

Miniaturisierte Ionensensoren

F. Keplinger, A. Jachimowicz, G. Urban
Institut für allgemeine Elektrotechnik und Elektronik, TU Wien
1040 Wien

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Konzept zur Miniaturisierung von ionenselektiven Elektroden vorgestellt. Dabei wird nicht versucht, die Ionenkonzentrationen im Innenelektrolyten der ionenselektiven Elektrode konstant zu halten, sondern durch die geeignete Wahl von Ableitelektrode und ionenselektiver Membran gelingt der Aufbau eines Chloridsensors, bei dem sich Potentialverschiebungen, die durch die Konzentrationsänderungen hervorgerufen werden, inhärent kompensieren. Erste Messungen belegen die Anwendbarkeit dieses Konzeptes.

1. Einleitung

Die Bestimmung der Ionenkonzentrationen (K^+ , Na^+ , ...) ist im Bereich der Medizin bei der Blutanalyse ein Standardvorgang, der mit Hilfe ionenselektiver Elektroden durchgeführt wird. Viele zusätzliche Anwendungsbereiche könnten durch die Miniaturisierung dieser Sensoren erschlossen werden, wobei vor allem die Integrierbarkeit von wesentlicher Relevanz ist.

2. Meßprinzip

Eine ionenselektive Meßkette (Abb. 1) bestehend aus ionenselektiver Elektrode (ISE) [1] und Referenzelektrode erlaubt die Bestimmung der Aktivität eines Ions durch Messen der elektrischen Spannung zwischen den beiden Elektroden (potentiometrisches Meßprinzip). Im Idealfall ist dabei das Potential der Referenzelektrode unabhängig von der Meßlösung, das der ionenselektiven Elektrode hängt nur von der Meßionenaktivität nicht aber von den Konzentrationen der übrigen Ionen ab. Das sensitive Element ist häufig eine neutral-carrier-Membran, die selektiv und abhängig von der Ionenkonzentration eine Ionenart aufnimmt und damit das Membranpotential generiert.

Die gemessene Spannung E_{ges} ergibt sich aus konstanten Beiträgen (Standardpotentiale, Diffusionspotentiale,...) die in E_0 zusammengefaßt sind, dem Membranpotential E_M , in das die Meßionenaktivitäten an beiden Seiten der Membran eingehen, und jenem Spannungsanteil E_{Ab} , der von der internen Ableitelektrode herrührt:

$$E_{ges} = E_0 + E_M + E_{Ab} = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{1 a_i}{2 a_i} - \frac{RT}{F} \ln 2 a_{Cl}$$

(R...Gaskonstante, T...absolute Temperatur, z...Ladung des Ions, F...Faradaykonstante, a...Aktivität, i...Meßion, 1...Meßlösung, 2...interner Elektrolyt)

Der an den Ableitelektroden stattfindende potenzialeinstellende elektrochemische Vorgang hängt von den Konzentrationen der beteiligten Spezies ab. Fast ausschließlich werden dafür Elektroden 2. Art eingesetzt, die auf Hg/HgCl oder Ag/AgCl basieren, da diese leicht herstellbar sind und reproduzierbar definierte Potentiale annehmen. Diese hängen logarithmisch von der Chloridionenaktivität ab, sodaß dieser Wert bekannt sein muß, um aus der Gesamtspannung die Meßionenaktivität bestimmen zu können.

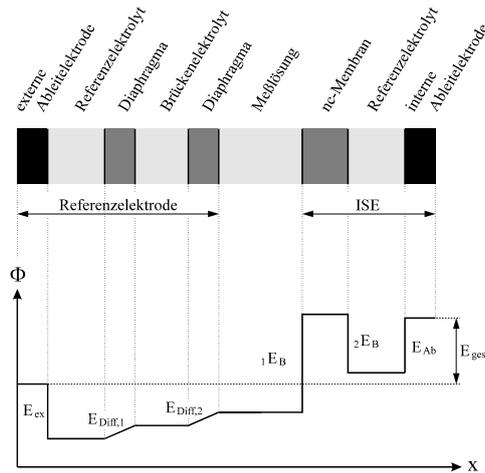


Abb. 1: Potentiometrische Meßkette und schematisierte Potentialverteilung. Die beiden Grenzflächenpotentiale ${}_1E_B$ und ${}_2E_B$ hängen von der Konzentration des Meßions ab und werden üblicherweise zum Membranpotential E_M zusammengefaßt.

3. Miniaturisierung

Beim typischen Aufbau einer Dünnschicht-ISE (Abb. 2) weichen die Verhältnisse wesentlich von denen in herkömmlichen makroskopischen ISE ab. Das Innenelektrolytvolumen ist hier um ca. sechs Größenordnungen kleiner, da die verwendete Technologie nur die Herstellung dünner Salzsichten durch Aufdampfen erlaubt. Durch den unvermeidlichen osmotischen Druck entsteht ein Wasserfluß durch die Membran. Solange ungelöste Elektrolytsubstanz vorhanden ist, bleibt das Potential stabil. Danach setzt rasche Verdünnung des Innenelektrolyten ein und bewirkt damit eine Drift des Sensorsignals [2]. Die Lösung dieses Problems ist eine der großen Herausforderungen bei der Miniaturisierung der ISE.

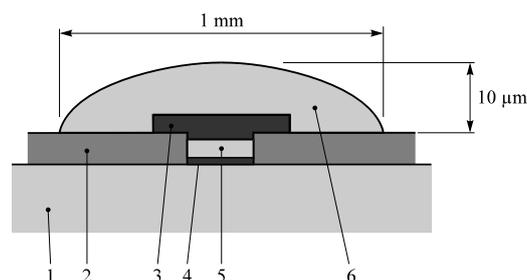


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau einer Dünnschicht-ISE: 1...Substrat, 2...Isolationsschicht der Leiterbahn, 3...Innenelektrolyt, 4...Leiterbahn, 5...Ableit Elektrode, 6...neutral-carrier-Membran

4. Lösungsansatz

In der vorliegenden Arbeit wird ein alternatives Lösungskonzept verfolgt. Anstatt die Verdünnung des internen Elektrolyten zu verzögern, wird sie zugelassen und versucht,

deren Auswirkungen zu kompensieren. Da die Konzentrationsänderung im internen Elektrolyten von der Ionenstärke der Außenlösung abhängt und diese i.a. unbekannt ist, kann eine rechnerische Kompensation nicht erfolgen. Es bleibt damit nur der Weg einer inhärenten Kompensation. Diese Kompensation gelingt dann, wenn die interne Ableit-elektrode auf die selbe Ionensorte (Anionen oder Kationen, gleiche Wertigkeit) sensitiv ist, in die auch das Meßion, auf das die nc-Membran selektiv ist, gehört. Die Ableit-elektrode muß aber nicht mehr ausschließlich auf das Meßion selektiv sein, diese Auf-gabe wird von der nc-Membran übernommen. Eine elegante Möglichkeit für die Anwendung dieser Methode ergibt sich im Falle des Chloridsensors (Abb. 3) durch die Verwendung einer Ag/AgCl-Ableit-elektrode, die ebenfalls auf Chlorid sensitiv ist.

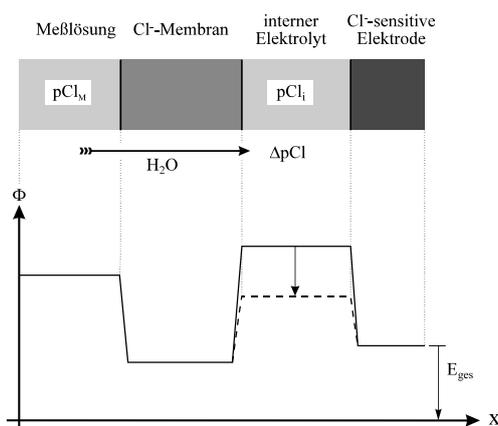


Abb. 3: Aufbau eines Cl⁻-Sensors mit inhärenter Kompensation der Potentialänderungen. Darunter ist der dazugehörige idealisierte Potentialverlauf dargestellt.

5. Experiment

Der realisierte Sensor besteht aus einer aufgedampften Silberelektrode, die chemisch chloriert wurde. Als Substrat diente ein 300 µm dickes Glasplättchen. Über der Elektrode wurde eine 2 µm dicke KCl-Schicht aufgedampft und mit Hilfe eines lithographischen float-off-Verfahrens auf einen Durchmesser von 400 µm strukturiert. Anschließend wurde die Cl⁻-selektive Membran mit Hilfe eines Dispensers aufgebracht.

6. Meßergebnisse und Diskussion

Eine Messung mit diesen Sensoren ab dem ersten Eintauchen in die Meßlösung ist in Abb. 4 wiedergegeben. Durch den Wasserfluß durch die Membran wird erst während der Messung ein flüssiger Innenelektrolyt gebildet. Damit ist bei dieser Konstruktion der osmotische Druck eine notwendige Voraussetzung für die Funktion des Sensors. Aus dem Vergleich mit baugleichen Kaliumsensoren ist bekannt, daß das Ende der internen Sättigung nach etwa 2 h eintritt und sich mit dem plötzlichen Einsetzen einer Drift von etwa 20 mV/h äußert. Aufgrund des Ausbleibens dieses Phänomens kann geschlossen werden, daß das Prinzip der internen Kompensation wirkt. Die verbleibende Drift, gut sichtbar im Bereich zwischen 20 und 40 h, wird hauptsächlich durch die Konzentrationserhöhung der Meßlösung infolge Verdunstung verursacht. Dies ist an

den Signalsprüngen nach Ersetzen der Meßlösung durch eine mit der ursprünglichen Konzentration zu erkennen.

Die Bildung des flüssigen Innenelektrolyten geht mit einer deutlichen Vergrößerung des internen Volumens einher. Dadurch wird die Membran teilweise vom Substrat abgelöst. Dieser Vorgang ist die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Sensoren in der Anfangsphase.

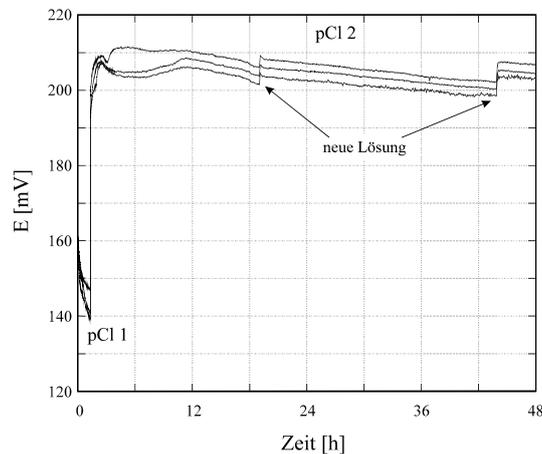


Abb. 4: Meßsignal von drei Chloridsensoren unmittelbar nach dem ersten Eintauchen in die Meßlösung.

Zur Verbesserung des Verhaltens müßten Bereiche vorgesehen werden, in denen sich die Membran leicht ablösen und damit das notwendige Volumen für den Innenelektrolyten bereitgestellt werden kann. Anderenfalls kommt es zu einem unkontrollierten und teilweise ruckartigen Ablösen der Membran vom Substrat. Die Verwendung dünnerer KCl-Schichten könnte auf einfache Weise eine Lösung dieses Problems bringen.

Der Sensor kann in einem wäßrigen Medium gelagert werden, sodaß der wäßrige interne Elektrolyt bereits zu Beginn der Messung besteht. Damit kann die Konditionierzeit verringert werden. Dabei ist darauf zu achten, daß Carrier und Weichmacher nicht aus der Membran ausgewaschen werden. Eine weitere Möglichkeit ergäbe sich durch die Verwendung hygroskopischer Substanzen für den Innenelektrolyten. Als möglicher Kandidat bietet sich Kalziumchlorid an, das sich auch aufdampfen läßt. Die nachfolgenden technologischen Schritte müßten allerdings in vollkommen trockener Atmosphäre erfolgen, da sonst die sich auf der Salzschrift bildenden Wassertropfen die Aufbringung der Membran erschweren würden.

Mit Hilfe der bisher entwickelten Festkörpersensoren ist die Realisierung eines Elektrolytlabors am Chip in greifbare Nähe gerückt.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Ammann, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch, W. Simon, Ion-Selective Electrode Reviews, Vol. 5, No. 1, 1983, pp. 3–92.
- [2] F. Keplinger, R. Glatz, A. Jachimowicz, G. Urban, F. Kohl, F. Olcaytug, O. Prohaska, Sensors & Actuators, B1, 1990, pp. 272–274.