

19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 537 587**

21) Número de solicitud: 201331791

51) Int. Cl.:

**G01N 27/407** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22) Fecha de presentación:

**05.12.2013**

43) Fecha de publicación de la solicitud:

**09.06.2015**

71) Solicitantes:

**INSTITUT DE RECERCA EN ENERGIA DE  
CATALUNYA (50.0%)****Jardins de les Dones de Negre, 1, 2ª planta  
08930 Sant Adrià de Besòs (Barcelona) ES;  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (40.0%) y  
UNIVERSITAT DE BARCELONA (10.0%)**

72) Inventor/es:

**MORATA GARCÍA, Alejandro;  
GARBAYO SENOSIAIN, Íñigo;  
TARANCÓN RUBIO, Alberto;  
SABATÉ VIZCARRA, María De Les Neus;  
FONSECA CHÁCHARO, Luis;  
SALLERAS FREIXES, Marc y  
MORANTE LLEONART, Juan Ramón**

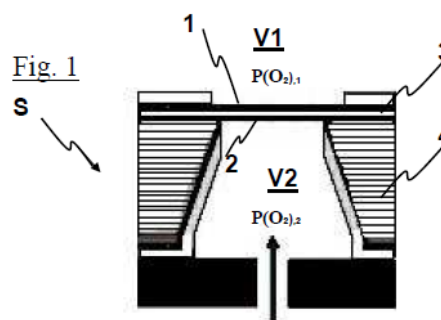
74) Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**54) Título: **Sensor electroquímico de estado sólido y procedimiento para su fabricación**

57) Resumen:

Sensor electroquímico de estado sólido.

Sensor electroquímico integrado de estado sólido (S) que comprende un primer electrodo (1) en contacto con un primer volumen libre (V1), un segundo electrodo (2) con un segundo volumen libre (V2), un electrolito sólido (3), una estructura de soporte del electrolito, estando los electrodos (1, 2) en contacto con el electrolito (3), un amperímetro o un voltímetro conectado entre los electrodos (1, 2), en el que el primer (V1) y/o el segundo (V2) volumen es susceptible de contener un gas cuya concentración se quiere medir, en el que el electrolito (3) es una membrana de zirconia estabilizada con itria, la estructura (4) es de silicio micromecanizado provista de al menos un orificio atravesante y la membrana (3) está fijada a la estructura de modo que cubre el orificio.



**DESCRIPCIÓN****SENSOR ELECTROQUÍMICO DE ESTADO SÓLIDO Y PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACIÓN**

5

La presente invención se refiere a un sensor electroquímico de estado sólido, y más, concretamente, el procedimiento propuesto logra combinar los procesos industriales de fabricación de silicio con el uso de películas delgadas nanométricas de zirconia estabilizada con itria (YSZ) como electrolito sólido para la fabricación de nuevos sensores electroquímicos basados en silicio. Con este nuevo enfoque se abren muchas otras aplicaciones que definen un mercado potencial enorme que precisa de altas fiabilidades pero con costes mucho menores.

10

**Antecedentes de la invención**

15

Son conocidos los sensores electroquímicos de estado sólido que comprenden:

- Un primer electrodo en contacto con un primer volumen libre;
- Un segundo electrodo con un segundo volumen libre;
- 20 - Un electrolito sólido;
- Una estructura de soporte del electrolito;
- Estando los electrodos en contacto con el electrolito;
- Un amperímetro o un voltímetro conectado entre los electrodos;

25 En los que el primer y/o el segundo volumen contiene un gas cuya concentración se quiere medir.

Durante los últimos tres decenios, se han desarrollado o propuesto varios sensores electroquímicos de este tipo. Esos sensores se clasifican en sensores potenciométricos y amperométricos, y el primer grupo se divide además en los de potencial en equilibrio y mixto.

30

Todos ellos constituyen hoy en día el mercado más amplio de sensores de gas y, por lo tanto, se han explorado ampliamente tanto con electrolitos sólidos convencionales como con no convencionales.

35

Un sensor Lambda es una célula electroquímica de estado sólido que proporciona un potencial proporcional al logaritmo de la relación de las concentraciones de oxígeno en sus electrodos. Robert Bosch GmbH introdujo por primera vez este sensor Lambda después de dieciséis años de uso de dispositivos de circonio voluminosos.

40

Desde entonces, la aplicación más común es medir la concentración de gas de escape de oxígeno para motores de combustión interna en automóviles y otros vehículos. Más recientemente, al final de la década de los noventa, Robert Bosch GmbH también introdujo un sensor lambda plano, con una masa significativamente reducida que incorporaba un calentador enterrado en la estructura cerámica basada en óxido de circonio. Esta mejora resultó en un sensor que se iniciaba y respondía más rápidamente y que hoy en día se utiliza ampliamente para el control de motores de combustión interna en el mercado de la industria del automóvil.

45

50 Sin embargo, debido a su coste, se utiliza mucho menos en muchas otras aplicaciones de

control de combustión como, por ejemplo, las calderas domésticas. Del mismo modo, muchas otras aplicaciones definen también un enorme mercado potencial que requiere fiabilidades de detección muy elevadas pero con costes mucho menores.

- 5 Una buena estrategia para reducir costes y mejorar el rendimiento de los dispositivos sensores es su aplicación en un proceso por lotes basado en silicio micromecanizado. Sin embargo, hasta ahora, no se ha implementado. Se han dedicado muchos esfuerzos en esta dirección en los últimos años (ver referencias 1,2 y 3).
- 10 Una de las principales ventajas que se persiguen con esta miniaturización es la reducción del consumo debido a la menor cantidad de masa a calentar. Asimismo, el uso de técnicas de microelectrónica permite producir estructuras complejas para el aislamiento de la parte activa del sensor y la reducción de pérdidas térmicas (ver referencias 1, 4, 5 y 6).
- 15 Por otra parte, la reducción de la superficie y el control extremadamente preciso de la forma de dispositivo, la posibilidad de introducción de pistas de metal, la integración de calentadores, etc, abre el camino para producir matrices de sensores en chips mediante procesos industriales bien establecidos.
- 20 Los inventores han podido constatar que hoy en día no hay integración de sensores lambda de membrana potenciométricos sobre tecnología microelectrónica de silicio.

### **Descripción de la invención**

25 La presente invención tiene por objeto dar una solución a las carencias del estado de la técnica mediante un sensor electroquímico de estado sólido integrado en tecnología de silicio que comprende:

- Un primer electrodo en contacto con un primer volumen libre;
- 30 - Un segundo electrodo con un segundo volumen libre;
- Un electrolito sólido;
- Una estructura de soporte del electrolito;
- Estando los electrodos en contacto con el electrolito;
- Un amperímetro o un voltímetro conectado entre los electrodos;
- 35 - En el que el primer y/o el segundo volumen es susceptible de contener un gas cuya concentración se quiere medir;

Que se caracteriza por el hecho de que:

- 40 - El electrolito es una membrana de zirconia estabilizada con itria con un espesor comprendido entre 10 nanómetros y 20  $\mu\text{m}$ ;
- La estructura es de silicio micromecanizado provista de al menos un orificio atravesante;
- Estando la membrana fijada a la estructura de modo que cubre el orificio.

45 Según diversas características opcionales de la invención, combinables entre sí siempre que sea técnicamente posible:

- 50 - el primer volumen contiene un gas de referencia y el segundo volumen contiene un gas cuya concentración se quiere medir.
- ambos volúmenes están en comunicación de fluido, ambos contienen el gas cuya concentración se quiere medir y los electrodos son de materiales diferentes.

- el primer volumen y el segundo volumen están dispuestos en lados opuestos de la membrana.

5 - el primer volumen y el segundo volumen están dispuestos en el mismo lado de la membrana y que comprende una pared de separación entre volúmenes en contacto con la membrana.

10 - al menos uno de los electrodos está cubierto de una barrera de difusión que dificulta el acceso de alguno de los reactivos involucrado en las reacciones que tienen lugar en dicho electrodo.

15 - El sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una rejilla de soporte de silicio dopado dispuesta en el o los orificios. Preferentemente, la rejilla de soporte constituye unos medios de calefacción.

- los electrodos son de metal, cerámicos o una mezcla de ambos.

20 - El sensor comprende una fuente de alimentación entre los electrodos.

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un sensor según cualquiera de las variantes de la invención, que comprende las etapas de:

25 - Obtener una estructura micromecanizada de silicio provista de al menos un orificio pasante mediante microelectrónica de silicio;

- Depositar una capa de membrana de zirconia estabilizada con itria mediante deposición por láser pulsado y empleando una capa de sacrificio al nivel del orificio de modo que se obtenga una membrana dispuesta en dicho orificio pasante;

30 - Disponer unos electrodos sobre la membrana mediante pulverización catódica;

- Conectar un amperímetro o un voltímetro entre los electrodos;

Preferentemente, el procedimiento comprende una etapa de disposición de una rejilla de soporte de silicio dopado en el orificio.

### 35 **Breve descripción de las figuras**

Para mejor comprensión de cuanto se ha expuesto se acompañan unos dibujos en los que, esquemáticamente y tan sólo a título de ejemplo no limitativo, se representa un caso práctico de realización.

40 La figura 1 muestra una sección de un sensor según la invención.

La figura 2 muestra una vista en planta de un sensor según la invención.

45 La figura 3 muestra la evolución temporal de la tensión generada con atmósfera a 500 ° C, utilizando aire como atmósfera de referencia y con ciclos alternativos de 5% H<sub>2</sub> - 10 ppm de O<sub>2</sub>.

50 La figura 4 muestra la evolución temporal de la tensión generada con atmósfera a 500 ° C, utilizando aire como atmósfera de referencia y con ciclos alternativos de 10 ppm de O<sub>2</sub> - O<sub>2</sub> puro.

La figura 5 muestra la relación entre el voltaje medido y el logaritmo de la presión parcial de

oxígeno imponiendo una temperatura de 700 °C.

La figura 6 muestra la evolución temporal de la tensión generada imponiendo una temperatura de 500 °C, utilizando aire como atmósfera de referencia y con ciclos alternativos de 5% H<sub>2</sub> y Argón.

### Descripción de una realización preferida

Tal como puede apreciarse en la figura 1, como es conocido en el estado de la técnica, la invención se refiere a un sensor electroquímico integrado de estado sólido S que comprende:

- Un primer electrodo 1 en contacto con un primer volumen libre V1;
- Un segundo electrodo 2 con un segundo volumen libre V2;
- Un electrolito sólido 3;
- Una estructura 4 de soporte del electrolito;
- Estando los electrodos 1, 2 en contacto con el electrolito 3;
- Un amperímetro o un voltímetro conectado entre los electrodos 1, 2;
- En el que el primer V1 y/o el segundo V2 volumen es susceptible de contener un gas cuya concentración se quiere medir;

Concretamente, la invención se caracteriza por el hecho de que:

- El electrolito 3 es una membrana de zirconia estabilizada con itria con un espesor comprendido entre 10 nanómetros y 20 µm;
- La estructura 4 es de silicio micromecanizado provista de al menos un orificio atravesante;
- Estando la membrana 3 fijada a la estructura de modo que cubre el orificio.

Según una primera variante de la invención, el primer volumen V1 contiene un gas de referencia y el segundo volumen V2 contiene un gas cuya concentración se quiere medir.

Según otra variante, ambos volúmenes V1, V2 están en comunicación de fluido, ambos contienen el gas cuya concentración se quiere medir y los electrodos 1, 2 son de materiales diferentes.

Según otra variante, el primer volumen y el segundo volumen V1, V2 están dispuestos en lados opuestos de la membrana 3.

Según otra variante, el primer volumen V1 y el segundo volumen V2 están dispuestos en el mismo lado de la membrana 3 y comprende una pared de separación entre volúmenes V1, V2 en contacto con la membrana 3.

Para obtener el sensor ilustrado en la figura 1, el electrolito 3 se depositó mediante la técnica de PLD en una capa de sacrificio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 300 nm, utilizando un láser excimer Kr-F de 248 nm. Se impuso una energía de pulso de 550 mJ a 10 Hz a un objetivo YSZ denso. La muestra se mantuvo a 600 ° C y se utilizó una presión de 20 mTorr de O<sub>2</sub> durante el proceso. La membrana YSZ densa ultra-delgada resultó autoportante después de varios procesos típicos de grabado microelectrónico descritos en las referencias [7] y [9].

El tamaño de una sola membrana puede variar desde unos pocos µm<sup>2</sup> hasta 500x500 µm<sup>2</sup>, asegurando una buena estabilidad termo-mecánica. La superficie activa del dispositivo se incrementó aún más mediante la colocación de una rejilla de soporte de 10 micras de

espesor silicio dopado especialmente diseñada para resistir el ataque químico de silicio que libera a la membrana YSZ. Esta estructura nervada no sólo proporciona la resistencia mecánica necesaria para la soportar membranas de mayor superficie, sino también para homogeneizar el calor de las membranas delgadas. Esto confiere a los dispositivos la capacidad de calefacción a velocidades muy elevadas sin daños (se ha demostrado menos de un segundo de calentamiento para funcionar). Por otra parte, los nervios pueden tener algunas otras partes activas del sensor, tales como trayectorias resistivas (es decir, calentadores o sensores de temperatura).

Finalmente, los electrodos de Pt porosos se depositan por deposición catódica a ambos lados de las membranas electrolíticas. También se añadieron colectores de corriente porosos en ambos lados con el fin de mejorar la recolección de corriente. Las dimensiones del dispositivo fabricado, incluyendo la plataforma de soporte de silicio son de 10x10x0.3mm. Se monta y se sella en una estación Probostat ® empleando anillos de plata. Por lo tanto, se espera un sellado adecuado entre los dos lados de la membrana. La FEM se mide en ambos lados del dispositivo de sellado, donde se imponen dos atmósferas diferentes, según una variante preferida. En esta prueba, siempre se utilizó el aire como referencia en el lado superior de la membrana (exterior). Con el fin de probar la respuesta de detección del dispositivo, se impusieron en el lado interior atmósferas de O<sub>2</sub> puro, Ar puro, 10 ppm O<sub>2</sub> en Ar y 5% de H<sub>2</sub> en Ar.

Las medidas de la respuesta del dispositivo en función de P(O<sub>2</sub>) a 500 ° C se muestran en la figura 3. Se imponen tres ambientes diferentes, utilizando aire como referencia. Como puede observarse, la respuesta medida es rápida y estable. Estos resultados demuestran por primera vez la viabilidad de sensores potenciométricos en una arquitectura de nano-membrana.

Basándose en estos resultados preliminares, el dispositivo presentado constituye un sensor integrado electroquímico innovación notable que se convierte en una nueva generación después de los sensores lambda planos y abre gran número de nuevas aplicaciones potenciales.

El uso de técnicas de micro-fabricación de silicio implica una alta flexibilidad y repetitividad demostrada del proceso de fabricación. La masa térmica muy reducida de la parte activa del dispositivo permite un rápido calentamiento en comparación con cualquier otro sensor de gas potenciométrico descrito. Por esta razón, se espera una reducción drástica del consumo y un inicio de funcionamiento muy rápido.

En resumen, se aprovecha la conducción iónica en las películas de electrolitos con espesores de nanómetros, dando lugar a una nueva generación de sensores de gas electroquímicos de estado sólido totalmente integrados. La característica principal de esta configuración plano transversal está relacionada con la enorme reducción del espesor de electrolito. Se pueden utilizar membranas de YSZ de 200 nm, lo que lleva a una caída drástica de la temperatura de trabajo y de la masa térmica de la zona activa del dispositivo. Esto abre el camino para la fabricación de sensores de gas electroquímicos rápidos fiables, de bajo coste y de bajo consumo.

A pesar de que se ha hecho referencia a una realización concreta de la invención, es evidente para un experto en la materia que el sensor y el procedimiento descritos son susceptibles de numerosas variaciones y modificaciones, y que todos los detalles mencionados pueden ser substituidos por otros técnicamente equivalentes, sin apartarse del ámbito de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

## REFERENCIAS

- [1] B. Moon, J.M. Lee, C. H. Shim, M. B. Lee, J. H. Lee, D. D. Lee, J. H. Lee., Silicon bridge type micro-gas sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108, pp. 271-277, 2005.
- 5 [2] R. Radhakrishnana, A.V. Virkara, S.C. Singhal, G.C. Dunham, O.A. Marinab, "Design, fabrication and characterization of a miniaturized series-connected potentiometric oxygen sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 105, pp. 312–321, 2005.
- [3] Nak-Jin Choi, Hyung-Kun Lee, Seung Eon Moon, Woo Seok Yang, Jongdae Kim, "Stacked-type potentiometric solid-state CO<sub>2</sub> gas sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, In Press, Corrected Proof.
- 10 [4] Shubin Yu, Qinghai Wu, Massood Tabib-Azar, Chung-Chiun Liu, "Development of a silicon-based yttria-stabilized-zirconia (YSZ) amperometric oxygen sensor". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 85, pp. 212-218, 2002.
- [5] J. F. Currie, A. Essalik, J. C. Marusic, "Micromachined thin film solid state electrochemical CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gas sensors" *Sensors and Actuators B: Chemical*, 59, pp. 235–241, 1999.
- 15 [6] G. Verrelli, L. Francioso, R. Paolesse, P. Siciliano, C. Di Natale, A. D'Amico, A. Logrieco, "Development of silicon-based potentiometric sensors: Towards a miniaturized electronic tongue" *Sensors and Actuators B, Chemical*. 123, pp. 191–197, 2007.
- 20 [7] I. Garbayo, G. Dezanneau, C. Bogicevic, J. Santiso, I. Gràcia, N. Sabaté, A. Tarancón "Pinhole-free YSZ self-supported membranes for micro solid oxide fuel cell applications Original Research Article", *Solid State Ionics*, 216, pp. 64-68, 2012.
- [8] I. Garbayo, A. Tarancón, J. Santiso, F. Peiró, E. Alarcón-LLadó, A. Cavallaro, I. Gràcia, C. Cané, Neus Sabaté "Electrical characterization of thermomechanically stable YSZ membranes for micro solid oxide fuel cells applications", *Solid State Ionics*, 181, pp. 322-331, 2010.
- 25 [9] I. Garbayo, M. Salleras, A. Tarancón , A. Morata, J. Santiso, N. Sabaté, "Large-area micro SOFC based on a silicon supporting grid" *Proceedings of the 10th European SOFC Forum*, pp. A0738-A0744, 2012.
- 30 [10] I. Garbayo, N. Sabaté, M. Salleras, A. Morata, A. Tarancón, "Solid Oxide Electrolytic Membrane based on Doped Silicon Nerves for Micro Fuel Cells Application", patent specification, P201230973, 2012.

## REIVINDICACIONES

1. Sensor electroquímico de estado sólido integrado en tecnología de silicio (S) que comprende:

5

- Un primer electrodo (1) en contacto con un primer volumen libre (V1);
- Un segundo electrodo (2) con un segundo volumen libre (V2);
- Un electrolito sólido (3);
- Una estructura de soporte del electrolito;
- 10 - Estando los electrodos (1, 2) en contacto con el electrolito (3);
- Un amperímetro o un voltímetro conectado entre los electrodos (1, 2);
- En el que el primer (V1) y/o el segundo (V2) volumen es susceptible de contener un gas cuya concentración se quiere medir;

15 **Caracterizado por el hecho de que:**

- El electrolito (3) es una membrana de zirconia estabilizada con itria con un espesor comprendido entre 10 nanómetros y 20  $\mu\text{m}$ ;
- La estructura (4) es de silicio micromecanizado provista de al menos un orificio  
20 atravesante;
- Estando la membrana (3) fijada a la estructura de modo que cubre el orificio.

2. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el primer volumen (V1) contiene un gas de referencia y el segundo volumen (V2) contiene un gas cuya  
25 concentración se quiere medir.

3. Sensor según la reivindicación 1, en el que ambos volúmenes (V1, V2) están en comunicación de fluido, ambos contienen el gas cuya concentración se quiere medir y los electrodos (1, 2) son de materiales diferentes.

30

4. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer volumen y el segundo volumen (V1, V2) están dispuestos en lados opuestos de la membrana (3).

5. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el primer volumen (V1) y el segundo (V2) volumen están dispuestos en el mismo lado de la membrana (3) y que  
35 comprende una pared de separación entre volúmenes (V1, V2) en contacto con la



membrana (3).

6. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y en el que al menos uno de los electrodos está cubierto de una barrera de difusión que dificulta el acceso de alguno de los reactivos involucrado en las reacciones que tienen lugar en dicho electrodo.

7. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una rejilla de soporte de silicio dopado dispuesta en el o los orificios.

8. Sensor según la reivindicación anterior, en el que la rejilla de soporte constituye unos medios de calefacción.

9. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los electrodos son de metal, cerámicos o una mezcla de ambos.

15

10. Sensor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una fuente de alimentación entre los entre los electrodos (1, 2).

11. Procedimiento de fabricación de un sensor según cualquiera de las reivindicaciones 1 a

10, que comprende las etapas de:

- Obtener una estructura micromecanizada de silicio provista de al menos un orificio pasante mediante microelectrónica de silicio;
- Depositar una capa de membrana de zirconia estabilizada con itria mediante deposición por láser pulsado y empleando una capa de sacrificio al nivel del orificio de modo que se obtenga una membrana dispuesta en dicho orificio pasante;
- Disponer unos electrodos sobre la membrana mediante pulverización catódica;
- Conectar un amperímetro o un voltímetro entre los electrodos;

12. Procedimiento según la reivindicación 11, que comprende una etapa de disposición de una rejilla de soporte de silicio dopado en el orificio.

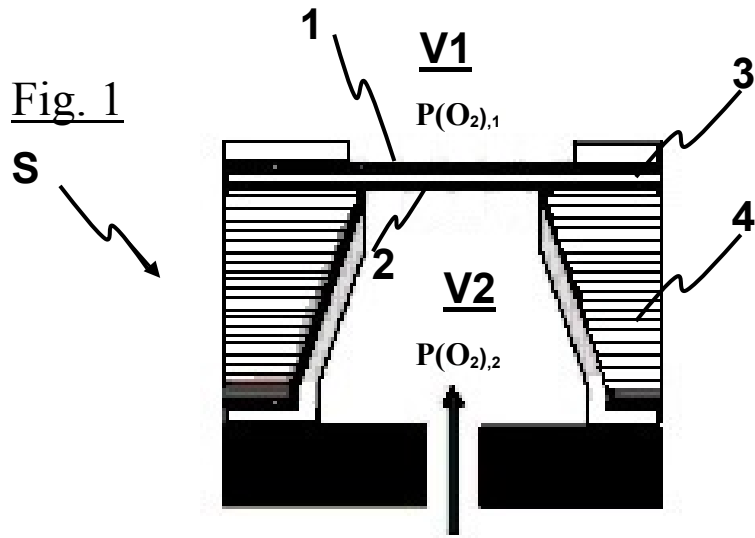


Fig. 2

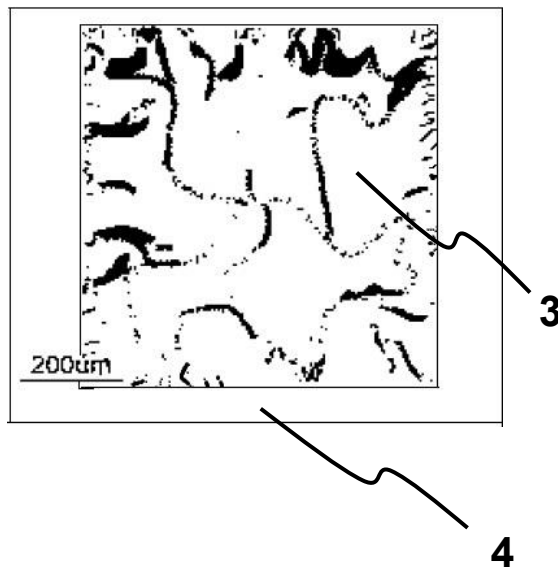


Fig. 3

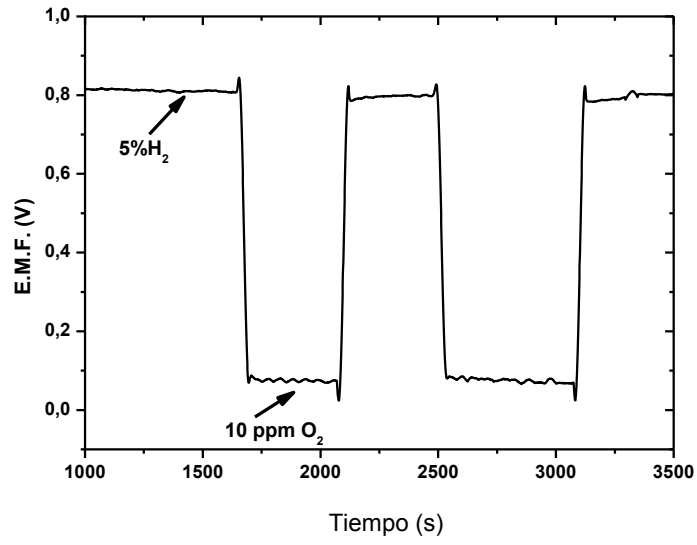


Fig. 4

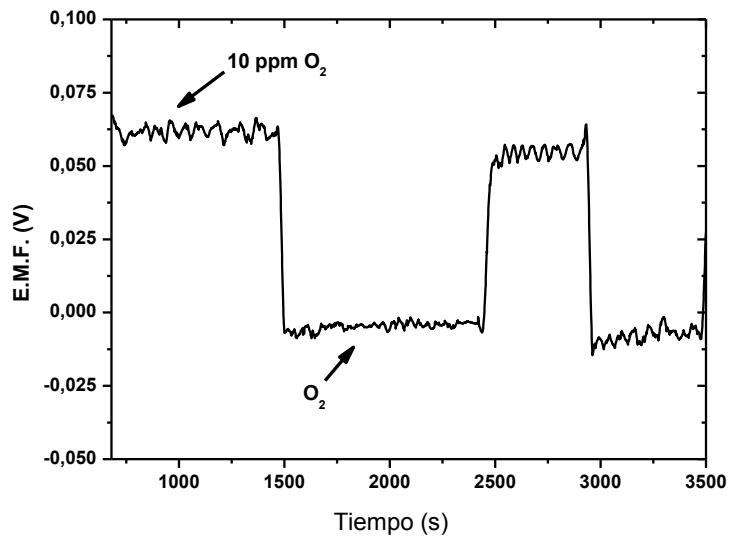


Fig. 5

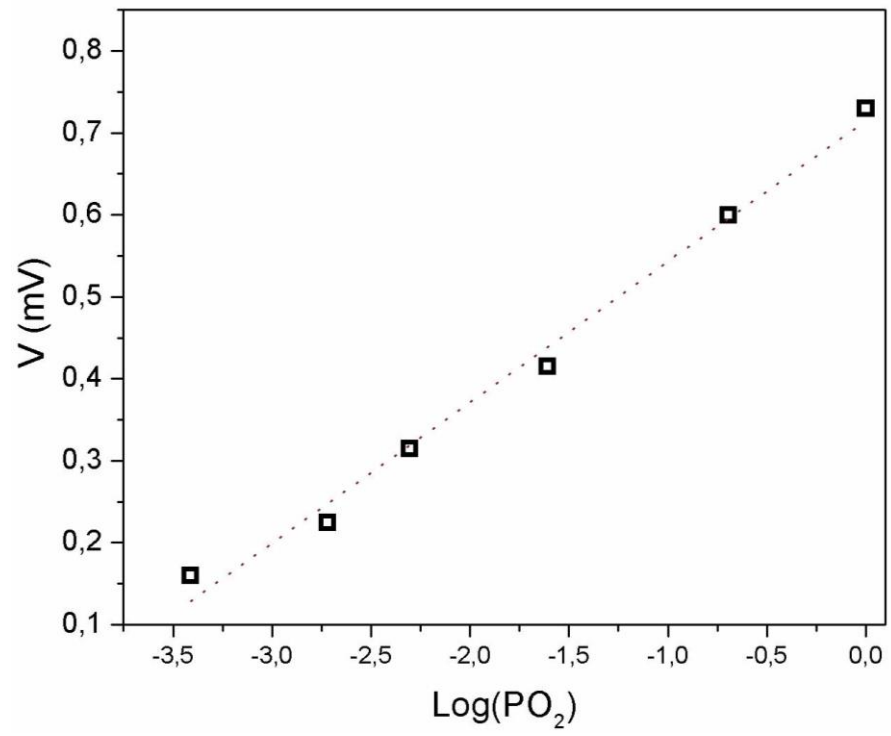
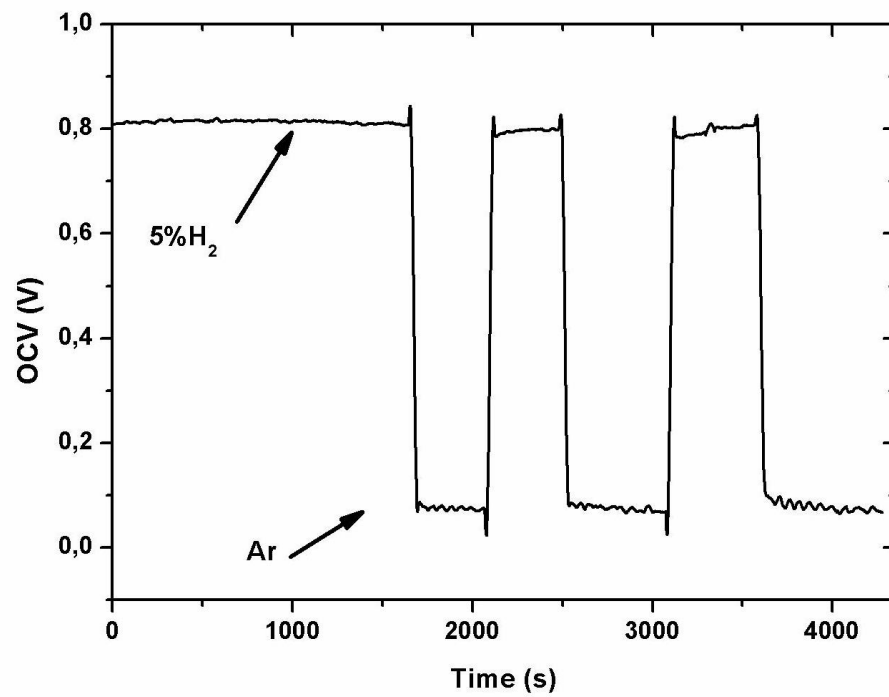


Fig. 6





- ②① N.º solicitud: 201331791  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.12.2013  
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **G01N27/407** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JP H06249822 A (NIPPON SOKEN et al.) 09.09.1994, párrafos [1-30]; figuras 1-17 & JP H06249822, resumen de la base de datos EPODOC.	1,2,4,7-10
Y		3,5,6,11,12
Y	DUBBE, A. Fundamentals of solid state ionic micro gas sensors. Sensors and Actuators B. 15.01.2003, Vol. 88, No. 2, páginas 138-148, ISSN 0925-4005, <DOI:10.1016/S0925-4005(02)00317-9>	3,5,6
Y	WO 2006004957 A2 (UNIV LELAND STANFORD JUNIOR et al.) 12.01.2006, resumen; página 1, líneas 16-27; página 9, línea 25 – página 11, línea 29; figuras 3-5.	11,12
X	GARBAYO, I et al. Fabrication and characterization of yttria-stabilized zirconia membranes for micro solid oxide fuel cells. Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering 2009, Vol. 7362, páginas 73621B (8 pp.) ISSN 0277-786X (print) <DOI:10.1117/12.821613>	1,2,4,8-11
A	BRUSCHI, P. et al. Technology of integrable free-standing yttria-stabilized zirconia membranes. Thin Solid Films, 01.06.1999, Vol. 346, No. 1-2, páginas 251-254, ISSN 0040-6090, <DOI:10.1016/S0040-6090(98)01758-1>	1,11

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  
18.03.2015

Examinador  
A. Figuera González

Página  
1/6

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

G01N, H01M

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, COMPENDEX, EMBASE, INSPEC, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, Internet

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 18.03.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-12	<b>NO</b>

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	JP H06249822 A (NIPPON SOKEN et al.)	09.09.1994
D02	DUBBE, A. Fundamentals of solid state ionic micro gas sensors. Sensors and Actuators B. Vol. 88, No. 2, páginas 138-148	15.01.2003
D03	WO 2006004957 A2 (UNIV LELAND STANFORD JUNIOR et al.)	12.01.2006
D04	GARBAYO, I et al. Fabrication and characterization of yttria-stabilized zirconia membranes for micro solid oxide fuel cells. Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering, Vol. 7362, páginas 73621B (8 pp.)	30.11.2008
D05	BRUSCHI, P. et al. Technology of integrable free-standing yttria-stabilized zirconia membranes. Thin Solid Films, Vol. 346, No. 1-2, páginas 251-254	01.06.1999

**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 sensor de electrolito sólido para la medida de la concentración de oxígeno.

A continuación se reproduce en cursiva la reivindicación 1 indicándose entre paréntesis y subrayadas las expresiones utilizadas para designar los elementos correspondientes en D01.

*Sensor electroquímico de estado sólido integrado en tecnología de silicio (S) que comprende (En D01 se describe un sensor de electrolito sólido para la medida de la concentración de oxígeno fabricado por técnicas de microelectrónica sobre un sustrato de silicio):*

- *Un primer electrodo (1) en contacto con un primer volumen libre (V1); (un electrodo inferior 5 en contacto con el volumen del tubo 18)*
  - *Un segundo electrodo (2) con un segundo volumen libre (V2); (un electrodo superior 7 en contacto con el volumen del interior de la carcasa 17)*
  - *Un electrolito sólido (3); (una capa 6 de electrolito sólido)*
  - *Una estructura de soporte del electrolito; (un elemento fino 11 de refuerzo y un sustrato 1 de silicio)*
- Estando los electrodos (1, 2) en contacto con el 10 electrolito (3); (los electrodos 5 y 7 están en contacto con el electrolito 6)*
- *Un amperímetro o un voltímetro conectado entre los electrodos (1, 2);*
  - *En el que el primer (V1) y/o el segundo (V2) volumen es susceptible de contener un gas cuya concentración se quiere medir; (el gas se introduce por el tubo 18 y el interior de la carcasa 17 es un medio con oxígeno de referencia)*

*(Véase D01, resumen de EPODOC, párrafos 28 a 30 y figuras 15 y 17)*

Caracterizado por el hecho de que:

- *El electrolito (3) es una membrana de zirconia estabilizada con itria con un espesor comprendido entre 10 nanómetros y 20  $\mu\text{m}$ ; (el electrolito es una película delgada de zirconia parcialmente estabilizada con un espesor de 50 a 5000 nm. Véase D01 párrafo 13)*
- *La estructura (4) es de silicio micromecanizado provista de al menos un orificio atravesante; (la estructura formada por el sustrato 1 y los elementos de refuerzo 11 tiene orificios pasantes 10. Véase D01, párrafos 16 a 18 y figura 15)*
- *Estando la membrana (3) fijada a la estructura de modo que cubre el orificio. (El electrolito 6 cubre los orificios 10. Véase D01, párrafos 16 a 18 y figura 15)*



Así pues las principales diferencias entre el sensor de D01 y el sensor objeto de la reivindicación 1 son:

- En D01 no se indica de forma explícita que se conecte un voltímetro o un amperímetro a los electrodos.

No obstante se trata de elementos cuyo uso es obvio para el experto en la materia puesto que se menciona la aplicación de la ecuación de Nernst.

- En D01 el electrolito está formado por zirconia parcialmente estabilizada pero no se indica que la zirconia se estabilice con itria.

Sin embargo, se considera que la estabilización de zirconia mediante itria es una alternativa obvia para el experto en la materia puesto que se trata del material habitualmente utilizado en este tipo de sensores como electrolito.

Así pues las diferencias existentes entre el sensor de D01 y el sensor objeto de la reivindicación 1 son diferencias que se corresponden a elementos o alternativas de diseño obvias para el experto en la materia.

En conclusión, la reivindicación 1 no tiene actividad inventiva de acuerdo con lo establecido en el artículo 8 de la Ley de Patentes 11/1986.

### **REIVINDICACIONES 2, 4 y 7 a 10**

A continuación se comentan las características técnicas de las reivindicaciones 2, 4 y 7 a 10 por comparación con el estado de la técnica:

- Reiv. 2 y 4:

Tal y como se ha comentado, en D01 el volumen interior de la carcasa 17 contiene el oxígeno de referencia y el volumen del tubo 18 contiene el gas cuya concentración se desea medir y ambos están dispuestos en lados opuestos del electrolito 6. Véase D01, párrafo 27 y figura 17.

- Reiv. 7: En D01 existe unos elementos finos 11 de refuerzo que soportan al electrolito 6. Véase resumen de EPODOC y figura 1.
- Reiv. 8: En D01 existe un elemento calefactor 8 dispuesto sobre el electrodo superior. Véase párrafo 14 y figura 18.

Aparentemente el que el elemento calefactor esté dispuesto en la rejilla de soporte o en la parte superior del sensor es una mera opción de diseño obvia para el experto en la materia que no resuelve ningún problema técnico ni produce ningún efecto diferente del esperado.

- Reiv. 9:

En D01 no se menciona explícitamente el que los electrodos sean de metal, cerámicos o una mezcla de ambos, pero se trata de los materiales habituales para la construcción de electrodos en microelectrónica por lo que el empleo de dichos materiales se considera una opción de diseño obvia para el experto en la materia.

- Reiv. 10: En D01 no se menciona explícitamente el uso de una fuente de alimentación, pero es un elemento cuya incorporación no plantea ningún problema técnico ni produce ningún efecto técnico inesperado por lo que se considera obvio para el experto en la materia.

Así pues las características técnicas adicionales de las reivindicaciones 2, 4 y 7 a 10 o bien ya han sido divulgadas en el documento D01 o son opciones de diseño obvias para el experto en la materia.

En conclusión, las reivindicaciones 2, 4 y 7 a 10, que dependen de reivindicaciones anteriores que no tienen actividad inventiva, tampoco tienen actividad inventiva.

**REIVINDICACIONES 3, 5 y 6**

En el documento D02 se presentan diversos aspectos fundamentas de los microsensores iónicos de estado sólido para gases.

El experto en la materia, conociendo las enseñanzas del documento D01 y enfrentado al problema técnico de diseñar diferentes configuraciones alternativas al mismo, hubiera recurrido de manera obvia a las enseñanzas de D02 donde se indican los siguientes aspectos relacionados con las reivindicaciones 3, 5 y 6:

- Reiv. 3:

En D02 se indica que un tipo de dispositivo potenciométrico consiste en dos electrodos con diferente actividad catalítica expuestos a la misma mezcla gaseosa. Véase D02, página 139, apartado "2. *Solid electrolyte microsensors*"

- Reiv. 5:

En D02 se describe un sensor en el que los dos electrodos RE y WE están en la misma cara del electrolito de YSZ. No se menciona explícitamente la existencia de una pared de separación, pero aparentemente no existe ningún problema técnico que sea necesario resolver para incorporar dicha pared al dispositivo ni ningún efecto técnico diferente del esperado.

Reiv. 6:

En D02 se menciona el empleo en los dispositivos amperométricos de barreras de difusión que pueden consistir en pequeños orificios o membranas permeables al gas.

En conclusión, las reivindicaciones 3, 5 y 6, que dependen de reivindicaciones anteriores que no tienen actividad inventiva, tampoco tienen actividad inventiva.

**REIVINDICACIÓN 11**

En el documento D03 se describe una membrana submicrométrica de electrolito de óxido sólido que se puede emplear tanto en células de combustible como en sensores de gas.

El procedimiento de fabricación descrito en D03 recoge las etapas del procedimiento de fabricación de la reivindicación 11 sin mencionar explícitamente la etapa de conectar un amperímetro o un voltímetro a los electrodos. Véase D03, página 10, línea 29 a página 11, línea 29 y figuras 5A a 5M.

La etapa de conectar un amperímetro o un voltímetro a los electrodos es una etapa obvia para el experto en la materia ya que no presenta ningún problema técnico ni produce ningún efecto técnico diferente del esperado.

Se considera pues que el experto en la materia, enfrentado al problema de fabricar un sensor electroquímico como el descrito en D01, hubiera recurrido de forma obvia a un procedimiento del tipo descrito en el documento D03, obteniendo los resultados objeto de la reivindicación 11.

En conclusión la reivindicación 11 tampoco tiene actividad inventiva.

**REIVINDICACIÓN 12**

En la medida en la que el documento D01 describe unos elementos finos 11 que forman una rejilla de soporte de silicio, es evidente que el método de fabricación del sensor incluye la etapa de disponer dicha rejilla.

Por lo tanto la reivindicación 12, dependiente de la reivindicación 11 que no tiene actividad inventiva, tampoco tiene actividad inventiva.