DOI 10.5162/15dss2021/P2.4

RuO_2-basierte pH-Sensoren zur kontinuierlichen Überwachung chemischer Bäder

F. Bauer[1], D. Wett[2], C. Boinski[2], Y. Joseph[1], F. Güth[1]
[1]Institut für Elektronik- und Sensormaterialien, TU Bergakademie Freiberg
[2]Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH, Dresden
Kontakt: Felix.Bauer@esm.tu-freiberg.de

Einleitung

In verschiedenen Bereichen der Industrie ist es wichtig, dass die Oberflächen zu verarbeitender Werk- und Rohstoffe von unerwünschten Partikeln gereinigt bzw. für folgende Prozesse vorbehandelt werden. Dies findet unter anderem mithilfe chemischer Bäder statt, in denen die Bauteile unter bestimmten Bedingungen, wie Temperatur, pH-Wert oder Stoffkonzentration reagierender Ionen, behandelt werden. Dabei ist es von großer Bedeutung, dass diese Badparameter exakt eingestellt und frei von Verunreinigungen sind, da sonst Gefahr besteht, dass die gewünschten Eigenschaften der Werkstücke verfälscht werden. Daher ist eine kontinuierliche Überwachung der entscheidenden Badparameter mittels spezieller Sensoren für eine erfolgreiche Behandlung essenziell. Die hierbei erwähnten Prozesse werden nicht selten in erhöhten Temperatur- bzw. extremen pH-Wertbereichen durchgeführt. Die Sensoren müssen aus diesem Grund eine gute thermische sowie chemische Beständigkeit aufweisen, um auch über längere Zeiträume zuverlässig genutzt werden zu können.
Aktuelle kommerzielle Lösungen bieten zwar ein reiches Spektrum an messbaren Parametern und zeigen auch die nötige Stabilität gegenüber den verwendeten Chemikalien, jedoch werden diese meist preisintensiv angeboten und sind daher für kleinere und mittelständige Unternehmen nicht erschwinglich. Aus diesem Grund wird meist auf Alternativkonzepte für die Prozesskontrolle zurückgegriffen, die aus einer Kombination aus Erfahrungswerten zu den „Lebensdauern“ der chemischen Bäder und vereinzelten Messungen bestehen. Bei diesen Methoden besteht aber ein erhöhtes Fehlerrisiko, wodurch wirtschaftliche Schäden der Unternehmen durch verunreinigte Bäder und somit falsch behandelte Werkstücke entstehen können. Um dieses Problem zu minimieren, besteht eine erhöhte Nachfrage nach kostengünstigen und robusten Sensoren, die eine solche Prozessführung unterstützen können.

Eine wichtige Kenngröße bei der Badüberwachung ist der pH-Wert. Dieser kann im einfachsten Fall kolorimetrisch festgestellt werden. Um aber eine genauere, quantitative Aussage zu treffen, werden heutzutage meist pH-Elektroden verwendet. Diese bestehen aus einer Referenzelektrode, die ein konstantes, von der Messlösung unabhängiges elektrisches Potential besitzt und der Indikatorelektrode, deren elektrisches Potential von dem pH-Wert der Messlösung abhängt. Aus der so entstehenden Potentialdifferenz kann der pH-Wert bestimmt werden.
Aus den verschiedenen Materialien, die einen solchen pH-sensitiven Charakter aufweisen, stechen einige Vertreter der Metalloxide hervor. Diese besitzen eine vergleichsweise hohe Robustheit auch unter schwierigen Einsatzbedingungen, wie erhöhter Temperatur oder in aggressiven Chemikalien. Sensoren auf Basis dieser Materialien können zudem in einem sehr einfachen Schichtstapel aufgebaut werden, der mittels konventioneller Dünnschichtprozesse hergestellt werden kann. Dies ermöglicht eine Miniaturisierung und Kostenreduktion gegenüber den kommerziellen Lösungen, die in der Regel aus Glaselektroden bestehen. Um zu verstehen, welche Mechanismen dafür sorgen, dass Metalloxide ein pH-sensitives Verhalten zeigen, muss man die Prozesse an deren Oberfläche näher betrachten. Diese sind in Abb.1 dargestellt. Befindet sich das Metalloxid im Analyt, so lagern sich aus der wässrigen Lösung durch Chemisorption Wassermoleküle an der Oberfläche an. Die so gebildeten Hydroxidgruppen interagieren mit den im Analyten befindlichen Protonen bzw. Hydronium-Ionen. Diese bewegen sich dann über den „Grotthuss-Mechanismus“, der auch als „Protonenhüpfen“ bezeichnet wird, entlang der Oberfläche und verteilen sich. Die Menge, der sich so anlagernden Protonen, ist abhängig von der Konzentration der Hydronium-Ionen innerhalb der Flüssigkeit, welche durch den pH-Wert definiert ist. Durch die Anhäufung positiver Ladungsträger an der Oberfläche des Metalloxids lädt sich diese positiv elektrisch auf. Diese Potentialänderung kann detektiert werden. So wird der pH-Wert des Analyten über das elektrische Potential des Metalloxids bestimmt. Wendet man an den stattfindenden Reaktionen die

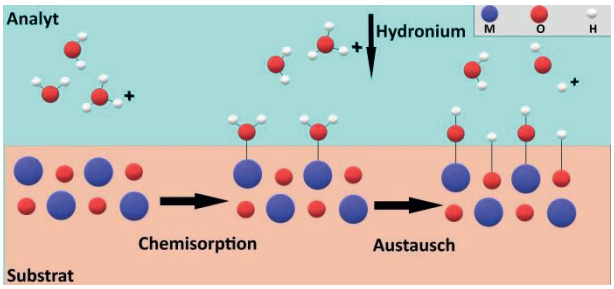

Abbildung 1: Mechanismus pH-sensitiver Metalloxide

Nernst-Gleichung an, so kommt man auf eine theoretische maximale Sensitivität von ca. 59 mV/pH bei 20 °C [1]. Unter den Metalloxiden gehört RuO_2 zu den vielversprechendsten Materialien, die als pH-sensitive Komponente genutzt werden können. Dies zeigt sich anhand einer sehr guten chemischen Beständigkeit und dem quasi-Nernst'schen Verhalten in pH-Bereichen zwischen pH2 und pH12, was in mehreren Arbeiten nachgewiesen werden konnte [2, 3].
Aber nicht nur Protonen beeinflussen das Oberflächenpotential der RuO_2-Schicht, sondern auch redox-aktive Substanzen, die sich innerhalb der Messlösung befinden. Diese können sich ebenfalls an der Oberfläche anlagern und somit die Messung verfälschen. Um diese Querempfindlichkeiten zu minimieren, kann auf die pH-sensitiven Komponente noch eine zusätzliche Schicht abgeschieden werden. Diese dient als Protonenleiter, also als eine Art Filter, der vorrangig Protonen durchdiffundieren lässt und somit den Sensor selektiver macht. In diesem Fall wird dafür Ta_2O_5 verwendet. [4]

Methoden und Materialien

Wie bereits erwähnt, eignen sich zur Herstellung von Metalloxid-basierten Sensoren Dünnschichtprozesse, welche im Reinraum durchgeführt werden. Als Substrat werden hierfür 6'-Wafer aus n-dotierten Silizium verwendet. Da die spätere Kontaktierung

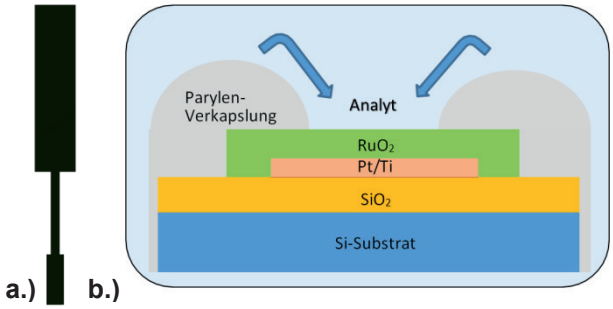

Abbildung 2: a.) Form und b.) Querschnittsschema der pH-Indikatorelektrode

vorderseitig stattfindet und somit das Silizium explizit nur als Unterlage dient, wird dieses nach einer ersten Reinigung durch Trockenoxidation mit einer 50 nm dicken SiO_2-Schicht elektrisch isoliert. Für die Herstellung der Elektroden wird zuerst Fotolack aufgebracht und strukturiert. Da anfangs noch verschiedene Elektrodengeometrien getestet werden, findet die Strukturierung mittels Laserlithografie statt. Nach der Lackentwicklung werden zuerst 5 nm Titan, welches als Haftvermittler dient und danach 50 nm Platin aufgedampft. Anschließend wird der restliche Lack entfernt und somit die Elektrode (s. Abbildung 2a), durch das sogenannte Lift-Off-Verfahren, strukturiert. Dabei bildet die große Fläche (10 x 2,4 mm) die sensitive Komponente auf der das RuO_2 abgeschieden wird. Die unter Fläche dient als Kontakt für die Messelektronik. Nun wird erneut der Lift-Off-Prozess für die sensitive Schicht durchgeführt. Das RuO_2 bzw. der RuO_2/Ta_2O_5-Stapel wird dabei mittels RF-Sputterns auf die Proben gebracht. Die Abscheidung findet unter Argon-Atmosphäre bei $5*10^{-3}$ mbar und einer Probenrotation von 5 rpm statt. Es werden dabei rund 100 nm dicke Schicht erzeugt. Diese gehen leicht über die Elektrodenränder hinaus, damit auch die Flanken beschichtet werden und kein blankes Platin später Kontakt zu den Analyten hat. Einige Proben werden im Anschluss unter Stickstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre bei 150 – 400 °C bis zu 90 min getempert. Abschließend werden die Sensoren (Querschnitt s. Abb. 2b) mit Ausnahme der sensorischen Komponente verkapselt, um das Silizium-Substrat und andere freistehende Komponenten nicht in direkten Kontakt mit den Chemiebädern kommen zu lassen. Die fertigen Sensoren werden schließlich mit Steckern versehen, um den Anschluss an die Messelektronik zu ermöglichen (s. Abb. 3).

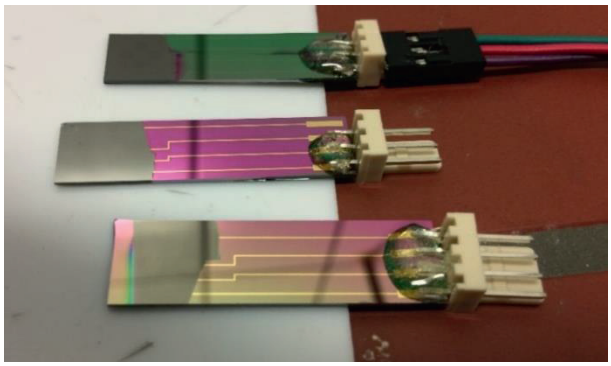

Abbildung 3: Kontaktierte Ti-Elektroden mit RuO_2 bzw. RuO_2/Ta_2O_5-Schichten

Um die optimalen Abscheide- und Nachbehandlungsparameter zu finden, werden die unterschiedlich prozessierten RuO_2-Schichten vielfältig charakterisiert. Um die Schichtdicken zu bestimmen, kann leider nicht auf optische Methoden, wie die Ellipsometrie, zurückgegriffen werden, weil RuO_2 eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzt und daher eine zu große Absorption im genutzten Spektralbereich besitzt. Als alternatives Verfahren werden Querschnitte im Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen und ausgemessen. Dafür werden die Proben mit einem Diamantritzer angeritzt und in flüssigen Stickstoff getaucht. Die erhöhte Sprödigkeit erzeugt beim anschließenden Brechen definierte Kanten, wodurch die einzelnen Schichten besser zu erkennen sind. Zusätzlich wird eine Elementanalyse mittels EDX an den Bruchflächen durchgeführt, um die Schichten besser voneinander unterscheiden zu können. Durch licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen können die Oberflächen zudem auf Defekte untersucht werden.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Beständigkeit in verschiedenen flüssigen Medien. Für diese Versuche werden Proben (ca. 1x1 cm^2) in Kunststoffdosen gegeben und mit verschiedenen Säuren, Laugen und anderen Chemikalien, die in der Industrie Anwendung finden, gegeben (Übersicht s. Ergebnisse) und für 7 Tage bei 50 – 80 °C in einem Trockenschrank gelagert. Anschließend werden diese auf Schäden und Defekte durch chemische Reaktionen mit den Reagenzien lichtmikroskopisch untersucht.

Für die Charakterisierung der sensorischen Eigenschaften werden die Proben (s. Abb. 3) mit einen Potentiostaten (*PalmSens 4, PalmSens)* und zugehöriger Software potentiometrisch ausgewertet. Die Messungen wurden mit der „Open Circuit" – Methode durchgeführt, dabei wird das Potential an der sensitiven Komponente mit der Analytflüssigkeit im Bezug zum Potential einer zusätzlich angeschlossenen Referenzelektrode gemessen ohne, dass dabei ein Strom fließt. Als Messlösungen werden Pufferlösungen mit pH-Werten zwischen pH2 und pH10 genutzt. Die verwendete Referenzelektrode besteht aus einem Ag/AgCl-Bezugssystem mit 3M KCl-Lösung als Referenzelektrolyt und einem Keramikdiaphragma. Für die ersten Tests werden die Sensoren mit DI-Wasser gereinigt und dann für 30 s in die jeweilige Lösung getaucht und das Potential gemessen. Anhand der Abhängigkeit der Potentiale zu den jeweiligen pH-Werten können Aussagen zur Sensitivität im Hinblick auf ein Nernst'sches Verhalten getroffen werden. Zudem können aus dem Zeitverhalten der Sensorsignale auch das Drift- und Hystereseverhalten ermittelt werden.

Ergebnisse

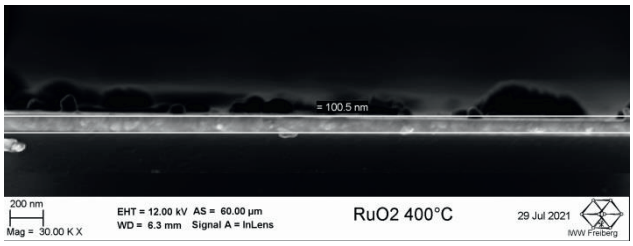

Abbildung 4: REM-Querschnittsaufnahme RuO_2 auf Si

In Abbildung 4 ist beispielhaft eine REM-Querschnittsaufnahme gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die RuO_2-Schichten homogen abgeschieden wurden. Die Schichtdicken liegen zwischen 90 und 110 nm und entsprechen den erwarteten Dimensionen. Die darüber liegenden Ta_2O_5-Schichten sind mit 45 – 60 nm dünner als die angestrebten 70 nm, was vermutlich an einer verringerten Haftung auf dem RuO_2 im Vergleich zu dem bei der Bestimmung der Sputterrate genutzten Si-Substrat liegt. Für die ersten Aufnahmen wurden die Proben nicht in flüssigem Stickstoff gebrochen, sondern kaltein-

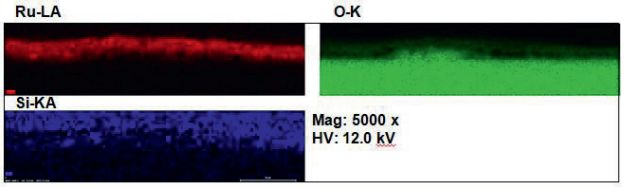

Abbildung 5: EDX-Analyse Querschnittsprobe RuO_2 auf Si

gebettete Querschliffe präpariert. Dabei platzen, wie in den energiedispersiven Röntgenspektroskopischen (EDX)-Aufnahmen in Abbildung 5 zu sehen, die abgeschiedenen Schichten ab und eine Schichtdickenbestimmung wird unmöglich. Trotzdem kann man in diesen Bildern gut erkennen, dass die Elemente Ruthenium und Sauerstoff in der Schicht vorhanden sind, was das Vorliegen einer Rutheniumoxidverbindung bestätigt. Was genau das stöchiometrische Verhältnis und die Oxidationszustände sind, wird zukünftig noch mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopischer (XPS)-Messungen bestimmt. Diese Messungen werden für die weiteren Untersuchungen eine essentielle Rolle spielen, da in einem nächsten Schritt RuO_2-Proben unter Sauerstoff-Atmosphäre aufgesputtert und/oder getempert werden, um Rückschlüsse auf die Qualität der sensorischen Eigenschaften im Hinblick auf den Oxidationszustand des Rutheniums und die Stöchiometrie des Oxids zu ziehen Für Auslagerversuche wurden acht Chemikalien mit unterschiedlichen pH-Werten auf 80 °C temperiert, wovon es sich bei einer um einen kommerziell genutzten Kühlschmierstoff handelt. Die zu testenden Schichten aus RuO_2 und Ta_2O_5 bzw. Schichtstapel RuO_2/Ta_2O_5 wurden jeweils bei 150 °C für 90 min oder 400 °C für 60 min

Tabelle 1: Übersicht der Ergebnisse für Auslagerversuche

Chemikalie	pH-Wert	Beständigkeit (bei 150 °C/400 °C getempert)		
		RuO_2	Ta_2O_5	RuO_2/Ta_2O_5
Salzsäure	pH0	+/+	+/+	+/+
Phosphorsäure	pH0	+/+	+/+	+/+
Schwefelsäure	pH0	+/+	+/+	+/+
Salpetersäure	pH0	+/+	+/+	+/+
Oxalsäure	pH1	+/+	+/+	+/+
Methyldiethanolamin (MDEA)	pH11	+/+	-/-	-/-
Natronlauge	pH12	+/+	+/+	+/+
Kühlschmierstoff mit MDEA	-	+/-	+/-	+/-
„+" = beständig		„-" = löst sich auf		

getempert. Dabei wurde feststellt, wie in Tabelle 1 zu sehen, dass alle Proben im sauren pH-Bereich beständig sind. In MDEA haben sich nur die reinen RuO_2-Proben nicht aufgelöst. Dieses Verhalten wirft die Frage auf, wieso das RuO_2 im Schichtstapel mit Ta_2O_5 nicht auch beständig ist. Ein möglicher Grund könnte eine Reaktion der beiden Schichten beim Tempern sein, wodurch das RuO_2 anfälliger für ein basisches Milieu wird. In dem Kühlschmierstoff, wel-

cher ebenfalls das Amin MDEA beinhaltet aber in einer niedrigeren Konzentration als der Reinststoff, lösen sich nur die höher getemperten Proben aller drei Schichtstapel auf. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die Schichten im Bereich um 400°C beginnen zu kristallisieren. Die in diesen polykristallinen Systemen gebildeten Korngrenzen sind Angriffszonen für die Ätzangriffe, wodurch die Schichten unbeständiger werden und aufgelöst werden. Der genaue Einfluss der Ausheiztemperatur und des Kristallisationsgrades auf die chemische Beständigkeit muss noch in weiteren Tests analysiert werden. Außerdem werden in den nächsten Schritten weitere Verkapselungsansätze evaluiert. Auch werden noch für spezielle Auslagerversuche Chemikalien und Prozessbäder von Industriepartnern getestet, um möglichst realistische Versuchsbedingungen zu erzeugen.

Wie beispielhaft in Abbildung 6 gezeigt, wurden die pH-abhängigen, potentiometrischen Messungen jeweils im neutralen Milieu gestartet und dann erst in den leicht sauren Bereich von pH4 und danach ins Basische von pH10 gewechselt. Dabei wurde zwischen jedem Schritt eine Zwischenmessung bei pH7 durchgeführt, um eventuelle Potentialverschiebungen, die durch Reaktionen der Pufferlösungen mit der sensitiven Schicht bzw. den nicht sensitiven Komponenten hervorgerufen werden, entdecken zu können. Abgeschlossen wurde jede Messreihe bei pH2. Aus den Daten geht hervor, dass das Sensorsignal im neutralen und sauren Milieu konstant ist. Zudem entspricht die Sensitivität in diesen Bereich mit 59 – 60 mV/pH einem Nernst'schen Verhalten und somit kann von einer optimalen Sensitivität des Sensors gesprochen werden. Bei den Messungen im basischen pH-Bereich driftet das Messsignal über mehrere Minuten. Zudem beeinflusst die Messung bei pH10 das Ansprechverhalten bei der anschließenden Messung im neutralen Milieu. Eine permanente Verschiebung des Potentials wird dadurch aber nicht erzeugt. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl bei den sensitiven Schichten, welche nur aus RuO_2 bestehen, aber auch bei Schichtstapeln mit Ta_2O_5. Mögliche Gründe für das inkonstante Potential bei pH10 können chemische Reaktionen am RuO_2 bzw. Ta_2O_5 oder an den Elektroden sein, welche durch Angriff der basischen Lösung an Defekten in den Schichten ausgelöst werden. Um dies auszuschließen, können dickere Schichten abgeschieden oder aber durch veränderte Reinigungs- und Temperschritte der Schichten die Defektdichte verringert werden. Eine weitere Erklärung ist, dass das abgeschiedene RuO_2 nicht stöchiometrisch abgeschieden und zu wenig Sauerstoff eingebaut ist, wodurch in basischen Lösungen möglicherweise Austauschprozesse ablaufen, die das Potential beeinflussen. Um dies genauer zu untersuchen, sind, wie bereits erläutert, Prozessierungsschritte mit zusätzlichem Sauerstoff und XPS-Analysen geplant. Durch diese Methoden soll schließlich ein konstantes Sensorsignal in allen relevanten pH-Wertbereichen erzielt werden.

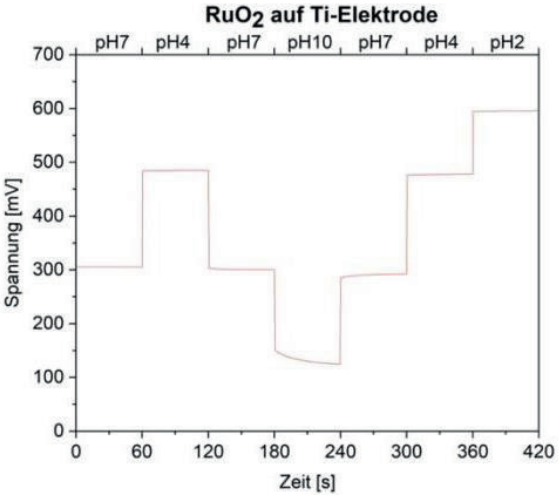

Abbildung 6: pH-abhängige Potentialkurve von RuO_2 auf Ti-Elektroden

Diskussion

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass RuO_2 sich aufgrund seiner guten chemischen Beständigkeit für den Einsatz als pH-sensitive Elektrode in Bädern zur Reinigung und Vorbehandlung von Werkstücken eignet. Zudem sind die konventionellen Abscheide- und Nachbehandlungsprozesse gut auf dieses Material anwendbar, wodurch eine zügige Herstellung möglich wird. Durch Variation der Prozessparameter sind die Schichteigenschaften beeinflussbar, was einen großen Raum für Optimierungsmöglichkeiten gibt. Auch zeigen die ersten elektrochemischen Ergebnisse, dass RuO_2 gute sensorische Eigenschaften in der pH-Messung zeigt. Mit einer Nernst'schen Sensitivität von ca. 59 mV/pH erfüllen die ersten Sensormessungen die Erwartungen. Für die Drift-Problematik im basischen Bereich gibt es vielversprechende Lösungsansätze, welche auf zeitnahe Optimierungen in diesem Feld hoffen lassen. An einer dem Sensor zugeschnittenen Verkapslung wird gearbeitet, sodass Messfehler oder Systemausfälle durch angegriffene, nicht sensitive Komponenten verhindert werden. Weiterhin wird an der Integration der pH-Sensoren in einen angestrebten Triple-Sensor zur Messung des pH-Werts, der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur gearbeitet. Mit ersten Sensordesigns und Prozessierungsplänen sind Konzepte vorhanden, welche ein vollständiges Sensorsystem abbilden, sobald die Optimierungen der einzelnen Komponenten weit genug fortgeschritten ist.

Literatur

[1] W. Lonsdale, S. Paul Shylendra, S. Brouwer, M. Wajrak, K. Alameh: *Iridium and Ruthenium oxide miniature pH sensors: long-term performance*, Sensors and Actuators B Chemical 297 (2019)

[2] W. Lonsdale, S. Paul Shylendra, S. Brouwer, M. Wajrak, K. Alameh: *Application of ruthenium oxide pH sensitive electrode to samples with high redox interference,* Sensors and Actuators B Chemical 273 (2018), 1222-1225

[3] X. Yao, M. Vepsäläinen, F. Isa, P. Martin, P. Munroe, A. Bendavid: *Advanced RuO2 Thin Films for pH Sensing Application*, Sensors 2020, 20(22), 6432

[4] L. Kuo, Y. Chou, K. Chen, C. Lu, S. Chao (2013): *A precise pH microsensor using RF-sputtering IrO2 and Ta2O5 films on Pt-electrode*, Sensors and Actuators B 193 (2014), 687 - 691

Danksagung

Das durchgeführte Projekt mit der IGF-Vorhaben-Nr. 21418 BR wird unter dem Titel „Triple-Sensoren zur Inline-Überwachung von Prozessbädern in der chemischen Oberflächenvorbehandlung (TIPO)“ über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Für die Förderung und Unterstützung sei an dieser Stelle gedankt.