



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 399 779 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1846/92

(51) Int.Cl.⁶ : **G01N 27/416**

(22) Anmeldetag: 16. 9.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1994

(45) Ausgabetag: 25. 7.1995

(73) Patentinhaber:

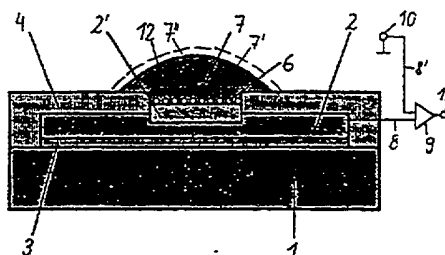
URBAN GERALD DIPL.ING. DR.
A-1020 WIEN (AT).

(72) Erfinder:

URBAN GERALD DR.
WIEN (AT).
JOBST GERHARD ING.
STRASS, NIEDERÖSTERREICH (AT).
DUBDA TILADO DIPL.ING.
WIEN (AT).

(54) PH-SENSOR

(57) Die Erfindung betrifft einen pH-Sensor mit zumindest einer auf einem isolierenden Trägerkörper (1), z.B. aus Kunststoff aufgetragenen Elektroden-schicht (2,2'), die mit zumindest einer Isolierschicht (4) bis auf zumindest ein Fenster (12) abgedeckt und von zumindest einer Leiter- und/oder zumindest einer Halbleiterschicht gebildet ist. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß auf die Elektroden-schicht (2,2') im Bereich des Fensters (12) eine In-sel-schicht (6) oder zwei, vorzugsweise übereinander aufgetragene, In-sel-schichten (6) aus zumindest einem Metall und/oder zumindest einem Metalloxyd und/oder zumindest einem hydratisierten Metallmischoxyd, z.B. Pt, PtO₂, IrO_x(H₂O)_y, od.dgl., aufgebracht ist oder sind.



AT 399 779 B

Die Erfindung betrifft einen pH-Sensor mit zumindest einer auf einem isolierenden Trägerkörper z.B. aus Kunststoff, aufgetragenen Elektroden-schicht, die mit zumindest einer Isolierschicht, vorzugsweise aus SiO_x , SiN_x , Polyimid oder Polymethacrylat, bis auf zumindest ein Fenster abgedeckt und von zumindest einer Leiter- und/oder zumindest einer Halbleiterschicht, z.B. aus Ir, IrO_2 , Sb, Sb_2O_3 , gebildet ist.

5 Insbesondere in der chemischen Analytik der medizinischen Diagnostik und der biotechnischen Prozeßsteuerung besteht ein großer Bedarf an Sensoren zur Erfassung von pH-Werten. Diese Messungen erfolgen derzeit mit einer Anzahl von verschiedenen aufgebauten Sensoren, die es gestatten, die Meßgröße direkt am Meßort in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Die herkömmlichen Sensoren werden jedoch den Anforderungen in Hinblick an ihre Genauigkeit, an die Schnelligkeit des Meßvorganges und der leichten Herstellbarkeit nicht in allen Fällen gerecht.

10 Ziel der Erfindung ist es, einen miniaturisierbaren für die Massenproduktion geeigneten genau anzeigenden und haltbaren pH-Sensor zu erstellen. Diese Ziele werden bei einem pH-Sensor der eingangs genannten Art dadurch erreicht, daß auf die Elektroden-schicht im Bereich des Fensters eine In-sel-schicht oder zwei, vorzugsweise übereinander aufgetragene, In-sel-schichten aus zumindest einem Metall und/oder zumindest einem Metalloxid und/oder zumindest einem hydratisierten Metallmischoxid, z.B. Pt, PtO_2 , IrO_x - $(\text{H}_2\text{O})_y$ od.dgl., aufgebracht ist oder sind. In Ausgestaltung der Erfindung können diese pH-Sensoren zu Ionensensoren, Biosensoren bzw. Gassensoren modifiziert werden.

Die Erfindung beseitigt nunmehr im wesentlichen die Nachteile der bekannten pH-Sensoren und ermöglicht eine einfache Massenproduktion von pH-Sensoren, die nach den Methoden der Dünnschicht-technologie hergestellt sind. Die erfindungsgemäß erstellten pH-Sensoren bieten eine gute gegenseitige Haftung der einzelnen aufgetragenen Schichten, bieten ein stabiles Potential über eine lange Lebensdauer, zeigen geringe Drift, sprechen rasch an und sind im wesentlichen alterungsresistent. Die erfindungsgemäßen Sensoren sind billig zu erstellen und mit anderen elektronischen und elektrischen Bauteilen leicht integrierbar und in der Medizin und Biotechnologie, insbesondere auch als Wegwerfsensoren, einzusetzen.

25 Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind der folgenden Beschreibung, den Patentansprüchen und der Zeichnung zu entnehmen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Es zeigen Fig.1 einen erfindungsgemäßen pH-Sensor; Fig.2 eine für Sensoren einsetzbare Beschaltung; Fig.3 zeigt eine Meßcharakteristik von erfindungsgemäßen Sensoren und Fig.4 den Aufbau eines Thienylpyrrolmonomers.

30 In Fig.1 ist ein pH-Sensor dargestellt, wobei auf einem Trägerkörper 1, der z.B. aus Kunststoff, Glas oder ähnlichen isolierenden Werkstoffen besteht, über eine Haftschrift 3, z.B. aus Titan oder anderen haftungsverbessernden Schichten bzw. Verbindungen oder Elementen besteht, eine Elektroden-schicht 2 aufgebracht ist. Die Elektroden-schicht 2 kann eine weitere Elektroden-schicht 2' tragen; die Elektroden-schichten 2 und 2' können aus leitenden und/oder halbleitenden Schichten aufgebaut sein, z.B. aus Ir, IrO_2 , Sb, Sb_2O_3 od.dgl. Die Elektroden-schichten 2 bzw. 2' sind mittels einer Isolierschicht 4, z.B. aus SiO_x , SiN_x , Polyimid oder Polymethacrylat, derart abgedeckt, daß zumindest ein Fenster 12 freigelassen ist, das mit der zu messenden Lösung oder dem Gas in Verbindung gebracht werden kann. Im Bereich des Fensters 12, insbesondere zumindest über die gesamte Oberfläche des Fensters 12 ist auf der Elektroden-schicht 2 bzw. auf der außen liegenden Elektroden-schicht 2' (in dem Fall daß zwei oder mehrere Elektroden-schichten vorhanden sind) eine In-sel-schicht aufgebracht. Diese In-sel-schicht wird durch Aufputtern oder Aufdampfen oder durch Aufbringen mittels anderer Dünnschicht- oder Dickschichtverfahren hergestellt, indem auf der außen liegenden Elektroden-schicht 2 bzw. 2' Inseln (Keime) aus abgelagertem Metall oder Metalloxid oder hydratisierten Mischoxiden von Metallen aufgebaut werden. Diese Inseln bzw. Keime besitzen eine Dicke von 0,5 - 80 nm und zeigen einen mittleren Durchmesser von 1 - 80 nm, wobei der Flächenbedeckungsgrad der Inseln im Bereich des Fensters 12 etwa 5 - 60 % der Fläche des Fensters 12 beträgt.

45 Auf die In-sel-schicht 6 bzw. die äußere Elektrode 2' kann eine ionenselektive Membran 7 aufgebracht werden, sodaß der pH-Sensor als Ionensensor verwendbar wird. Es kann auch auf die In-sel-schicht 6 bzw. die Elektroden-schicht 2 bzw. 2' eine Enzymmembran aufgetragen werden, womit der pH-Sensor zu einem Glukosesensor oder zu einem auf entsprechend andere Ionen bzw. Verbindungen ansprechenden Biosensor umgestaltet werden kann.

50 Zur Messung wird derart vorgegangen, daß eine in die zu messende Lösung eintauchende Bezugselektrode 10 vorgesehen ist, deren Spannungssignal gemeinsam mit dem von der Elektroden-schicht 2 über eine Leitung 8 abgenommenen Spannungssignal einem Verstärker zugeführt wird und die Differenz der von den Leitungen 8,8' abgenommenen Spannungen in einem Verstärker 9 verstärkt und in einen Meßpunkt 11 abgelesen bzw. ausgewertet und/oder aufgezeichnet wird.

Für den Fall, daß zwei In-sel-schichten 6 neben- oder übereinander ausgebildet werden, ist eine Meßanordnung vorgesehen, wie sie in Fig.2 für einen Sensor allgemein ersichtlich ist, die sich das in Fig.3 prinzipiell dargestellte Verhalten zunutze macht.

In Fig. 2 ist ein pH Sensor dargestellt, wobei auf einem Trägerkörper 1 unter Zuhilfenahme von Haftschichten 3, z.B. aus Titan, eine Elektroden-schicht 2 und zur Fensteraus-bildung eine Isolierschicht 4 aufgebracht sind. Zumindest im Bereich des Fensters ist auf der Elektroden-schicht 2 eine Schicht 5 aus einem Polymer aufgebracht, die gegebenenfalls mittels einer ionenselektiven Membran 7 oder einer Enzymmembran abgedeckt sein kann, um den pH-Sensor als Ionen- bzw. Biosensor einsetzen zu können. Bei diesem Sensor ist vorgesehen, daß die Polymerschicht 5 zumindest zwei bei unterschiedlichen Spannungen bzw. Überpotentialen oxydierbare und/oder reduzierbare Reaktionsgruppen bzw. Monomere umfaßt. Dabei kann bevorzugterweise Thienylpyrrol als zwei unabhängig voneinander oxydierbare und/oder reduzierbare Reaktionsgruppen aufweisendes Monomer eingesetzt und auf der Elektroden-schicht 2 z.B. durch Elektropolymerisation aufgebaut und damit die aus Polythienylpyrrol bestehende Schicht 5 erstellt. Das pH-Wert proportionale Meßsignal ist die Spannung zwischen der Polymerschicht 6 und der Bezugs-elektrode 10. Fig.4 zeigt den Aufbau eines Thienylpyrrolmonomers, das zu einem Polythienylpyrrol polymerisierbar ist. Das Thienylpyrrolmonomer besteht, wie Fig.4 zeigt, aus zwei Verbindungs- bzw. Reaktionspartnern bzw. -gruppen, die aufgrund ihres Aufbaus unterschiedliches pH-abhängiges Oxydations- bzw. Reduktionsüberpotential besitzen.

Wird ein erfindungsgemäßer pH-Sensor in der in Fig.2 dargestellten Schaltung betrieben, so ergibt sich der in Fig.3 dargestellte Strom-Spannungs-Zusammenhang, der im wesentlichen eine Hysterese mit jeweils einem Reaktionspartner zugehörigem Spannungsmaximum und Spannungsminimum zeigt.

Der Schaltungsaufbau gemäß Fig.2 sieht eine auf Bezugspotential bzw. eine in der Meßlösung befindliche Bezugselektrode 10 vor; die Elektroden-schicht 2 ist über eine Leitung 8 an einen Verstärker 9 geführt, an dessen Ausgang 11 Meßwerte abgenommen, ausgewertet oder angezeigt werden können. An den zweiten Eingang des Verstärkers ist eine regelbare Spannungsquelle 13 angeschlossen, die auch an die Bezugselektrode 10 angeschlossen ist; bei Veränderung der Spannung der Spannungsquelle 13 ergibt sich im Meßpunkt 11 eine Stromänderung, so wie sie in Fig.3 dargestellt ist. Ausgehend von einem Ausgangspunkt A bei einer vorgegebenen Spannung U steigt der Strom bei Erhöhung der Spannung auf einen Wert U_1 zu einem Maximum an, eben dem Überpotential der ersten Reaktionsgruppe; bei weiterer Spannungserhöhung fällt der Strom ab und steigt bis zum Überpotential U_2 der zweiten Reaktionsgruppe an. Die Überpotentiale und somit deren Differenz $U_2 - U_1$ sind eine Funktion des pH-Wertes der Lösung, in die der pH-Sensor eingetaucht ist, da sich die Meßwerte der Überpotentiale mit dem pH-Wert der Lösung ändern. Bei einer nachfolgenden Spannungsreduktion kehrt sich der Stromfluß um, wobei jedoch wiederum jede der Reaktionsgruppen, im vorliegenden Fall jeder Verbindungspartner des Monomers, ein eigenes Reduktionsüberpotential besitzt, und zwar bei U_3 die eine Reaktionsgruppe und bei U_4 die andere Reaktionsgruppe; wiederum ist die Spannungsdifferenz $U_4 - U_3$ proportional dem pH-Wert der Lösung, in die der pH-Sensor eingetaucht ist. Die Hysterese-Kurve ist für verschiedene Materialien verschieden bzw. die Spannungsdifferenzen und die Spannungswerte an sich können pH-Wert-abhängig oder pH-Wert-unabhängig sein.

Dieser elektrische Meßaufbau gemäß Fig. 2 wird insbesondere dann angewendet, wenn bei einem pH-Sensor gemäß Fig.1 zwei Inselschichten 6 übereinander bzw. teilweise über- und nebeneinander oder (räumlich) getrennt nebeneinander vorliegend aufgebracht sind. Jede dieser Inselschicht besitzt ein von dem der jeweilig anderen Inselschicht unterschiedliches vorzugsweise pH-Wert abhängiges Überpotential sowohl bei einer Oxydation als auch bei einer Reduktion, sodaß wiederum aus den Differenzen der Überpotentiale zwischen den einzelnen Schichten (die den Reaktionsgruppen des Monomers entsprechen) Meßwerte gewonnen werden, die dem pH-Wert der Lösung proportional sind.

Bevorzugt ist, wenn eine Inselschicht 6 und eine Molekül- bzw. Reaktionsgruppe kombiniert mit einer weiteren Inselschicht bzw. Reaktionsgruppe vorliegt, welche weitere Inselschicht bzw. Reaktivgruppe pH-Wert-unabhängig oxydierbar und/oder reduzierbar ist. Derartige Molekülgruppen sind z.B. Phenantrolin oder hydratisierte Mischoxide, z.B. $\text{IrO}_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$.

Mischoxide haben ein pH-Wert-abhängiges Überpotential, jedoch ein Überpotential, das sich unterschiedlich von den Überpotentialen der reinen Metalle oder der reinen Oxyde pH-Wert-abhängig verändert. Beim Einsatz eines hydratisierten Mischoxides in Kombination mit einem Metall oder in Kombination mit einem Metalloxid weiß man von vornherein, daß die pH-Wert-Abhängigkeit der Überpotentiale des hydratisierten Mischoxides unterschiedlich von den pH-Wert-Abhängigkeiten der Metalle bzw. deren Mischoxide ist. Theoretisch könnte der Fall eintreten, daß Reinelemente und Metalloxide die gleiche pH-Wert-Abhängigkeit der Überpotentiale besitzen, sodaß die Differenzen der Überpotentiale auch bei verschiedene pH-Werte aufweisenden Lösungen gleich groß ist, sodaß keine absolute Aussage über den pH-Wert der zu messenden Lösung getroffen werden kann.

Es ist zweckmäßig, auf die pH-Sensoren auch H^+ -selektive Membranen (neutral carrier membran) aufzubringen, womit die H^+ -Ionenkonzentration in Lösungen gemessen werden kann. Es kann auch

vorgesehen sein, daß zur Erstellung eines Gassensors die Inselschicht(en) 6 mit einer Innenelektrolytschicht 7', z.B. aus mit in einer Polymermatrix aus Polivinylpyrrolidon verteiltem NaHCO_3 , abgedeckt ist, welche nach außen zu mit einer gaspermeablen Membran 7'' abgedeckt ist.

Allgemein in Fig.2 mit 7'' eine gaspermeable Membran bezeichnet, welche einen Innenelektrolyten 7' umgibt, der anstelle der ionenselektiven Membran 7 bzw. eines anstelle der ionenselektiven Membran 7 vorgesehenen Enzymmembran bzw. Glukosemembran treten kann, um eben einen Gassensor auszugestalten. Jeder erfindungsgemäße pH-Sensor kann zur Messung von Gasen, z.B. CO_2 , NH_3 od.dgl., eingesetzt werden. In diesem Fall besteht die Membran 7 aus einem Innenelektrolyten, z.B. NaHCO_3 , in einer Polymermatrix, z.B. Polivinylpyrrolidon, die nach außen von einer gaspermeablen Membran 7' abgedeckt ist.

Sofern zwei Inselschichten 6 vorgesehen sind, können sie übereinander, teilweise über- und nebeneinander oder auch getrennt nebeneinander auf der Elektroden-schicht angeordnet werden.

Das Aufbringen von mehr als zwei Inselschichten ist nicht vorteilhaft; es würde sich damit eine höhere Anzahl von Oxydationsüberspannungen bzw. Reduktionsüberspannungen ergeben würde, da jeder Reaktionsgruppe des Monomers ein eigenes Oxydationsüberpotential und ein eigenes Reduktionsüberpotential zukommt.

Die Dicke der Elektroden-schichten 2 bzw. 2' liegt bei etwa 10 - 100 nm; die Inselschicht 6 besitzt im wesentlichen die Größe des Fensters 12, könnte prinzipiell jedoch auch größer ausgebildet sein und durch die Isolierschicht 4 auf den gewünschten Fensterbereich begrenzt werden. In beiden Fällen ist jedoch herstellungsmäßig vorzuziehen, daß erst das Fenster 12 ausgebildet wird und in dem Fensterbereich sodann die Polymerschicht bzw. die Inselschicht(en) ausgebildet werden.

Patentansprüche

1. PH-Sensor mit zumindest einer auf einem isolierenden Trägerkörper (1), z.B. aus Kunststoff, aufgetragenen Elektroden-schicht (2,2'), die mit zumindest einer Isolierschicht (4), vorzugsweise aus SiO_x , SiN_x , Polyimid oder Polymethacrylat, bis auf zumindest ein Fenster (12) abgedeckt und von zumindest einer Leiter- und/oder zumindest einer Halbleiterschicht, z.B. aus Ir, IrO_2 , Sb, Sb_2O_3 , gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf die Elektroden-schicht (2,2') im Bereich des Fensters (12) eine Inselschicht (6) oder zwei, vorzugsweise übereinander aufgetragene, Inselschichten (6) aus zumindest einem Metall und/oder zumindest einem Metalloxid und/oder zumindest einem hydratisierten Metall-mischoxid, z.B. Pt, PtO_2 , $\text{IrO}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ od.dgl., aufgebracht ist oder sind.
2. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bzw. jede der beiden Inselschicht(en) (6) eine Dicke von 0,5 - 80 nm, vorzugsweise von 1 - 20 nm, besitzt.
3. Sensor nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittleren Durchmesser der Inseln (Keime) der Inselschicht(en) (6) zwischen 1 - 80 nm, vorzugsweise zwischen 10 - 50 nm, liegen.
4. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Flächenbedeckungs-grad der Inseln der bzw. jeder der Inselschicht(en) (6) 5 - 60 %, vorzugsweise 10 - 30 %, der Fläche des Fensters (12) beträgt.
5. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die bzw. die beiden Inselschicht(en) (6) durch Aufdampfen oder Sputtern oder anderen Dünnschicht- oder Dickschichtver-fahren aufgebracht sind.
6. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Material der Elektroden-schicht (2,2') unterschiedlich vom Material der Inselschicht(en) (6) ist.
7. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Ausbildung von Ionensensoren bzw. Biosensoren auf die Inselschicht(en) (6) zumindest eine ionenselektive Schicht (Membran) oder eine Enzymmembran (Glukosemembran) aufgebracht ist.
8. Sensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Erstellung eines Gassensors die Inselschicht(en) (6) mit einer Innenelektrolytschicht (7'), z.B. aus mit in einer Polymer-matrix aus Polivinylpyrrolidon verteiltem NaHCO_3 , abgedeckt ist, welche nach außen hin mit einer gaspermeablen Membran (7'') abgedeckt ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

