



(10) **DE 10 2015 110 367 A1** 2016.12.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 110 367.2**

(22) Anmeldetag: **26.06.2015**

(43) Offenlegungstag: **29.12.2016**

(51) Int Cl.: **C01F 11/00** (2006.01)

H01L 21/306 (2006.01)

G01N 21/95 (2006.01)

G01N 21/35 (2006.01)

A61K 6/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

**Karlsruher Institut für Technologie, 76131
Karlsruhe, DE**

(74) Vertreter:

**Fitzner PartGmbB Rechtsanwalt und
Patentanwälte, 40878 Ratingen, DE**

(72) Erfinder:

**Thissen, Peter, 76297 Stutensee, DE; Bergdolt,
Samuel, 76706 Dettenheim, DE; Wohlgemuth,
Jonas, 67454 Haßloch, DE; Schuhmann, Rainer,
76149 Karlsruhe, DE; Königer, Franz, Buhl, FR;
Ehbrecht, Anke, 76187 Karlsruhe, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US 2002 / 0 144 888 A1

US 2007 / 0 238 808 A1

US 2013 / 0 164 359 A1

WO 2009/ 062 973 A2

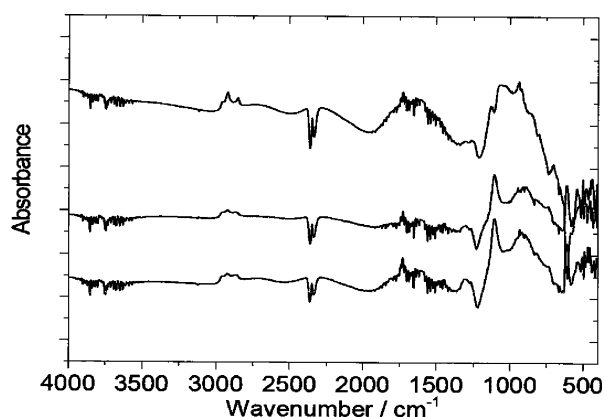
JP S61141996 A englischsprachiger JPO-
abstract und Derwent-abstract, AN_WPI :
1986209014

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Online-Phosphor-Nachweis durch Infrarotspektroskopie**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Kalziumarsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht, dessen Herstellung und Verwendung.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Kalziumarsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht, dessen Herstellung und Verwendung.

[0002] Beschichtete oder teilbeschichtete sowie mit unterschiedlichen Elementen dotierte Silicium enthaltende Substrate sind z. B. aus der Halbleiter-Technologie bekannt. Ferner ist aus der Forschung z. B. Wolastonit als Silicium enthaltendes Substrat bekannt, das eine Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase aufweist (Ebert et al., Applied Surface Science 290, S. 207, 2014). Konkrete, praktische Anwendungen werden in dieser Veröffentlichung jedoch nicht genannt.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Einheiten oder Vorrichtung auf Basis bekannter, kostengünstiger und leicht zugänglicher Silicium enthaltenden Substrate zur Verfügung zu stellen. Ferner sollen diese neuen Einheiten oder Vorrichtungen vielfach anwendbar sein, einfach und kostengünstig in der Herstellung sowie leicht zu handhaben sein.

[0004] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Kalziumarsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht.

[0005] Dieses Silicium enthaltende Substrat wird im Folgenden als erfindungsgemäße Einheit oder Vorrichtung bezeichnet. Erfindungsgemäß bezeichnet der Begriff „Schicht“ einen molekularen Monolayer.

[0006] In einer Ausführung kann eine Schicht auch mehrere Monolayer enthalten.

[0007] In unterschiedlichen Varianten der vorliegenden Erfindung kann die erfindungsgemäße Einheit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 oder mehrere Schichten Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat aufweisen. Möglich sind auch Mischschichten aus Kalziumphosphat und Kalziumarsenat oder auch Schichten enthaltend oder bestehend aus den o. g. Kalziumphosphat- bzw. Kalziumarsenat-Hydrate.

[0008] In einer Ausführung der vorliegenden Erfindung liegt das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat in einer Hydroxylapatit-ähnlichen Struktur vor.

[0009] Erfindungsgemäß zeigt eine Hydroxylapatit-ähnliche Struktur dieselbe Kristallstruktur wie Hy-

droxylapatit. Das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat der erfindungsgemäßen Einheit kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem, bevorzugt Hexagonalbipyramidal (6/m nach Hermann-Mauguin), insbesondere in der Raumgruppe P 63/m (Raumgruppe Nr 176) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In einer Ausführung liegt das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat der erfindungsgemäßen Einheit in der o. g. Kristallstruktur vor. Da die Schicht aus Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat erfindungsgemäß nicht ausreichend dick sein muss um vollständige Elementarzellen aufzuweisen, wird die Kristallstruktur im Sinne der Erfindung als Hydroxylapatit-ähnlich bezeichnet.

[0010] In einer weiteren Ausführung ist das Silicium enthaltende Substrat eine Silicium- und/oder Siliciumdioxid-Quelle. Erfindungsgemäß bedeutet dies, dass durch äußere Einwirkung, also durch physikalische Kraft oder aufgrund chemischer Reaktionen Silicium und/oder Siliciumdioxid aus dem Silicium enthaltenden Substrat herausgelöst und/oder freigesetzt wird. In einer Alternative wird dabei Silicium aus dem Substrat herausgeätzt, so dass das Substrat eine raue Oberfläche aufweist.

[0011] In einer weiteren Ausführung der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Einheit eine Siliciumdioxid-Schicht, die bevorzugt zwischen dem Silicium enthaltenden Substrat und der Kalziumphosphat- und/oder Kalziumarsenat-Schicht angeordnet ist.

[0012] In einer Ausführung wird das Silicium enthaltende Substrat ausgewählt aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus Silicium-Wafer, Silicium-Pulver oder Siliciumdioxid enthaltende Materialien, bevorzugt Glas. Wesentlich für das Substrat ist, dass Silicium und/oder Siliciumdioxid daraus freigesetzt werden kann.

[0013] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Einheit umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

- a) Aktivierung eines Silicium enthaltenden Substrats;
- b) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt a) mit einer wässrigen Kalziumhydroxid-Lösung ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- c) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung.

[0014] Die Aktivierung gemäß Schritt a) erfolgt mit einer sog. „Piranha-Lösung“. Hierzu wird im Teilschritt a1) das Silicium enthaltende Substrat mit der Piranha-Lösung in Kontakt gebracht, z. B. gespült, bevorzugt eingetaucht. Erfindungsgemäß handelt es sich bei der Piranha-Lösung um eine Mischung aus H_2O_2

in einer Konzentration von 30 Gew.% und H_2SO_4 in einer Konzentration von 96%, im Verhältnis 1:3. Das Substrat wird für die Aktivierung bei erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 50–100°C, besonders bevorzugt bei 60–90°C, insbesondere bei 80°C für 10–60 Minuten, bevorzugt 20–50 Minuten, insbesondere 30 Minuten in Kontakt gebracht.

[0015] Im zweiten Teilschritt der Aktivierung a2) wird das Substrat gründlich mit Wasser gereinigt, also darin eingetaucht, bevorzugt gespült. Das hierzu benutzte Wasser ist entsalzt, d. h. es handelt sich um bidestilliertes H_2O oder Wasser, welches über einen Ionenaustauscher entsalzt wurde.

[0016] In dem zweiten Schritt b) wird das Produkt aus Schritt a), also das aktivierte Silicium enthaltende Substrat, mit einer wässrigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung in Kontakt gebracht, d. h. damit gespült oder darin eingetaucht. Bei der Kalziumhydroxid-Lösung handelt es sich um eine konzentrierte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, bevorzugt eine gesättigte Lösung. Das aktivierte Substrat wird bei Raumtemperatur, also bei 20–30°C, bevorzugt bei 25°C, für 6–24 Stunden, bevorzugt 8–16 Stunden, besonders bevorzugt für 12 Stunden, mit der Kalziumhydroxid-Lösung in Kontakt gebracht. Bei Kontakt mit der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung werden Silicium-Atome oder Siliciumdioxid-Moleküle aus dem Substrat freigesetzt und gehen in Form von $\text{Si}(\text{OH})_4$, (Kieselsäure) in Lösung. Demgemäß handelt es sich bei dem Silicium enthaltenden Substrat um eine Silicium und/oder Siliciumdioxid-Quelle.

[0017] Die Kieselsäure kondensiert in einer Folgereaktion mit Kalziumhydroxid zu Kalzium-Silikat CaSi_3O_9 oder dem entsprechenden Hydrat.

[0018] Im Verfahrensschritt b) sollte die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid CO_2 vermieden werden, um die Reaktion von Kalziumhydroxid mit Kohlenstoffdioxid zu Kalziumkarbonat zu unterdrücken.

[0019] Die Anwesenheit von CO_2 in Schritt b), insbesondere während der Reaktion von Kalziumhydroxid mit Kieselsäure kann z. B. durch kontinuierliches Spülen der Lösung bzw. des Gefäßes, in welchem sich das aktivierte Substrat und die Kalziumhydroxid-Lösung befindet, mit Argon, Stickstoff oder einem anderen Schutzgas unterbunden werden.

[0020] In einer Alternative wird das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere Schritt b), in einer Durchflussszelle durchgeführt. Das Silicium enthaltende Substrat, zum Beispiel ein Silicium-Wafer, insbesondere ein aktivierter Silicium-Wafer wird in die Durchflussszelle eingesetzt. Bei der Durchflussszelle handelt es sich um ein formstabiles Gehäuse, bevorzugt aus Teflon, mit Teflon beschichtetes formstabiles Material, Metall, insbesondere Edelstahl, welches gegenüber den verwendeten und auftretenden Lö-

sungen wie Kalziumhydroxid, Kieselsäure sowie weitere oben erwähnten Reagenzien inert ist. Wesentlich ist ferner, dass die verwendeten Materialien keine Silicium-Quellen darstellen. Die Durchflussszelle ist ein geschlossenes Gebilde mit drei Öffnungen, wobei es sich um einen Zulauf und einen Ablauf für die die mit Schutzgas gespülte Kalziumhydroxid-Lösung handelt, durch die dritte Öffnung wird die Durchflussszelle mit dem Substrat bestückt. Diese Öffnung ist bevorzugt gasdicht verschließbar, zum Beispiel mit einem verschraubbaren Deckel, um Eindringen von CO_2 zu vermeiden und ggf. ein unkontrolliertes Ausströmen des Schutzgases. Durch Zu- und Ablauf wird die Durchflussszelle mit Schutzgas gespülter Kalziumhydroxid-Lösung versorgt.

[0021] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch eine Durchflussszelle mit Zu- und Ablauf für ein Fluid, bevorzugt eine mit inertem Schutzgas gespülte Lösung, ggf. verschließbare, bevorzugt gasdicht verschließbare Öffnung für die Bestückung der Durchflussszelle, wobei die Durchflussszelle aus einem gegenüber den eingesetzten Reagenzien und sich in der Zelle bildenden Produkten inertem Material hergestellt ist oder eine Beschichtung im Inneren der Zelle mit einem inertem Material aufweist. Das System der Durchflussszelle einschließlich Leitungen und Pumpe sowie Schutzgas-Zufuhr kann gasdicht abgeschlossen sein. In einer Alternative kann es sich auch um ein offenes System, also eine Durchflussszelle einschl. Zu- und Ablauf sowie Gefäß mit Kalziumhydroxid-Lösung handeln, insbesondere ist das Gefäß mit der mit inertem Schutzgas gespülten Lösung nicht gasdicht von der Umgebung abgetrennt, sondern in unmittelbarem Kontakt zur Atmosphäre.

[0022] Die Reaktion in Schritt b) wird bei einem pH-Wert von 10–14, bevorzugt 11–13, besonders bevorzugt 11,5–12,5, insbesondere pH 12, durchgeführt. Im Wesentlichen wird der pH-Wert durch die Konzentration der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bestimmt, und liegt bei einer gesättigten Lösung bei ca. pH 12.

[0023] Das durch die Reaktion von Kieselsäure mit Kalziumhydroxid gebildete Kalzium-Silikat liegt bevorzugt als Hydrat vor. Es handelt sich dabei um eine sog. C-S-H-Phase (Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase). Diese ist an der Oberfläche des Silicium enthaltenden Substrats angeordnet und ist wie folgt charakterisiert: es liegt ein Kalzium:Silicium-Verhältnis von 1:1 vor und die C-S-H-Phase weist eine hohe Homogenität auf. Bei einer Durchführung des Reaktions schritts b) bei 60°C wird ein Verhältnis von Kalzium:Silicium von 2:1 erreicht, bei 120°C (und entsprechender Druckerhöhung in einem gasdichten System bzw. Apparatur) ein Verhältnis von 3:1.

[0024] Die sich zunächst bildende C-S-H-Phase (z. B. wenn das aktivierte Substrat bei Raumtemperatur und Normaldruck für 12 Stunden in eine Kalzi-

um-Hydroxid-Lösung eingetaucht wird) ist ein homogener Monolayer von ca. 3 nm. Bei höherer Temperatur und/oder verlängerter Reaktionszeit können auch mehrere Schichten Kalzium-Silikat-Hydrat gebildet werden. Bei höheren Temperaturen werden mehrere Layer Kalzium-Silikat-Hydrat gebildet, so erhöht sich die Anzahl der Layer bei einer Temperatur von 60°C um Faktor ca. 10, und bei einer Temperatur um 20°C um Faktor ca. 100.

[0025] Erfindungsgemäß enthält die C-S-H-Phase mindestens eine Schicht, also einen Monolayer an Kalzium-Silikat.

[0026] In einer Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird somit in Schritt b) auf dem Silicium enthaltenden Substrat mindestens eine C-S-H-Schicht gebildet.

[0027] In einer weiteren Ausführung der vorliegenden Erfindung liegt in dem Produkt von Schritt b), in der C-S-H-Phase das Verhältnis von Kalzium zu Silicium zwischen 1:1 bis 3:1.

[0028] In einer Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens wird b) nicht unter Schutzatmosphäre durchgeführt. Dann erfolgt nach der Bildung der C-S-H-Phase ein zusätzlicher Schritt, in welchem das Produkt aus Schritt b) mit UV bestrahlt wird und/oder erhitzt wird, um so Kalziumkarbonat zu zerstören und eine homogene C-S-H-Phase zu erhalten. In einer Alternative wird das Produkt aus Schritt b) auf 500–1.000°C, bevorzugt 600–900, besonders bevorzugt 700–800°C erhitzt. In einer Alternative erfolgt das Erhitzen mittels einer direkten adaptiven Ohmschen Heizung. Bevorzugt wird ein Thermoelement (Typ K) direkt in die Heizung eingebunden, so dass die aktuelle Temperatur und die Heizrate verfolgt werden können und somit der Prozessablauf optimal geregelt wird. In einer weiteren Alternative wird unmittelbar, online mittels Infrarotspektroskopie der Gehalt an Karbonat verfolgt. Erfindungsgemäß erfolgt in dieser Alternative bei der online Infrarotspektroskopie die qualitative und/oder quantitative Bestimmung bzw. Analyse des Substrats auf Carbonate unmittelbar und/oder gleichzeitig mit Temperaturänderung.

[0029] In einer weiteren Alternative wird Schritt b) unter Schutzatmosphäre durchgeführt und zusätzlich erfolgt der oben beschriebene Schritt zur Eliminierung von Karbonaten.

[0030] Erfindungswesentlich bei Schritt b) ist sicherzustellen, dass nur Kalzium-Silikate und keine Karbonate in der im Schritt b) gebildeten C-S-H-Phase vorhanden sind.

[0031] Bei dem Produkt aus Schritt b) handelt es sich um ein stabiles, insbesondere Luftstabiles Substrat, welches eine einfache Handhabung gewährleistet.

[0032] In einer Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Schritt c) bei Kontakt des Produkts aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung bzw. Phosphat und/oder Arsenat enthaltenden Lösung in einem ersten Schritt c1) in der C-S-H-Phase Kalzium-Ionen gegen Protonen aus der wässrigen Lösung ausgetauscht. Die aus der C-S-H-Phase freigesetzten Ca^{2+} -Ionen reagieren in einem zweiten Teilschritt c2) mit den Phosphat- und/oder Arsenat-Ionen und haften an der Oberfläche des Substrats in Form von Kalziumphosphat und/oder Kalziumarsenat und bilden eine Kalziumphosphat- Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht.

[0033] Als Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens und von Schritt c) wird die erfindungsgemäße Einheit gebildet. Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die erfindungsgemäße Einheit in Schritt c) unabhängig vom pH gebildet wird.

[0034] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Kalziumarsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), Kalziumphosphat-Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht, welches das Produkt des oben beschriebenen Verfahrens ist.

[0035] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die oben beschriebene erfindungsgemäße Einheit. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Silicium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Kalziumarsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), Kalziumphosphat-Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht; hergestellt in einem Verfahren umfassend die Schritte oder bestehend aus den Schritten:

- a) Aktivierung eines Silicium enthaltenden Substrats;
- b) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt a) mit einer wässrigen Kalziumhydroxid-Lösung ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- c) in Kontakt bringen des Silicium enthaltenden Substrats aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung;

bevorzugt enthaltend oder bestehend aus den oben beschriebenen Schritten mit den Teilschritten

- a1) in Kontakt bringen des Substrats mit einer Lösung aus H_2O_2 und H_2SO_4 und
- a2) Spülen des Produkt aus a1) mit H_2O , sowie

- c1) Ausgetauschen der Kalziumionen der C-S-H-Phase gegen Protonen und
- c2) Reaktion der Kalziumionen mit den Phosphat- und/oder Arsenat-Ionen

und ggf. dem oben beschriebenen Schritt zur Eliminierung von Karbonat.

[0036] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur qualitativen und/oder quantitativen Phosphat- und/oder Arsenat-Bestimmung.

[0037] Bisher ist kein qualitatives und/oder quantitatives (Online-)Bestimmungsverfahren für Phosphat (Ortho-Phosphat) und/oder Arsenat (Ortho-Arsenat) bekannt. Erfindungsgemäß wird bei der Online-Bestimmung ein Silicium enthaltendes Substrat mit einer C-S-H-Phase hergestellt in dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) in eine Phosphat und/oder Arsenat-haltige wässrige Lösung getaucht und die Bildung von der Kalziumphosphat- und/oder Kalziumarsenat- und/oder -Misch-Schicht unmittelbar in dieser Lösung qualitativ und/oder quantitativ bestimmt bzw. analysiert.

[0038] Ferner besteht auch Bedarf einer qualitativen und/oder quantitativen Phosphat- und/oder Arsenat-Bestimmung, bevorzugt aus Abwässern, die ohne aufwendige Probeentnahme und/oder Probevorbereitung mit einfachen Mitteln möglich ist. In einer Alternative werden hierzu die erfindungsgemäßen Einheiten eingesetzt, in dem ein Silicium enthaltendes Substrat mit einer C-S-H-Phase hergestellt in dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) mit einer Phosphat- und/oder Arsenat-haltige Lösung in Kontakt gebracht wird, die Bildung von Kalziumphosphat und/oder Kalziumarsenat abgewartet wird, bevorzugt bis zur Beendigung der Reaktion (Einstellung eines chemischen Gleichgewichts), also die Bildung der erfindungsgemäßen Einheit abgewartet wird. Zur qualitativen und/oder quantitativen Bestimmung des Phosphat- und/oder Arsenat-Gehalts kann die erfindungsgemäße Einheit anschließend z. B. spektroskopisch, bevorzugt mittels IR-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie vermessen werden. Vorteilhaft bei dieser Art der Bestimmung ist die Tatsache, dass das Silicium enthaltende Substrat als Silicium-Wafer, Glas und/oder Silicium-Pulver fixiert auf einem bevorzugt durchsichtigen Träger, kein Hindernis für die IR-Spektroskopie darstellt. Im Falle der Verwendung von Silicium-Pulver kann bei der Vermessung der erfindungsgemäßen Einheit das gestreute Licht, als die diffuse Reflektion, gemessen werden, um so eine qualitative und/oder quantitative Phosphat- und/oder Arsenat-Bestimmung durchzuführen. Im Falle der Verwendung von Glas als Silicium enthaltendes Substrat kann der reflektierte Strahl vermessen werden.

[0039] Die erfindungsgemäße Verwendung ermöglicht ferner die Unterscheidung von Ortho-Phosphaten und/oder -Arsenaten und dem Gesamtgehalt an Phosphaten und/oder Arsenaten in der Lösung, insbesondere ohne eine vorherige Behandlung der Lösung mit Chemikalien oder anderen Aufarbeitungen.

[0040] Somit ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung auch ein Verfahren zur Bestimmung des Ortho-Phosphats und/oder -Arsenat-Gehalts einer Lösung und/oder des Gesamtgehalts an Phosphaten und/oder Arsenaten dieser Lösung. Erfindungsgemäß werden hierzu die Silicium enthaltenden Substrate hergestellt in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unterschiedlich lange mit einer Phosphat- und/oder Arsenat enthaltenden Lösung gespült oder darin eingetaucht.

[0041] Aus dem Vergleich der so hergestellten erfindungsgemäßen Einheiten, die unterschiedlich lange in Kontakt mit einer Phosphat und/oder Arsenat-Lösung waren, lässt sich eine Aussage über die Menge der Phosphate und/oder Arsenate machen sowie über die Art der Phosphate und/oder Arsenat-Ionen, die als Kalzium-Salze ausgefallen sind.

[0042] In einer Alternative werden Silicium enthaltende Substrate in Schritt b) mit einer genau definierten Menge an Kalzium-Ionen beladen, also eine genau definierte Kalzium-Silikat-Schicht aus dem Substrat hergestellt. Diese Substrate werden im Schritt c) mit einer Phosphat- oder Arsenat-Lösung mit genau definierter Konzentration an Phosphat und/oder Arsenat-Ionen in Kontakt gebracht. Zur quantitativen Bestimmung von Phosphat und/oder Arsenat einer Lösung sind folgende Alternativen möglich:

- In Kontakt bringen der gleichen Substrate hergestellt in Schritt b) mit Arsenat und/oder Phosphat-Lösungen mit genau definierter, aber jeweils unterschiedlicher Konzentration an Phosphat und/oder Arsenat;
- In Kontakt bringen der gleichen Substrate aus Schritt b) mit einer Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung genau definierter Konzentration an Phosphat und/oder Arsenat über unterschiedliche Zeiträume und
- Kombination dieser beiden Alternativen.

[0043] Durch Vergleich der IR und/oder FTIR-Spektren der in Schritt b) hergestellten Substrate vor und nach in Kontakt bringen mit der Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung lassen sich zeitabhängige Kalibrierungsfunktionen erstellen, die der jeweils genau definierten und vorher eingestellten Phosphat- und/oder Arsenat-Konzentration der Lösung entsprechen. Mittels dieser Kalibrierungsfunktionen können anschließend durch in Kontakt bringen von gleichen Substraten hergestellt in Schritt b) (gleich bezüglich der Konzentration an Kalzium in der C-S-H-Phase) die Kon-

zentration von Phosphat und/oder Arsenat in beliebigen Lösungen bestimmen.

[0044] Insbesondere erfindungsgemäße Einheiten auf Basis von Silizium-Wafer, also bei denen das Silizium-enthaltene Substrat ein Siliziumwafer ist, stellen kompakte, leicht transportierbare und unmittelbar zur verwendende Einheiten dar. Auch die Silizium-enthaltene Substrate hergestellt im erfindungsgemäßen Verfahren als Produkt des Schritts b) zeigen diese vorteilhaften Eigenschaften.

[0045] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Isolierung von Phosphat und/oder Arsenat aus wässrigen Lösungen.

[0046] Bisher sind im Wesentlichen zwei Möglichkeiten bekannt, um Phosphor und/oder Arsenat aus wässrigen Lösung zu entfernen:

Die biologische Isolierung von Phosphor, insbesondere in Form von Phosphaten und/oder Arsen, bevorzugt in Form von Arsenat bzw. deren Elimination aus wässrigen Lösung in einem biologischen Verfahren mittels Mikroorganismen; des Weiteren ist eine chemische Phosphat- bzw. Arsenat-Fällung mit z. B. Eisen und/oder Aluminium-Salze als Fällmittel bekannt. Nachteil der Fällungsverfahren ist die Erhöhung der Salzkonzentration in der wässrigen Lösung, also insbesondere in den Abwässern. Außerdem ist in den letzten Jahren aufgrund der immer aufwendigeren Reinigung von Abwässern eine Erhöhung der Preise für Fällungsmittel deutlich geworden. Bei der Fällung von Phosphaten und/oder Arsenaten mit Eisen- oder Aluminiumsalzen, oder Kalkmilch entstehen schwer lösliche Metall-Phosphate und/oder Arsenate, die ausgefällt werden. Aus diesen schwerlöslichen Metall-Phosphaten- und/oder Arsenaten ist Phosphor oder Arsen nur durch aufwendige Methoden wie z. B. Leaching mit hohem Einsatz an Chemikalien in eine dem Recycling zugehende Form zu überführen. Durch die ausgefällten Phosphat- und/oder Arsenat-Salze wird außerdem das Schlammvolumen erhöht. In der Praxis wird deshalb meistens eine Kombination aus biologischer und chemischer Elimination eingesetzt, um so einerseits das Schlammvolumen zu verringern, und andererseits auch den Verbrauch an Fällmitteln zu minimieren.

[0047] In einer Ausführung wird bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Isolierung von Phosphaten und/oder Arsenaten aus wässriger Lösung das Produkt von Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in eine Lösung, z. B. und bevorzugt Abwasser, getaucht oder damit gespült. In dieser Lösung findet Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens statt, so dass als Endprodukt die erfindungsgemäße Einheit gebildet wird. Diese kann dann aus der Lösung (Abwasser) entfernt werden und ggf. weiterverwendet werden. Insbesondere bei der Aufreini-

gung von Abwässern ist bevorzugt als Silizium enthaltendes Substrat Silizium-Pulver, ggf. fixiert auf einen Träger, zu verwenden.

[0048] Vorteilhaft bei den oben beschriebenen Verwendungen ist insbesondere die Tatsache, dass die Bildung der mindestens einen Kalzium-Phosphat und/oder -Arsenat- und/oder -Misch-Schicht bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Einheit unabhängig vom pH der Phosphat- bzw. Arsenat-Lösung ist.

[0049] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit als Modellverbindung für Zahnschmelz und/oder Implantate. Hydroxylapatit bildet die Grundlage der Kristallsubstanzen für Knochen und Zähne aller Wirbeltiere. Da in der Natur selten Hydroxylapatit-Kristalle in reiner Form vorkommen, sind sie für die Forschung wenig geeignet, da aufgrund der Verunreinigungen nicht reproduzierbare Ergebnisse entstehen. Hydroxylapatit in Pulverform ist einerseits leicht herzustellen, allerdings für Implantate ungeeignet und nur begrenzt als Modellverbindung zu verwenden.

[0050] Die erfindungsgemäßen Einheiten zeigen eine genau definierte Kalziumphosphat-Schicht (oder Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphatarsenat-Schicht) auf, die somit für reproduzierbare Ergebnisse als Modellverbindung für Zähne oder Implantate dient. So können mittels der erfindungsgemäßen Einheiten z. B. die Biegsamkeit, pH-Verträglichkeit oder Verträglichkeit mit verschiedenen Klebern sowie Biokompatibilität getestet werden.

[0051] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Herstellung von dotierten Halbleitern, insbesondere für Siliziumwafer als Silizium-enthaltene Substrat.

[0052] Die Herstellung von dotierten Halbleitern ist nach bisherigem Stand der Technik ein relativ aufwendiges Verfahren. Ho et al. (Nature Materials, Vol. 7, 2008) beschreiben ein Verfahren das einen Schritt enthält, in dem ein sogenanntes Capping auf ein Substrat aufgebracht wird, um ein Verflüchtigen der Doping-Elemente beim Erhitzen zu verhindern. Allgemein wird bisher das sogenannte MLD-Verfahren (Mono-Layer-Doping, Longo et al., Adv. Funct. Mater. 23, 2013) eingesetzt. Nachteil dieses MLD-Verfahrens ist, dass an der Oberfläche der Silizium-Substrate nur ein Mono-Layer mit Doping-Elementen verfügbar ist.

[0053] Die erfindungsgemäßen Einheiten können jedoch mehrere Layer, also mehrere Schichten von Kalziumphosphat (oder Kalziumarsenat- oder Kalzium-Phosphat-Arsenat) und somit mehrere Schichten von Doping-Elementen enthalten. Damit wird erfindungsgemäß ein Multi-Layer-Doping erzielt.

[0054] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphor oder Arsen dotierten Halbleitern, bei welchem die erfindungsgemäße Einheit auf 600 bis 1200 Kelvin, bevorzugt 700 bis 1100, besonderes bevorzugt 800 oder 1050, insbesondere 800 Kelvin erhitzt wird. In einer Alternative erfolgt das Erhitzen mittels einer direkten adaptiven Ohmschen Heizung. Bevorzugt wird ein Thermoelement (Typ K) direkt in die Heizung eingebunden, so dass die aktuelle Temperatur und die Heizrate verfolgt werden kann und somit der Prozessablauf optimal geregelt wird. In einer weiteren Alternative wird unmittelbar, online mittels Bestimmung des Widerstandes des Siliziums der erfindungsgemäßen Einheit die Verteilung von Phosphor und/oder Arsen verfolgt. Erfindungsgemäß erfolgt in dieser Alternative bei der online Messung des Widerstandes die quantitative Bestimmung unmittelbar und/oder gleichzeitig mit Temperaturänderung. In einer Alternative wird eine homogene Verteilung der Dotierung vermieden. Dies wird insbesondere durch ein kurzes Aufheizen gewährleistet, d. h. die o. g. Temperatur wird über einen Zeitraum von lediglich 0,001–30 Sekunden, bevorzugt 0,01–20 Sekunden, besonders bevorzugt 0,1–10 Sekunden, gehalten.

Beispiele:

1. Herstellung der erfindungsgemäßen Einheit

[0055] Ein Silizium-wafer wurde mit Piranha-Lösung bei 80 Grad Celsius für 30 Minuten in Kontakt gebracht, also zur Reinigung und Aktivierung darin eingetaucht. Anschließend wurde der aktivierte Silizium-Wafer gründlich mit entsalztem Wasser gespült.

[0056] In einem zweiten Schritt wurde der so aktivierte Silizium-Wafer für 12 Stunden bei 25 Grad Celsius mit einer wässrigen, gesättigten Kalziumhydroxid-Lösung in Kontakt gebracht. Dabei wurden der aktivierte Silizium-Wafer in einer Durchflusszelle fixiert, durch die eine mit Argon gespülte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung gleitet wurde, so dass der aktivierte Wafer mit der Kalziumhydroxid-Lösung in dauerndem Kontakt war.

[0057] In einem weiteren Schritt wurde der Wafer in der Durchflusszelle mit 1%-iger Kalziumdihydrogenphosphat-Lösung (KH_2PO_4) mindestens eine Minute gespült.

[0058] Fig. 1A zeigt die Herstellung der CSH-Phase mittels IR-Spektroskopie. Die Siliciumoxid-Bindung ist bei ca. 1.000 $1/\text{cm}$, die Kalziumoxid-Bindung bei ca. 500 $1/\text{cm}$ zu erkennen. Die Bande bei ca. 1.500 $1/\text{cm}$ steht für Kalziumkarbonat. Die Spektren wurden – von unten nach oben – mit zunehmender Dauer von Schritt b), also des in Kontaktbringen eines Silizium enthaltenden Substrats mit einer Kalziumdihydroxid-Lösung aufgenommen.

[0059] Fig. 1B zeigt die Zunahme der Kalziumphosphat-Schicht im erfindungsgemäßen Gebilde (IR-Spektren von unten nach oben). Die IR-Spektren wurden von einer erfindungsgemäßen Einheit erstellt, wobei ein Substrat hergestellt in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens unterschiedliche Zeit mit einer 1%-igen Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung in Kontakt gebracht wurde. Von unten nach oben ist in den Spektren zu erkennen, dass die Bande der Siliciumoxid-Schwingung bei ca. 1.000 $1/\text{cm}$ kleiner wird (in Verbindung mit dem Rückgang des negativen Peak bei ca. 1.200 $1/\text{cm}$ der für verlorenes Silicium aus der C-S-H-Phase steht) und im Verhältnis dazu die Bande bei ca. 800 $1/\text{cm}$ für die Phosphatbindung größer wird. Dies beweist die Zunahme der Kalziumphosphatschicht.

2. Erstellen einer Kalibrierungsfunktion zur Bestimmung von Phosphat

[0060] In einer Versuchsreihe wurden mit Kalziumhydroxid-behandelte Silizium-Wafer vorgelegt, die dieselbe Menge an Kalzium enthielten. Ein Teil dieser Wafer wurden mit einer 0,1%-igen KH_2PO_4 -Lösung in Kontakt gebracht, die zweite Hälfte mit einer 1%-igen KH_2PO_4 -Lösung. Das Ergebnis ist in Fig. 2A zu sehen; die Kreise zeigen den Verlauf der Kalziumphosphatbildung, also der erfindungsgemäßen Einheit in der 0,1%-igen Lösung, die Quadrate in der 1%-igen Lösung.

[0061] In einer zweiten Versuchsreihe wurden zwei Chargen an Silizium-Wafern wie oben beschrieben, mit unterschiedlicher Menge an Kalzium vorgelegt. Die erste Charge war mit einer 1 millimolaren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung in Kontakt gebracht worden, die zweite mit einer 10 millimolaren $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. Anschließend wurden beide Chargen mit einer 1%-igen KH_2PO_4 -Lösung in Kontakt gebracht. Das Ergebnis ist Fig. 2B zu entnehmen. Die Kreise stehen für die erste Charge (1 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$), Quadrate für die zweite Charge (10 mmol $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

3. Verwendung der erfindungsgemäßen Einheit zur Bestimmung des Phosphatgehalts einer Lösung

[0062] Die erfindungsgemäße Einheit wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt. Allerdings wurden drei gleiche, mit Kalziumdihydroxid behandelte Wafer eingesetzt. Vor dem in Kontaktbringen mit der Phosphatlösung wurden die mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ behandelten Silizium-Wafer mittels FTIR vermessen. Anschließend wurden die Wafer, die einen identischen Kalzium-Gehalt aufwiesen, für eine Minute, 10 Minuten und 100 Minuten mit der KH_2PO_4 -Lösung in Kontakt gebracht wurden. Im Anschluss wurden die erfindungsgemäßen Einheiten erneut mittels FTIR vermessen. Aus den Differenzspektren vor und nach dem Kontakt mit der Phosphatlösung und mittels einer (zeitabhängigen) Kalibrierungsfunktion konnte

die Phosphatmenge und die Art der Phosphat-Ionen bestimmt werden.

4. Verwendung zur Herstellung von dotierten Halbleitern

[0063] Ein Substrat hergestellt in Schritt b) und eine erfindungsgemäße Einheit hergestellt jeweils nach Beispiel 1 wurden mittels einer direkten adaptiven Ohmschen Reizung auf 800 Kelvin erhitzt. **Fig. 3** zeigt die Dotierung der erfindungsgemäßen Einheit mit Phosphor:

für **Fig. 3A** wurde die dielektrische Funktion vor (Rechtecke) und nach (Ovale) dem Heizen eines Substrats hergestellt in Schritt b) dargestellt;

für **Fig. 3A** wurde die dielektrische Funktion der erfindungsgemäßen Einheit dargestellt, also ein Substrat, hergestellt im Teilschritt c), das eine Kalzium-Phosphatschicht vor dem Heizen aufweist. Dargestellt ist die dielektrische Funktion vor (Rechtecke) und nach (Ovale) dem Heizen der erfindungsgemäßen Einheit. Nach dem Heizen ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen, der Widerstand, dargestellt über die dielektrische Funktion ist deutlich kleiner geworden in **Fig. 3B**, während in **Fig. 3A** nur ein relativ geringer Unterschied durch das Heizen hervorgerufen wird. Dadurch konnte die Dotierung bewiesen werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Ebbert et al., Applied Surface Science 290, S. 207, 2014 [0002]
- Ho et al. (Nature Materials, Vol. 7, 2008 [0052]
- Mono-Layer-Doping, Longo et al., Adv. Funct. Mater. 23, 2013 [0052]

Patentansprüche

1. Silizium enthaltendes Substrat beschichtet mit einer oder mehreren Schichten, wobei mindestens eine Schicht Kalziumphosphat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Kalziumarsenat ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$), Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht oder die entsprechenden Hydrate enthält oder daraus besteht.

2. Beschichtetes Substrat nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kalziumphosphat oder Kalziumarsenat in einer Hydroxylapatit-ähnlichen Struktur vorliegt.

3. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Silizium enthaltende Substrat eine Silizium- und/oder Siliziumdioxidquelle ist.

4. Beschichtetes Substrat nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass es eine Siliziumdioxidschicht (SiO_2) enthält.

5. Beschichtetes Substrat nach einem der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass das Silizium enthaltende Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend oder bestehend aus: Silizium-Wafer, Silizium-Pulver oder Siliziumdioxid enthaltenden Materialien, bevorzugt Glas.

6. Verfahren zur Herstellung eines Si-Wafers nach einem der Ansprüche 1–5 umfassend die Schritte:

- a) Aktivierung eines Silizium enthaltenden Substrats;
- b) in Kontakt bringen des Silizium enthaltenden Substrats aus Schritt a) mit einer wässrigen Kalziumhydroxid-Lösung ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- c) in Kontakt bringen des Silizium enthaltenden Substrats aus Schritt b) mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung.

7. Verfahren nach Anspruch 6 **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt a) das Silizium enthaltende Substrat in Schritt

- a1) in Kontakt mit einer Lösung aus H_2O_2 und H_2SO_4 gebracht wird und
- a2) das Produkt aus a1) mit H_2O gespült wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7 **dadurch gekennzeichnet**, dass Schritt b) unter Ausschluss von Kohlenstoffdioxid durchgeführt wird oder dass aus dem Produkt von Schritt b) Karbonate entfernt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6–8 **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt b) auf dem Silizium enthaltenden Substrat mindestens eine C-S-H-Schicht (Kalzium-Silikat-Hydrat-Phase) gebildet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6–9 **dadurch gekennzeichnet**, dass im Produkt von Schritt

b), der C-S-H-Schicht das Verhältnis von Kalzium zu Silizium zwischen 1:1 bis 3:1 liegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6–10 **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt c) bei Kontakt mit einer wässrigen Phosphat- und/oder Arsenat-Lösung in Schritt

c1) Kalziumionen der C-S-H-Phase gegen Protonen ausgetauscht wird und in Schritt

c2) durch Reaktion der Kalziumionen mit den Phosphat- und/oder Arsenat-Ionen mindestens eine Kalziumphosphat-, Kalziumarsenat- oder Kalziumphosphat- Kalziumarsenat-Misch-Schicht auf dem Silizium enthaltenden Substrat gebildet wird.

12. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1–5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der Ansprüche 6–11 oder des Produkts gemäß Anspruch 6, Schritt b) zur quantitativen Phosphat- und/oder Arsenatbestimmung.

13. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1–5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der Ansprüche 6–11 oder des Produkts gemäß Anspruch 6, Schritt b) zur Isolierung von Phosphat und/oder Arsenat aus wässrigen Lösungen.

14. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1–5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der Ansprüche 6–11 als Modellverbindung für Zahnschmelz und/oder Implantate.

15. Verwendung eines beschichteten Substrats nach einem der Ansprüche 1–5 oder eines beschichteten Substrats, hergestellt nach einem der Ansprüche 6–11 zur Herstellung von dotierten Halbleitern.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

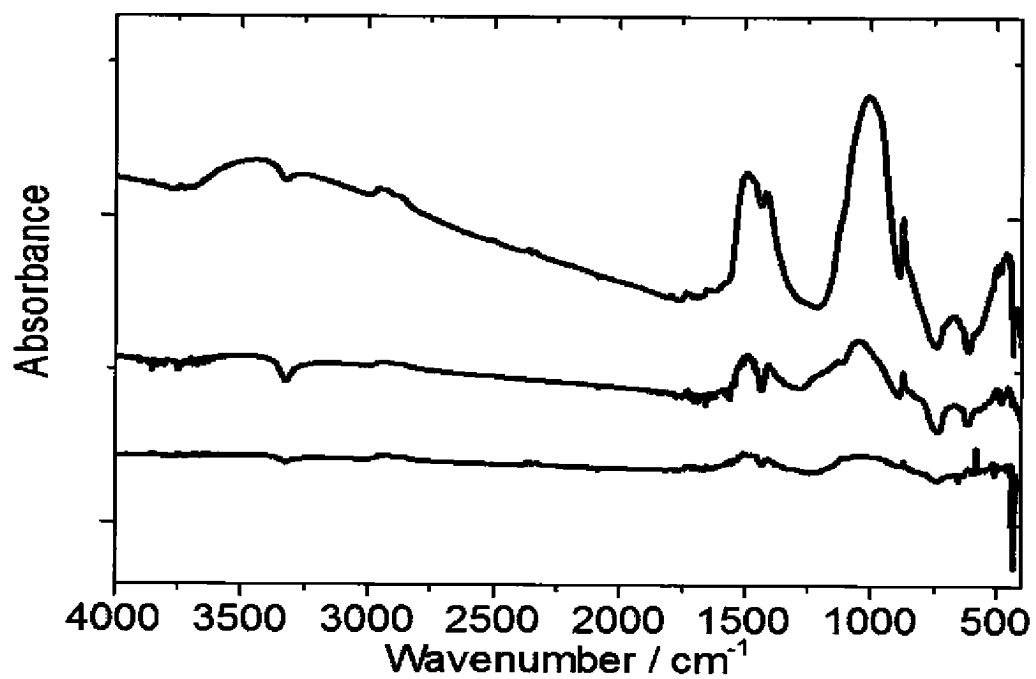


Fig. 1 A

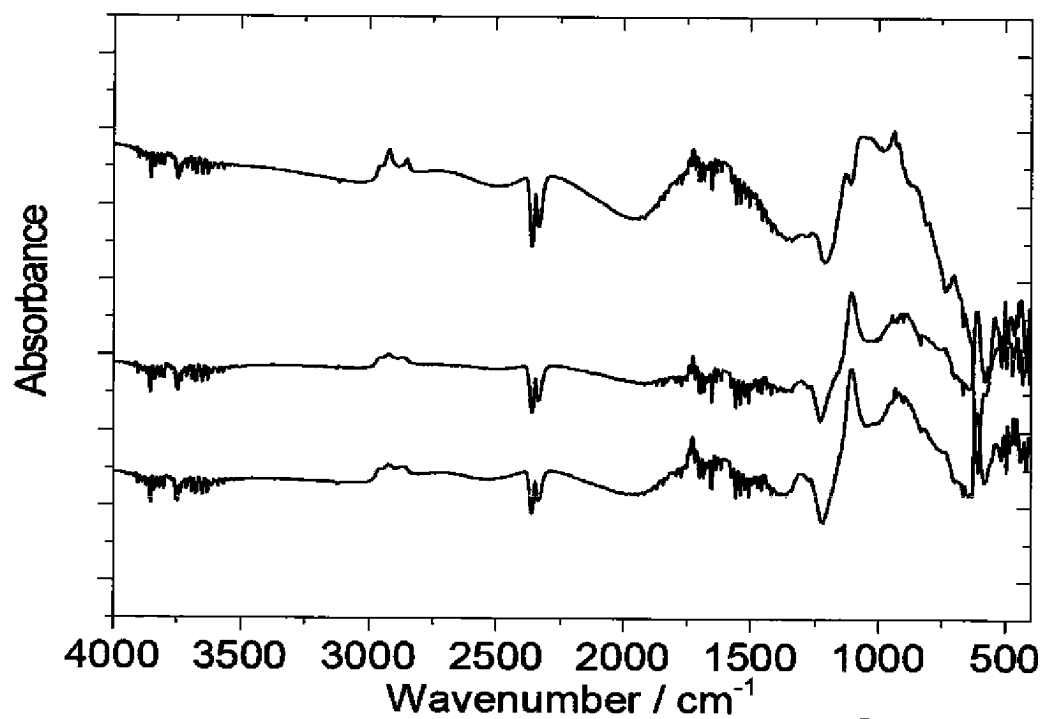


Fig. 1 B

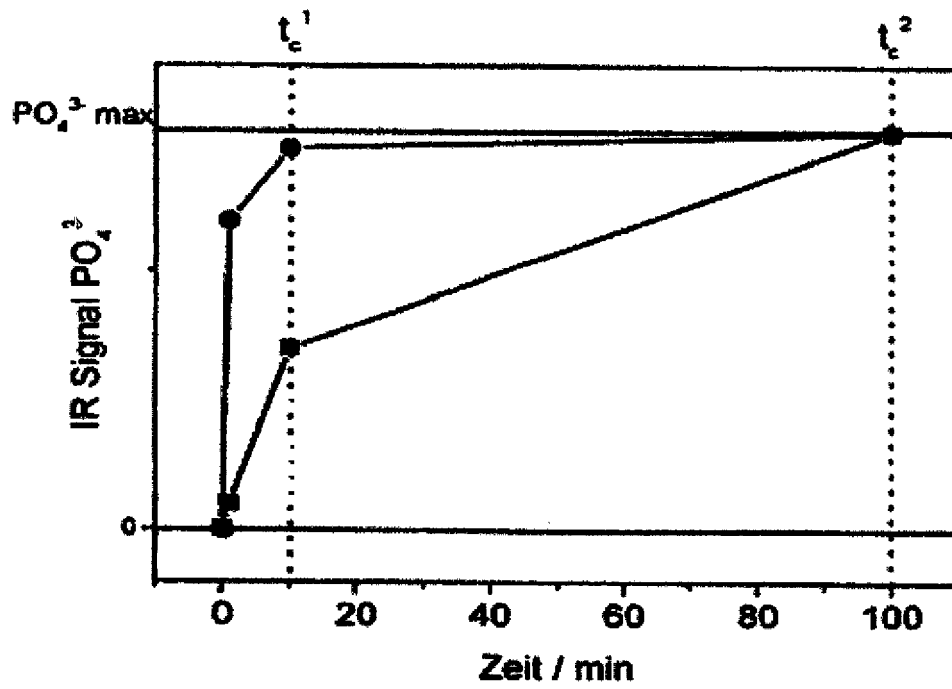


Fig. 2 A

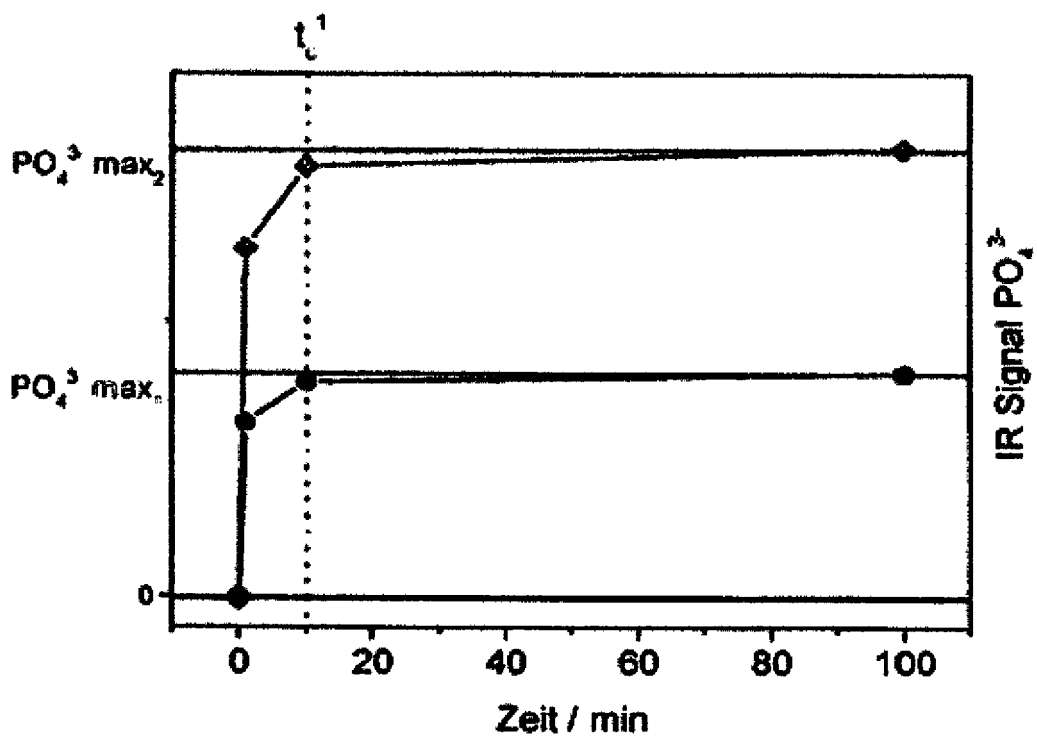


Fig. 2 B

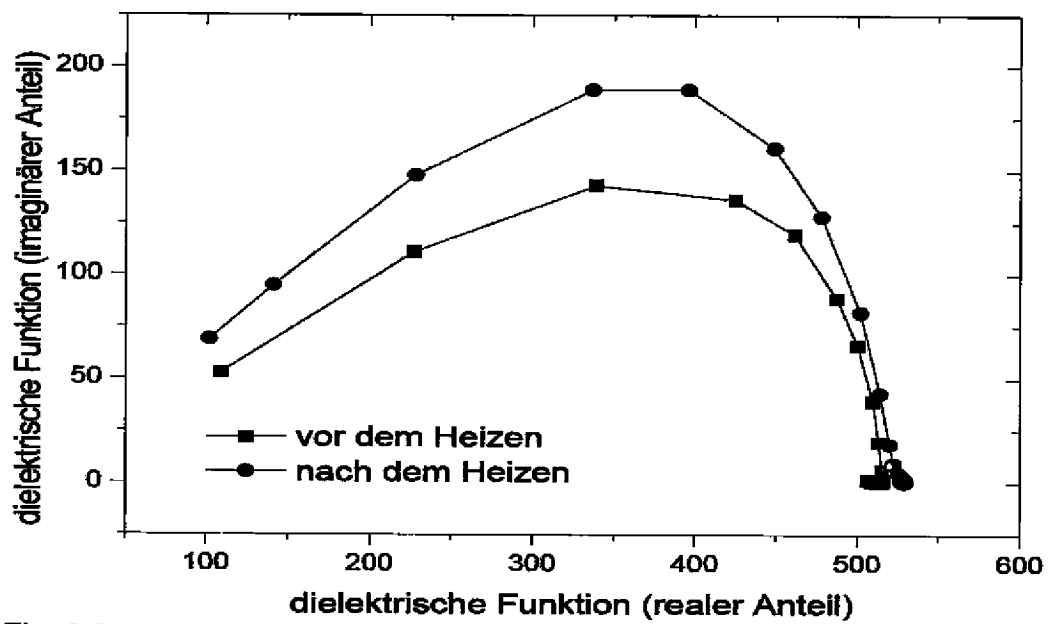


Fig. 3 A

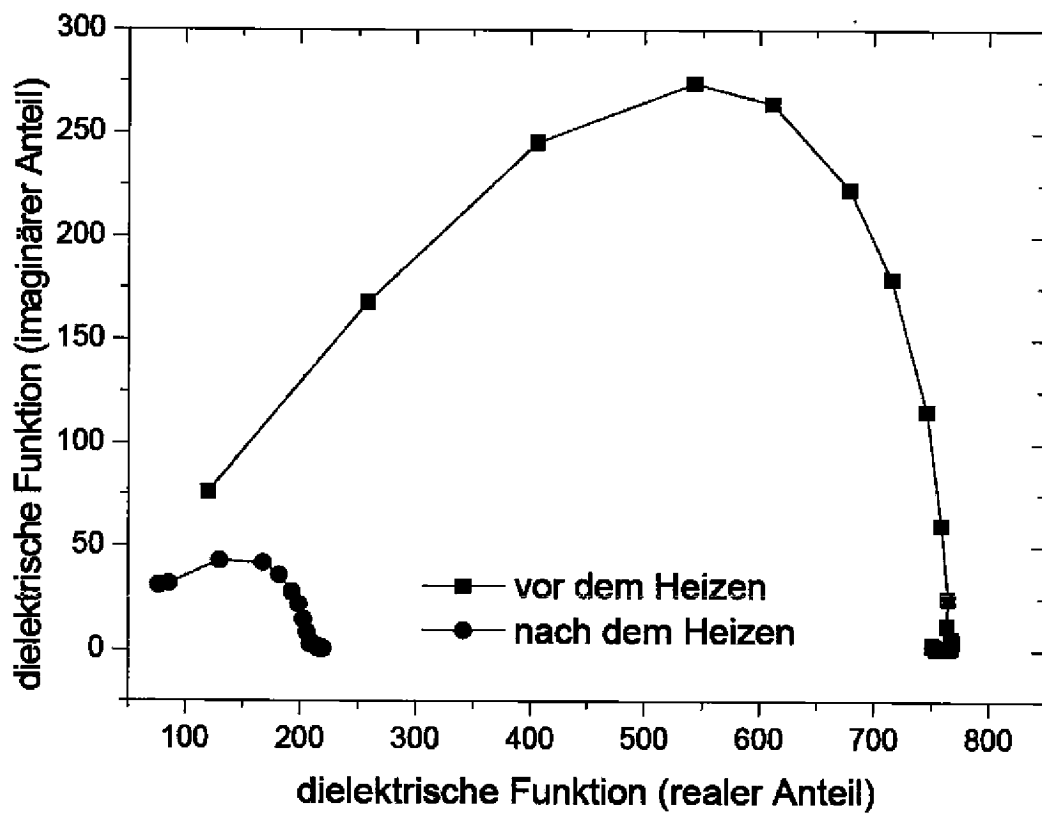


Fig. 3 B