

# 微型固态库仑滴定传感器的研制\*

陈伟平 王东红 虞 悄 王贵华

(哈尔滨工业大学控制工程系 哈尔滨 150001)

**摘要** 本文介绍了一种离子敏场效应管(ISFET)与库仑滴定分析技术相结合而形成的固态库仑滴定传感器。采用 MOSIC 工艺和硅微机械加工技术制成了尺寸为  $6 \times 7\text{mm}^2$  上面含有 ISFET 敏感元件及执行元件的工作管芯, 可对有效滴定体积约为  $0.2\mu\text{L}$  的酸碱溶液在 30 秒内完成库仑滴定分析, 其分析结果与常规的容量分析相一致。

EEACC: 2570F, 7230

## 1 引言

离子敏场效应管(ISFET)由于其体积小、响应快、输入阻抗小、可与其它元器件集成在一起实现多功能化等优点, 把它用于库仑滴定分析(CTA)中作为滴定终点指示器件具有很大的优势<sup>[1~3]</sup>。其一, 可实现快速库仑滴定分析, 并且能提高滴定终点检测的准确性。其二, 可在非常小的芯片上实现库仑滴定分析中电解电极、参比电极及终点检测器件的集成化及微型化。其三, 可加工尺寸为数微米的零部件, 制做尺寸极小的库仑池和库仑滴定分析用器件, 实现固态器件对微升级样液的直接滴定分析。这不但消除了 ISFET 直接测量中由于器件慢响应、温漂、时漂等因素带来的误差, 而且对于库仑滴定这一重要的化学分析技术的发展也有很大的意义<sup>[3]</sup>。然而这一新型化学传感器, 其工作机理较为复杂, 内部不但有电生离子的生成、运输、以及由此引起的各种化学反应, 而且还有指示器件、复合参比器件及各种电极对于离子的敏感作用。本文对此进行了探讨, 并建立了相应的模型, 在分析计算的基础上, 设计并研制了工作管芯尺寸为  $6.4 \times 7.4\text{mm}^2$  库仑滴定传感器(CTS)。该传感器可对有效滴定体积为 0.2 微升酸性或碱性试液在数秒至 30 秒内完成滴定分析。

## 2 器件设计与制作

### 2.1 器件设计

当库仑滴定系统的工作电极 WE 电生滴定剂对被测试液进行滴定, 到达等当点时, 跟

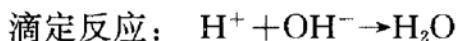
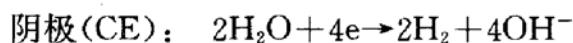
\* 国家自然科学基金资助项目

陈伟平 男, 1966 年生, 从事硅微机械加工技术及固态传感器方面的研究工作

王东红 女, 1953 年生, 从事半导体技术与传感器方面的研究工作

1995 年 5 月 25 日收到初稿, 1995 年 7 月 21 日收到修改稿

踪被滴定离子浓度的指示电极 IE 将给出一跃变信号. 所发生的化学反应如下(以滴定碱为例)<sup>[4]</sup>:



到达等当点时, 被测  $\text{OH}^-$  浓度  $C_0$  等于电生的  $\text{H}^+$  浓度  $C_H$ :

$$C_H = I_e t_{eq}/FV \quad (1)$$

式中  $I_e$  为恒定滴定电流;  $F$  为法拉第常数;  $t_{eq}$  为到达等当点的滴定时间;  $V$  为有效滴定体积.

在此我们以 pH-ISFET 作为酸、碱滴定过程中的滴定终点指示器件(In-ISFET), 另设计一 pH-ISFET 器件置于库仑池 pH 值比较恒定的区域(参比区)作为参比器件(Re-ISFET). 两者接成差分形式, 旨在抑制库仑池内外环境引起的共模干扰, 特别是电极间电场波动的影响. 测量线路原理图见图 1. 辅助电极 CE 与工作电极 WE 构成一对电解电极, RE 与 Re-ISFET 构成复合参比电极.

In-ISFET 所在区域只有工作电极产生的滴定剂以保证滴定的正常进行, 避免 CE 产生的离子对滴定的干扰. 传统的方法是采用双池结构或单池离子自屏蔽法<sup>[3]</sup>. 但这两者的库仑池都较大. 若采用硅微机械加工技术制做微升级的库仑池并制成微型的固态库仑滴定传感器, 可大大减小被滴定液的体积及滴定时间. 我们设计了如图 2 所示的 CTS 结构.

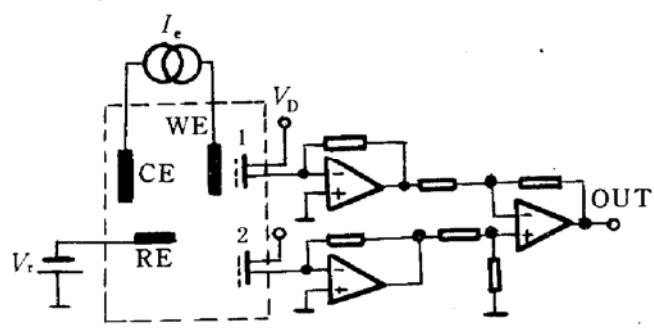


图 1 CTS 测试原理图(虚线框内为 CTS)

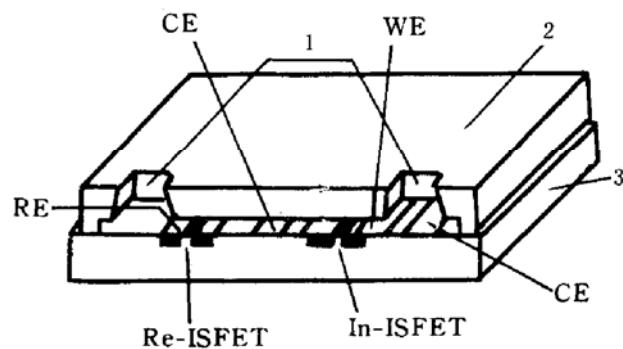


图 2 CTS 结构示意图

1: 注入孔; 2: 上盖板; 3: 工作芯片.

由于电解反应和酸碱中和反应十分迅速, 而滴定时没有搅拌. 整个滴定过程受电生滴定剂扩散过程控制. 在库仑滴定分析中, 希望 WE 电生的滴定剂很快扩散到 In-ISFET 的敏感膜表面, 而 CE 产生的  $\text{OH}^-$  离子应限制在附近小区域内避免其扩散到敏感膜表面, 与此同时 WE 和 CE 的电解生成物不应到达参比区. 故此在设计 CTS 的具体结构参数时, 要求库仑池的深度(即液层厚度  $d$ )极小, WE 尽量靠近 In-ISFET 的敏感膜并包围之. 为设计出最佳的器件结构参数, 我们以离子扩散模型为依据进行了定量分析.

由于库仑池内液层厚度  $d$  及 In-ISFET 敏感膜中心与 WE 内侧的间距都远小于  $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  的扩散层厚度, 故整个滴定过程可作静态传质过程处理. WE 表面区域内电生离子分布基本均匀, 其浓度  $C_H$  为:

$$C_H = \frac{Jt}{adF} \quad (2)$$

式中  $J$  为滴定电流密度;  $t$  为滴定时间;  $\alpha$  为针对电生离子的具体扩散过程而引入的修正系数,与库仑池结构参数有关。

在敏感膜上方的液层内,滴定剂是由 WE 的电生离子扩散进来的。由于工作电极 WE 对称分布于 In-ISFET 敏感膜两侧,从 WE 两内侧到敏感膜中心左右两个区域内离子分布完全对称,在此只需讨论以 WE 内侧面为扩散源,在  $r \leq r_s$  的  $1/4$  柱体区域内离子浓度的分布情况(见图 3)。我们以 Fick 扩散定律为模型,求解三维柱坐标系中电生  $H^+$  浓度分布函数  $C_H(r, \tau)$ <sup>[4]</sup>:

## 2.2 扩散方程

$$\frac{\partial C_H(r, \tau)}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial^2 C_H(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_H(r, \tau)}{\partial r} \right) \quad (3)$$

$$\text{边界条件: } C_H(r_0, t) = Jt/Fd\alpha \quad (4)$$

$$\text{初始条件: } C_H(r, 0) = 0 \quad (5)$$

式中  $r_0$  为 WE 膜厚,远小于  $d$ 。

则  $\tau=t$  时膜中心  $r_s$  处离子浓度为(二阶近似):

$$C_H(t, r_s) \approx \frac{J}{\alpha F d} \left( t - \frac{r_s^2}{4D^2} + \frac{J r_s^2}{32 D^4 F \alpha d C_H} \right) \quad (6)$$

式中  $J$  为滴定电流密度;  $D$  为有效扩散系数,则在

到达等当点时( $t=t_{eq}$ ),滴定离子浓度与被滴定离子浓度  $C_0$  相等。

$$C_0 = \frac{J}{F d \alpha} (t_{eq} - t_d) \quad (7)$$

式中  $t_d$  为由于离子自扩散造成的延迟,其一阶近似为:

$$t_d \approx r_s^2 / 4D \quad (8)$$

$t_d$  不但推迟滴定时间,而且极大地影响测量的精确度,对库仑滴定极为不利,而  $t_d$  又与  $r_s$  的平方成正比,故在器件设计中要尽可能地减小  $r_s$ ;在恒电流滴定中,需要有足够大的电极间电导  $L$  以利于维持电流的恒定,减少滴定过程两电极间电压的波动,而  $L \propto 1/l$ ,故  $l$  不宜太大,另一方面,由于 CE 产生的干扰离子扩散到 In-ISFET 栅上方(滴定区)的时间  $t_s$  随扩散距离的平方的增大而增大,增大  $l$  有利于减小干扰离子的影响。故此,  $l$  的大小应折衷选择。原则上在保证  $t_s > t_{eq}$  的条件下,选择较小的  $l$  值;由库仑池的结构可见增加 WE 的宽度有助于增加 WE 与 CE 间的电导  $L$ ,又可减小 CE 产生的干扰离子;库仑滴定区液层厚度  $d$  应足够小,保证  $d$  远小于电生滴定剂的扩散长度  $\delta$ <sup>[4]</sup>;RE 与 Re-ISFET 应远离电解电极,减小电生离子对参比区的影响,确保参比电极与参比管所在区域内 pH 值比较恒定;WE 两侧对称设置 CE,并且紧紧包围 ISFET 的敏感栅是为了减弱电解电极间电场对场效应管的干扰;设计尽量小的工作芯片及库仑池。

## 2.3 器件制作

选取电阻率为  $10 \sim 13 \Omega \cdot \text{cm}$  的 {100}P 型单晶硅片,经氧化,源、漏 N 区扩散和栅氧化等工艺后,在其栅及芯片表面淀积 100nm 左右的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作为氢离子敏感膜和管芯钝化层。最后淀积并光刻 Ti-Ag-Au 多层电极作为 CTS 器件的电解电极、参比电极及 ISFET 引线压焊点。

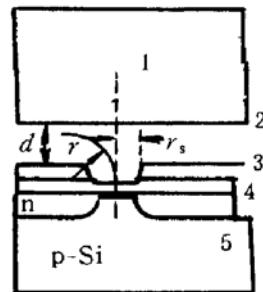


图 3 In-ISFET 敏感膜附近剖面示意图  
1: 硅上盖板; 2: 库仑池; 3: 工作电极;  
4:  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ; 5: 工作芯片。

选取同样的双面抛光硅片,用 KOH 各向异性刻蚀液刻出深度为  $50\mu\text{m}$  的浅槽及样液出入通孔。同时刻出与工作芯片对准用的封装定位标记。工作芯片与上盖板对准贴合,形成一微腔。然后把管芯粘在 IC 金属管座上,压焊外引线,并进行密封。

该器件管芯尺寸为  $6.4 \times 7.4\text{mm}^2$ , 封装在集成电路管座上, 其正面带有样品出入孔, 以便加入试液, 冲洗库仑池。

### 3 实验研究

本实验采用分析纯试剂, 实验装置如图 4 所示。CTS 器件的 CE、WE 脚接恒流源  $I_e$  的输出端, CTS 的 In-ISFET 和 Re-ISFET 接成差分放大形式, 其放大输出端接电压表 V 和 X-Y 记录仪。

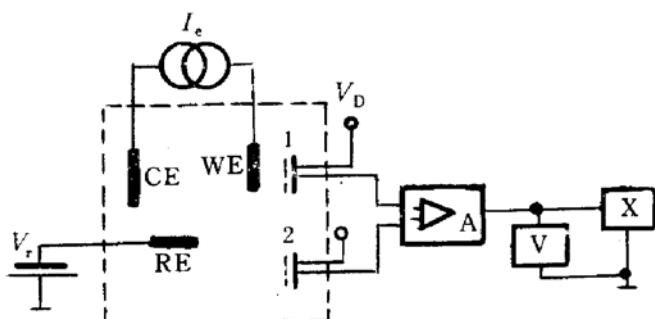


图 4 CTS 实验测量线路图

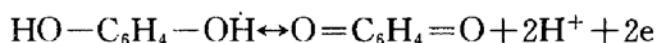
A: 前置放大; V: 电压表; X: X-Y 记录仪  
1: In-ISFET; 2: Re-ISFET.

阻断, 不仅容易使滴定电流  $I_e$  维持稳定, 还可大大降低 ISFET 的输出噪音。使滴定曲线变得非常光滑, 等当点跃变明显。滴定曲线见图 5, 曲线上跃变最陡处为滴定等当点。

为了考察 CTS 器件对酸碱溶液的滴定测量结果及与标准值的吻合程度, 我们配制了盐酸溶液和氢氧化钾溶液, 并加入适量的 KCl 和醋酸缓冲中性电解质。先用传统的容量法滴定分析每种溶液的浓度, 记为  $C_s$ , 紧接着用 CTS 器件及其测量装置进行库仑滴定分析。其结果示于图 6 中。可见  $t_{eq}$  与  $C_s$  均成线性关系, 与式(6)所给关系相符。因此, 可根据  $t_{eq}$  来确定试液的浓度。

另外, 我们用 CTS 测试系统对同一浓度的盐酸溶液进行多次滴定, 考察其重复性, 其变异系数小于 5%。影响重复性的因素较多, 其中由于有效滴定体积非常小仅为 0.2 微升, 而在被测液中混入的微小气泡、尘埃等就可引入比较大的相对误差, 这可能是一个最主要的原因。

由于 ISFET 为电位控制器件, 为了减小滴定过程中电解电极间溶液阻抗变化及其电位变化对滴定的干扰。在被测液中加入了中性的支持电解质 KCl, 还加入了活性物质醋酸缓冲液, 其电极反应如下:



由于它有较低的电解电极电位, 而且不产生气体, 可避免库仑微池内液体被气体

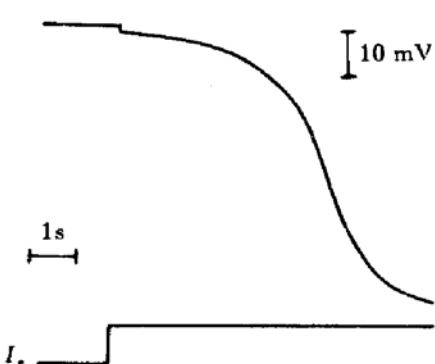


图 5 CTS 对 5mM 盐酸溶液的滴定曲线

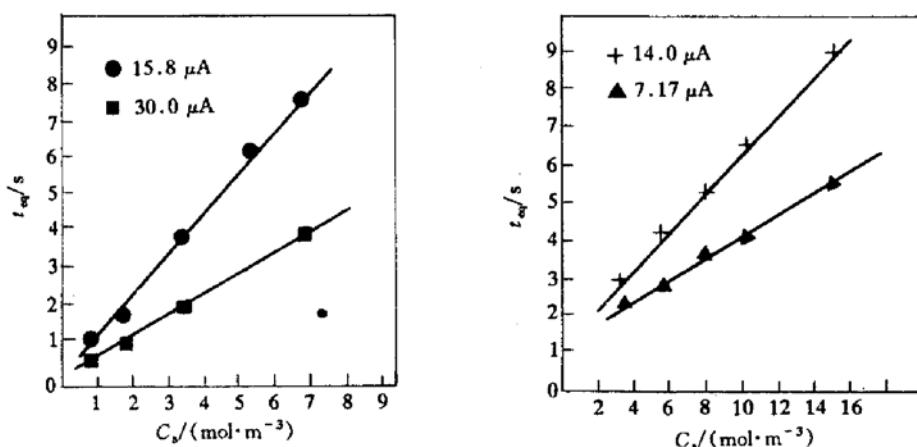


图 6 CTS 对酸/碱溶液滴定结果

a 对酸的滴定; b 对碱的滴定.

## 4 结论

CTS 器件利用微电子技术和微机械加工技术把敏感器件(ISFET)与执行器(电解电极)集成在一起, 把庞大的化学分析装置集成为一微型的固态器件。它具有体积小、采样微量、分析速度快等优点。这对于固态化学传感器的发展和电化学分析手段的更新有着重要意义。

## 参 考 文 献

- [1] P. Bergveld, IEEE Trans. Biomed. Eng., 1970, 17: 70~71.
- [2] G. H. Wang, D. Yu and Y. Sun, Sensors and Actuators, 1989, 19: 41~52.
- [3] 陈伟平, 王东红, 虞淳, 王贵华, 化学通报, 1994, 5: 40~42.
- [4] 田昭武, 电化学研究方法, 北京: 科学技术出版社, 1984, 71~73.

## Solid-State Micro-Coulometric Titration Transducer

Chen Weiping, Wang Donghong, Yu Dun and Wang Guihua

(Department of Control Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Received 25 May 1995, revised manuscript received 21 July 1995

**Abstract** A solid-state Coulometric titration sensor combined with ISFETs for end point detection of titration is introduced. The chips with sensors (ISFETs) and actuators (electrolysis electrodes) were made by using MOS IC and silicon micromachining technology. The sensor can be used to analyze acid/base aqueous with titrimetric volume of about 0.2μL within 30s, and the results agree well with normal volumetric titration.