

# HTCC-Multilayerbasierte Ionensensitive Sensoren für die Wasseranalyse

*Dr. Claudia Feller, Dr. Uwe Partsch, Dr. Stefan Körner  
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS  
Abteilung Hybride Mikrosysteme  
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden, Deutschland*

## Zusammenfassung

Auf Basis eines mikrosystemtechnischen Ansatzes wurden elektrochemische Sensoren für die Wasseranalyse entwickelt. Zur Erfassung der verschiedenen Messgrößen sind spezielle Dickschichtpasten entwickelt worden, die für die Erzeugung sensitiver Funktionschichten auf einem HTCC-Multilayer siebgedruckt werden. Je nach Anwendungsgebiet sind die sensitiven Schichten auf dem Sensorarray beliebig austauschbar. Für die Erfassung der Messgrößen pH-Wert,  $\text{Cu}^{2+}$ -Schwermetallion sowie der Kationen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{K}^+$  in wässrigen Lösungen erfolgte eine Material- und Prozessentwicklung, um ionensensitive Dickschichtmembranen auf der keramischen Sensorplattform abzuscheiden. Alle ISEs besitzen im untersuchten Messbereich ein sehr gutes Ansprechverhalten und hohe Empfindlichkeiten. Die keramische Mehrlagentechnologie stellt damit ein geeignetes Verfahren da, um robuste und miniaturisierte Multisensoren für die Wasseranalyse herzustellen.

**Keywords:** Ionensensitive Elektroden, keramische Multilayertechnologie, Dickschichttechnik

## Einleitung

Gewässer sind als Trinkwasserquelle und natürlicher Lebensraum, als Einleitungsort verschiedener Abfallprodukte von Mensch und Industrie in besonderem Maße schutzbedürftig. Die Überwachung ihrer Wasserqualität ist für den Schutz von Umwelt und Gesundheit unerlässlich. In den Bereichen Trinkwasser- und Abwasserüberwachung, intelligente Landwirtschaft, Lebensmittelindustrie usw. sind die Bestimmung unterschiedlicher Ionenkonzentrationen wie z. B. pH-Wert, Schwermetallionen und Pflanzennährstoffe  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  sowie Leitfähigkeitsmessungen erforderlich. Wissenschaft und Industrie stellen zunehmend höhere Anforderungen an die Sensoren bezüglich ihrer Messeigenschaften, Robustheit, Miniaturisierung, Geometrievariabilität und Herstellungskosten. Dabei zielen die Anforderungen von Anwendern an die Sensoren insbesondere auf Funktionsintegration und smarte, billige, miniaturisierte Multisensoren für Massenanwendungen. Nach dem Stand der Technik werden meistens potentiometrische Sensoren für Ionenkonzentrationsmessungen, d. h. sogenannte ionenselektive Elektroden (ISE), verwendet. Diese ISEs basieren auf verschiedenen, meist feinmechanischen Fertigungstechnologien. Ihre Herstellung ist daher recht teuer und das Miniaturisierungspotenzial

begrenzt. Ziel war es daher, diese Einschränkungen zu überwinden und Technologien der keramischen Mehrlagentechnik einzusetzen, um kostengünstige und miniaturisierte Multisensoren für die Wasseranalyse herzustellen. Komponenten aus keramischer Mehrlagentechnologie, beheimatet in der Elektrotechnik, haben bereits breite Anwendungsgebiete in verschiedenen Bereichen der Elektronik und Mikrosystemtechnik erobert. Unter einem keramischen Multilayer versteht man ein intelligentes keramisches Packaging, welches durch 3D-Strukturierung und Materialintegration hergestellt wird. Durch die ausgezeichneten dreidimensionalen Strukturierungs- und Funktionalisierungsmöglichkeiten der Keramik sind robuste Sensorlösungen für die 3D-Aufbau- und Verbindungstechnik sensorischer Mikrosysteme realisierbar. Mit der Sensorminiaturisierung bietet die keramische Mehrlagentechnologie ausserdem einen wirtschaftlichen Aspekt der Sensorfertigung. Das Ziel der Entwicklungsarbeit war es daher, unter Anwendung der **High Temperature Cofired Ceramics (HTCC)**-Multilayertechnologie eine Keramik basierte Integrationsplattform für verschiedene ionensensitive Sensoren zu realisieren, die in zahlreichen analytischen und industriellen Verfahren zur Wasseranalyse einsetzbar ist.

## Materialien und Methoden

### HTCC-Multilayer-Technologie

Die Herstellung keramischer Multilayer basiert auf einer charakteristischen Technologieabfolge. Am Beginn der Prozesskette steht die Herstellung der keramischen Folien durch das Foliengießen. Die noch ungebrannten Folien werden anschließend mit Mikrobearbeitungsverfahren wie Stanzen, Lasern oder Prägen strukturiert. Nach dem Einbringen und Füllen der Durchkontaktierungen erfolgt der Siebdruck von zum Beispiel Leiterbahnen, Widerständen, kapazitiven und induktiven Schichten und von sensorischen Strukturen. Im Anschluss werden die einzelnen Lagen gestapelt und bei erhöhter Temperatur unter Druck laminiert. Während des folgenden Sinterprozesses werden die organischen Bestandteile ausgebrannt und der Grünkörper bei Temperaturen über 1000 °C zu einer porenfreien monolithischen Keramik verdichtet. Zuletzt können im Postprozess weitere Funktionselemente in Dickschichttechnik aufgedruckt oder in SMT-Technologie bestückt werden. Da die Fertigung im Nutzen erfolgt, müssen die einzelnen Elemente durch Lasern oder Wafrsägen vereinzelt werden. Für die Herstellung der keramischen HTCC-Multilayerbasierten Sensorplattform (Abb. 1) wird ein bleifreies Hochtemperatur-PSZ-Tape der Firma ESL Electro-Science verwendet.

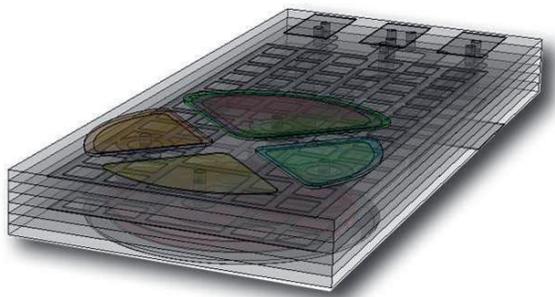


Abb. 1: HTCC-Multilayerbasierte Sensorplattform

Die inneren Metallisierungsschichten und Durchkontaktierungen werden mit Platinpasten der Firma ESL Electro-Science siebgedruckt. Im Postprozess werden die Platinmetallisierungen im Fall der ISEs auf dem Toplayer vergoldet bzw. im Fall der Referenzelektrode versilbert. Für die Kontaktpads auf den äußeren Layern wird eine AgPd-Paste ebenfalls der Firma ESL Electro-Science verwendet. Die Funktionsschichten der All-solid-state-Sensoren werden nachfolgend auf die Toplayer des Multilayers mittels Siebdruck abgeschieden und anschließend gesintert bzw. gehärtet.

### Sensormaterialien

Für die pH-sensitive Glasschicht wird ein  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-MgO-MnO}_2$ -Glas mit Sinterende bei 640 °C verwendet. Das Glaspulver wird in einem organischen Binder, bestehend aus einem Lösungsmittel und einem Polymer, dispergiert. Die Glaspaste wird nachfolgend auf einem Dreiwalzwerk weiterverarbeitet, um eine homogene, siebdruckfähige Glassuspension zu erhalten.

Kupferhaltige Chalkogenidgläser dienen als sensitives Elektrodenmaterial für  $\text{Cu}^{2+}$ -ISE. Basierend auf Untersuchungen der Glasbildung im ternären System Cu-As-Se sowie im quaternären System Cu-Ag-As-Se wurden kupferhaltige Chalkogenidgläser CuAsSe und CuAgAsSe aus den Elementsubstanzen synthetisiert. Dabei wird das Pulvergemenge der Elementsubstanzen in geschlossenen, evakuierten Quarzglasampullen bei 600 °C geschmolzen. Untersuchungen zum Sinterverhalten der Chalkogenidgläser zeigen, dass die Gläser bei Temperaturen jenseits von 200 °C ohne das Auftreten von Sinterblockaden dicht sintern. Das Bulkmaterial wird zu feinem Glaspulver gemahlen, in einen Binder dispergiert und auf dem Dreiwalzwerk zu einer druckfähigen Suspension verarbeitet.

Die ionensensitiven Membranen der  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{K}^+$ - und  $\text{NH}_4^+$ -ISEs bestehen aus einer polymeren Stützmatrix (Silikonkautschuk), in die Weichmacher (DOS), Ionophor ( $\text{Ca}^{2+}$ : ETH129,  $\text{K}^+$ : Valinomycin,  $\text{NH}_4^+$ : Nonactin) und Additiv (KTpCIPB) eingearbeitet werden. Die Suspensionen werden mittels Handsiebdruck abgeschieden und bei Raumtemperatur gehärtet. Zwischen Goldableitung und ionensensitiver Membran wird ein elektrisch leitfähiges Polymer (PEDOT/PSS) als zweite Ableitung siebgedruckt.

Die Referenzelektrode ist eine Elektrode 2. Art und basiert auf dem System Ag/AgCl/NaCl, wobei das Chloridreservoir aus einem NaCl-Glas-Gemenge besteht. Dafür wurde ein  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Glas mit einem Sinterende von 410 °C ausgewählt. Unter dem Chloridreservoir wird eine AgCl-Schicht siebgedruckt und bei 400 °C gesintert. Das Chloridreservoir wird zum Schutz gegen Auslaugung mit einer Polymerschicht abgedeckt, welche zur Realisierung des Kontakts mit der Messlösung mit einer Öffnung versehen wird. Die Herstellung der NaCl-Glas- bzw. AgCl-Paste erfolgt ebenfalls nach der für die pH-Glaspaste beschriebenen Verfahrensweise.

### Elektrochemische Charakterisierung

Die ISEs sind potentiometrisch arbeitende Indikatorelektroden, die auf die Aktivität der zu bestimmenden Ionensorte ansprechen. Dabei

nutzt die Potentiometrie als ein elektroanalytisches Verfahren der quantitativen Analyse die Konzentrationsabhängigkeit des elektrochemischen Potentials. Die potentiometrische Messung zur Charakterisierung der Messeigenschaften des pH-Sensors wurde in den Standardpufferlösungen 1,68 pH, 4,01 pH, 6,86 pH und 9,18 pH durchgeführt. Die Bestimmung des Ansprechverhaltens und der Empfindlichkeit der ISEs erfolgte in Kalibrierlösungen im Messbereich von  $10^{-1}$  M bis  $10^{-4}$  M  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  und  $\text{NH}_4^{+}$ . Die Potentiale wurden mit einem Elektrometer der Firma Keithley bei 25°C gemessen.

## Ergebnisse und Diskussion

### pH-Sensor

Vor den potentiometrischen Messungen wird der pH-Sensor (Layout 1, Abb. 2) mindestens zwei Stunden gewässert.

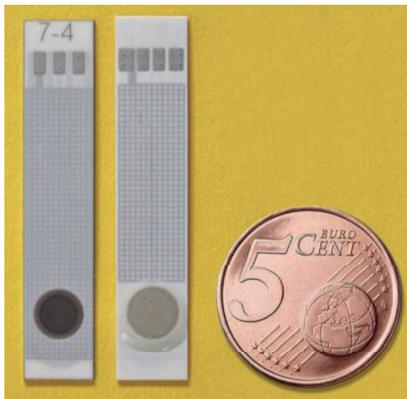


Abb. 2: Halbzellen pH-Elektrode (links, top) bzw. Referenzelektrode (rechts, bottom) des pH-Sensors (Layout 1)

Der pH-Sensor besitzt ein sehr gutes NERNST-Verhalten im pH-Bereich von 1,69 bis 9,18. Abbildungen 2 und 3 zeigen das Ansprechverhalten und die Kennlinie. Die Empfindlichkeit beträgt mindestens 90 % des Nernst-Wertes 59,2 mV/pH.

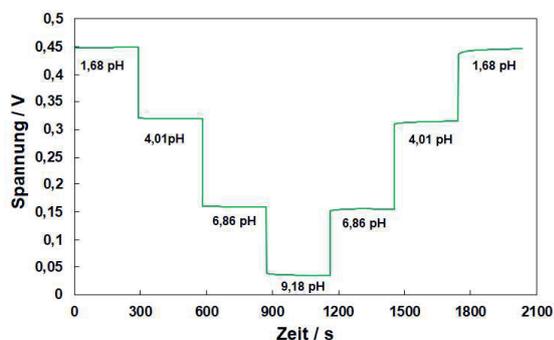


Abb. 3: Ansprechverhalten des pH-Sensors

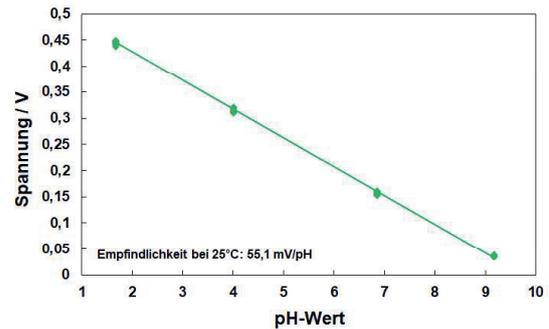


Abb. 4: Kennlinie des pH-Sensors

Desweiteren wurde im Zeitraum von 12 Wochen die Potentialstabilität in den Standardpufferlösungen 1,68 pH, 4,01 pH, 6,86 pH und 9,18 pH untersucht (Abb. 5). Nach 15 Tagen „Voralterung“ weist der Sensor in allen Lösungen relativ stabile Potentiale auf.

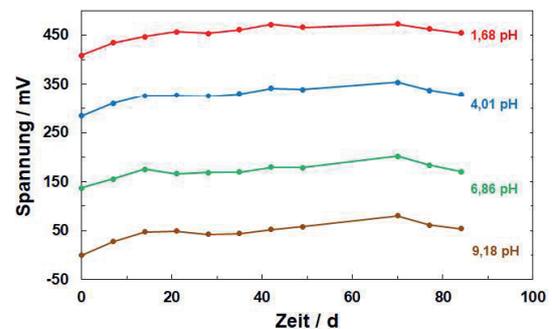


Abb. 5: Potentialstabilität in Standardpufferlösungen 1,68 pH, 4,01 pH, 6,86 pH und 9,18 pH

Ausgehend vom Layout 1 wurde der Sensor nochmals miniaturisiert (Layout 2, Abb. 6).

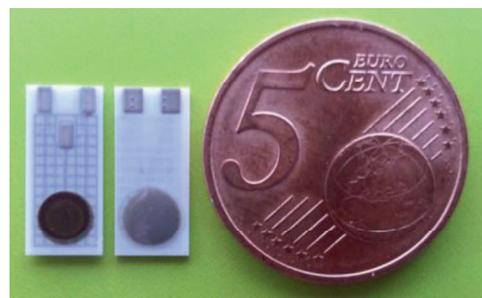


Abb. 6: Halbzellen pH-Elektrode (links, top) bzw. Referenzelektrode (rechts, bottom) des Mini-pH-Sensors (Layout 2)

Auch der Mini-pH-Sensor besitzt mit  $> 90\%$  des Nernst-Faktors eine sehr gute pH-Empfindlichkeit.

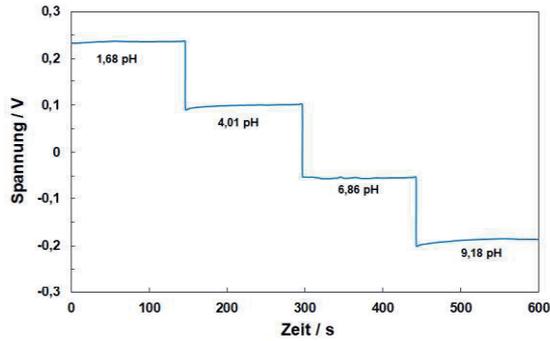


Abb. 7: Ansprechverhalten des Mini-pH-Sensors

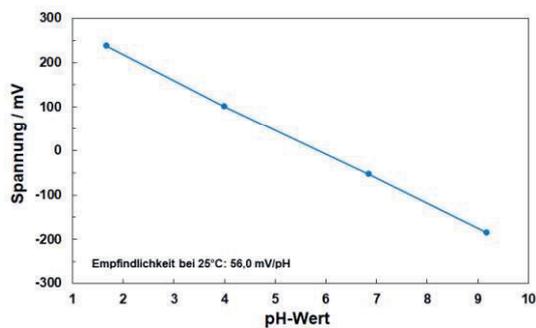


Abb. 8: Kennlinie des Mini-pH-Sensors

### $\text{Cu}^{2+}$ -ISE

Entsprechend dem thermochemischen, Kristallisations- und Sinterverhalten der Kupferchalkogenidgläser wurden die aus den Gläsern hergestellten Dickschichtpasten so prozessiert, dass dünne Glasmembranen auf dem HTCC-Multilayer abgeschieden worden sind, welche kupferionensensitiv sind. Abbildungen 9 und 10 zeigen die Messeigenschaften von auf CuAsSe- bzw. CuAgAsSe-Glas basierten  $\text{Cu}^{2+}$ -ISE im Konzentrationsbereich  $10^{-1}$  M bis  $10^{-4}$  M  $\text{Cu}^{2+}$ . Unabhängig von der Zusammensetzung des Chalkogenidglases besitzen beide Glasvarianten eine sehr gute Messperformance.

Im Konzentrationsbereich  $10^{-1}$  M bis  $10^{-8}$  M  $\text{Cu}^{2+}$  liegt die Empfindlichkeit einer CuAgAsSe-Dickschichtelektrode im Messbereich von  $10^{-2}$  M bis  $10^{-6}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei 27,3 mV/pCu<sup>2+</sup>. Dieser Wert entspricht dem Nernstschen Verhalten für zweiwertige Ionen und korreliert sehr gut mit der Sensitivität des Bulkmaterials (Abb. 11).

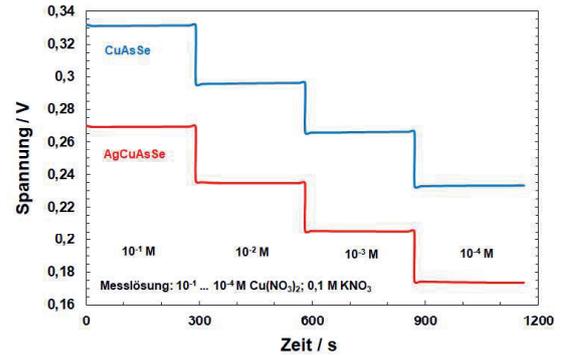


Abb. 9: Ansprechverhalten der  $\text{Cu}^{2+}$ -ISE

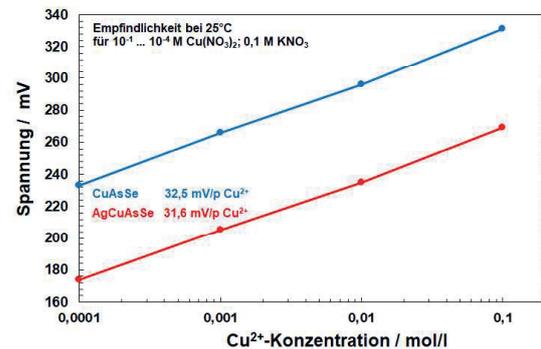


Abb. 10: Kennlinien der  $\text{Cu}^{2+}$ -ISE

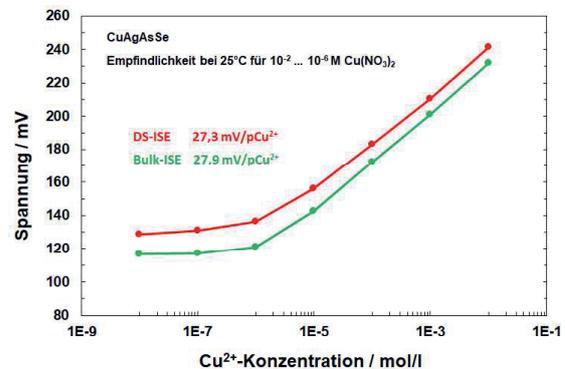


Abb. 11: Kennlinie der  $\text{Cu}^{2+}$ -ISE (CuAgAsSe) im Konzentrationsbereich  $10^{-2}$ ... $10^{-8}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

### $\text{Ca}^{2+}$ -ISE

Die  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE wurde elektrochemisch auf ihre Funktionsfähigkeit in  $\text{Ca}^{2+}$ -haltigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen bei 25 °C überprüft. Die Elektrode zeigt gegenüber Calciumionen ein sensibles Verhalten. In den Abbildungen 12 und 13 sind das Ansprechverhalten und die Elektrodenkennlinie dargestellt. Als Referenz sind die Messwerte einer konventionellen  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE-Stabelektrode vergleichend abgebildet. Die Empfindlichkeit der  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE-Dickschichtelektrode liegt im

Messbereich von  $10^{-1}$  M bis  $10^{-4}$  M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei  $30,0$  mV/p $\text{Ca}^{2+}$ . Dieser Wert entspricht dem Nernstschen Verhalten für zweiwertige Ionen.

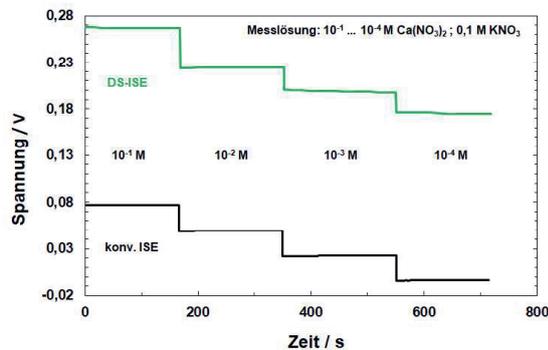


Abb. 12: Ansprechverhalten der  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE

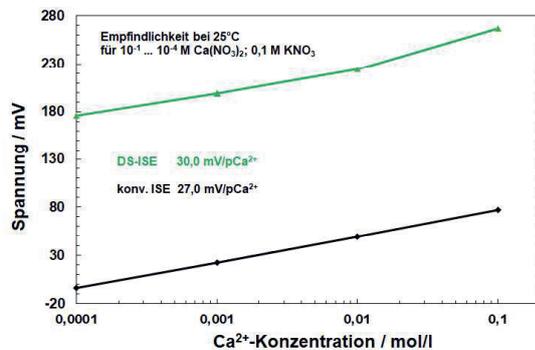


Abb. 13: Kennlinie der  $\text{Ca}^{2+}$ -ISE

#### $\text{K}^+$ -ISE

Die Abbildungen 14 und 15 zeigen das Ansprechverhalten und die Elektrodenkennlinie bei  $25^\circ\text{C}$  der  $\text{K}^+$ -ISE im Vergleich zu einer konventionellen  $\text{K}^+$ -ISE-Stabelektrode im Messbereich  $10^{-1}$  M bis  $10^{-4}$  M  $\text{K}^+$ -haltiger Lösungen. Die Empfindlichkeit der  $\text{K}^+$ -ISE-Dickschichtelektrode liegt im Messbereich von  $10^{-1}$  M bis  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ -Lösung bei  $53,5$  mV/p $\text{K}^+$  und entspricht damit dem Nernstschen Verhalten für einwertige Ionen.

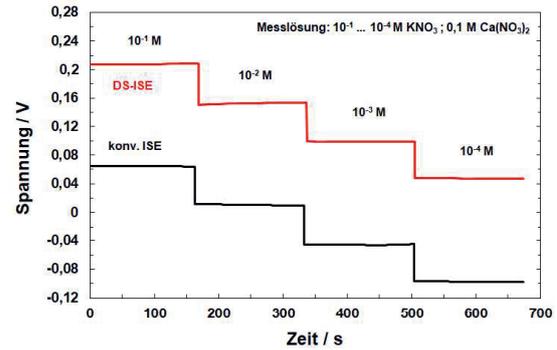


Abb. 14: Ansprechverhalten der  $\text{K}^+$ -ISE

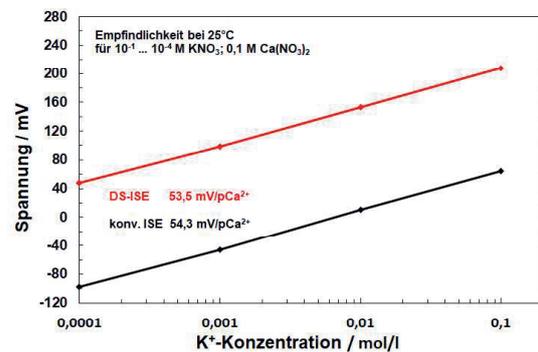


Abb. 15: Kennlinie der  $\text{K}^+$ -ISE

#### $\text{NH}_4^+$ -ISE

Die  $\text{NH}_4^+$ -Ionensensitive Elektrode wurde elektrochemisch auf ihre Funktionsfähigkeit in  $\text{NH}_4^+$ -haltigen Lösungen im Konzentrationsbereich  $10^{-1}$  M bis  $10^{-4}$  M bei  $25^\circ\text{C}$  überprüft. In Abbildung 16 bzw. 17 ist das Ansprechverhalten bzw. die Elektrodenkennlinie dargestellt. Zum Vergleich sind die Messwerte einer konventionellen  $\text{NH}_4^+$ -ISE-Stabelektrode abgebildet. Die Empfindlichkeit der  $\text{NH}_4^+$ -ISE-Dickschichtelektrode liegt im untersuchten Messbereich mit  $57,0$  mV/p $\text{NH}_4^+$  bei 96% Nernst.

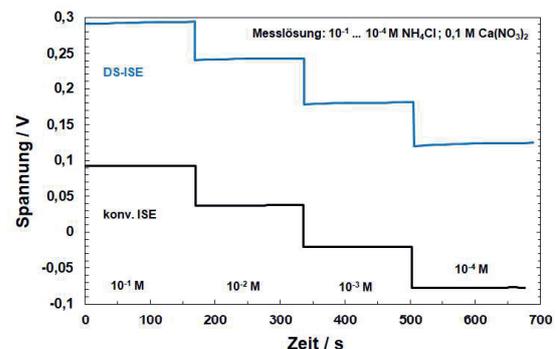


Abb. 16: Ansprechverhalten der  $\text{NH}_4^+$ -ISE

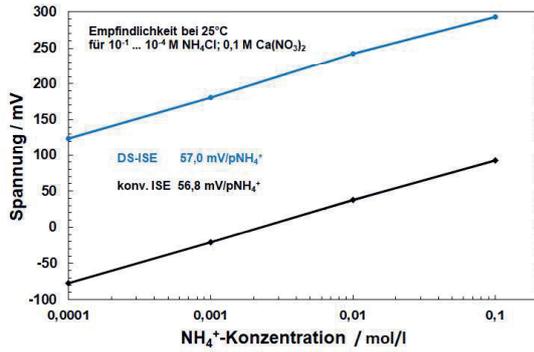


Abb.17: Kennlinie der NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ISE

### Zusammenfassung

Unter Anwendung der keramischen HTCC-Folien- und Multilayertechnologie ist eine Plattform für die Integration elektrochemischer Sensoren zur Wasseranalyse entwickelt worden. Je nach Ausführung (Abbildung 18) können Sensorarrays unterschiedlichen Layouts gefertigt werden. Die einzelnen sensitiven Schichten werden durch das Abscheiden spezieller Funktionsschichten mittels Siebdruck auf der Keramik erhalten. Dabei sind die sensitiven Schichten je nach Anwendungsgebiet des Sensorarrays beliebig austauschbar.

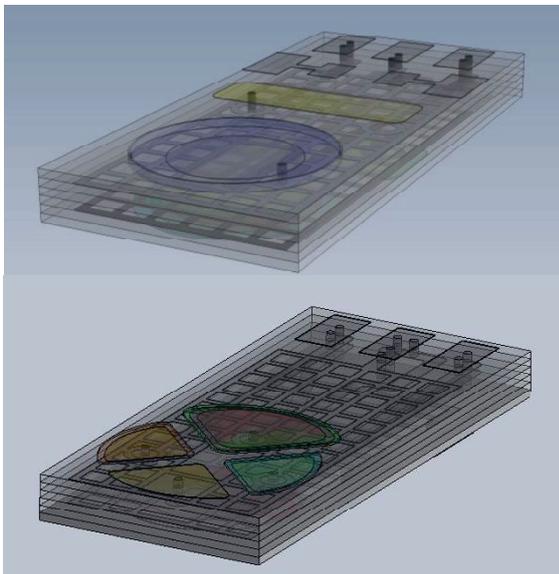


Abb.18: HTCC-Sensorplattform mit unterschiedlichen Layouts

Im vorgestellten Beispiel wurde der Funktionsnachweis für die Erfassung der Messgrößen pH-Wert, Cu<sup>2+</sup>-Schwermetallion sowie der Kationen Ca<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und K<sup>+</sup> in wässrigen

Lösungen erbracht. Die Herausforderung bestand insbesondere in der Material- und Prozessentwicklung für die Abscheidung ionensensitiver Dickschichtmembranen auf der keramischen Sensorplattform. Alle ISEs besitzen im untersuchten Messbereich ein sehr gutes Ansprechverhalten und hohe Empfindlichkeiten. Damit stellt die keramische Mehrlagertechnologie ein geeignetes Verfahren da, um kostengünstige und miniaturisierte Multi-sensoren für die Wasseranalyse herzustellen.