

Ionensensitiver Feldeffekttransistor (ISFET)

Sensoren für die Messung des pH-Wertes

Die Messung des pH-Wertes ist die wichtigste Messung in der Analytischen Chemie. Er ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der H_3O^+ -Ionen-Aktivität. Die H_3O^+ -Ionen Aktivität entspricht näherungsweise der H_3O^+ -Ionen Konzentration. Die übliche pH-Wert Skala reicht von pH= 0 (sauer, 1 N HCl) über pH = 7 (neutral, Wasser) bis pH = 14 (alkalisch, 1N NaOH). Entsprechend der Nernst-Gleichung ist der pH-Wert temperaturabhängig.

$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+)$ (Definition pH-Wert)

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z_e \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \approx E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z_e} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Nernst-Gleichung

E	Elektrodenpotential
E^0	Standard-Elektrodenpotential
R	Universelle Gaskonstante
T	Temperatur in K
z_e	Anzahl der übertragenen Elektronen
F	Faraday-Konstante
a	Aktivität des betreffenden Redox-Partners

Der am Fraunhofer IPMS entwickelte Ionensensitive Feldeffekttransistor (ISFET) kann den pH-Wert sehr präzise messen und wird dazu, ebenso wie die konventionelle Glaselektrode, mit einer Referenzelektrode kombiniert. Gegenüber ihr hat er mehrere Vorteile und Eigenschaften:

- Mechanische Robustheit, nahezu Unzerbrechlichkeit
- Weitgehende Druckstabilität
- Trockenes Lagern möglich
- Anpassung an Messbedingungen
- Hohe Integrität und Miniaturisierung
- Geringe Leistungsaufnahme
- Geringe Drift
- Minimale Lichtempfindlichkeit
- ESD-Schutz
- Aufbau als Array möglich

Physikalische Grundlagen

Die ISFETs beruhen auf der Metal-Oxid-Semiconductor (MOS) Feldeffekttransistortechnologie, wobei der medienberührende Sensorbereich aus einer amphoteren Metalloxidschicht besteht. An dieser Schicht lagern sich entsprechend des pH-Wertes Hydronium- oder Hydroxidionen aus dem Messmedium reversibel an (pH-sensitive Layer). Als Messsignal wird dann die Spannung V_{GS} zwischen der Source und dem Gate bzw. Referenzelektrode (Ag/AgCl in 3M KCl) genutzt.

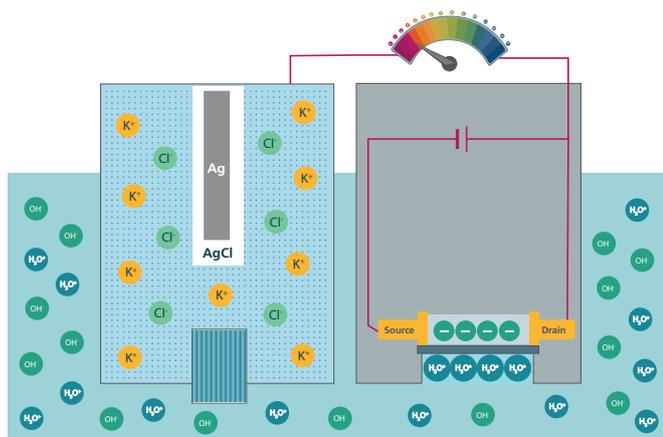


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung eines ISFETs mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode

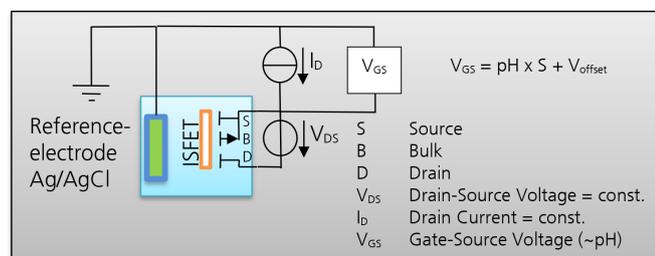


Abbildung 2: pH-Messsystem Ersatzschaltbild mit ISFET und konventioneller Referenzelektrode

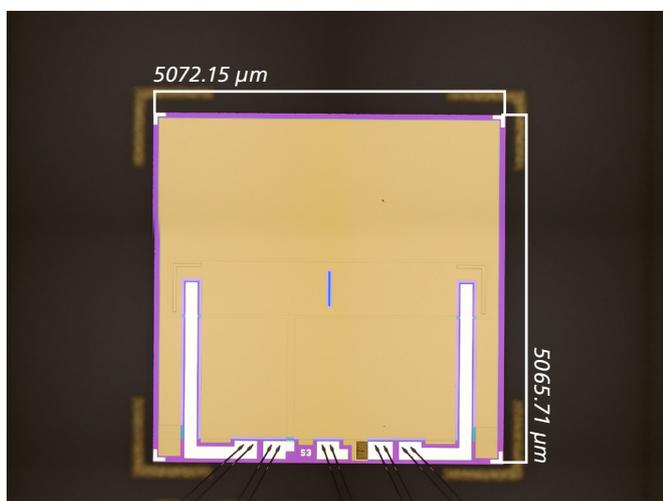


Abbildung 3: Gebondeter ISFET-Chip

Messdaten

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit von pH-ISFETs sind einige Parameter von besonderer Bedeutung, die im Folgenden in der Fraunhofer-IPMS-pH-ISFET beschrieben sind¹:

Der Arbeitspunkt (AP) des ISFETs sollte nach Möglichkeit in den Isothermenschnittpunkt der Strom-Spannungskennlinien V_{GS}/I_{DS} gelegt werden. Betreibt man den Sensor in diesem Bereich, ist der Einfluss der Temperatur auf den Messwert minimal.

Die Spannung V_{DS} wird dabei vorgelegt, im Beispiel in Abbildung 4 wurde V_{DS} auf 0,5 V gelegt. Bei dieser Spannung liegt der Isothermenschnittpunkt bei etwa 190 μA für Puffer pH = 7 und ergibt einen Arbeitspunkt von etwa -2 V. Bei pH = 14 liegt V_{GS} somit bei etwa -1,59 V und bei pH = 0 bei -2,41 V. Je nach Anforderung kann in der Ansteuerung des ISFETs als auch bereits bei dessen Herstellung der Arbeitspunkt eingestellt werden.

Isothermenschnittpunkt

Isothermer Arbeitspunkt: $V_{DS} = -0.5 \text{ V}$, $I_{DS} = -180 \mu\text{A}$ bis $-200 \mu\text{A}$

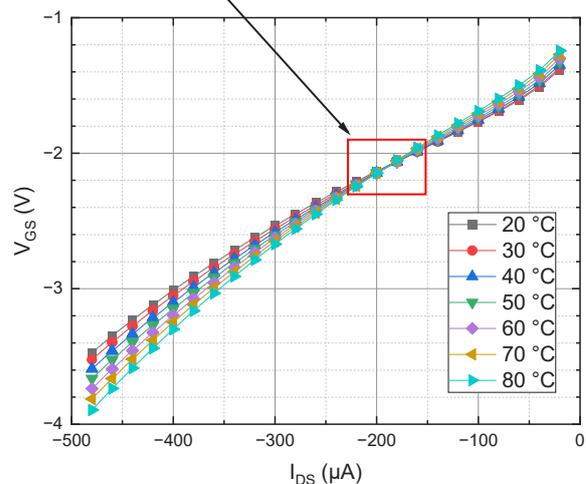
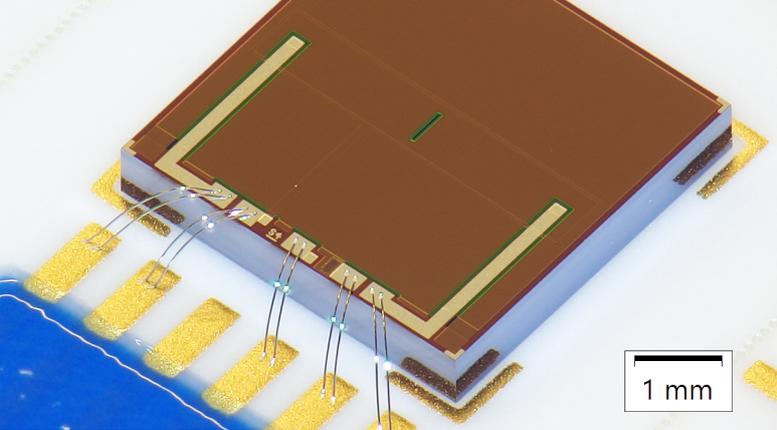


Abbildung 4: Beispiel des Isothermenschnittpunkts, hier liegt bei einer Betriebsspannung $V_{DS} = -0,5 \text{ V}$ der Isothermenschnittpunkt bei etwa 190 μA für Puffer pH = 7 und ergibt einen Arbeitspunkt von $V_{GS} \sim -2 \text{ V}$. Bei pH = 14 läge V_{GS} somit bei etwa -1,59 V und bei pH = 0 bei -2,41 V.

¹ Vor der ersten Nutzung muss eine Sensorformierung erfolgen. Diese stellt die Oberfläche des Sensors einmalig ein.



pH-Steilheit

Ein weiteres Qualitätskriterium ist die pH-Steilheit. Entsprechend der Nernst-Gleichung beträgt sie etwa 58 mV/pH bei 20 °C und etwa 59 mV/pH bei 25 °C. Diese pH-Steilheit wird über den gesamten pH-Bereich erreicht, wie in Abbildung 5 dargestellt.

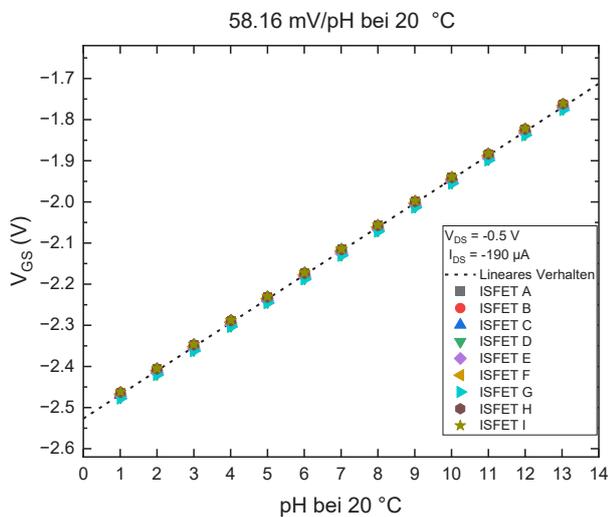


Abbildung 5: Entsprechend der Nernst-Gleichung beträgt die Steilheit ~ 58 mV / pH bei 20 °C. Der ISFET des Fraunhofer IPMS entspricht der Nernst-Gleichung.

Einstellzeit und Sensordrift

Besonders wichtig für den kontinuierlichen Betrieb von pH-Sensoren ist die Einstellzeit und die Sensordrift. Die Einstellzeit ist die Zeit, die benötigt wird, um den Zielwert, zum Beispiel pH = 7, wenn der Sensor erstmals in Betrieb genommen wird oder nach längeren trockenen Lagerung. Diese Einstellzeit ist von der Sensoroberfläche abhängig und kann durch Lagerbedingungen beeinflusst werden. Nach 5 min. sollte die Abweichung vom tatsächlichen pH-Wert maximal 0,05 pH, also etwa 3 mV betragen. Im vorderen Teil des Graphen in Abbildung 6 ist die Einstellzeit abzulesen. Werden die Sensoren kontinuierlich weiter betrieben, kann die Sensordrift bestimmt werden, indem die Differenz des Startwertes nach 60 min. mit dem Endwert nach 1000 min. verglichen werden. Die Ansprechzeit von pH 4 \rightarrow 7 beträgt im Betrieb 2 s mit einer Genauigkeit 0,02 pH. Die Sensoren des Fraunhofer IPMS zeigen typisch eine Drift bis 20 μ V/h bei 20 °C und Puffer pH = 7, also $< 0,0003$ pH/h.

Um den Messwert zu verifizieren, wird nach der Driftzeit ein Pufferwechsel durchgeführt, denn auch der Puffer verändert sich mit der Zeit.

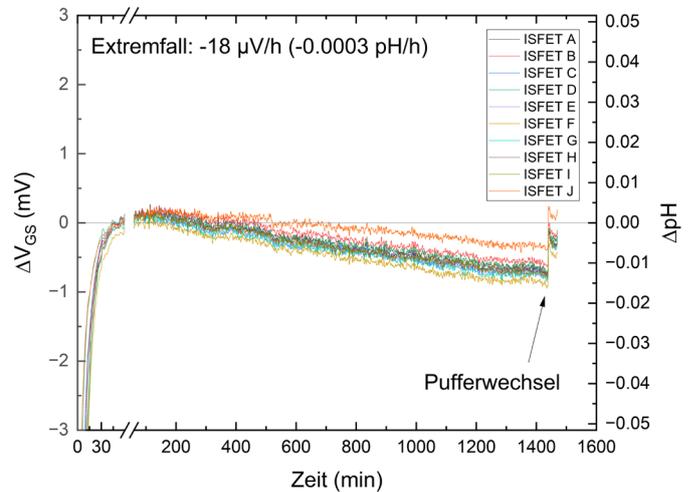


Abbildung 6: Einstellzeit und Sensordrift in Puffer pH = 7 und 20 °C.

Hysterese

Die Hysterese ist ein weiteres Qualitätskriterium. Bei der Hysteresemessung wird die Messung bei pH = 7 gestartet und in 1 pH-Schritten auf pH = 1 gesenkt. Danach geht es in 1 pH Schritten auf pH = 13 und dann wieder zurück auf pH = 7. Die Spannungsdifferenz ΔV_{GS} zwischen Hin- und Rückkurve gibt die Hysterese an. Die Messergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Fraunhofer-IPMS-ISFETs zeigen eine Hysterese von < 3 mV, also $< 0,05$ pH und liegt somit im Bereich der Puffergenauigkeit.

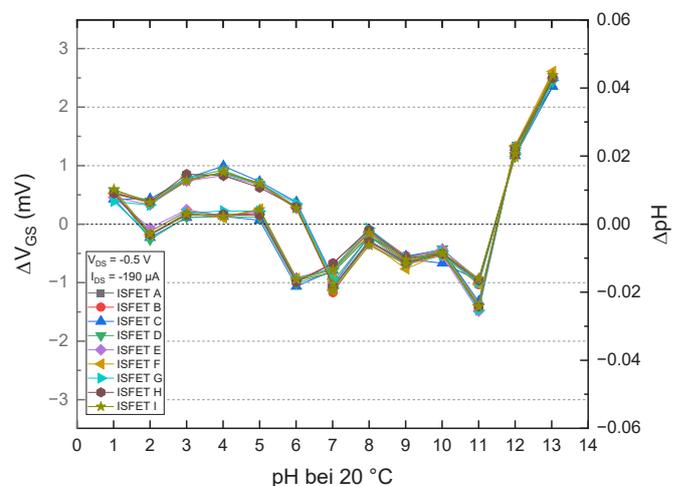


Abbildung 7: Hysteresemessung



Laugenstabilität

Für viele Anwendungen ist die Laugenstabilität ein wichtiges Kriterium. Der Fraunhofer-IPMS-ISFET wird daher einer Laugenprüfung unterzogen. Dabei wird der Sensor in 1N NaOH (4 % NaOH Lösung, pH ~ 14) bei 20 °C betrieben. Eine Sensorschichtdegradation ist an einem zunächst langsam abfallenden Arbeitspunkt zu erkennen. Dabei wird die Sensorschicht langsam angeätzt und der Analyt kann in die entstehenden Defekte/Poren eindringen. Hat der Analyt die Schicht vollständig durchdrungen, werden die darunterliegenden Bereiche innerhalb weniger Minuten zerstört und der Arbeitspunkt fällt rapide ab. Über den Versuchszeitraum von 66 h drifteten die Sensoren um maximal 76 $\mu\text{V}/\text{h}$.

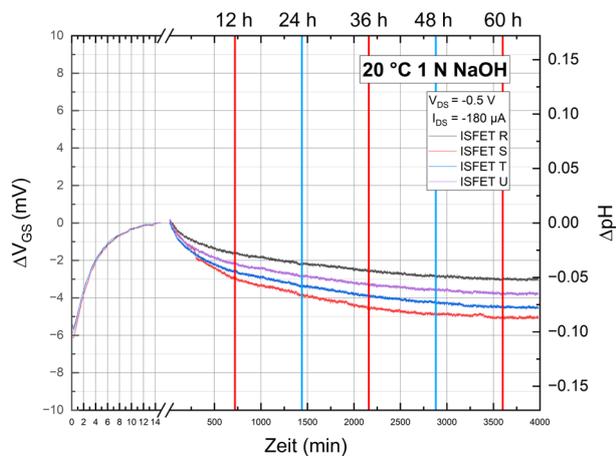


Abbildung 8: Messung der Laugenstabilität in 1N NaOH bei 20 °C

ISFET - Eigenschaften

- Chip-Größe: 5x5 mm²
- Arbeitspunkt, z. B. $V_{DS} = 0,5 \text{ V}$; $I_{DS} = 190 \dots 170 \mu\text{A}$
- pH-Steilheit: ~ 58 mV/pH@20 °C // ~ 59 mV/pH@25 °C (Nernst)
- Drift: ~ 20...60 $\mu\text{V}/\text{h}$
- pH-Bereich: 1 – 13
- Referenz-Elektrode wird benötigt, z. B. Ag / AgCl
- ISFET des Fraunhofer IPMS ermöglichen auch mehrere ISFETs auf einem Chip

Parameter	Sym.	Min	Typ	Max	Einheit	Kondition
pH-Steilheit	S	56	58,2	60	mV/pH	20 °C
Drift	d		20	40	$\mu\text{V}/\text{h}$	pH 7
Ansprechzeit (Genauigkeit 0,02 pH)	τ		5	8	s	pH 4 --> 7 @ 25 °C
Temperaturbereich	δ	5		80	°C	pH1..13
pH-Bereich	pH	1		13	pH	
Druckbereich	p	10		100	kPa	

Kontakt

Dr. Olaf Rüdiger Hild
 Tel. 0351 8823-450
 olaf.hild@ipms.fraunhofer.de

Fraunhofer-Institut für
 Photonische Mikrosysteme IPMS
 Maria-Reiche-Straße 2
 01109 Dresden
 www.ipms.fraunhofer.de