLEVANO, V.: Interaction of mercury vapour with thin films of gold. In: *Applied Surface Science* 103 (1996), Nr. 2, S. 107–111
- [BDM<sup>+</sup>08] BERVEN, Chris A. ; DOBROKHOTOV, Vladimir ; McILROY, David N. ; CHAVA, Sirisha ; ABDELRAHAMAN, Ramey ; HEIEREN, Abby ; DICK, Joseph ; BARREDO, Wilson: Gas Sensing with Mats of Gold Nanoparticle Decorated GaN Nanowire. In: *IEEE Sensors Journal* 8 (2008), Nr. 6, S. 930–935

- [BET38] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases on Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), Nr. 2, S. 309–319
- [BGI] BGIA - INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *GESTIS - Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*. <http://www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank>, . – Online
- [BKF08] BISKUPEK, Johannes ; KAISER, Ute ; FALK, Fritz: Heat- and electron-beam-induced transport of gold particles into silicon oxide and silicon studied by in situ high-resolution transmission electron microscopy. In: *Journal of Electron Microscopy* 57 (2008), Nr. 3, S. 83–89
- [BKR02] BURZO, Mihai G. ; KOMAROV, Pavel L. ; RAAD, Peter E.: Thermal Transport properties of Gold-covered Thin-Film Silicon Dioxide. In: *International Society Conference on Thermal Phenomena* (2002), S. 142–149
- [Bou08] BOUSBIBA, Omar: *Entwicklung und Optimierung von PECVD-Siliziumdioxidschichten mittels eines mathematischen Modells*. Studienarbeit S 0498/08, 2008
- [Bre87] BREPOHL, Erhard: *Theorie und Praxis des Goldschmieds*. Leipzig : VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1987
- [Bre09] BREHM, Prof. Dr. A.: *Adsorption - Praktikum der Technischen Chemie*. Universität Oldenburg - Online, 2009
- [Bun99a] BUNDESINSTITUT FÜR GESUNDHEITLICHEN VERBRAUCHERSCHUTZ UND VETERINÄRMEDIZIN: *BgVV empfiehlt während der Schwangerschaft und Stillzeit den Verzehr bestimmter Fischarten einzuschränken*. Pressemitteilung, [www.bfr.bund.de](http://www.bfr.bund.de), 1999. – Online
- [Bun99b] BUNDESINSTITUT FÜR GESUNDHEITLICHEN VERBRAUCHERSCHUTZ UND VETERINÄRMEDIZIN: *Quecksilberbelastung schwangerer Frauen durch See-Fisch*. Stellungnahme des BgVV vom Februar 1999, [www.bfr.bund.de](http://www.bfr.bund.de), 1999. – Online
- [Bun04] BUNDESINSTITUT FÜR RISIKOBEWERTUNG: *EFSA legt Risikobewertung von Quecksilber in Fisch vor: Vorsorgliche Empfehlung für besonders gefährdete Bevölkerungsgruppen*. [www.efsa.europa.eu](http://www.efsa.europa.eu), 2004. – Online; Question number: EFSA-Q-2003-030

- [BW96] BORN, Max ; WOLF, Emil: *Principles of Optics*. Pergamnon Press, 1996. – 6th edition
- [Cam01] CAMMANN, Karl: *Instrumentelle Analytische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2001
- [Che07] CHEMPUR FEINCHEMIKALIEN UND FORSCHUNGSBEDARF GMBH: *Feinchemikalien und Forschungsbedarf*. ChemPUR, 2007
- [CHV74] CHAURASIA, H. K. ; HUIZINGA, A. ; VOSS, W. A. G.: Optimum gold films for mercury detection. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 8 (1974), S. 214–218
- [CMNS02] CHANG, Michael J. ; MCDANIEL, Reta L. ; NAWORAL, John D. ; SELF, David A.: A rapid method for the determination of mercury in mainstream cigarette smoke by two-stage amalgamation cold vapor atomic absorption spectrometry. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002), Nr. 7, S. 710–715
- [CVW<sup>+</sup>07] CATTANI, M. ; VAZ, A. R. ; WIEDERKEHR, R. S. ; TEIXEIRA, F. S. ; SALVADORI, M. C. ; BROWN, I. G.: Influence of electron scattering from morphological granularity and surface roughness on thin film electrical resistivity. In: *Surface Review and Letters* 14 (2007), Nr. 1, S. 87–91
- [Dam07] DAMBROWSKY, Nina: *Goldgalvanik in der Mikrosystemtechnik*, Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, Diss., 2007
- [DC86] DREYZEK, J. ; CZAPLA, A.: Influence of surface scattering of electrons on the optical and electrical properties of gold-sputtered films. In: *Journal of Materials Science Letters* 5 (1986), S. 1269–1270
- [Die02] DIETL, Christoph: *Über die Eignung der mercury sense<sup>TM</sup> Karte als Personendosimeter zur Kontrolle der Hg-Belastung in der Raumluft*, Medizinische Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität zu München, Diss., 2002
- [DMB06] DOBROKHOTOV, Vladimir ; McILROY, David ; BERVEN, Chris: Gas Sensing with Gold Nanoparticle-Decorated GaN Nanowire Mats. In: *Nanostructured materials and hybrid composites for gas sensors and biochemical applications - Materials Research Society* 915 (2006), S. 143–148

- [Drä91] DRÄGER: *Dräger-Röhrchen Handbuch*. Drägerwerk Aktiengesellschaft Lübeck, 1991
- [DWX08] DRELICH, Jaroslav ; WHITE, Calvin L. ; XU, Zhenghe: Laboratory Tests on Mercury Emission Monitoring with Resonating Gold-coated Silicon Cantilevers. In: *Environmental Science and Technology* 42 (2008), S. 2072–2078
- [ESW] EDEN, Klaus ; SCHAMBACH, Kwan ; WIEGLEB, Gerhard: *Sensorelement und Verfahren zur quantitativen Erfassung von Quecksilber*. Patent 100 09 969.6,
- [Eur04a] EUROPEAN FOOD SAFTY AUTHORITY: *EFSA provides risk assessment on mercury in fish: precautionary advice given to vulnerable groups*. [www.efsa.europa.eu](http://www.efsa.europa.eu), 2004. – Online; Press Release 18 March 2004
- [Eur04b] EUROPEAN FOOD SAFTY AUTHORITY: *Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on a request from the Commission related to mercury and methylmercury in food*. [www.efsa.europa.eu](http://www.efsa.europa.eu), 2004. – Online; Question number: EFSA-Q-2003-030
- [Eur07] EUROPÄISCHES PARLAMENT UND RAT: *Richtlinie 2007/51/EG*. Amtsblatt der Europäischen Union, L257/13, 03.10.2007, 2007. – Online
- [Eur08] EUROPEAN FOOD SAFTY AUTHORITY: *Mercury as undesirable substance in animal feed*. [www.efsa.europa.eu](http://www.efsa.europa.eu), 2008. – Online; Question number: EFSA-Q-2005-288
- [Fre07] FREUNDLICH, H.: Über die Adsorption in Lösungen. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 57 (1907), S. 385–470
- [FV72] FRIBERG, Lars ; VOSTAL, Jaroslav: *Mercury in the Environment*. CRC Press, 1972
- [GCd09] GLOVER, J. L. ; CHANTLER, C. T. ; DE JONGE, Martin D.: Nanoroughness in gold revealed from X-ray signature. In: *Physic Letters A* 373 (2009), S. 1177–1180
- [GCM91] Goss, Charles A. ; CHARYCH, Deborah H. ; MAJDA, Marcin: Application of (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane as a Molecular Adhesive in the Fabrication of Vapor-Deposited Gold Electrodes on Glass Substrate. In: *Analytical Chemistry* 63 (1991), S. 85–88

- [GE88] GREENWOOD, N. N. ; EARNSHAW, A.: *Chemie der Elemente*. Weinberg : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988
- [GG94] GEORGE, M. A. ; GLAUNSINGER, W. S.: The electrical and structural properties of gold films and mercury-covered gold films. In: *Thin Solid Film* 245 (1994), S. 215–224
- [GKS06] GARCÍA-GARCÍA, F. J. ; KIENLE, LORENZ ; SIMON, Arndt: Thermal Evolution of the „Mouse Fur“ of Fibrous Aluminium Oxide/Hydroxide Formed on Amalgamated Aluminium upon Reaction with Moist Air. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 61b (2006), S. 995-1001
- [GMCA02] GUZMAN, L. ; MIOTELLO, A. ; CHECCHETTO, R. ; ADAMI, M.: Ion beam-induced enhanced adhesion of gold films deposited on glass. In: *Surface and Coatings Technology* 158-159 (2002), S. 558–562
- [Gme60] GMELIN, Leopold: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1960
- [GMMR95] GOLAN, Yuval ; MARGULIS, Lev ; MATLIS, Sophie ; RUBINSTEIN, Israel: *Vacuum-Deposited Gold Films – Role of the Crystallographic Orientation of Oxide-Covered Silicon Substrates*. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), Nr. 5, S. 1629–1633
- [HA58] HANSEN, Max ; ANDERKO, Kurt: *Constitutions of binary alloys*. New York, Toronto, London : McGraw-Hill Book Company, 1958
- [HCM<sup>+</sup>02] HARRIS, Todd ; COPELAND, Hollie ; McLINDEN, Emily ; WILSON, Scott ; SZULCZEWSKI, Greg: The Effects of Mercury Adsorption on the Optical Response of Size-Selected Gold and Silver Nanoparticles. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 7261–7264
- [HDMGG81] HUMMEL, R. E. ; DEHOFF, R. T. ; MATTS-GOHO, S. ; GOHO, W. M.: Thermal grooving, Thermotransport and Electrotransport in doped and undoped Thin Gold Films. In: *Thin Solid Films - Metallurgical and protective coatings* 78 (1981), Nr. 1, S. 1–14
- [HHC<sup>+</sup>08] HAFAIEDH, I. ; HELALI, S. ; CHERIF, K. ; ABDELGHANI, A. ; TOURNIER, G.: Characterization of tin dioxide film for chemical vapors sensor. In: *Materials Science and Engineering C* 28 (2008), S. 584–587
- [Hil99] HILLERINGMANN, Ulrich: *Silizium-Halbleitertechnologie*. 2. Stuttgart : Teubner Studienbücher, 1999

- [Hin98] HINRICHS, Peter: *Eine Studie zur Freisetzung von Quecksilber aus Amalgam-Prüfkörpern bei Temperatur- und Säure- Belastung*, Medizinische Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Diss., 1998. <http://dr-peter-hinrichs.homepage.t-online.de/>
- [HK69] HENSCHLER, D. ; KIRSCHNER, U.: Zur Resorption und Toxizität von Selensulfid. In: *Archives of Toxicology* 24 (1969), S. 341–344
- [HLC<sup>+</sup>08] HU, Jiandong ; LI, Wei ; CHEN, Jian ; ZHANG, Xiaohui ; ZHAO, Xi-angyang: Novel plating solution for electroless deposition of gold film onto glass surface. In: *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), S. 2922–2926
- [HLDB08] HUANG, Qiaojian ; LILLEY, Carmen M. ; DIVAN, Ralu ; BODE, Matthias: Electrical Failure Analysis of Au Nanowires. In: *IEEE Transactions on Nanotechnology* 7 (2008), Nr. 5, S. 688–692
- [Hof09] HOFFMANN, Helmuth: Raumtemperaturwachstum von Siliciumoxid-Nanofilmen: neue Chancen für die Plastikelektronik. In: *Angewandte Chemie* 121 (2009), S. 2493–2496
- [Hor99] HORSTMANN, John T.: *MOS-Technologie im Sub-100 nm-Bereich*, Universität Dortmund, Fakultät für Elektrotechnik, Lehrstuhl Bauelemente der Elektrotechnik, Diss., 1999
- [Hor06] HORST, Christian: *MOS-Transistoren mit Nanometergeometrien in allen Raumrichtungen*, Universität Dortmund, Fakultät Elektro- und Informationstechnik, Lehrstuhl Intelligente Mikrosysteme, Diss., 2006
- [Hos96] HOSHINO, Masataka: *Gold thin film vapor growing method*. US Patent 5 491 005, 1996
- [HPD89] HISAMATSU, Y. ; PING, L. ; DASGUPTA, P. K.: Measurement of Trace Level of Atmospheric Sulfur Dioxide with a Gold Film Sensor. In: *Journal of the air pollution control association* 39 (1989), Nr. 7, S. 975–980
- [HS02] HARRIS, Todd ; SZULCZEWSKI, Greg: Evaluation the Role of Coinage Metal Films in the Detection of Mercury Vapor by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 5823–5829



- [HT27] HINNÜBER, Josef ; TAMMANN, Gustav: Über die Löslichkeit von Metallen im Quecksilber und die Potentiale sehr verdünnter Amalgame. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 160 (1927), Nr. 1, S. 249–270
- [Hv01] HOOGVLIET, J. C. ; VAN BENNEKOM, W. P.: Gold thin-film electrodes: an EQCM study of the influence of chromium and titanium adhesion layers on the response. In: *Electrochimica Acta* 47 (2001), S. 599–611
- [HW95] HOLLEMANN, A. F. ; WIBERG, Egon: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1995
- [HWW72] HIRVONEN, J. K. ; WEISENBERGER, W. H. ; WESTMORELAND, J. E. ; MEUSSNER, R. A.: Backscattering investigation of low-temperature migration of chromium through gold films. In: *Applied Physics Letters* 21 (1972), Nr. 1, S. 37–39
- [Int97] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY: *Compendium of Chemical Terminology*. [www.iupac.org/goldbook/T06456.pdf](http://www.iupac.org/goldbook/T06456.pdf), 1997. – 2nd Edition
- [Int09] INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS: *Lithography*. <http://www.itrs.net>, 2009
- [ISI96] INUKAI, Junji ; SUGITA, Satoru ; ITAYA, Kingo: Underpotential deposition of mercury on Au(111) investigated by in situ scanning tunnelling microscopy. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 403 (1996), Nr. 1-2, S. 159–168
- [Jan59] JANGG, G.: Die Bedeutung amalgammetallurgischer Verfahren zur Gewinnung von Reinstmetallen und für die Metallraffination. In: *Metall - Metallwissenschaft und Technik (Berlin)* 13 (1959), Nr. 5, S. 407–411
- [Jør74] JØRGENSEN, Knud D.: A semi-quantitative test for mercury in air. In: *Acta Odontologica Scandinavica* 32 (1974), S. 305–308
- [JTKW05] JING, F. ; TONG, H. ; KONG, L. ; WANG, C.: Electroless gold deposition on silicon(100) wafer based on a seed layer of silver. In: *Applied Physics A* 80 (2005), S. 597–600
- [Kal09] KALLIS, Klaus T.: *Lithographieunabhängige nanoskalige MOS-Technologie auf Bulk-Silizium*, Technische Universität Dortmund, Fakultät

- für Elektrotechnik und Informationstechnik, Lehrstuhl Intelligente Mikrosysteme, Diss., 2009
- [Khl08] KHLBTSOV, Nikolai G.: Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from Extinction Spectra. In: *Analytical Chemistry* 80 (2008), Nr. 17, S. 6620–6625
- [KHS03] KURIBAYASHI, Hitoshi ; HIRUTA, Reiko ; SHIMIZU, Ryosuke: Shape transformation of silicon trenches during hydrogen annealing. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* A21 (2003), Nr. 4, S. 1279–1283
- [KHS<sup>+</sup>04] KURIBAYASHI, Hitoshi ; HIRUTA, Reiko ; SHIMIZU, Ryosuke ; SUDO, Koichi ; IWASAKI, Hiroshi: Investigation of Shape Transformation of Silicon Trenches during Hydrogen Annealing. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (2004), Nr. 4A, S. L468–L470
- [KKNF06] KEEBAUGH, Shawn ; KALKAN, A. K. ; NAM, Wook J. ; FONASH, Stephen J.: Gold Nanowires for the Detection of Elemental and Ionic Mercury. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006), Nr. 9, S. H88–H91
- [KLS67] KEEN, R. S. ; LOEWENSTERN, L. R. ; SCHNABLE, G. L.: Mechanisms of contact failure in semiconductor devices. In: *Reliability Physics Symposium, 1967. Sixth Annual* (1967), S. 216–233
- [KMO<sup>+</sup>06] KIMLING, J. ; MAIER, M. ; OKENVE, B. ; KOTAIDIS, V. ; BALLOT, H. ; PLECH, A.: Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 15700–15707
- [KN94] KLEIN, R. ; NEYER, A.: Silicon micromachining for micro-replication technologies. In: *Electronics Letters* 30 (1994), Nr. 20, S. 1672–1674
- [Köh99] KÖHLER, Michael: *Etching in Microsystem Technology*. VCH-Wiley, 1999
- [Kör96] KÖRBER, Rainer W.: *Studien zur Sorption von Quecksilber aus Abluftströmen an beschichteten porösen Sorbenzien mit anschließender Desorption und Wiedergewinnung des Metalls*, Universität Karlsruhe - Institut für Chemische Technik, Diss., 1996

- [KSE67] KAWASAKI, Koji ; SUGITA, Toshio ; EBISAWA, Shigeo: Change of electrical resistance of Palladium film due to adsorption of Carbon Monoxide. In: *Surface Science* 6 (1967), S. 395–397
- [Lan32] LANGMUIR, Irving: *Surface chemistry*. Nobel Lecture, 14. Dezember 1932, 1932
- [LBWE99] LINK, S. ; BURDA, C. ; WANG, Z. L. ; EL-SAYED, M. A.: Electron dynamics in gold and gold-silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron-phonon relaxation. In: *Journal of chemical physics* 111 (1999), Nr. 3, S. 1255–1264
- [LE99] LINK, Stephan ; EL-SAYED, Mostafa A.: Size and Temperature Dependence of the Plasmon Adsorption of Colloidal Gold Nanoparticles. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 4212–4217
- [LK89] LEDZIONA, J. ; KIERUL, J.: Thickness Dependence of thin Film Conductivity. In: *Physica Status Solidi A* 114 (1989), S. 545–550
- [LL84] LU, Nicky Chau-Chun ; LU, Chih-Yuan: I-V characteristics of Polysilicon resistors at high electric field and the non-uniform conduction mechanism. In: *Solid-State Electronics* 27 (1984), Nr. 8/9, S. 797–805
- [LVS82] LEVENSON, Marc D. ; VISWANATHAN, N. S. ; SIMPSON, Robert A.: Improving Resolution in Photolithography with a Phase-Shifting Mask. In: *IEEE Transactions on electron devices* 29 (1982), Nr. 12, S. 1828–1836
- [LW06] LEE, Ming-Chang M. ; WU, Ming C.: Thermal Annealing in Hydrogen for 3-D Profile Transformation on Silicon-on-Insulator and Sidewall Roughness Reduction. In: *Journal of microelectromechanical systems* 15 (2006), Nr. 2, S. 338–343
- [LWX<sup>+</sup>02] LI, Hui ; WANG, Qingjiang ; XU, Jiming ; ZHANG, Wen ; JIN, Litong: A novel nano-Au-assembled amperometric SO<sub>2</sub> gas sensor: preparation, characterization and sensing behavior. In: *Sensors and Actuators B* 87 (2002), S. 18–27
- [MB56] MEECHAN, C. J. ; BRINKMAN, J. A.: Electrical Resistivity Study of Lattice Defects Introduced in Copper by 1.25-MeV Electron Irradiation at 80 K. In: *Physical Review* 103 (1956), Nr. 5, S. 1193–1202

- [MBH72] McNERNEY, John J. ; BUSECK, Peter R. ; HANSON, Roland C.: Mercury detection by means of thin Gold films. In: *Science* 178 (1972), Nr. 4061, S. 611–612
- [MBOK99] MOIENAFSHARI, R. ; BAR-OZ, B. ; KOREN, G.: Occupational Exposure to Mercury. What level is safe? In: *Canadian Family Physician* 46 (1999), S. 43–45
- [Mer94] MERTENS, Jens: *Bestimmung von Arsen und Quecksilber in Flugaschen mittel Atomabsorptionsspektrometrie*, Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Analytische Chemie, Diplomarbeit, 1994
- [MMH74] MADAMS, C. J. ; MORGAN, D. V. ; HOWES, M. J.: Migration of gold atoms through thin silicon oxide films. In: *Journal of Applied Physics* 45 (1974), Nr. 11, S. 5088–5090
- [Mof84] MOFFATT, William G.: *The handbook of binary phase diagrams*. Genium Publishing Corporation, 1984
- [Moo65] MOORE, Gordon E.: Cramming more components onto integrated circuits. In: *Electronics Magazine* (1965), April
- [Moo75] MOORE, G. E.: Progress in Digital Integrated Electronics. In: *Technical Digest of the International Electron Devices Meeting (IEDM)* (1975), S. 11–13
- [MPP06] MUANPHO, Kwanpong ; PRASERTHDAM, Piyasan ; PAVARAJAN, Varong: Surface Modification for Fabrication of Gold Nanoparticles Thin Film on Glass Substrate. In: *4th Thailand Materials Science and Technology Conference* (2006)
- [MRV02] MANGANIELLO, Lisbeth ; RÍOS, Angel ; VALCÁRCEL, Miguel: A Method for Screening Total Mercury in Water Using a Flow Injection System with Piezoelectric Detection. In: *Analytical Chemistry* 74 (2002), Nr. 4, S. 921–925
- [MS57] MASSMANN, W. ; SPRECHER, D.: Die toxikologische Analyse des Quecksilbers. In: *Archiv für Toxikologie* 16 (1957), S. 264–277
- [MS04] M.CATTANI ; SALVADORI, M. C.: Electrical Resistivity of Platinum and Gold Thin Films: A theoretical approach. In: *Surface Review and Letters* 11 (2004), Nr. 3, S. 283–290
- [Nic78] NICOLET, M.-A.: Diffusion Barriers in Thin Films. In: *Thin Solid Films* 52 (1978), S. 415–443

- [NKWD97] NOWAKOWSKI, Robert ; KOBIELA, Tomasz ; WOLFRAM, Zbigniew ; Dus, Ryszard: Atomic force microscopy of Au/Hg alloy formation on thin Au films. In: *Applied Surface Science* 115 (1997), Nr. 3, S. 217–231
- [Nor27] NORDLANDER, Birger W.: Selenium Sulfide - A New Detector for Mercury Vapor. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 19 (1927), Nr. 4, S. 518–521
- [Now82] NOWICKI, Ronald S.: Diffusion Barriers Between Gold and Semiconductors. In: *Gold Bulletin* 15 (1982), Nr. 1, S. 21–24
- [NRL06] NOLAN, Elizabeth M. ; RACINE, Maryann E. ; LIPPARD, Stephen J.: Selective Hg(II) Detection in Aqueous Solution with Thiol Derivatized Fluoresceins. In: *Inorganic Chemistry* 45 (2006), S. 2742–2749
- [NS92] NEDON, Wolfgang ; SCHNEIDER, Siegfried: *Antique mirror and its manufacturing process*. Patent EP19920121836, 1992. – Fraunhofer-Gesellschaft, Zur Förderung der Angewandten Forschung
- [NTJK75] NAOUM, Magdi M. ; TÖLGYESSY, J. ; JESNÁK, V. ; KLEHR, E. H.: Radio-release determination of Mercury vapour in air using radioactive Kryptonate of Selenium Sulfide. In: *Journal of Radioanalytical Chemistry* 25 (1975), S. 129–140
- [NTS08] NABOK, Alexei ; TSARGORODSKAYA, Anna ; SURYAJAYA: Ellipsometry study of ultra thin layers of evaporated gold. In: *physica status solidi C* 5 (2008), Nr. 5, S. 1150–1155
- [Ohr01] OHRING, Milton: *Materials Science of Thin Films - 2nd edition*. Academic Press, 2001
- [PVC80] PUGACHEV, A. T. ; VOLKOV, Yu. A. ; CHURAKOVA, N. P.: Thermophysical properties of thin metal films. In: *Journal of Engineering Physics* 38 (1980), Nr. 4, S. 606–613
- [RHC06] REX, Matthew ; HERNANDEZ, Florencio E. ; CAMPIGLIA, Andres D.: Pushing the Limits of Mercury Sensors with Gold Nanorods. In: *Analytical Chemistry* 78 (2006), S. 445–451
- [RMM<sup>+</sup>06] RAFFA, V. ; MAZZOLAI, B. ; MATTOLI, V. ; MONDINI, A. ; DARIO, P.: Model validation of a mercury sensor, based on the resistivity variation of a thin gold film. In: *Sensors and Actuators B* 114 (2006), S. 513–521

- [RR80] RAHMAN, A. ; RAVEN, M. S.: Non-ohmic characteristics and electron emission from electroformed Al-Au couples and gold thin films. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 13 (1980), S. 701–713
- [SA04] SPURK, Joseph H. ; AKSEL, Nuri: *Strömungslehre. Eine Einführung in die Theorie der Strömungen*. Springer-Verlag, 2004. – fünfte Auflage
- [SBJ97] SATO, Toshihiko ; BROWN, David ; JOHNSON, Brian F. G.: Nucleation and growth of nano-gold colloidal lattices. In: *Chemical Communications* 11 (1997), S. 1007–1008
- [Sch03] SCHAMBACH, Kwan: *Entwurf, Herstellung und Charakterisierung eines mikromechanischen Quecksilbersensors*, Universität Dortmund, Fakultät für Elektrotechnik, Arbeitsgebiet Mikroelektronik, Diss., 2003
- [Sch08] SCHWEDT, Georg: *Analytische Chemie*. Wiley-VCH, 2008
- [SD79] SHARMA, Dinesh C. ; DAVIS, Peter S.: Direct Determination of Mercury in Blood by Use of Sodium Borohydride Reduction and Atomic Absorption Spectrophotometry. In: *Clinical Chemistry* 25 (1979), S. 769–772
- [ŠE81] ŠEBELÍK, P. ; ECKERTOVÁ, L.: Resistivity changes of evaporated Ti films caused by sorption of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. In: *Czechoslovak Journal of Physics B* 31 (1981), S. 732–743
- [SFC73] SVARE, Carl W. ; FRANK, Clyde W. ; CHAN, Kai C.: Quantitative Measure of Mercury Vapor Emission from Setting Dental Amalgam. In: *Journal of Dental Research* 52 (1973), Nr. 4, S. 740–743
- [Shi84] SHIH, D. Y.: The effect of hydrogen chemisorption on the conductivity of evaporated aluminium films. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2 (1984), Nr. 2, S. 225–230
- [SIK<sup>+</sup>04] SUDOH, Koichi ; IWASAKI, Hiroshi ; KURIBAYASHI, Hitoshi ; HIRUTA, Reiko ; SHIMIZU, Ryosuke: Numerical Study on Shape Transformation of Silicon Trenches by High-Temperature Hydrogen Annealing. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (2004), Nr. 9A, S. 5937–5941
- [SL31] STOCK, Alfred ; LUX, Hermann: Die quantitative Bestimmung kleinster Quecksilbermengen. In: *Zeitschrift für Angewandte Chemie* 44 (1931), Nr. 11, S. 200–206

- [SLK<sup>+</sup>03] SOON, Lim ; LING, Dawn M. ; KUAN, Marcus ; YEE, Kwong W. ; CHEONG, Daniel ; ZHANG, Galor: Application of IR-OBIRCH to the Failure Analysis of CMOS Integrated Circuits. In: *Proceedings of the 10th IPFA - International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits 10* (2003), S. 86–91
- [SMV<sup>+</sup>06] SALVADORI, M. C. ; MELO, L. L. ; VAZ, A. R. ; WIEDERKEHR, R. S. ; TEIXEIRA, F. S. ; CATTANI, M.: Platinum and gold thin films deposited by filtered vacuum arc: morphological and crystallographic grain sizes. In: *Surface & Coatings Technology 200* (2006), S. 2965–2969
- [Son52] SONDHEIMER, E. H.: The mean free path of electrons in metals. In: *Advances in Physics 1* (1952)
- [Sto09] STONEY, Gerald G.: The tension of metallic films deposited by electrolysis. In: *Proceedings of the Royal Society A A82* (1909), Nr. 172, S. 172–175
- [SVFM04] SALVADORI, M. C. ; VAZ, A. R. ; FARIAS, R. J. C. ; M.CATTANI: Electrical Resistivity of Nanostructured Platinum and Gold Thin Films. In: *Surface Review and Letters 11* (2004), Nr. 2, S. 223–227
- [SW08] SINGH, Jagdeep ; WHITTEN, James E.: Adsorption of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces and Adsorbate Interaction with Thermally Deposited Gold. In: *Journal of Physical Chemistry C 112* (2008), S. 19088–19096
- [TL77] TOLG, Günther ; LORENZ, Irmgard: Quecksilber - ein Problemelement für den Menschen? In: *Chemie in unserer Zeit 11* (1977), Nr. 5, S. 150–156
- [TOS96] TODA, Kei ; OCHI, Koji ; SANEMASA, Isao: NO-sensing properties of Au thin film. In: *Sensors and Actuators B 32* (1996), S. 15–18
- [Tur85a] TURKEVICH, John: Colloidal Gold - Part I. In: *Gold Bulletin 18* (1985), Nr. 3, S. 86–91
- [Tur85b] TURKEVICH, John: Colloidal Gold - Part II. In: *Gold Bulletin 18* (1985), Nr. 4, S. 125–131
- [Umw01] UMWELTBUNDESAMT: Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU). In: *Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken in der Chloralkaliindustrie* (2001)

- [U.S] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY: *Mercury Emission Control R&D*. fossil.energy.gov/programs/powersystems/pollutioncontrols/overview\_mercurycontrols.html, . – Online; besucht am 24.01.2009
- [USH97] UHLIG, Albrecht ; SCHNAKENBERG, Uwe ; HINTSCHE, Rainer: Highly Sensitive Heavy Metal Analysis on Platinum- and Gold-Ultramicroelectrode Arrays. In: *Electroanalysis* 9 (1997), Nr. 2, S. 125–129
- [van58] VAN DER PAUW, L. J.: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Reports* 13 (1958), Nr. 1, S. 1–9
- [van59] VAN DER PAUW, L. J.: A method of measuring specific resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: *Philips Technical Review* 20 (1958/59), Nr. 8, S. 220–224
- [VPD08] VÖRÖS, Nikolett M. ; PATAKFALVI, Rita ; DÉKÁNY, Imre: Alkylthiol-functionalized gold nanoparticles for sensing organic vapours: The connection between the adsorption isotherm and the sensor resistance. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 329 (2008), S. 205–210
- [VSS88] VARCHENYA, S. A. ; SIMANOVSKIS, A. ; STOLYAROVA, S. V.: Adhesion of thin metallic films to non-metallic substrates. In: *Thin Solid Films* 164 (1988), S. 147–152
- [Was03] WASER, Reiner: *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003
- [WMF96] WIDMANN, Dietrich ; MADER, Hermann ; FRIEDRICH, Hans: *Technologie hochintegrierter Schaltungen*. Springer-Verlag, 1996. – zweite Auflage
- [Yaw99] YAWS, Carl L.: *Chemical Properties Handbook*. McGraw-Hill, 1999
- [YLC03] YU, Aimin ; LIANG, Zhijian ; CARUSO, Frank: Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Dense Gold Nanoparticle Films. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 9, S. 1203–1207
- [YSK97] YONEZAWA, Tetsu ; SUTOH, Mizuki ; KUNITAKE, Toyoki: Practical Preparation of Size-Controlled Gold Nanoparticles in Water. In: *Chemistry Letters* 26 (1997), Nr. 7, S. 619–620



- [Zha07] ZHANG, Zhuomin M.: *Nano-Microscale Heat Transfer*. McGraw-Hill, 2007
- [ZKv59] ZWIETERING, P. ; KOKS, H. L. T. ; VAN HEERDEN, C.: Quantitative aspects of the changes in the electrical conductivity of metals due to chemisorption. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 11 (1959), S. 18–25
- [ZWW96] ZHAO, Xiao-Mei ; WILBUR, James L. ; WHITESIDES, George M.: Using Two-Stage Chemical Amplification To Determine the Density of Defects in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 3257–3264 & 5504
- [ZZ06] ZHAO, Yan ; ZHONG, Zhenqi: Tuning the Sensitivity of a Folder-Based Mercury Sensor by its Folding Energy. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 9988–9989

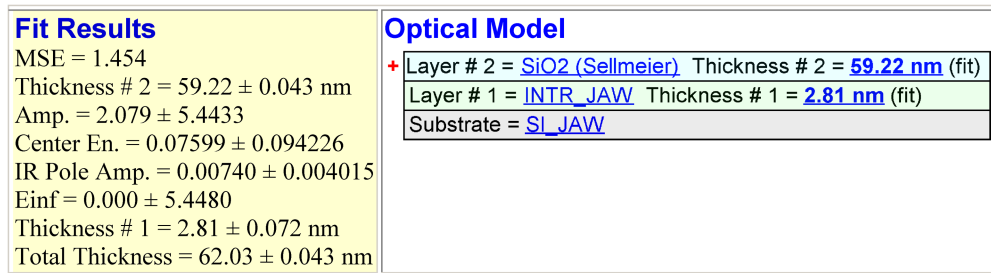


# Anhang A

## Ellipsometermessungen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Ellipsometers *Woollam M-2000V* zur Übersicht gezeigt. Die entsprechenden mathematischen Berechnungsmodelle für die jeweilige Schichtenfolge sind aus den Messprotokollen in den Abbildungen ersichtlich.

Die leichten Abweichungen in den Siliziumdioxidschichtwerten sind vor dem Hintergrund zu betrachten, dass bei einer wiederholten Messung nicht der gleiche Messpunkt angefahren bzw. die gleiche Probe verwendet werden kann.



### Experimental and Model Generated Data Fits

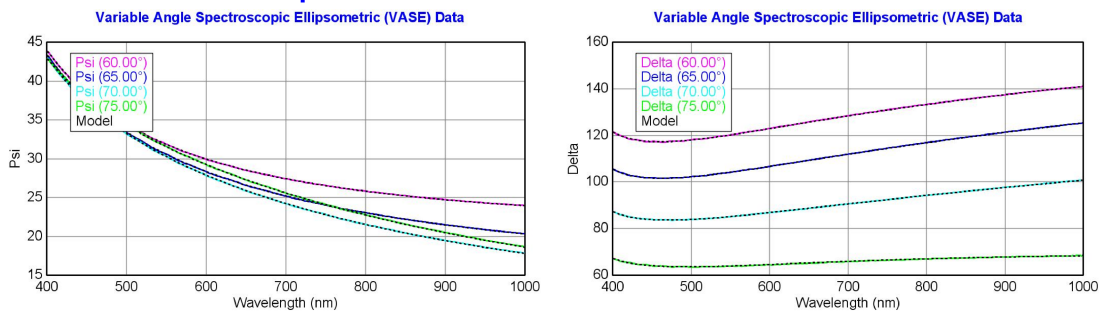
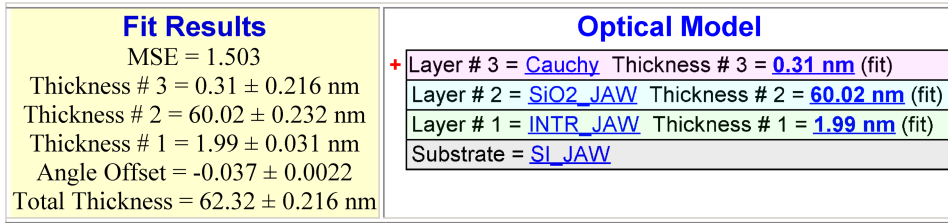


Abbildung A.1: Vermessung der thermisch aufgewachsenen Siliziumdioxidschicht mit Hilfe eines Ellipsometers.



### Experimental and Model Generated Data Fits

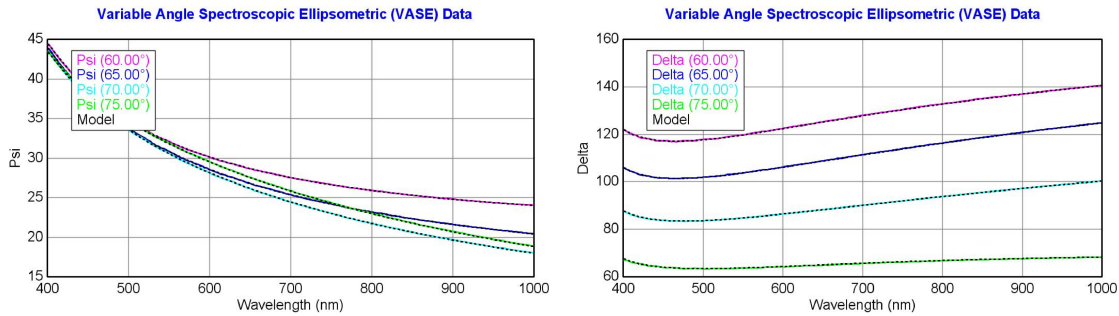
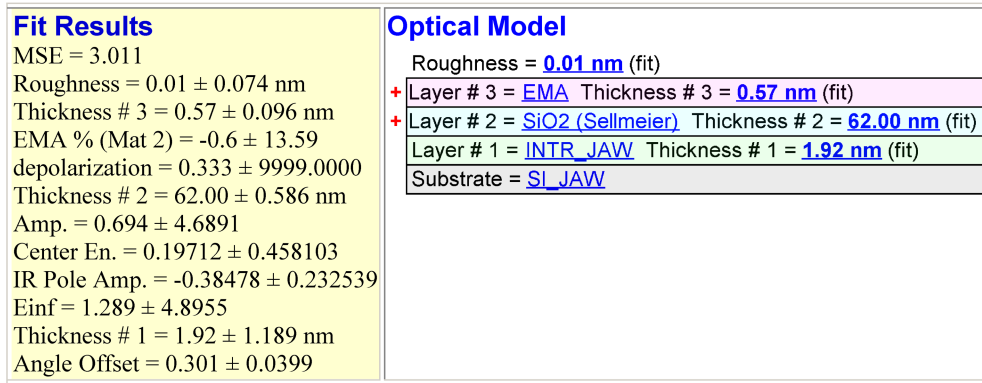


Abbildung A.2: Vermessung der thermisch aufgewachsenen Siliziumdioxid-schicht mit nachfolgender APTMS-Monolagenschicht durch ein Ellipsometer.



### Experimental and Model Generated Data Fits

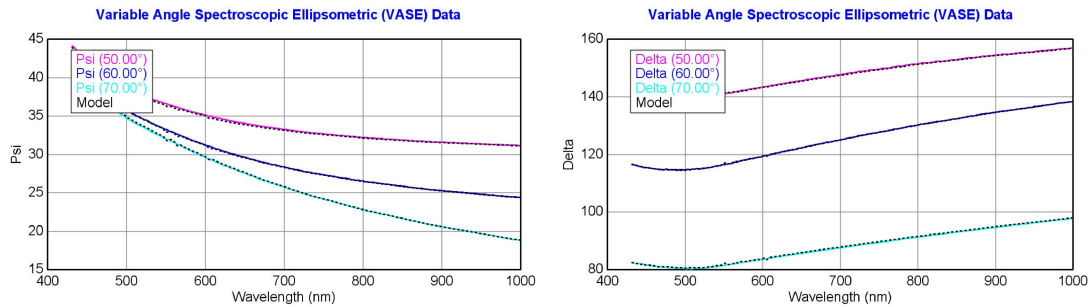
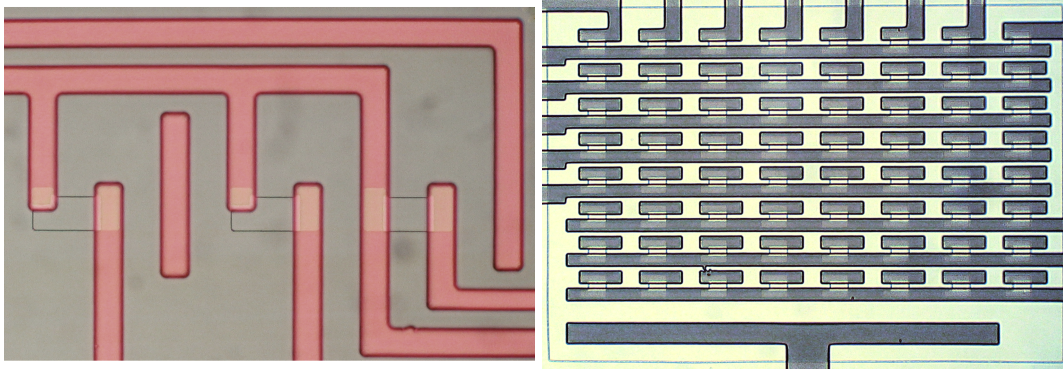


Abbildung A.3: Vermessung der thermisch aufgewachsenen Siliziumdioxid-schicht nach erfolgter Au-Nanopartikelbelegung mit Hilfe eines Ellipsometers.

# Anhang B

## Layoutdesigns

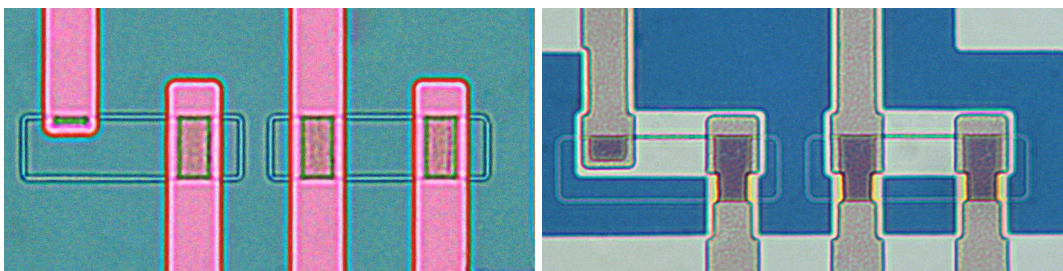
Die zur Strukturierung verwendeten Ebenen und das zugehörige Layout ist in Abbildung B.3 abgebildet. Es gibt neben der dort abgebildeten aus mechanischen Stabilitätsgründen gewählte Hufeisenform für die TEOS-Oxidhilfsschicht in weiteren Layouts auch rechteckige Designs für die Hilfsschicht (vgl. Abbildung B.2). Beide Designs ergeben Nanostege ohne erkennbare Unterschiede. Zur Prozesskontrolle sind so genannte 64er-Felder (vgl. Abbildung B.1(b)) im Layout eingebracht, an Hand derer eine schnelle Kontrolle über den Erfolg und die Ausbeute an Nanostegen durchführbar ist. Die Abbildung zeigt, dass nahezu alle Nanostege (hier 50 nm weite Stege) vollständig ausgebildet sind.



(a) 10µm lange Poly-Siliziumnanostege ohne Anwendung der Cut-Maske mit entsprechendem Ätzprozess. Verwendung des „Hufeisen“-Designs für die Hilfsschichtstrukturierung.

(b) Feld mit 64 Poly-Silizium(doppel)nanostegen ohne Anwendung der Cut-Maske mit entsprechendem Ätzprozess. Verwendung des „Hufeisen“-Designs für die Hilfsschichtstrukturierung.

Abbildung B.1: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Poly-Siliziumstegen.



(a) Vollständig umlaufende Poly-Siliziumnanostege ohne Anwendung der Cut-Maske mit entsprechendem Ätzprozess.

(b) „Aufgeschnittene“ Poly-Siliziumnanostege nach Anwendung der Cut-Maske mit entsprechendem Ätzprozess. Ein leichter „Abdruck“ des entfernten Nanostegs verbleibt. Eine leichte Unterätzung an den Zuleitungen entsteht während des Ätzens, da diese Bereiche seitlich nicht durch die Cut-Maske gesondert abgedeckt werden.

Abbildung B.2: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Poly-Siliziumstegen, die unter Anwendung einer Rechteck-Struktur der Hilfsschichtmaske erstellt worden sind.

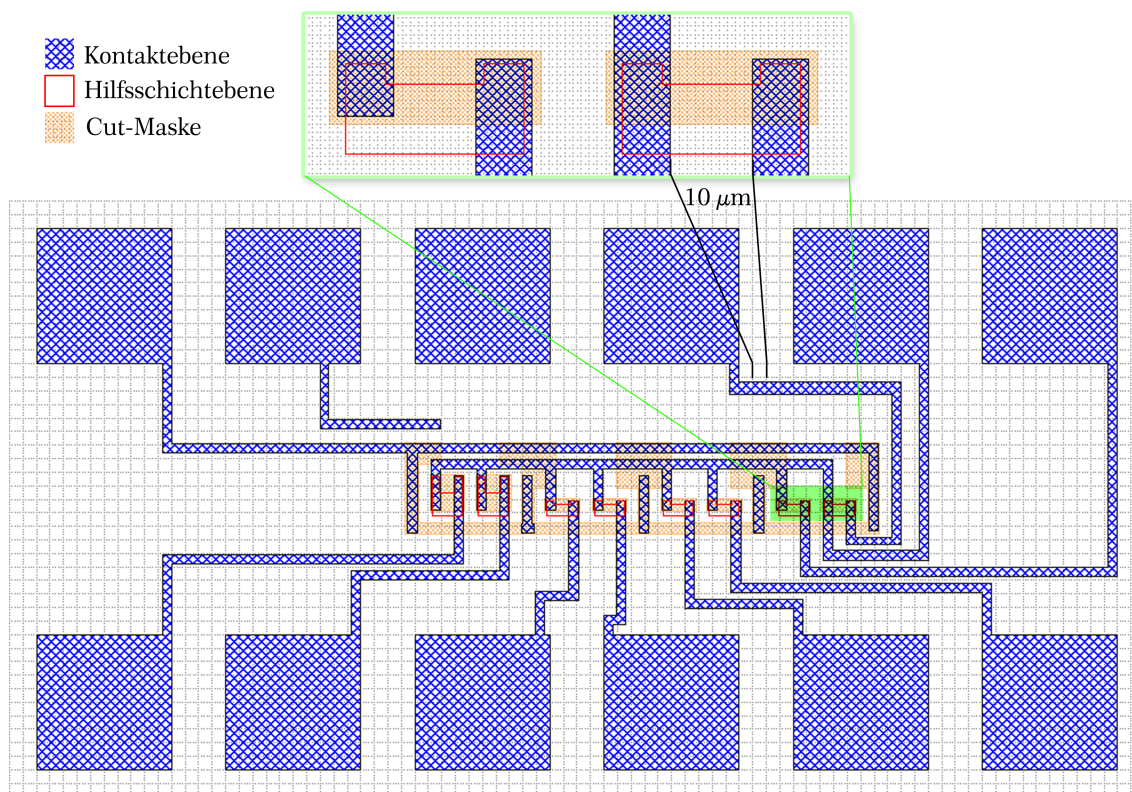


Abbildung B.3: Design der für den Nanosteg-Sensor verwendeten Strukturgrundlage. Die rote Linie („Hilfsschichtmaske“) definiert die Bereiche (hier hufeisenförmig) in denen das TEOS-Siliziumdioxid nach dem Ätzschritt zurück bleibt. Um diese Struktur herum bildet sich im Depositions- und Rückätzprozess der Nanosteg aus Siliziumnitrid, welcher dann mit der Kontaktebene stabilisiert und kontaktiert wird, bevor das TEOS-Oxid nasschemisch entfernt wird. Nach der Übertragung der Kontaktmaske und des Siliziumnitrid-Nanostegs in das Polysilizium wird die Cut-Maske aufgebracht und im folgenden Ätzschritt der freie Teil des Polysilizium-Nanostegs entfernt.

