

# JONOCZUŁE TRANZYSTORY POŁOWE Z ZASTOSOWANIEM MEMBRAN POLISILOKSANOWYCH RMS 033

Michał CHUDY, Zbigniew BRZÓZKA, Wojciech WRÓBLEWSKI

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

**Streszczenie:** W pracy zastosowano polisiloksan RMS 033 jako nową matrycę polimerową membran kationo- i anionoselektywnych tranzystorów polowych o podwyższonej stabilności długoterminowej. Miniaturowe sensory przygotowano poprzez nakroplenie roztworu jonoselektywnej membrany bezpośrednio na powierzchnię przetwornika (tranzystory polowe z tylnym wyprowadzeniem kontaktów). Opracowane jonoselektywne mikrosensory, montowane w specjalistycznej głowicy, były testowane w opracowanym układzie przepływowym. Wyznaczono krzywe kalibracji, selektywność oraz stabilność długoterminową mikrosensorów.

**Summary:** Cation- and anionselective ion-selective transistors of enhanced durability, with membranes based on new polysiloxane matrice RMS 033 have been designed. The microsensors were prepared by the deposition of the ion-sensitive membrane solution directly on the surface of back-side contact ISFET. The designed sensors were mounted and tested in a specialized flow-cell measuring set-up. The calibration curves, selectivity and long-term stability of the sensors were determined.

## 1. Wprowadzenie

Nowoczesne technologie produkcji elektronicznych układów scalonych wywierają znaczny wpływ na rozwój analitycznych technik pomiarowych, umożliwiając łatwe sterowanie procesem analitycznym oraz szybkie, wszechstronne zbieranie i przetwarzanie danych. Wykorzystanie tych technologii pozwala na miniaturyzację aparatury analitycznej a także sensorów chemicznych, czego przykładem jest opracowanie miniaturowego sensora półprzewodnikowego - jonoczułego tranzystora polowego. Tranzystory polowe – FET (ang. *field effect transistor*) stanowią interesujące elementy przetwornikowe ze względu na korzystne parametry metrologiczne oraz możliwość ich masowej produkcji przy zastosowaniu technologii krzemowych. Rozwój tego rodzaju sensorów związany jest z zaproponowanym w 1970 roku przez Bergvelda elektrochemicznego czujnika pH z zastosowaniem tranzystora polowego (ISFET) [1]. Nakładanie jonoczułych membran polimerowych na strukturę tranzystora polowego z bramką pokrytą warstwą hydrożelu, zawierającego elektrolit wewnętrzny, umożliwiło opracowanie wielu tzw. CHEMFETów czułych kationy i aniony [2-4].

Najczęściej stosowaną matrycą polimerową jonoczułych membran sensorów potencjometrycznych jest plastyfikowany poli(chlorek winylu). Membrany wykonane z plastyfikowanego poli(chloroku winylu) pomimo prostoty przygotowania i użycia mają jednak wadę: z uwagi na fizyczny sposób nakładania tego typu membran na powierzchnię tranzystora polowego, słabe siły adhezji pomiędzy niepolarną membraną z

PVC a polarną powierzchnią przetwornika umożliwiają penetrację wodnego roztworu pod membranę, powodując jej odpadanie od krzemowego podłoża. Z tego względu czas poprawnego działania takich sensorów ograniczony jest zwykle do 1-2 miesięcy. Po tym okresie zachodzi stopniowe pogarszanie parametrów pracy czujników. Z punktu widzenia projektowania długożyciowych sensorów istotny jest więc dobór innej matrycy polimerowej o zwiększonej adhezji do powierzchni tranzystora polowego.

W niniejszej pracy zaproponowano nową polisiloksanową matrycę polimerową (RMS 033) jonoselektywnych membran w konstrukcji jonoczułych tranzystorów polowych.

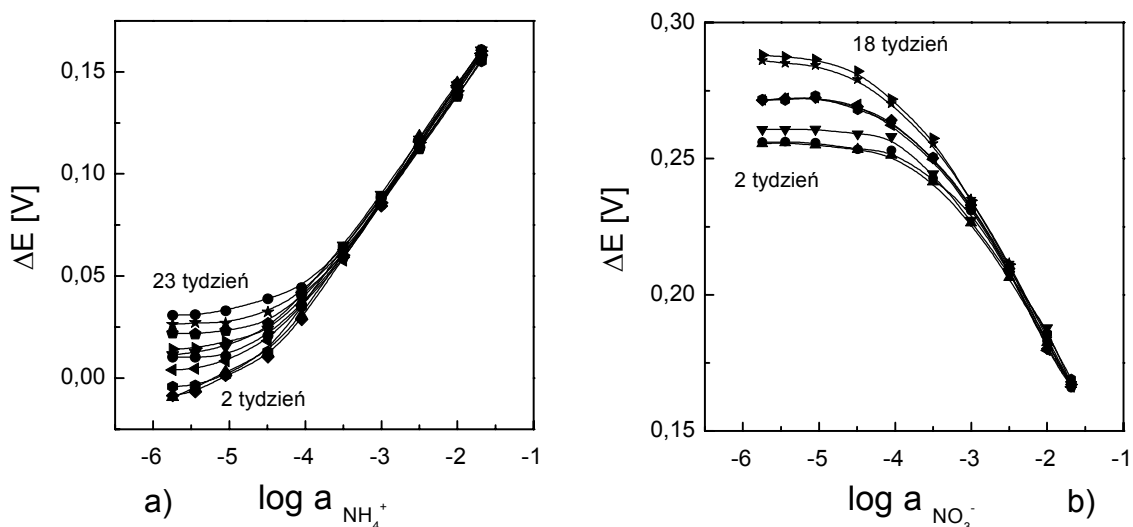
## 2. Część eksperymentalna

Składniki membrany: 2% nonaktywny lub 2% chlorku tridodecyloamoniowego (TDMAC), 50% molowych (w stosunku do nonaktywny) soli lipofilowej (tetra[3,5-di(trifluorometylo)-fenylo]boran potasu – KTFPB), 0,5% fotoinicjatora (2,2'-dimetoksyfenyloacetofenon – DMAP) oraz 97-98% kopolimeru RMS 033 o łącznej masie ok. 100 mg rozpuszczano w 1 ml THF. 0,015 ml roztworu membrany nakraplano na powierzchnię bramki FETa. Roztwór polimeryzowany był przez 24 godziny po 3 minutowym naświetlaniu światłem UV w atmosferze azotu. Stosowano tranzystory polowe z tylnym wyprowadzeniem kontaktów z bramką  $\text{Si}_3\text{N}_4$  wykonane w Instytucie Technologii Elektronowej [5].

Parametry pracy ISFETów, montowanych w celce 10-cio kanałowej, były badane w przepływowym układzie pomiarowym [6]. Wyznaczano krzywe kalibracji sensorów w funkcji czasu (co 1-2 tygodnie) w roztworze jonu oznaczanego w zakresie stężeń  $10^{-7}$  –  $10^{-1}$  mol  $\text{l}^{-1}$  w obecności 0.01 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Pomiar sygnału sensorów wykonywano wobec elektrody referencyjnej Ag/AgCl przy następujących parametrach:  $V_{\text{DS}}=0.5\text{V}$  oraz  $I_{\text{D}}=100$  mA. Przed pomiarami membrany były kondycjonowane przynajmniej 24 h w rozcieńczonym roztworze elektrolitu wewnętrznego. Potencjometryczne współczynniki selektywności wyznaczano za pomocą numerycznej analizy wyników, polegającej na aproksymacji punktów pomiarowych krzywych kalibracji modelowym równaniem teoretycznym Nikolskiego-Eisenmana [7].

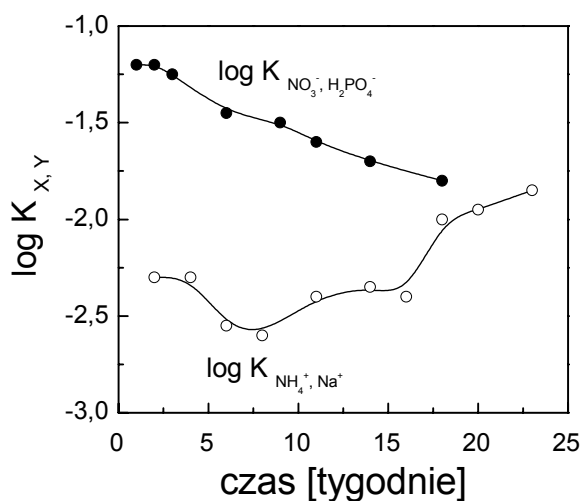
## 3. Rezultaty i dyskusja

Podstawowym problemem w projektowaniu miniaturowych sensorów na stałym podłożu jest ich stabilność długoterminowa tj. powtarzalność ich parametrów pracy w czasie. W przypadku planarnych mikrosensorów potencjometrycznych poprawa stabilności długoterminowej może być uzyskana poprzez dobór matrycy polimerowej membrany jonoczułej o zwiększonej adhezji do powierzchni tranzystora polowego. W niniejszej pracy zastosowano polisiloksan RMS 033 – kopolimer dimetylosiloksanu z 2-4% metakryloksypropylometylosiloksanu jako polimerową matrycę jonoczułych membran CHEMFETów selektywnych na jony amonowe i azotanowe(V). Na rysunku 1 przedstawiono zmiany w czasie 5-6 miesięcy krzywych kalibracji sensorów, w których zastosowano badane polisiloksanowe matryce.



Rys.1. Krzywe kalibracji CHEMFETów czułych na jony: a) amonowe i b) azotanowe(V) z membranami RMS 033 w funkcji czasu, wyznaczone w  $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ .

Na podstawie otrzymanych rezultatów stwierdzono, że zastosowanie matrycy membranowej RMS 033 umożliwia konstrukcję CHEMFETów czułych na jony amonowe o selektywności porównywalnej z CHEMFETami z membranami wykonanymi z plastyfikowanego PVC lub innego materiału polisiloksanowego [6]. Ponadto czujniki z membraną RMS 033 charakteryzowały się wyższą stabilnością długoterminową – powtarzalne wartości współczynników selektywności ( $\log K_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+} = -2.5 \pm 0.2$ ) były mierzone przez okres 3-4 miesięcy, natomiast po 4 mies. pracy obserwowany był stopniowy spadek selektywności sensorów na jony amonowe do  $\log K_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+} = -1.8$  (rys.2). Po tym okresie możliwe było jednak wykonywanie oznaczeń jonów  $\text{NH}_4^+$  w próbkach w zakresie stężeń  $10^{-4} - 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ .



Rys.2. Współczynniki selektywności w funkcji czasu CHEMFETów czułych na jony amonowe ( $\log K_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+}$ ) i azotanowe(V) ( $\log K_{\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ ) z membranami RMS 033.

Selektywność sensorów z matrycą RMS 033 czułych na jony azotanowe(V) była natomiast zdecydowanie gorsza od parametrów pracy tego typu sensorów opisanych w literaturze, dla których wartości  $\log K_{NO_3^-/H_2PO_4^-}$  wahały się od -2.5 do -3.6 [7,8]. Niższa selektywność sensorów na jony azotanowe względem anionów przeszkadzających związana była również z węższym zakresem prostoliniowym ich krzywych kalibracji. Wyniki takie można tłumaczyć zbyt niską polarnością matrycy membranowej, która w przypadku membran zawierających wymiennicze jonowe jako jonofory może ograniczać dysocjację par jonowych (a więc rozpuszczalność soli amoniowej) oraz solwatację anionów w fazie membrany. Stwierdzono również stopniowy wzrost selektywności opracowanych sensorów tj. po upływie 3-4 miesięcy  $\log K_{NO_3^-/H_2PO_4^-} = -1.8 \pm 0.1$  (patrz rys.2), co potwierdza przydatność polisiloksanu RMS 033 w konstrukcji CHEMFETów o przedłużonej stabilności długoterminowej oraz konieczność długiego kondycjonowania sensorów z takimi membranami.

#### 4. Wnioski

Zastosowanie plastycznych matryc polisiloksanowych RMS 033 umożliwia opracowanie jonoczulych membran polimerowych dla potrzeb miniaturowych sensorów potencjometrycznych na stałym podłożu. Jonoczule membrany charakteryzują się dobrą adhezją do powierzchni tranzystora polowego co umożliwia konstrukcję długożyciowych CHEMFETów. Sensory, w których zastosowano obojętne jonofory (np. nonaktywna) w jonoczulej membranie RMS 033, charakteryzowały się porównywalnymi parametrami pracy przez okres przynajmniej 3–4 miesięcy, zbliżonymi do parametrów pracy CHEMFETów opisanych dotychczas w literaturze. Zastosowanie nowej matrycy polimerowej membran CHEMFETów, wykorzystujących wymiennicze jonowe jako jonofory, prowadzi jednak do ograniczenia selektywności i zakresu pracy sensorów, prawdopodobnie ze względu na niską polarność membran o matrycy RMS 033. Podkreślić tutaj należy, że zastosowanie jonoczulych membran z matrycą RMS 033 w wyniku wolnorodnikowej fotopolimeryzacji indukowanej promieniowaniem UV jest w pełni kompatybilne z technologią IC, co jest istotne z punktu widzenia masowej produkcji sensorów typu CHEMFET z powtarzalnymi warstwami jonoselektywnymi.

*Praca była finansowana z grantu europejskiego – 5th Framework: System for European Water Monitoring (SEWING), contract No.: IST-2000-28084 oraz stypendium Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej dr inż. Michała Chudego.*

#### Literatura

- [1] P. Bergveld, IEEE Trans. Biomed. Eng., BME-17, (1970) 70.
- [2] J. Janata, Analyst, 119, (1994) 2275.
- [3] A. Izquierdo, M.D. Luque de Castro, Electroanalysis, 7, (1995) 50.
- [4] W. Wróblewski, B. Mirzyńska, Z. Brzózka, Chem. Anal. (Warsaw), 41, (1996) 697.
- [5] W. Wróblewski, M. Chudy, A. Dybko, Z. Brzózka, Proc. SPIE, 5124, (2003), 74.
- [6] W. Wróblewski, M. Chudy, A. Dybko, Z. Brzózka, Anal. Chim. Acta, 401, (1999).
- [7] W. Wróblewski, M. Chudy, A. Dybko, Anal. Chim. Acta, 416, (2000) 97.
- [8] Fluka Catalogue – Selectophore: ionophores, membranes, mini-ISE, 1996.