

Entwicklung eines miniaturisierten Quecksilbersensors für die mobile Schnellanalytik im Umweltbereich

Projektleiter

Prof. Dr. Klaus Eden

Forschungsschwerpunkt

Mikrosensorik

Zeitraum

2002–2005

Mitarbeiter

Dr. Kwan Schambach

Kooperation

Prof. Dr.
Gerhard Wiegleb

Förderung

Deutsche Bundesstiftung Umwelt,
DBU Osnabrück

Projektentwicklung

GEMINUS e. G.,
Dortmund

Kontakt

Prof. Dr. Klaus Eden,
Fachbereich
Informations- und
Elektrotechnik,
Fachhochschule
Dortmund,
Sonnenstraße 96,
44139 Dortmund,
Telefon:
(0231) 9112-108,
E-mail: eden@
fh-dortmund.de

Zielsetzung

Ziel des Projektes war die Entwicklung und Herstellung eines mikromechanischen Quecksilbersensors, sowie der Aufbau eines Prototypen für ein portables, batteriebetriebenes Handmessgerät für die mobile Schnellanalytik (Umwelt- und Personenschutz) von Quecksilber.

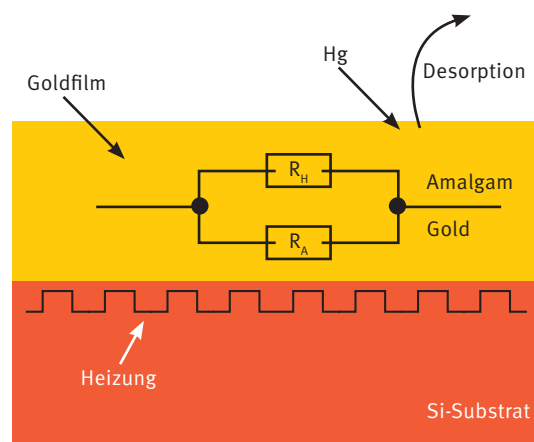
Die von Quecksilber ausgehenden Gefahren für den Menschen sind bereits seit langem bekannt. In der Geräte- und Apparatechnik wird Quecksilber zur Herstellung von Leuchtstoffröhren, Schaltern, Batterien und Gleichrichtern verwendet. In der Verfahrenstechnik wird es als Kathodenmaterial (Chlor-Alkali-Elektrolyse) und zum Herauslösen von Gold und Silber aus edelmetallhaltigem Sand eingesetzt.

Im Gesundheitswesen dient Quecksilber zur Wunddesinfektion und zur Herstellung von Manometern, Fieberthermometern, sowie Blutdruckmessgeräten. Silberamalgam, eine Legierung aus Quecksilber und Silber, wird bis heute in der Zahnmedizin als Zahnfüllung genutzt. In der Bundesrepublik Deutschland liegt die insgesamt verwendete Menge von Quecksilber bei etwa 250 t pro Jahr.

Die gesetzlichen Vorgaben zum Schutz von Personen und Umwelt werden durch den MAK-Wert geregelt, der für Quecksilber $0,1 \text{ mg/m}^3$ beträgt. Zum Nachweis von Quecksilber werden derzeit technisch aufwendige Verfahren wie die Atom-Absorption-Spektroskopie oder die Atom-Fluoreszenz-Spektroskopie eingesetzt. Der Einsatz der Silizium-Mikromechanik ermöglicht die Entwicklung eines miniaturisierten Sensorelementes mit geringen Dimensionen und geringer elektrischer Leistungsaufnahme. Daher lässt sich ein mobiles Handgerät zur Quecksilbermessung realisieren.

Projektverlauf

Auf der technologischen Basis der Silizium-Mikromechanik ist ein Goldfilmsensor aufgebaut worden, der nach dem Gold-Amalgamverfahren arbeitet. In Anwesenheit von Quecksilberatomen bildet sich an der Oberfläche einer 40 nm dünnen Goldleitbahn eine Amalgamschicht, die eine Änderung des elektrischen Widerstandes der Leitbahn bewirkt. Die Arbeitsschritte lassen sich wie folgt definieren: Sensorentwicklung, Schichttechnologie und Sensorherstellung, Kalibrationsmessplatz, Charakterisierung der Quecksilbersensoren, Aufbau eines Prototypen eines Handmessgerätes



Ergebnisse

Zur Stabilisierung der Messsignale des mikromechanischen Quecksilbersensors sind die Goldleitbahnen im Sensorlayout mäanderförmig strukturiert, was zu einer größeren freien Goldoberfläche führt, und in Form einer Wheatstone Brücke aufgebaut. Des Weiteren ist unterhalb dieser Wheatstone Brücke eine Schicht aus PolySilizium integriert, die als Heizung für eine Regeneration des Sensors genutzt wird. Damit die Temperatur während der Ausheizphase bestimmt werden kann, ist ein Temperatursensor in der Mitte des Brückenlayouts vorhanden.

Die Herstellung des Quecksilbersensors erfolgte in einem modifizierten CMOS-Prozess, der die Deposition von Goldschichten und eine Rückseitenätzung des Si-Wafers ermöglicht. Da die Goldschicht die eigentliche Quecksilbersensitive Schicht darstellt, ist an dieser Stelle eine sehr sorgfältige Prozessführung notwendig. Die Haftungs- und die elektrischen Eigenschaften der Goldschicht hängen maßgeblich von der Beschaffenheit des Goldes, der Oberflächenrauigkeit und Reinheit der Grenzschichten ab.

Im letzten Prozessschritt erfolgt die Strukturierung der Waferrückseite durch eine anisotrope Ätzung in KOH-Lösung. Hierdurch wird erreicht, dass die Sensorstruktur sich auf einer 200 nm dünnen Siliziumnitridmembrane befindet und eine thermische Trennung zum Si-Substrat vorliegt. Während der Heizphase ist somit der Wärmefluss in das Si-Substrat deutlich reduziert und eine geringere Heizleistung ist notwendig.

Zur Charakterisierung der Quecksilbersensoren ist ein Kalibrationsmessplatz unter LabVIEW aufgebaut worden, der die gezielte Vorgabe von Queck-

silber-Konzentrationsprofilen ermöglicht. Kernstück ist eine beheizbare Quecksilberquelle, die mit Reinfluft durchströmt wird und in Abhängigkeit vom Durchfluss am Ausgang einen Gasstrom mit definierter Quecksilberkonzentration bereitstellt.

Erste Messungen mit Quecksilberkonzentrationen von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zeigen eine deutliche Änderung der Sensorsignale von 20 mV bis 100 mV innerhalb einer Minute nach Beaufschlagung mit Quecksilber. Berücksichtigt man das integrale Verhalten des Sensorsignales, so ergeben sich Signalhübe von 0,4 Vmin bis 2,3 Vmin für eine Integrationszeit von 10 min.

Nach Durchführung einer Messung ist eine Regeneration der Gold-/Amalgamschicht durchzuführen. Dabei werden die Goldbahnen mittels der integrierten Heizung auf Temperaturen von 150°C bis 200°C aufgeheizt. Dieses führt zu einer Desorption der Hg-Atome aus der Gold/Amalgamschicht. Nach ca. 10 min bis 15 min liegt wieder eine reine Goldschicht vor und eine neue Messung kann gestartet werden.

Der entwickelte Prototyp für das Handmessgerät besteht prinzipiell aus einer Mikrocontroller-schaltung. Die Sensorsignale und die Signale des Temperatursensors werden dem Mikrocontrollerbaustein (PIC16F873) zugeführt. Die implementierte Software bereitet die Messdaten auf und stellt diese auf einem LCD-Display dar. Eine Überschreitung des MAK-Grenzwertes löst einen Alarm aus. Zur Datensicherung können die Messdaten über eine RS232 Schnittstelle auf einen PC übertragen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit Hilfe des mikromechanischen Quecksilbersensors Konzentrationen unterhalb

des MAK-Grenzwertes schnell nachweisen lassen. Durch den Aufbau eines Handmessgerätes lassen sich somit einfach mobile Analysen im Umweltbereich durchführen.

Präsentationen/Publicationen

Präsentation des Projektes auf der Achema 2000, Frankfurt, 22.05.–27.05.2000

Patent „Sensorelement und Verfahren zur quantitativen Erfassung von Quecksilber“
DE 10009969C2

Forschungstage „effet 2001“ FH-Dortmund

„Micromachined Mercury Sensor“
Konferenz ESSDERC 2002, Florence

Ausstellung „Mikrowelten Rathaus“ Dortmund, Juni 2002

K. Schambach, K. Eden, K. Schumacher, G. Wiegleb
„Mikromechanischer Quecksilbersensor“
GIT Labor Fachzeitschrift 9/2002, p.2-4

Zukunft des Projektes

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass eine kommerzielle Realisierung eines mobilen Handmessgerätes zur Quecksilbermessung machbar ist. Hierzu sind allerdings weitergehende Qualifikationen und Langzeitmessungen des Sensorelementes bzgl. Reproduzierbarkeit und Lebensdauer notwendig. Durch das Projekt konnten die grundlegenden Entwicklungen zum Sensoraufbau und zur Sensorherstellung durchgeführt werden. Der nächste Schritt wäre eine Produktentwicklung in Zusammenarbeit mit einem industriellen Partner. Erste Gespräche hierzu wurden bereits geführt.