

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 129**

21 Número de solicitud: 201531018

51 Int. Cl.:

G01N 27/414 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

13.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2017

Fecha de concesión:

31.10.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.11.2017

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

C/ Serrano, 117

28006 Madrid (Madrid) ES

72 Inventor/es:

BALDI COLL, Antonio;

FERNÁNDEZ SÁNCHEZ, César y

CADARSO BUSTO, Alfredo

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SENSOR DE IONES DE MEDIDA DIFERENCIAL**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un sensor de iones de medida diferencial, que mediante al menos dos transistores de efecto campo selectivo a iones compara la concentración de determinados iones en una solución a medir con la concentración de determinados iones en una solución de referencia confinada en un microdepósito con un microcanal. Para ello el microdepósito y el microcanal cubren al menos la puerta de uno de los transistores de efecto campo selectivo a iones, e integran un conjunto parcialmente relleno de un material poroso que cubre la totalidad de dicha puerta y al menos la base del microcanal.

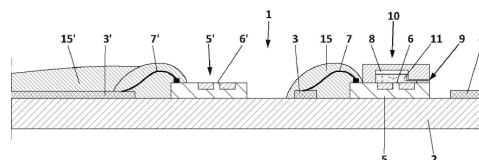


FIG. 2

ES 2 597 129 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

SENSOR DE IONES DE MEDIDA DIFERENCIAL

DESCRIPCIÓN

5 **OBJETO DE LA INVENCION**

El campo de la técnica de la presente invención es el de la medida de iones y su aplicación más habitual es la medida del pH, es decir la concentración de iones de hidrógeno en una solución acuosa.

10

La presente invención se refiere a un sensor de iones de medida diferencial que compara la concentración de determinados iones en una solución a medir con una solución de referencia confinada en un microdepósito.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Actualmente se conocen diversas técnicas para realizar la medida de concentraciones de iones en un medio.

20

Una de las técnicas más utilizadas es la medida con electrodos selectivos a iones (ISEs). Más concretamente, estos electrodos comprenden una membrana selectiva, que mediante el intercambio de los iones de la solución con esta membrana generan un potencial eléctrico. Actualmente, son conocidos diversos tipos de membranas selectivas tal como membranas cristalinas, membranas de vidrio o membranas de resinas. Para realizar la medida del potencial eléctrico estos electrodos requieren de un electrodo interno de referencia, que se encuentra inmerso en una solución de referencia, y un electrodo externo inmerso en una solución a medir.

25

30

Otro tipo de sensores, ampliamente conocidos, son los sensores tipo transistor de efecto campo selectivo a iones (ISFET). Estos transistores están basados en transistores de efecto de campo y habitualmente comprenden tres terminales, una puerta, un drenador y una fuente. Más concretamente, estos sensores se realizan en circuitería integrada (chip) y comprenden un electrodo de referencia que no está integrado en el chip. Este sensor varía su tensión umbral en función de la concentración de iones de la solución en la que se

encuentre inmerso, concretamente varía su tensión según los iones que estén en contacto con su puerta. Esta puerta comprende una membrana que es selectiva a al menos un tipo de ion. De este modo, en función de la membrana seleccionada, el transistor responderá a un tipo concreto de ion. Dicha tensión umbral, está definida como la diferencia de voltaje mínima entre el electrodo de referencia y la fuente, que es necesaria para crear un flujo de corriente entre la fuente y el drenador.

Tanto los sensores basados en electrodos ISE como los basados en ISFET requieren de un electrodo de referencia, que no se encuentra integrado en el sensor, para poder medir los iones. Esto hace que sean caros de producir y que requieran de un mantenimiento periódico.

Finalmente, se conoce una solución alternativa para realizar la medición de pH que no requiere de electrodos de referencia y que incluye dos transistores ISFET. Concretamente, uno de los ISFET realiza, a través de su puerta, la medida de los iones de una solución a medir. Mientras que la puerta del otro ISFET, que es sensible al pH, se mantiene expuesta a una concentración de pH constante, mediante la incorporación de una estructura que cubre la puerta a modo de microdepósito. Dicho microdepósito está lleno de una solución de referencia, que es una solución tamponada a un nivel de pH concreto, y conectado con el exterior, es decir con la solución a medir, a través de un microcanal mediante el cual se realiza una unión líquida entre ambas soluciones. De este modo se obtiene un transistor ISFET de referencia habitualmente llamado REFET.

Concretamente, dicha unión líquida permite que la diferencia de potencial entre la solución a medir y la solución de referencia sea pequeña y por tanto la medida diferencial del ISFET y REFET dependa principalmente de la respuesta del ISFET al pH o de la concentración de otros iones de la solución a medir.

Un ejemplo conocido de esta realización consiste en la formación de un microdepósito sellado mediante una resina epoxi que contiene directamente la solución de referencia, o bien que contiene un gel que previamente ha absorbido esta solución de referencia. Este microdepósito permite que la solución de referencia se mantenga en contacto con la puerta del REFET. Adicionalmente, un capilar de vidrio permite el contacto entre la solución de referencia y la solución a medir.

Un problema que presenta este tipo de sensores es su tiempo de vida, ya que este depende del volumen del microdepósito y del microcanal. Esto es debido a que la solución de referencia en el microdepósito se irá diluyendo y/o contaminando a través del microcanal, y por tanto el error en la medida aumentará progresivamente a medida que el nivel de pH en el interior del microdepósito deje de estar bien tamponado y variará de forma más acusada durante la realización de la medición. Por este motivo se le considera un sensor con un tiempo de vida corto.

Otro problema de este tipo de sensor es que cuando se guarda en un entorno seco durante un periodo prolongado, la solución de referencia del microdepósito se evapora lentamente a través del microcanal, siendo substituida por aire. De este modo, o se evapora la totalidad de la solución de referencia, o se producen burbujas en la solución de referencia, en el momento de volverlo a sumergir en la solución a medir, que impiden que el sensor funcione correctamente. Por ejemplo si las burbujas están en la superficie de la puerta del REFET, o si se quedan atrapadas en el microcanal impidiendo la unión eléctrica entre el exterior y el interior del depósito, la medida del sensor será incorrecta.

Con el fin de solucionar estos problemas se conoce otro tipo de sensor diferencial ISFET-REFET que permite la renovación de la solución de referencia contenida en el microdepósito. Para ello el microdepósito y el microcanal de este sensor están totalmente rellenados con un gel que cubre la puerta del ISFET que conforma el REFET. Esta configuración impide la formación de burbujas en el microcanal y en el microdepósito, y por tanto evita este problema de mal funcionamiento. Adicionalmente, este sensor diferencial ISFET-REFET permite la posibilidad de ser almacenado en seco hasta su primer uso, o después de varios usos.

Más concretamente, el gel se encuentra empapado en solución de referencia, en la cual el sensor ha sido previamente sumergido, y hace la misma función que si contuviera la solución de referencia directamente, pero evitando la formación de burbujas sobre la puerta del REFET o en el microcanal, referenciada de ahora en adelante como puerta del REFET.

Es decir, este sensor ISFET-REFET comprende un gel para contener la solución de referencia en el interior del microdepósito y del microcanal con el fin de evitar problemas de burbujas y permitir una rápida rehidratación si el gel se ha secado.

Concretamente, este tipo de sensor, para su correcta utilización primero debe ser sumergido en una solución de referencia para que sea absorbida por el gel. En esta misma solución de referencia, una vez el REFET está lleno de solución, se puede realizar el calibrado. Una vez realizado este paso, se realizan medidas que comparan la concentración de iones de la solución a medir y la concentración de iones de la solución de referencia. Posteriormente, si es necesario, el sensor puede ser sumergido de nuevo en la solución de referencia del mismo tipo para volver calibrar el sensor y para permitir que la solución del microdepósito, que puede haber variado ligeramente durante la medida, se renueve por difusión a través del canal.

A pesar de estas ventajas, este sensor presenta un importante error en la medición del potencial eléctrico. Esto es debido a que entre la puerta del REFET y la puerta del ISFET se crea un potencial adicional. Concretamente, éste potencial se forma entre el gel y la solución exterior a medir. Dicho potencial, llamado potencial de Donnan, que depende de la concentración de los diferentes iones de la solución a medir, supone una interferencia en la medida, y por lo tanto disminuye la precisión del sensor.

Dichas interferencias quedan demostradas en las figuras 1a y 1b, en donde dos sensores diferenciales ISFET-REFET han sido sumergidos en dos soluciones tampón de pH 7 y pH 4. Concretamente, la figura 1a muestra los resultados obtenidos mediante un REFET cuyo microdepósito y microcanal está totalmente relleno de gel tipo polyHEMA y previamente empapado en una solución tampón de pH 7. En contraste con la figura 1b que muestra los resultados obtenidos con un REFET cuyo microdepósito y microcanal está totalmente relleno de la solución tampón de pH7.

Para aplicar la tensión de puerta (V_{gs}) de ambos REFETs se ha utilizado un electrodo de referencia, de esta manera se asegura unas variaciones del potencial de la solución de valores máximos 1-2 mV. La tensión de puerta aplicada que se muestra en las figuras corresponde a la que mantiene una corriente constante de drenador de $100\mu A$ y una tensión constante de drenador a fuente de 0.5V. De esta manera, las variaciones de tensión umbral del transistor se ven reflejadas fielmente en la tensión de puerta aplicada.

Como se puede ver en dicha figuras 1a y 1b, la respuesta del REFET relleno de hidrogel presenta variaciones elevadas de potencial del orden de 10 mV con variaciones en el tiempo

importantes, mientras que en el caso del REFET sin hidrogel presenta variaciones de potencial menores del orden de 2 mV y no presenta variaciones significativas en el tiempo.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere a un sensor de iones de medida diferencial que comprende:

- un sustrato con al menos una pista de conexión;
- un electrodo vinculado al sustrato;
- un primer transistor de efecto de campo selectivo a iones (ISFET) con puerta,
10 integrado en un primer chip insertado en el sustrato y vinculado con al menos una pista de conexión;
- un segundo transistor de efecto de campo selectivo a iones (ISFET) con puerta, integrado en un segundo chip insertado en el sustrato y vinculado con al menos una pista de conexión;
- 15 · una estructura adherida sobre el primer transistor de efecto de campo selectivo a iones, configurada para crear un microdepósito sobre la puerta del primer transistor ISFET;
- al menos un primer microcanal que conecta el microdepósito con el exterior y que permite la renovación por difusión de la solución de referencia; y
- 20 · un material encapsulante para aislar completamente las pistas de conexión y parcialmente el primer y el segundo transistor de efecto de campo selectivo a iones.

Más concretamente, el microdepósito y el primer microcanal integran un conjunto parcialmente relleno de un material poroso, tal como un material mesoporoso o un material
25 macroporoso. Este material poroso forma un único cuerpo que cubre la totalidad de la puerta del primer transistor y al menos la base del primer microcanal. Este material poroso presenta la capacidad de absorber una solución de referencia desde el primer microcanal y de distribuirla hasta la puerta del primer transistor, expulsando por la parte libre de material poroso el aire sobrante del interior del microdepósito y del primer microcanal.

30

De este modo, el primer transistor ISFET se convierte en un transistor REFET debido a que su puerta está en contacto con la solución de referencia, por lo que su medida se mantiene constante e independiente de la concentración de iones de la solución a medir. Dicha

solución a medir, es medida con el segundo ISFET. La respuesta a la concentración de iones del potencial del electrodo usado para polarizar los transistores ISFET y REFET, no interfiere en la respuesta diferencial del sensor gracias a la medida se realiza de una forma diferencial.

5

Adicionalmente, el microdepósito puede estar conectado con el exterior por un segundo microcanal. De este modo el microdepósito, el primer microcanal y el segundo microcanal integran un conjunto parcialmente relleno de material poroso, formando un único cuerpo que cubre la totalidad de la puerta del primer transistor y al menos la base de uno de los microcanales.

10

Opcionalmente, el microdepósito y el primer microcanal está totalmente relleno de un material poroso y el segundo microcanal se encuentra vacío, manteniendo el conjunto parcialmente relleno. De esta manera, cuando el sensor es introducido en la solución de referencia, dicha solución es absorbida por el primer microcanal y distribuida hasta la puerta del transistor REFET, expulsando por el segundo microcanal el aire del interior del primer microcanal y el microdepósito.

15

Preferentemente, el material poroso rellena entre un 5% y un 95% del volumen total del conjunto del microdepósito y el microcanal o microcanales, manteniendo la puerta del transistor REFET y al menos la base de uno de los microcanales en contacto con el material poroso.

20

Preferentemente, este material poroso comprende un tamaño de poro entre $0,01\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$. Más concretamente, este material poroso proviene de evaporar, dentro del conjunto del microdepósito y el microcanal, una suspensión acuosa con 10% en peso de partículas de alúmina cuyo diámetro está comprendido entre $0,01\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$. Al evaporarse dicha suspensión se forma el material poroso con poros comprendidos entre $0,01\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$ que rellena parcialmente dicho microdepósito y microcanal.

25

Alternativamente, el material poroso comprende una pluralidad de pilares que forman un único cuerpo a modo de matriz. Más concretamente, dichos pilares presentan un diámetro comprendido entre $0,01\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$, y se encuentran separados entre sí a una distancia comprendida entre $0,01\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$. Preferentemente, estos pilares se realizan mediante

30

técnicas de micromecanizado, por ejemplo utilizando procesos de fotolitografía con materiales fotosensibles.

Adicionalmente, estos pilares pueden ser micromecanizados directamente sobre el conjunto que forman el microdepósito y el microcanal, y por tanto se facilita la fabricación del sensor de iones.

Este rango de tamaño de poro y/o de separación entre pilares asegura que no se genere el potencial de Donnan, pero sí asegura que se genere un flujo de la solución de referencia por capilaridad suficiente para expulsar el aire y llenar parcialmente el interior del microdepósito y el microcanal con la solución de referencia en un tiempo inferior a un minuto.

Adicionalmente, para que se produzca la absorción de la solución de referencia por capilaridad, el material poroso debe ser hidrofílico, es decir, deben tener un ángulo de contacto menor de 90°. En caso que el material poroso no presente un ángulo de contacto menor de 90°, este se puede obtener por medio de algún tratamiento conocido, tal como activando las superficies del material poroso en plasma de oxígeno, y/o recubriendo dichas superficies con moléculas que tengan grupos funcionales ionizables en solución acuosa, por ejemplo, el 3-aminopropil trietoxisilano.

Este material poroso y hidrofílico, a diferencia de otros materiales porosos con tamaños menores de poro, evita la formación del potencial de Donnan, y por lo tanto no presenta diferencia de potencial entre el interior de los poros y la solución a medir en la que está inmerso el sensor durante la realización de la medición. Debido a esto, incluso existiendo una unión líquida entre la solución de referencia y la solución a medir, los errores en la medida no son mayores que las que se obtienen con un REFET que tenga todo el volumen interior del microdepósito y el microcanal llenos exclusivamente de solución de referencia. Por tanto presenta una medida más precisa que los sensores ISFET-REFET cuyo microdepósito está relleno de gel.

Otra ventaja de esta invención es debida a que el material poroso es altamente hidrofílico, por lo que tarda un tiempo superior, comparado con el REFET lleno exclusivamente de solución de referencia, en secarse si se deja el sensor fuera de la solución de referencia.

Adicionalmente, en caso de secarse totalmente, se puede rehidratar fácil y rápidamente volviéndolo a sumergirlo en la solución de referencia, sin peligro de que se formen burbujas, y por tanto su vida útil se extiende en comparación con los sensores del estado de la técnica. Este sensor también permite ser sumergido en la solución de referencia para volver a calibrar el sensor, y para retornar la concentración de iones en el microdepósito y el microcanal, o microcanales, a su nivel previo a la realización de las medidas.

De un modo resumido, gracias a esta configuración característica, este sensor no presenta interferencias relevantes en la mediada de la concentración de iones, no presenta formación de burbujas de aire en la puerta del REFET, puede ser rehidratado rápidamente y tiene una vida útil más larga.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica de la misma, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de dibujos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1a.- Muestra una gráfica de los resultados obtenidos mediante la medida de un REFET relleno de gel tipo polyHEMA de acuerdo con una solución conocida en el estado de la técnica.

Figura 1b.- Muestra una gráfica de los resultados obtenidos mediante la medida de un REFET relleno de la solución de referencia de acuerdo con una solución conocida en el estado de la técnica.

Figura 2.- Muestra una vista esquemática del sensor de iones de medida diferencial.

Figura 3.- Muestra una vista esquemática de una configuración preferente del REFET.

Figura 4.- Muestra una vista esquemática del REFET de la figura anterior introducido en la solución de referencia.

Figura 5.- Muestra una vista esquemática de otra configuración preferente del REFET.

Figura 6.- Muestra una vista esquemática del REFET de la figura anterior introducido en la solución de referencia.

Figura 7.- Muestra una vista esquemática de otra configuración preferente del REFET, con un corte parcial que muestra el interior del microdepósito.

Figura 8.- Muestra una gráfica de los resultados obtenidos mediante la medida de un REFET relleno de un material poroso.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

En una realización preferente de la invención, tal y como se muestra en la figura 2, el sensor (1) de iones de medida diferencial consta de un sustrato (2) con pistas de conexión (3, 3') y un electrodo (4).

Sobre dicho sustrato (2) se integra un primer y un segundo transistor de efecto de campo selectivo a iones con puerta e integrados en un primer y un segundo chip, conocidos como transistores ISFET (5, 5') con su respectiva puerta (6, 6'), estando ambos conectados a las pistas de conexión (3, 3') mediante unos hilos (7, 7') soldables. Más concretamente, el primer transistor ISFET (5) está cubierto por una estructura que conforma un microdepósito (8) sobre su puerta (6) y conectado al exterior por un microcanal (9). Mediante esta configuración de ISFET (5), el microdepósito (8) y el microcanal (9) forman un transistor REFET (10) que mide una solución de referencia (12). Mientras que el otro transistor ISFET (5') mide una solución a medir. El sensor (1) compara la diferencia de potenciales entre ambas medidas para conocer la concentración de iones de la solución a medir.

Adicionalmente, el sensor (1) comprende un material encapsulante (15, 15') polimérico que cubre completamente dichas pistas de conexión (3, 3') y los hilos (7, 7'). Este material encapsulante (15') cubre parcialmente el transistor ISFET (5'), manteniendo su puerta (6') descubierta. En cuanto al transistor REFET (10) el material encapsulante (15) únicamente cubre el área donde el hilo (7) soldable se ha vinculado al transistor REFET (10).

En la figura 3 se muestra, con un mayor detalle el transistor REFET (10), concretamente el microdepósito (8) y el microcanal (9) integran un conjunto parcialmente relleno de un material poroso (11). Este material poroso (11) forma un único cuerpo que cubre la totalidad de la puerta (6) del transistor ISFET (5) y la base del microcanal (9). Este material poroso (11) comprende partículas de alúmina que forman una pluralidad de poros de diámetro 0,05µm. Adicionalmente, el material poroso (11) rellena un 10% del volumen total del conjunto del microdepósito (8) y el microcanal (9).

Gracias a esta configuración, tal y como se muestra de forma esquemática en la figura 4, cuando se introduce el sensor (1) en la solución de referencia (12), el material poroso (11) absorbe la solución de referencia (12) por capilaridad a través del microcanal (9) y la conduce hasta la puerta (6) que forma parte del REFET (10). Instantáneamente, gracias a la presión ejercida por efecto de la capilaridad, el aire (14) que ocupa el conjunto del microdepósito (8) y el microcanal (9) es expulsado a través de la zona libre de material poroso (11).

En otra realización preferente, tal y como se muestra en la figura 5, el microdepósito (8) incorpora un microcanal (13) adicional para permitir la salida del aire (14) que se acumula en el interior del microdepósito (8). Concretamente, el microdepósito (8) y los microcanales (9,13) integran un conjunto parcialmente relleno del material poroso (11) que forma un único cuerpo. El material poroso ocupa la totalidad del microdepósito (8) y del primer microcanal (9) y deja expuesta la totalidad del segundo microcanal (13).

De este modo, tal y como muestra la figura 6, cuando se introduce el sensor (1) en una solución de referencia (12), el material poroso (11) absorbe la solución de referencia (12) por capilaridad a través del microcanal (9) y la conduce hasta la puerta (6) del REFET (10). Instantáneamente el aire (14) que ocupa el conjunto del microdepósito (8) y el primer microcanal (9) es expulsado a través del segundo microcanal (13), es decir la zona libre de material poroso (11).

En otra realización preferente de la invención, tal y como se muestra en la figura 7, el material poroso (11') comprende una pluralidad de pilares que forman un único cuerpo a modo de matriz sobre el conjunto del microdepósito (8) y el microcanal (9). Estos pilares han sido micromecanizados mediante litografía directamente sobre la estructura del

microdepósito (8), presentan un diámetro de $10\mu\text{m}$, y se encuentran separados entre sí a una distancia de $10\mu\text{m}$.

Con tal de demostrar las ventajas del sensor (1) se han realizado varios experimentos.

5 Concretamente, se han realizado experimentos con configuraciones de microdepósito (8) con un microcanal (9) tal y como la de la figura 3, dos microcanales (9, 13) tal y como la representada en la figura 5, o bien con una matriz de pilares tal y como la figura 7, obteniendo los resultados que se muestran en la figura 8. Comparando las figuras 1a, 1b y 8 se observa gráficamente las mejoras de la presente invención sobre el estado de la técnica.

10 De este modo, el sensor (1) de la presente invención no presenta las interferencias en las medidas habituales en otros sensores con geles y la contribución del REFET en su respuesta a diferentes pH es pequeña y estable, comparable al caso de utilizar directamente la solución de referencia (12).

15

REIVINDICACIONES

1.- Sensor (1) de iones de medida diferencial que comprende:

- un sustrato (2) con al menos una pista de conexión (3, 3');
- un electrodo (4) vinculado al sustrato (2);
- un primer transistor de efecto de campo selectivo a iones ISFET (5) con una puerta (6), integrado en un primer chip insertado en el sustrato (2) y vinculado con al menos una pista de conexión (3);
- al menos un segundo transistor de efecto de campo selectivo a iones ISFET (5') con una puerta (6'), integrado en un segundo chip insertado en el sustrato (2) y vinculado con al menos una pista de conexión (3');
- una estructura adherida sobre el primer transistor de efecto de campo selectivo a iones ISFET (5) configurada para crear un microdepósito (8) sobre la puerta (6) del primer transistor ISFET (5);
- al menos un primer microcanal (9) que conecta el microdepósito (8) con el exterior; y
- un material encapsulante (15, 15') para aislar completamente las pistas de conexión (3, 3') y parcialmente el primer y el segundo transistor de efecto de campo selectivo a iones ISFET (5, 5'),

caracterizado porque el microdepósito (8) y el primer microcanal (9) integran un conjunto parcialmente relleno de un material poroso (11), formando un único cuerpo que cubre la totalidad de la puerta (6) del primer transistor ISFET (5) y al menos la base del primer microcanal (9), con capacidad de absorción de una solución de referencia (12) desde el primer microcanal (9) hasta la puerta (6) del primer transistor ISFET (5) expulsando por la parte libre de material poroso (11) el aire (14) sobrante del interior del conjunto.

2.- Sensor (1) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque adicionalmente el microdepósito (8) está conectado con el exterior por un segundo microcanal (13).

3.- Sensor (1) según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el microdepósito (8), el primer microcanal (9) y el segundo microcanal (13) integran un conjunto parcialmente relleno del material poroso (11) formando un único cuerpo que cubre la totalidad de la puerta (6) del primer transistor ISFET (5) y al menos la base del primer microcanal (9).

4.- Sensor (1) según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el microdepósito (8) y el primer microcanal (9) está totalmente relleno de un material poroso (11) y el segundo microcanal (13) se encuentra libre de material poroso (11) para expulsar el aire (14) sobrante del interior del conjunto del microdepósito (8) y el microcanal (9).

5

5.- Sensor (1) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material poroso (11) rellena entre un 5% y un 95% del volumen total del conjunto del microdepósito (8) y el microcanal (9).

10

6.- Sensor (1) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material poroso (11) rellena entre un 5% y un 95% del volumen total del conjunto del microdepósito (8) y los microcanales (9, 13).

15

7.- Sensor (1) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material poroso (11) tiene poros de diámetro comprendido entre 0,01µm y 100µm.

20

8.- Sensor (1) según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material poroso (11) comprende una pluralidad de pilares que forman un único cuerpo a modo de matriz, donde cada pilar presenta un diámetro comprendido entre 0,01µm y 100µm, y cada pilar se encuentran separados de sus pilares contiguos a una distancia comprendida entre 0,01µm y 100µm.

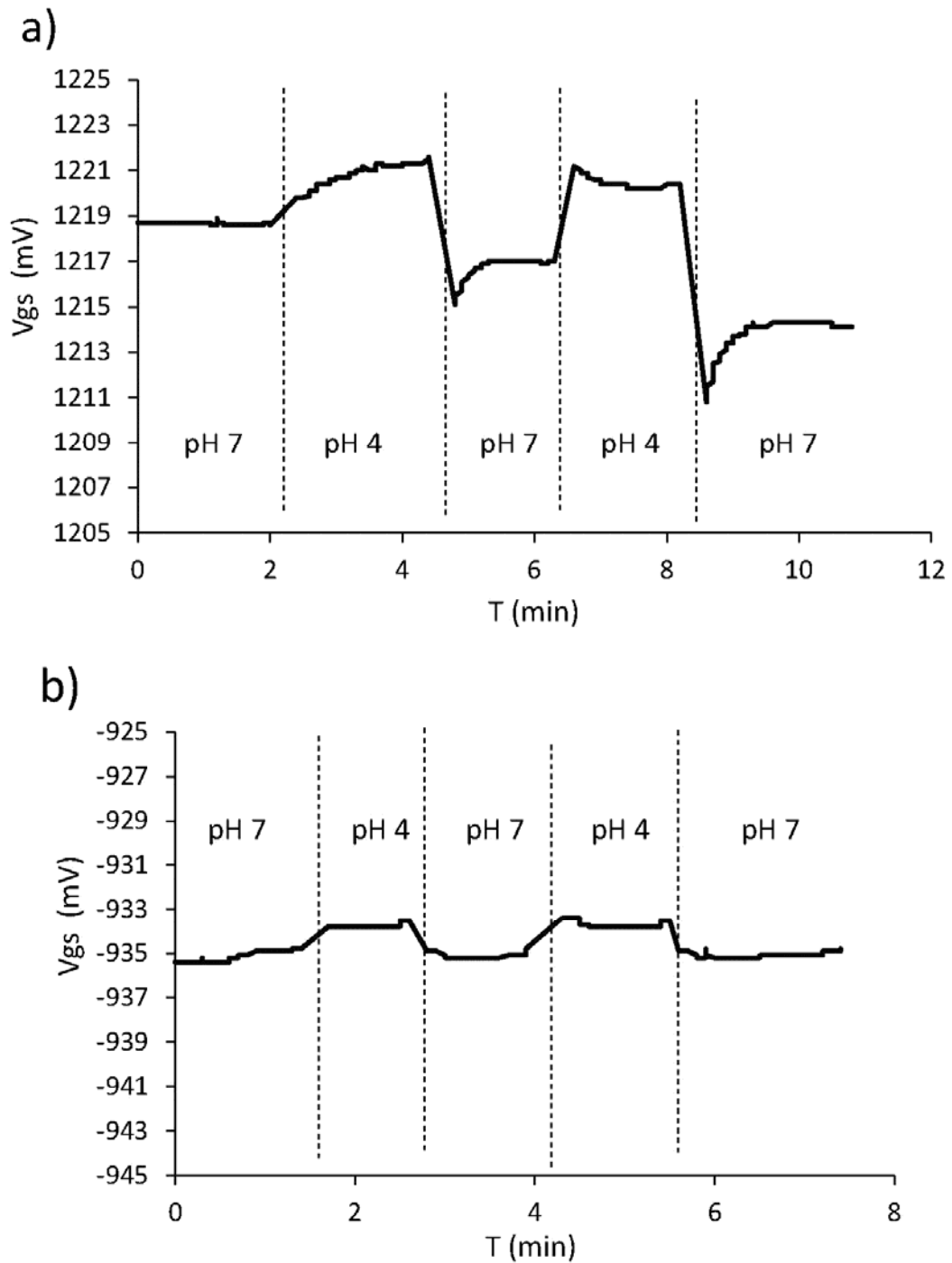


FIG. 1
ESTADO DE LA TÉCNICA

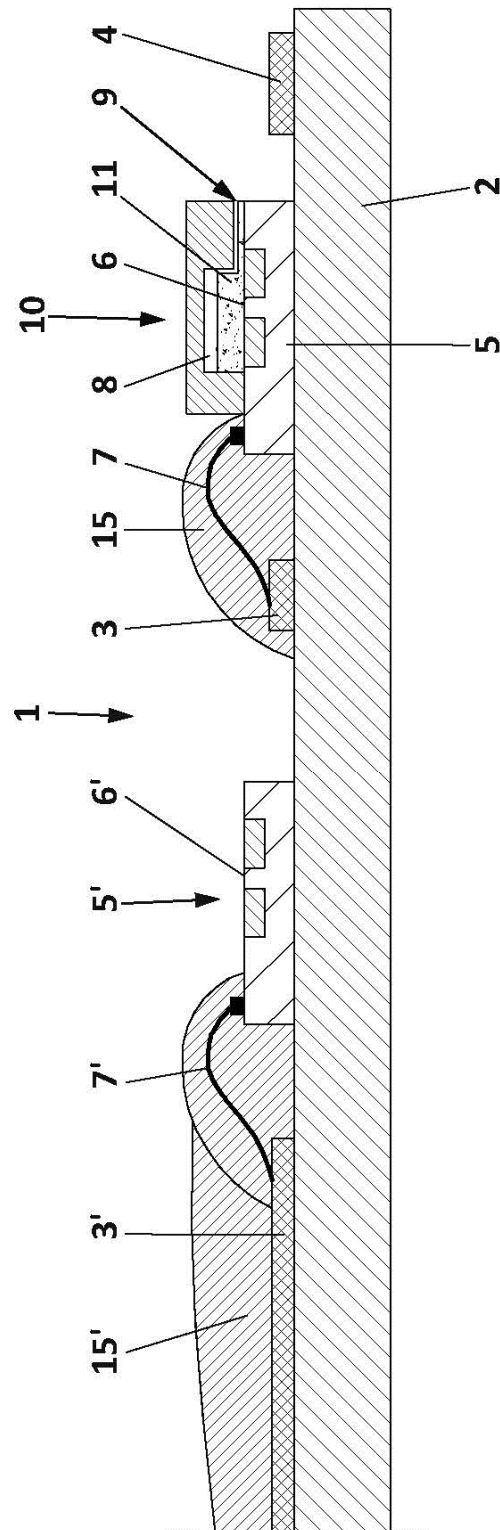


FIG. 2

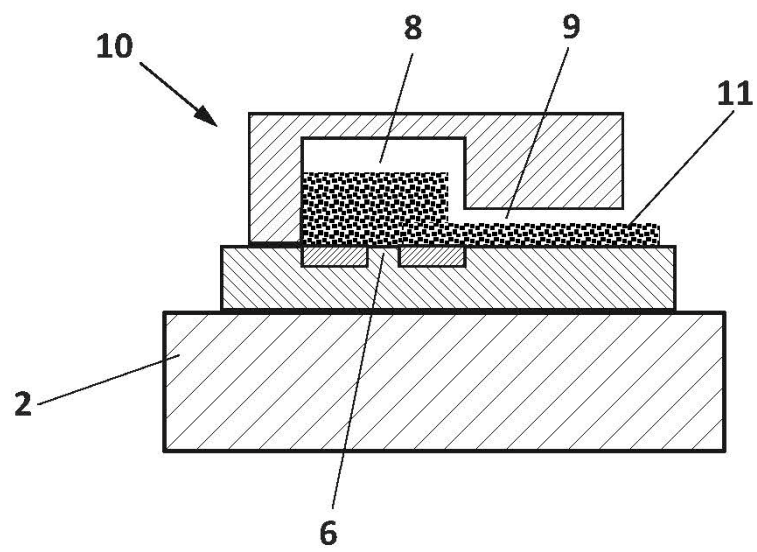


FIG. 3

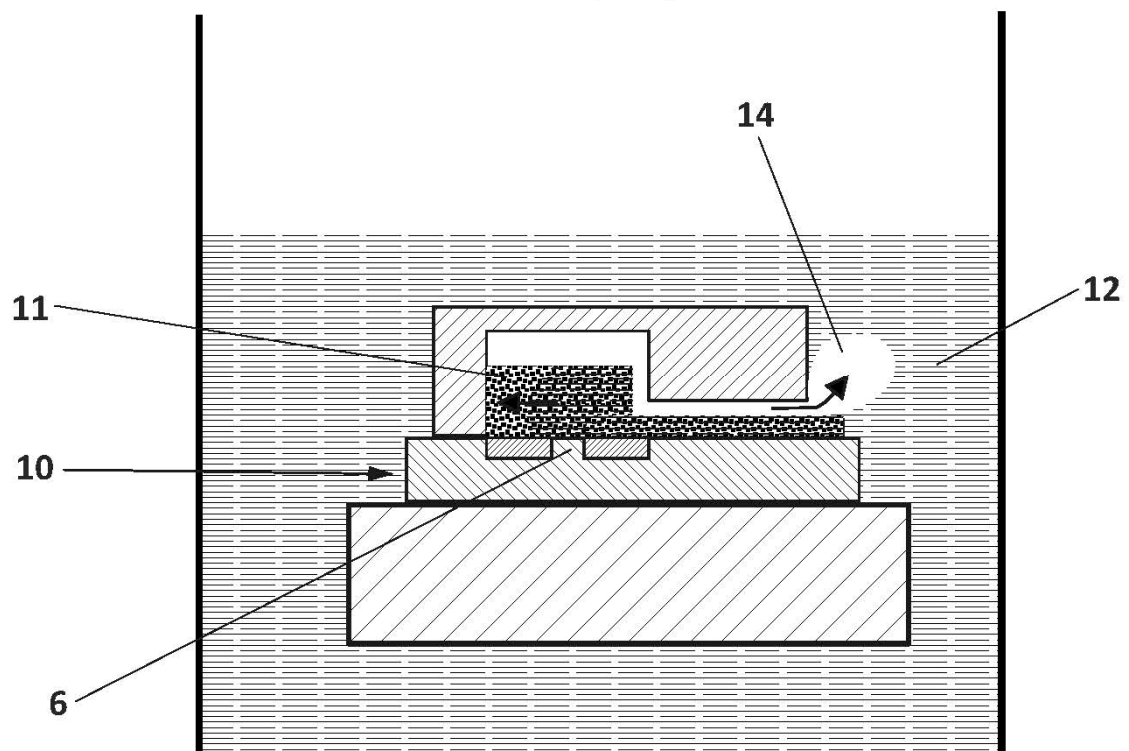


FIG. 4

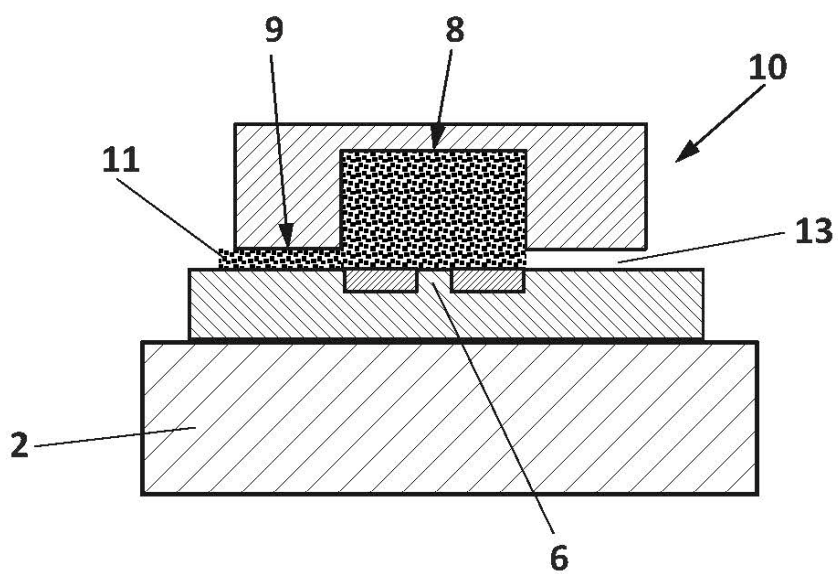


FIG. 5

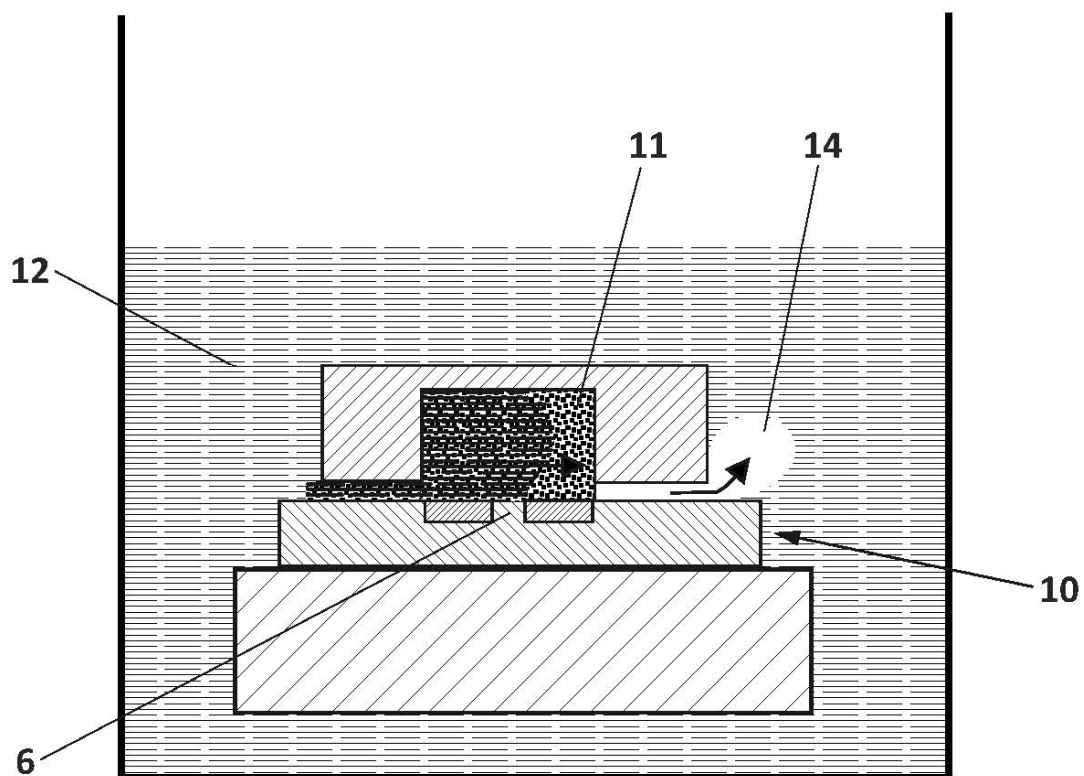


FIG. 6

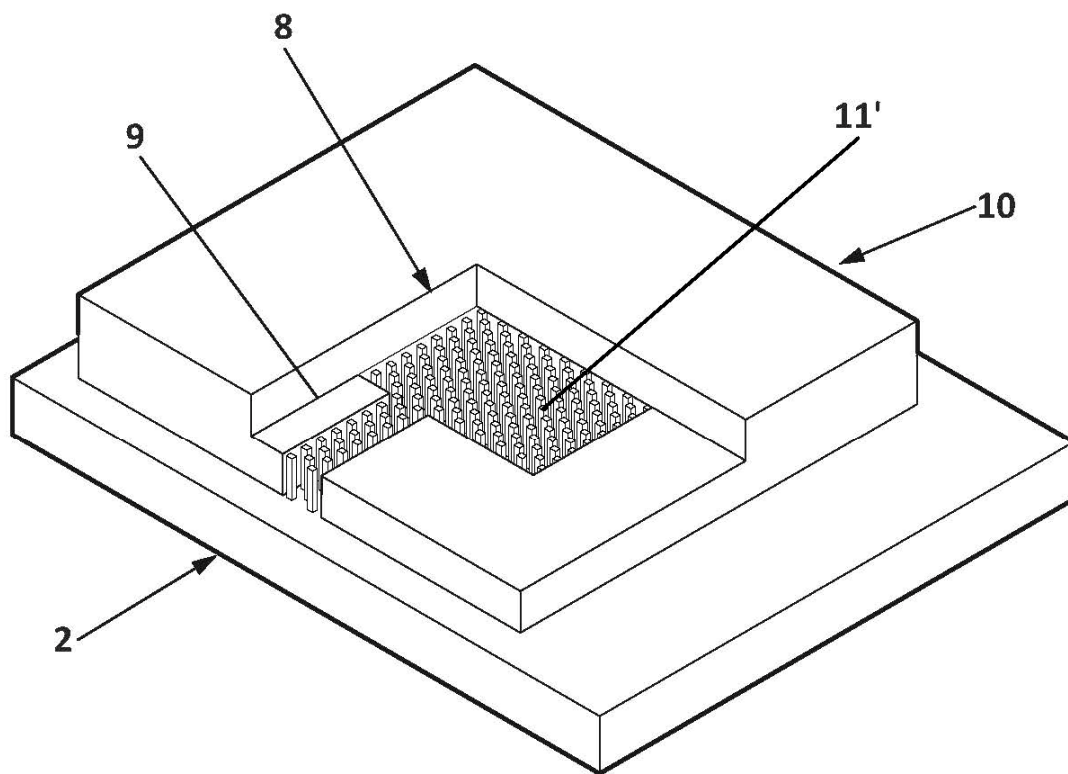


FIG. 7

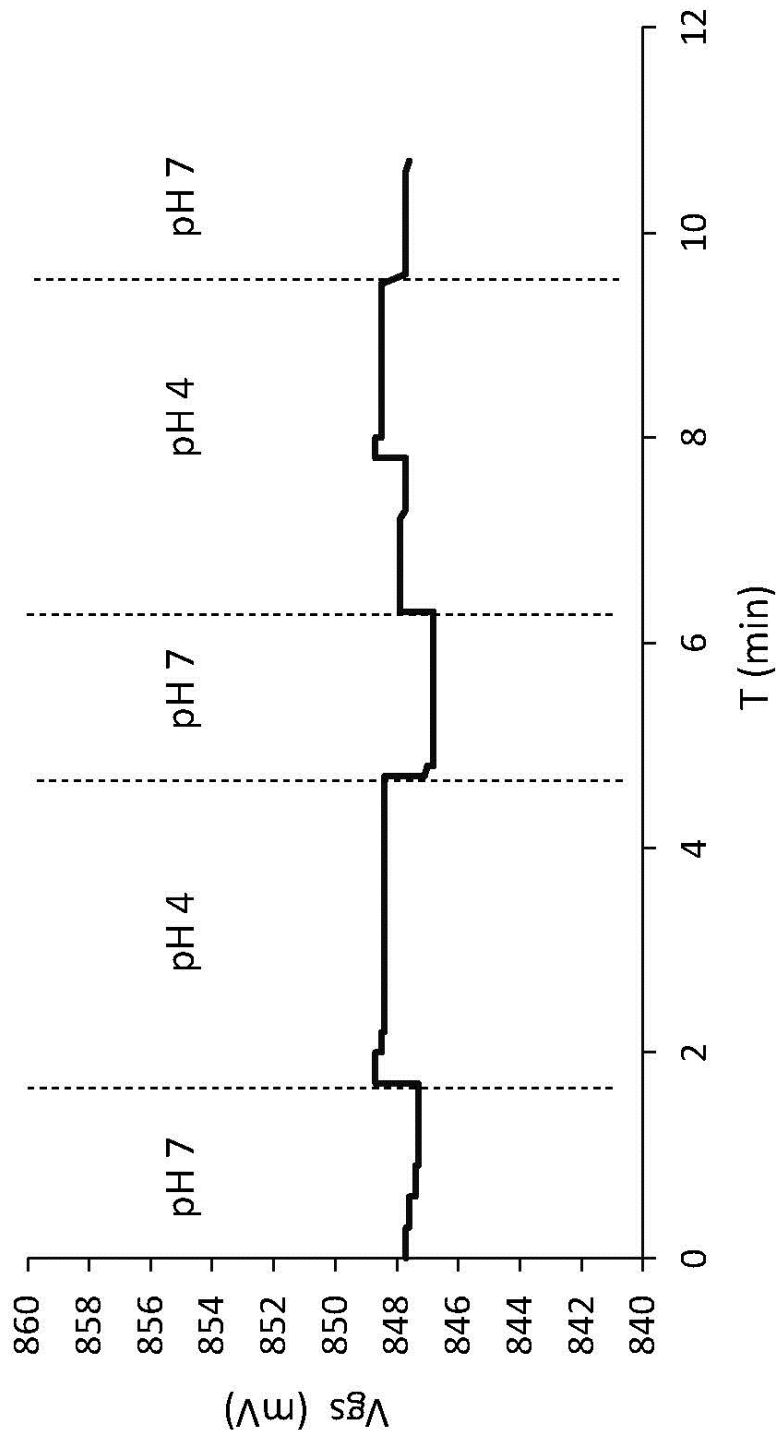


FIG. 8



- ②① N.º solicitud: 201531018
②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.07.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N27/414** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	COMTE, PA. et al. A field effect transistor as a solid-state reference electrode. Analytica Chimica Acta, Vol. 101, No. 2, 1 de noviembre de 1978, Páginas 247–252, <DOI:10.1016/S0003-2670(01)93361-6>	1
A	US 4874499 A (SMITH et al.) 17/10/1989, resumen; columna 1, línea 1 - columna 5, línea 5; columna 5, línea 30 - columna 9, línea 63; figuras 1, 3.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.11.2016

Examinador
A. Figuera González

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, MEDLINE, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	COMTE, PA. et al. A field effect transistor as a solid-state reference electrode. Analytica Chimica Acta, Vol. 101, No. 2,	01.11.1978
D02	US 4874499 A (SMITH et al.)	17.10.1989

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**REIVINDICACIÓN 1**

Se considera que el documento D01 es el documento del estado de la técnica más próximo al objeto de la reivindicación 1.

En el documento D01 se describe un transistor de efecto de campo empleado como un electrodo de referencia de estado sólido.

Las diferencias existente entre el sensor de iones de la reivindicación 1 y el dispositivo descrito en D01 son:

- En D01 no se menciona el electrodo (4) vinculado al sustrato

En D02 se menciona un electrodo, el electrodo Ag/AgCl 36 (véase D01, col. 9, lín. 50 y fig. 3l) que cumple la misma función que el electrodo (4) pero no está directamente vinculado al sustrato.

No está claro cuál es el efecto técnico ligado a la diferente ubicación del electrodo por lo que podría ser que se tratase de una mera opción de diseño.

- En D01 la microestructura adherida sobre la puerta (6) del primer electrodo está rellena de un gel en vez de estar parcialmente rellena de un material poroso (11).

El efecto técnico que se obtiene gracias a esta diferencia es la posibilidad de que una solución de referencia sea absorbida por capilaridad al mismo tiempo que se expulsa el aire de la cavidad quedando la solución retenida encima de la puerta del ISFET de referencia sin necesidad de usar gel.

El problema técnico que se resuelve es evitar que se forme un potencial entre el gel y la solución exterior a medir que produzca errores en la medición.

No se ha recuperado ningún documento en el estado de la técnica que proporcione a este problema la solución reivindicada.

Así pues, una vez analizados los documentos D01 y D02, se considera que, pese a existir características técnicas comunes con el sensor de iones de medida diferencial objeto de la reivindicación 1 en los documentos citados, no parece existir ninguna indicación en dichos documentos que hubiera podido conducir al experto en la materia a combinar dichos documentos para modificar el dispositivo descrito en D01 de forma que se hubiera llegado al sensor de iones objeto de la reivindicación 1.

En conclusión se considera que la reivindicación 1 es nueva y tiene actividad inventiva de acuerdo con lo establecido en los artículos 6 y 8 de la Ley de Patentes 11/1986.

REIVINDICACIONES 2 a 8

Las reivindicaciones 2 a 8 dependen directa o indirectamente de la reivindicación independiente 1 que tiene novedad y actividad inventiva por lo que a su vez tienen novedad y actividad inventiva.

CONCLUSIÓN

Se considera que la invención objeto de las reivindicaciones 1 a 8 es nueva y tiene actividad inventiva de acuerdo con lo establecido en el art.4 de la Ley de Patentes 11/1986