

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4312379号
(P4312379)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl.

F I

G O 1 N 27/30 (2006.01)

G O 1 N 27/30

B

G O 1 N 27/30

3 1 1 Z

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-535918 (P2000-535918)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月3日(1999.3.3)
 (65) 公表番号 特表2003-515097 (P2003-515097A)
 (43) 公表日 平成15年4月22日(2003.4.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/001369
 (87) 国際公開番号 WO1999/046586
 (87) 国際公開日 平成11年9月16日(1999.9.16)
 審査請求日 平成17年11月25日(2005.11.25)
 (31) 優先権主張番号 198 10 098.1
 (32) 優先日 平成10年3月10日(1998.3.10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 397013610
 ミクロナス ゲゼルシャフト ミット ベ
 シュレンクテル ハフツング
 Micronas GmbH
 ドイツ連邦共和国 フライブルク ハンス
 ーブンテーシュトラッセ 19
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 参照電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学的測定のための参照電極(1)において、金属パラジウムを有する電極部分(3)を有し、この電極部分(3)が水性媒体中で難溶性である沃化パラジウム、臭化パラジウムおよび/または酢酸パラジウムからなるかまたはこのパラジウム化合物を含有する層(4)によって被覆されており、この層上には前記パラジウム化合物の陰イオンを溶解した形で含有する参照電解質(5)が存在することを特徴する、電気化学的測定のための参照電極。

【請求項 2】

パラジウム電極部分(3)が半導体材料からなる基板(2)上に配置された層として形成されており、電極部分(3)が半導体工業的な完成過程で基板(2)上に施こされている、請求項1記載の参照電極。

【請求項 3】

パラジウム電極部分(3)が、セラミック、ガラス、ガラスセラミック、導体板材料、ポリマー材料、またはセラミック、ガラス、ガラスセラミック、導体板材料またはポリマー材料から選択される誘電性材料からなる基板(2)上に存在しかつ厚膜技術により基板(2)上に施こされている層として形成されている、請求項1記載の参照電極。

【請求項 4】

電極部分(3)が微細に分布された形でポリマー材料またはサーメットからなる結合剤中に埋封されている金属パラジウムを含有する、請求項3記載の参照電極。

10

20

【請求項 5】

難溶性パラジウム化合物を有する層(4)が電解によりおよび/または化学的沈殿処理により原位置でパラジウム電極部分(3)上で製造されている、請求項1から4までのいずれか1項に記載の参照電極。

【請求項 6】

層(4)の難溶性パラジウム化合物の陰イオンがイオノゲン溶液および/または固着されたゲル中に含有されている、請求項1から5までのいずれか1項に記載の参照電極。

【請求項 7】

半導体チップ上またはハイブリッド形成されたマイクロシステム中に組み込まれている、請求項1から6までのいずれか1項に記載の参照電極。

10

【請求項 8】

電極部分(3)および/または層(4)が環状または円板状に形成されているかまたは矩形の形状を有している、請求項1から7までのいずれか1項に記載の参照電極。

【請求項 9】

基板(2)上に存在する、パラジウムからなる作業電極(12)および/または感イオン性電界効果トランジスタを有する電気化学的測定系の一部であり、作業電極(12)および/または感イオン性電界効果トランジスタが、パラジウム電極部分(3)から離れた、基板(2)の前面に配置されている、請求項1から8までのいずれか1項に記載の参照電極。

【請求項 10】

20

基板(2)上に少なくとも1つの温度センサーが配置されている、請求項1から9までのいずれか1項に記載の参照電極。

【請求項 11】

パラジウム化合物の陰イオンを溶解した形で含有する参照電解質(5)が1つの個所でのみ穿孔された膜または被覆層(13)で被覆されており、平らにこの個所が多孔質膜または陽イオン交換膜で閉鎖されているが、しかし、電解質化合物に対して透過性である、請求項1から10までのいずれか1項に記載の参照電極。

【請求項 12】

電流測定回路および/または電位差測定回路中で参照電位を確定するための請求項1から11までのいずれか1項に記載の参照電極の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、電気化学的測定のための参照電極に関する。

【0002】

電気化学的測定回路中の参照電極を電氣的参照点として試験すべき媒体中に設けることは、公知である。参照電極は、試験すべき媒体の成分とは十分に無関係のできるだけ一定の電位を形成させる極性化不可能な可逆的半電池である。

【0003】

電気化学的測定技術における一次参照電極は、電位が定義により全ての温度で零に等しい標準水素電極である。しかし、殆んど専ら第2の種類の電極は、参照電極として使用される。それというのも、この電極は、簡単に扱うことができるからである。この一次参照電極は、本質的に金属の難溶性化合物からなる層で被覆されておりかつこの層中に存在する陰イオンを有する可溶性化合物を含有する金属からなる[F. Oehme: Ionenselektive Elektroden, Dr. Alfred Huethig Verlag, Heidelberg 1986, 第67頁]。最も広く知られているものは、型Ag/AgCl、Cl⁻およびHg/Hg₂Cl₂の参照電極である。この参照電極の標準電位は、正確に公知であり、したがってこの参照電極を用いて測定される電位は、簡単に標準水素電極の電位に対して換算されうる[K. Schwabe Physikalische Chemie, 第2巻: Elektrochemie. AkademieVerlag, Berlin 1975, 第177頁]。記載された参照電極は、多くの分野に亘って使用可能でありかつ高いポテンシャル定数を有するので、別の金属電極材料は、電気化学的参照電極において記載された金属の銀および水銀

40

50

とともに僅かに重要であるにすぎない。

【 0 0 0 4 】

Labbrechts, M. 他, Biosensors: Microelectrochemical Devices, Katholieke Universiteit Leuven, Institut of Physics Publishig, Bristol, Philadelphia and New York (1992), 第165頁の記載から、既に半導体材料からなる基板上に金属銀からなる層およびこの上に塩化銀からなる層を有する、冒頭に記載された種類の参照電極が認められる。しかし、この参照電極は、塩化銀が感光性でありかつ光の作用下に金属銀に還元されうるといふ欠点を有している。従って、光の作用による参照電極の破壊を阻止するために、適当な保護手段が必要とされる。先に公知の参照電極には、電気化学的測定回路に対する参照電極と接続されている、金からなる作業電極が対応配置されている。作業電極および参照電極は、共通の基板上に配置されている。しかし、この電極配置の欠点は、なお参照電極および作業電極が異なる金属材料から完成されており、即ち銀および金から完成されていることにあり、このことは、平面技術における参照電極の製造の場合には、付加的なリソグラフィーマスクの施与を必要とする。

10

【 0 0 0 5 】

従って、前記欠点を回避する、冒頭に記載された種類の参照電極を提供するという課題が課されることになる。

【 0 0 0 6 】

この課題の解決は、参照電極が金属パラジウムを有する電極部分を有し、この電極部分が水性媒体中で難溶性である沃化パラジウム、臭化パラジウムおよび/または酢酸パラジウムからなるかまたはこのパラジウム化合物を含有する層によって被覆されており、その上には前記パラジウム化合物の陰イオンを溶解した形で含有する参照電解質が存在することにある。

20

【 0 0 0 7 】

更に、電気化学的測定回路において電極部分には、パラジウムからなる作業電極が対応配置されていてよく、したがって参照電極および作業電極は、同じ金属出発材料から完成されていてよい。即ち、例えば参照電極の電極部分は、パラジウムの水性媒体中で難溶性の化合物で被覆されておりかつパラジウム化合物の陰イオンを含有する水性媒体またはゲル状媒体中に浸漬されているパラジウム線材であってよい。更に、作業電極として未被覆のパラジウム線材は設けられていてよい。更に、好ましくは、本発明による参照電極は、十分に非感光性である。それによって、参照電極の光透過性の妨害は、排除することができる。

30

【 0 0 0 8 】

センサー材料としてのパラジウムの使用は、実際にLundstroem, I. 他, Hydrogensensitive MOS field effect transistor, Appl. Phys. Lett. 26 (1975), 第55~67頁から既に公知である、概念が異質の感水素ガスセンサーである。MOSの電界効果トランジスタの際にゲート絶縁体 SiO_2 上の金属を薄層(100nm未満)パラジウムによって代替する場合には、環境からの水素原子は、この層を通じて層境界Pd/ SiO_2 に拡散し、それによってパラジウム層中での出口での作業は、変化し、電界効果トランジスタの閾電圧において測定可能なシフトが起こる。しかし、予め公知の感水素ガスセンサーは、本発明による参照電極とは全く別の構造を有し、参照電位の取得には使用されない。

40

【 0 0 0 9 】

また、パラジウムが水素を大量に吸収することができることに基づいて、パラジウムを使用しながらフッ化水素酸含有の酸洗浴中でのpH測定のために運転水素電極を第1の種類の電極として製造することは、既に試みられた。Jasinski, R., A Palladium Hydride pH Electrode for Use in Buffered Fluoride Etch Solutions, J. Electrochem. Soc. 121 (1974), 第1579~1584頁。しかし、この種の電極の可使時間は、僅かである。従って、この可使時間は、今日まで技術的な重要性を獲得していなかった。Galster, H., pH-Messung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990), 第69頁; Shao, M. 他, pH measurements based on a palladium electrode, Electroanalysis 6 (1994), 第245~249頁。

50

【 0 0 1 0 】

また、米国特許第 4 4 0 4 0 6 5 号明細書には、系パラジウム / 水素は、例えば流動法における電量センサーまたは薄膜実施形式における電流センサーに関連して、小型化可能な実施形式における参照系として記載されている。この参照系は、圧力が高くなって (4 M P a を上廻って) も使用可能であるという利点にも拘わらず、この参照系の使用可能性は、顕著な p H 感度を生じることによって本質的に制限されている。

また、英国特許第 2 0 2 3 8 4 6 号明細書の記載から、既に金属パラジウムからなる電極部分を有する参照電極も公知であり、この場合この電極部分は、参照電解質と接触している、酸化パラジウムからなる層によって被覆されている。また、この参照電極は、電極電位が参照電解質の p H 値に著しく依存していることを示す。

米国特許第 4 5 3 6 2 7 4 号明細書の記載から、血中の C O₂ 含量を経皮測定するためのセンサーも既に記載されている。このセンサーは、金属パラジウムからなる電極部分を有する測定電極を有し、この場合この電極部分は、酸化パラジウムからなる層によって被覆されている。測定電極を用いて、C O₂ 含量は、間接的に p H 値の測定によって測定される。この場合、測定電極には、銀 / 塩化銀電極が参照電極として対応配置されている。パラジウム / 酸化パラジウム電極に対する電位は、電極と接触している電解質の p H 値に依存して変化し、一方で、参照電極の電位は、p H 値とは無関係に一定のままである。

【 0 0 1 1 】

本発明の特に好ましい実施形式の場合には、パラジウム電極部分は、半導体材料からなる基板上に配置されている層として形成されており、この場合電極部分は、殊に半導体工業の完成過程において基板上に施こされる。更に、参照電極は、特に小型の寸法を有することができる。更に、半導体工業の完成過程により、参照電極を製造する場合には、なお付加的な構造体、例えば測定信号を処理するための評価装置用構造体、作業電極、センサーおよび / または類似の構成成分を基板中に導入することができるかまたは基板上にもたすことができる。この場合、パラジウム電極部分を製造するために基板上またはその上に存在する層上にもたらされる金属化は、同時に付加的な成分に関連してパラジウム構造体を形成させるために利用されてもよい。また、難溶性のパラジウム塩を含有する層は、極めて効果的に安価にもたすことができる。それというのも、ウェファア上には、完成過程で同時に調製されてよい多数の電極構造体が存在してよいからである。

【 0 0 1 2 】

パラジウム電極部分は、特に好ましくはドイツ連邦共和国特許出願公開第 1 9 6 4 1 7 7 7 号明細書 A 1 の記載から公知の方法によりもたらされてよい。この場合には、金属パラジウムに関連して所定の付着特性を有する 1 つの材料からなる、パラジウム電極部分に関連する 1 つの構造体が基板上に製造され、その後この構造体を有する装置の表面のパラジウムによる金属化が行なわれ、この場合パラジウムによる金属化は、パラジウム電極部分に関連する構造体上でのみ付着して留まる。こうして、パラジウム電極部分は、付加的なフォトリソグラフィエラッカーマスクを使用することなく基板上にもたらされうるかまたはその上に存在する構造体上にもたらされうる。それによって、殊に参照電極の製造に必要とされる処理工程を C M O S 過程に結び付けることが可能である。

【 0 0 1 3 】

本発明のもう 1 つの実施形式の場合には、パラジウム電極部分は、セラミック、ガラス、ガラスセラミック、導体板材料、ポリマー材料、またはセラミック、ガラス、ガラスセラミック、導体板材料またはポリマー材料から選択される誘電性材料からなる基板上に存在しかつ厚膜技術により基板上にもたらされる層として形成されている。この場合、参照電極は、例えばスクリーン印刷またはステンシル印刷により、特に安価に製造することができる。

【 0 0 1 4 】

電極部分が金属パラジウムを含有し、この金属パラジウムが微細に分布された形でポリマー材料またはサーメットからなる結合剤中に埋封されていることは、好ましい。参照電極を製造する場合、パラジウムは、ペースト状媒体または液状媒体中で、例えばスクリーン

10

20

30

40

50

印刷またはステンシル印刷を用いて基板上にもたらされうる。引続き、さらにこの媒体は、硬化されることができ、乾燥されることができ、または固化されることができ。

【0015】

難溶性パラジウム化合物は、沃化パラジウム、臭化パラジウムおよび／または酢酸パラジウムを含有することができる。更に、パラジウム化合物は、電気化学的方法により簡単に安価に製造することができる。この場合には、むしろ難溶性パラジウム化合物を有する層を電解によりおよび／または化学的沈殿処理により原位置でパラジウム電極部分上に析出させるかまたは発生させることは、可能である。

【0016】

本発明の好ましい実施形式の場合、難溶性のパラジウム化合物の陰イオンは、イオノゲン溶液および／または固着されるゲル中に含有されている。この場合、イオン含有溶液および／または固着されたゲルは、場合によってはイオン透過性膜と金属パラジウム層との間に閉じ込められていてよい。

10

【0017】

本発明の好ましい実施形式の場合、参照電極は、半導体チップ上またはハイブリッドに形成されたマイクロシステム中に組み込まれている。このマイクロシステムは、例えば担体を有することができ、この担体上には、参照電極および他の構成成分、例えば評価装置および／またはイオン選択性作業電極が配置されていてよい。この場合、個々の構成成分は、自体公知のマイクロテクノロジーにより方法を用いて担体上に取り付けられていてよい。それによって、全体的にコンパクトに形成された測定装置が明らかになる。

20

【0018】

電極部分および／または水性媒体中で難溶性のパラジウム化合物を有する層は、環状または円板状に形成されていてよい、或いは矩形の形状を有していてよい。本発明の使用は、平面参照電極に制限されるものではない。また、好ましくは、パラジウムの水性媒体中で難溶性の化合物で被覆されているパラジウム線材を、パラジウム化合物の陰イオンを含有する水性媒体またはゲル状媒体中に浸漬することにより、円筒状の参照電極を得ることもできる。

【0019】

参照電極が、基板上に存在する、パラジウムからなる少なくとも1つの作業電極および／または感イオン性電界効果トランジスタを有する電気化学的測定系の一部であり、作業電極および／または感イオン性電界効果トランジスタが基板のパラジウム電極部分から離れた前面に配置されていることは、特に好ましい。それによって、特にコンパクトに形成された電気化学的測定装置が明らかになり、この場合参照電極および作業電極および／または感イオン性電界効果トランジスタは、同一の基板上に配置されている。作業電極は、電極部分と同様にパラジウムからなることができるので、作業電極および電極部分は、1つの作業過程で基板上および／またはその上に存在する層上にもたらされうる。この場合、電気化学的参照系は、特に安価に製造することができる。

30

【0020】

好ましくは、基板上に少なくとも1つの温度センサーが配置されている。この場合、作業電極の参照電位に対する試験すべき媒体の環境温度および／または温度の場合により存在する影響は、補償されることができ、或いは別の方法で配慮することができる。

40

【0021】

本発明による参照系は、好ましくは電流センサー内の参照電極として使用されている。電位差測定回路内での参照電極としての使用のためには、パラジウム化合物の陰イオンを溶解した形で含有する参照電解質は、1つの個所でのみ穿孔された膜または1つの個所でのみ穿孔された被覆層で被覆されており、平らにこの個所は、電気化学的測定にとって常用のダイヤフラムで、例えば多孔質膜または陽イオン交換膜で閉鎖されているが、しかし、電解質化合物に対して透過性である。この場合、膜は、有利に化学的に不活性に形成されており、電気絶縁されており、および／または液密に形成されている。

【0022】

50

更に、本発明の好ましい実施形式は、従属請求項に記載されている。

【0023】

次に、本発明の実施例を図面につき詳説する。

【0024】

電気化学的測定のための全体が1で表わされた参照電極は、半導体材料または誘電性材料からなる基板2を有する。基板2上には、パラジウム電極部分3が配置されており、このパラジウム電極部分は、金属パラジウムからの薄膜によって形成されている。パラジウム電極部分3は、層4によって被覆されており、この層は、水性媒体中で難溶性のパラジウム化合物からなる。難溶性層4のパラジウム電極部分3に離反した側には、難溶性層4に隣接して、層4のパラジウム化合物の陰イオンを溶解した形で含有する参照電解質5が存在する。参照電解質5の難溶性層4に離反した側には、試験すべき分析物6が参照電解質と境界をなしている。

10

【0025】

図3および4に記載の実施例の場合には、基板2は、珪素半導体チップであり、この珪素半導体チップの表面には、例えば二酸化珪素層またはCVD（化学蒸着（chemical vapour deposition））により施こされた窒化珪素層を有することができる不動態化層7が配置されている。更に、半導体チップは、帯状導体9を有し、この帯状導体は、例えば薄膜技術においてポリ珪素から調製されていてよい。パラジウム電極部分3は、同様に薄膜技術により設けられた個所にポリ珪素-帯状導体9上に施こされている。パラジウム電極部分3の形状および大きさは、広い範囲内で選択可能である。図1および2による実施例の場合、パラジウム電極部分3は、 0.16 mm^2 の面積を有する円環セグメントの形状を有する。ポリ珪素-帯状導体9は、外向きの接触を可能にする、パラジウムで被覆された結合個所10に対するパラジウム電極部分3の電氣的接続を生じる。

20

【0026】

パラジウム電極部分3は、側方で絶縁層11によって包囲されており、この絶縁層は、パラジウム電極部分3を少なくとも領域に応じて被覆する。絶縁層11は、パラジウム電極部分3の定義された面積を露出させる中断個所または切欠を有する。絶縁層11は、例えば構造化され塗布されたCVD酸化物層であることができる。この絶縁層は、参照電極1を製造する際に参照電極1をさらに形成させるための担体を形成する。

【0027】

第2の種類の参照電極1を完全にするために、パラジウム電極部分3上には、沃化パラジウム PdI_2 からなる、水性媒体中で十分に不溶性の層4が存在し、この層は、例えば飽和 Ag/AgCl 電極に対して 700 mV の電位で KI 溶液 0.1 M 中で電気化学的に沃素化することによって製造されうる。電解により製造された前記層4の付着力を改善するために、パラジウム層3上には、微細に分配されたパラジウムの中間層が配置されている。参照電極1を製造する場合には、中間層は、例えば弱酸性（ $\text{pH} = 5.6 \dots 6.5$ ）のパラジウム浴からパラジウム陽極を使用しながら電流密度 $40\text{ }\mu\text{A}/\text{mm}^2$ および室温で約5分間に亘って電着させることができる。パラジウム浴は、例えば塩化パラジウム $5 \sim 10\text{ g/l}$ 、亜硝酸ナトリウム $15 \sim 20\text{ g/l}$ 、塩化ナトリウム $40 \sim 50\text{ g/l}$ および硼酸 $25 \sim 30\text{ g/l}$ を含有することができる。

30

40

【0028】

こうして製造された PdI_2 層は、層4内に含有されているパラジウム化合物の陰イオンを有する参照電解質5で被覆されている。参照電解質5は、例えば沃化水素酸 HI 0.1 M を含有する溶液であることができる。

【0029】

1つの変法において、参照電解質5は、図1および3に相応して HEMA 2 g 、テトラエチレングリコールメタクリレート 60 mg 、ジメトキシフェニルアセトフェノン 80 mg 、ポリ-N-ビニルピロリドン 12 mg から形成されたヒドロゲルであることができ、これは、UV線によって架橋されている。ヒドロゲル中には、電解質が導入されており、この電解質は、例えば1:9の比で水とエチレングリコールとの混合物からなることができ

50

、この混合物は、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび沃化カリウムをそれぞれ 0.1 モル / l の濃度で含有する。

【0030】

PdI₂を溶液もしくはゲルによって形成された電解質 5 と接触させることによって、一定の電位、参照電位、は形成される。この参照電位は、参照電解質 5 またはゲル中のパラジウム化合物の陰イオン（例えば、沃化物）の濃度に依存する。

【0031】

難溶性パラジウム化合物を有する層 4 は、図に示された実施例の場合に、パラジウム電極部分 3 の表面上で無電流で、エタノール 10 ml 中の沃素 1 g を含有するアルコール性沃素溶液から 50 で化学的に析出させることができる。1 つの変法の場合には、層 4 は、同様に化学的にはあるが、この場合には塩化パラジウム PdCl₂ および沃化水素酸 HI の水溶液からパラジウム電極部分 3 上に析出されている。

【0032】

図 1 および 2 による実施例の場合には、本発明による参照電極 1 は、厚膜技術において形成されている。非導電性基板 2 は、市販のガラス繊維強化エポキシ樹脂硬質織物またはセラミック板である。基板 2 上には、スクリーン印刷法で施されかつ硬化されたパラジウム充填されたエポキシ樹脂ペーストが存在し；このペーストは、図 3 および 4 に示された電極部分 3 を形成する。カプセル化に使用される絶縁層 11 は、スクリーン印刷法で塗布されたポリマーの絶縁ペーストからなる。また、この絶縁ペーストによって、参照系の環状構造体は形成されている。難溶性パラジウム化合物を有する層 4 は、図 3 および 4 による実施例により、電着されているかまたは厚膜処理で沃化パラジウムで充填された厚膜ペーストとして塗布されている。参照電解質 5 は、図 3 および 4 に示した実施例のものに対応する。

【0033】

本発明による参照系を電流測定のための参照電極として有利に使用することは、図 1 および 3 に示されている。この場合には、基板 2、パラジウム電極部分 3、不溶性のパラジウム化合物からの層 4 および例えばゲルであってよい参照電解質 5 からなる参照電極は、試験すべき分析物 6 と接触して存在する。絶縁層 11 は、パラジウム電極部分 3、層 4 および参照電解質 5 を、参照電解質 5 の制限された面だけが分析物 6 と開放的に結合するように、分析物 6 に向かって密閉している。電流測定の場合には、分析物 6 中には、本発明による参照電極 1 以外に少なくともなお 1 つの他の電極、即ち測定電極または作業電極 12 が存在し、これら測定電極または作業電極は、測定回路に対する参照電極 1 と接続されている。参照電極 1 は、この測定回路内で参照電極ならびに対向電極として機能することができる。

【0034】

図 5 は、多数の作業電極 12 が 2 個の参照電極 1 と一緒になって共通の基板上で配置されている 1 つの実施例を示す。好ましくは、作業電極 12 および / または結合個所 10 は、同様にパラジウムからなることができ、したがって図 5 に示された全体の測定装置は、半導体工業の方法により簡単な方法で、半導体工業において有利に使用される物質を僅かだけ用いて製造することができる。従って、平面技術において測定装置を製造する場合には、比較的少量だけのマスクを基板上もしくはその上に既に存在する構造体または層上に施さなければならない。

【0035】

比較のために、図 6 には、公知技術水準から公知の測定装置が示されている。この装置は、本質的に図 5 の場合よりも多数の物質を有していることを明らかに認めることができる。従って、予め公知の測定装置の製造は、比較的複雑であり、高価である。

【0036】

図 2 および 4 は、電位差測定のための参照電極 1 を略示する。図 1 および 3 による参照電極 1 の層以外に、図 2 および 4 による参照電極 1 は、なお膜または被覆層 13 を有し、これら膜または被覆層 13 は、分析物 6 と参照電解質 5 との間に配置されており、この参照

電解質を電氣的に絶縁して液密に分析物 6 と分離している。被覆層 1 3 は、比較的狭い個所でのみ穿孔されており、この個所で平らにダイヤフラム 1 4 によって閉鎖されている。ダイヤフラム 1 4 は、液体に対して透過性であり、したがって層 4 中に存在するパラジウム化合物の陰イオンを含有する、例えばゲルまたは溶液であってよい参照電解質 5 と分析物 5 との電解接触を保証する。ダイヤフラムは、例えばセラミックピンまたは多孔質ポリマー膜であることができる。

【 0 0 3 7 】

従って、總括的に云えば、金属パラジウムを含有する電極部分 3 を有する、電気化学的測定のための参照電極 1 が明らかになり、この場合この電極部分は、層 4 によって被覆されており、この層は、水性媒体中で難溶性のパラジウム化合物からなるかまたはこのパラジウム化合物を含有する。層 4 上には、このパラジウム化合物の陰イオンを溶解した形で含有する参照電解質 5 が存在する。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】 電流測定のための参照電極を示す縦断面図。

【図 2】 電位差測定のための参照電極を示す縦断面図。

【図 3】 図 5 中の I で示した縦断面平面に沿った電流測定のための図 5 に示された参照電極を示す縦断面図。

【図 4】 図 2 に類似しているが、しかし、参照電極が半導体チップ内に組み込まれた場合の参照電極を示す縦断面図。

【図 5】 参照電極が半導体チップ内に組み込まれておりかつ参照電解質および被覆層が白地で表わされている、電流測定のための参照電極を示す平面図。

20

【図 6】

【符号の説明】

1 参照電極、2 基板、3 パラジウム電極部分、4 層、5 参照電解質、6 分析物、7 不動態化層、9 帯状導体、10 結合個所、11 絶縁層、12 作業電極、13 被覆層、14 ダイヤフラム

【図 1】

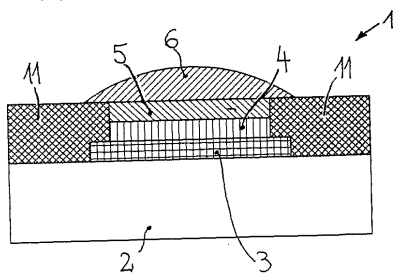


Fig. 1

【図 2】

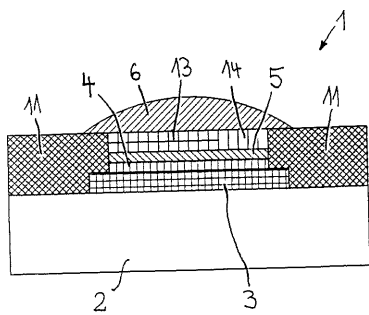


Fig. 2

【図 3】

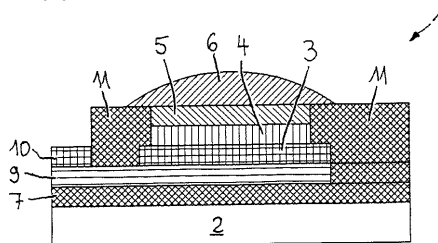


Fig. 3

【図 4】

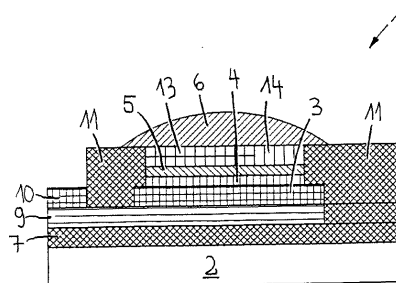
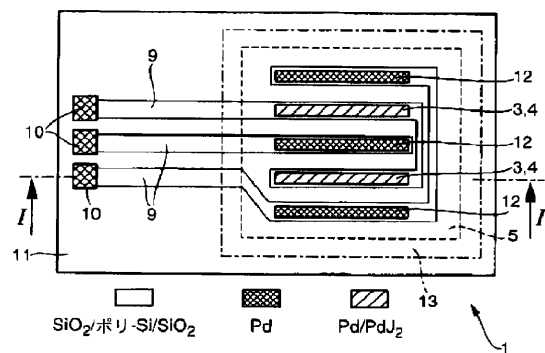
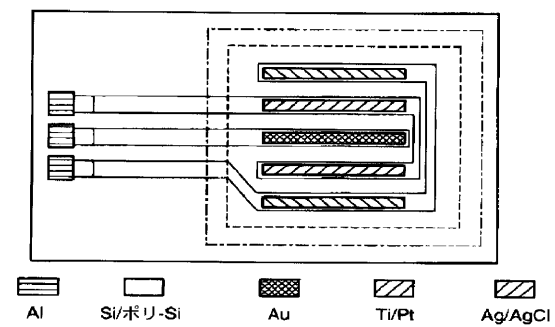


Fig. 4

【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ジグルン ヘルマン

ドイツ連邦共和国 ヴァルトハイム シュミーデヴェーク 6

(72)発明者 ハイナー カーデン

ドイツ連邦共和国 ヴァルトハイム アウフ デア ゴルデネン ヘーエ 2 1 ベー

(72)発明者 ヴォルフラム エルスナー

ドイツ連邦共和国 ドレスデン ホルバインシュトラッセ 3 6

(72)発明者 ギュンター イーゲル

ドイツ連邦共和国 テニンゲン シャルンホルスト - シュトラッセ 3 2

審査官 黒田 浩一

(56)参考文献 特開平 0 7 - 0 7 2 1 3 5 (J P , A)

特開昭 6 3 - 1 3 5 8 5 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G01N 27/26-27/49