

RED IX.I: TESEO “Tecnologías para el Desarrollo
de Sensores y Microsistemas”

Integración de Transductores Electroquímicos: Hacia la Lengua Electrónica

Taller de “Tecnologías MEMS para Sensores”

29-31 de julio de 2002, Buenos Aires

Unimos Electrónica con Química

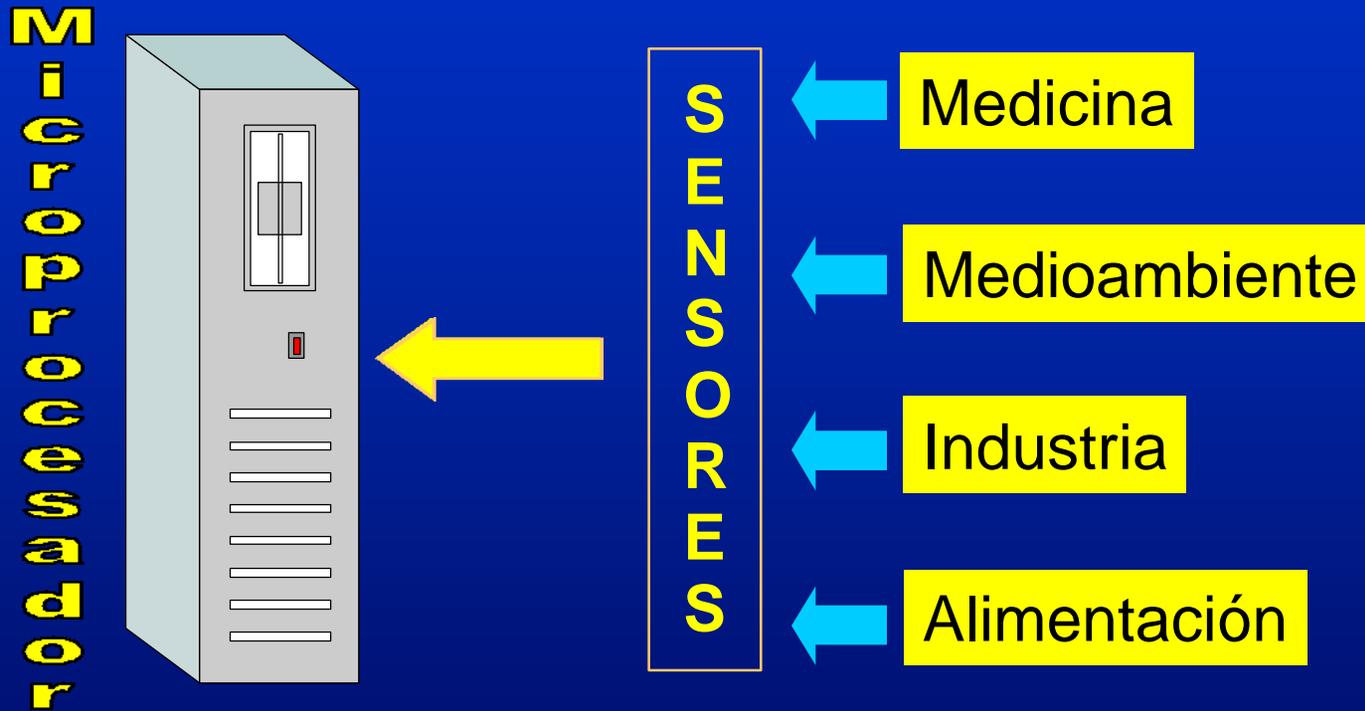
Grupo de Transductores Químicos

Andrei Bratov

Instituto de Microelectrónica de Barcelona

Centro Nacional de Microelectrónica

Interface Sensorial



Sensores Electroquímicos para Líquidos

Potenciométricos



Electrodos Iono Selectivos Estándar

Electrodos Iono Selectivos
de Estado Sólido

ISFETs

Electrodos RedOx

Directos

De Gases

Enzimáticos

3 D

Planos

Interdigitales

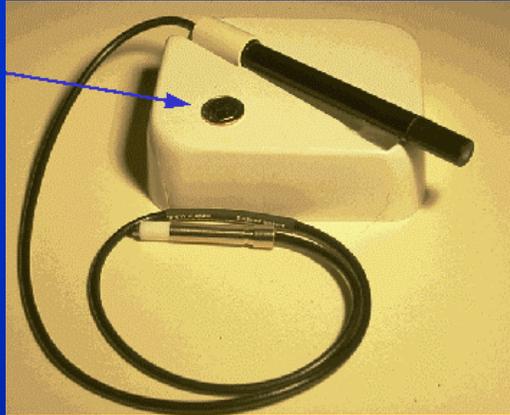
Amperométricos



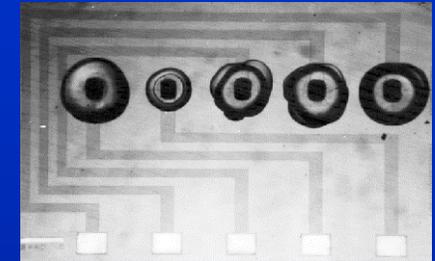
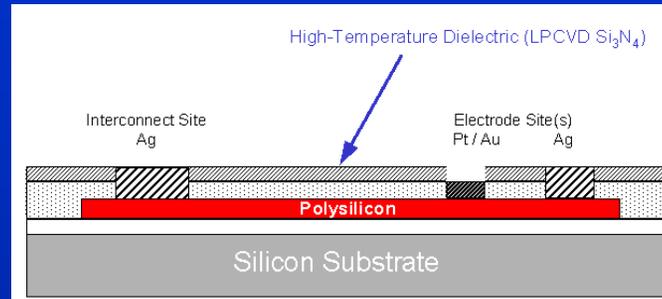
Conductimétricos



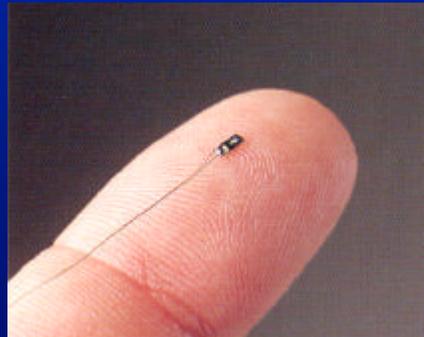
Sensores Potenciométricos



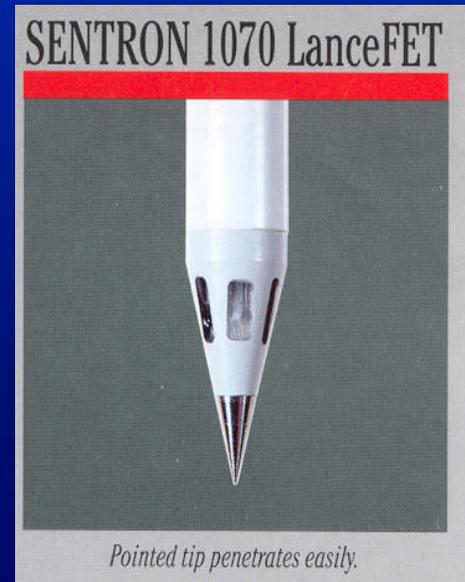
Electrodos Iono Selectivos Estándar



Electrodos Iono Selectivos de Estado Sólido

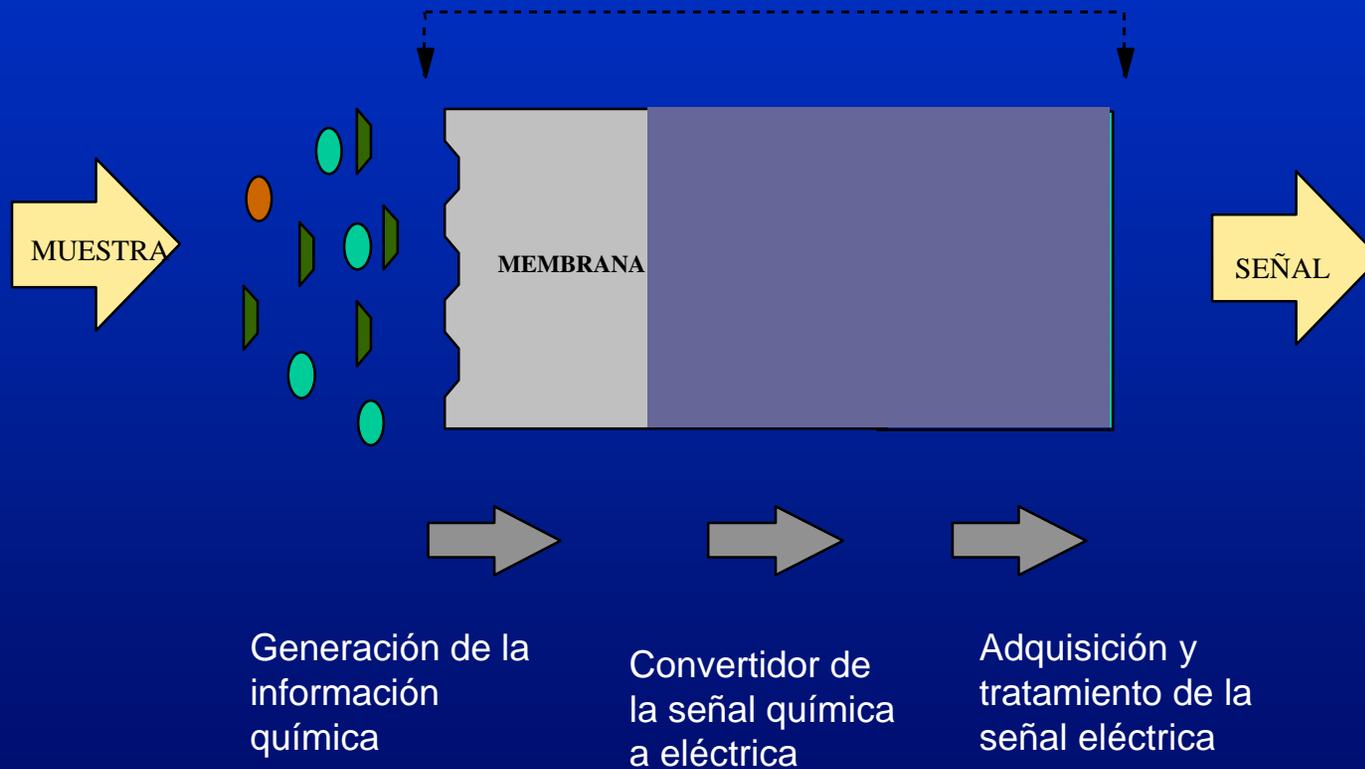


ISFETs



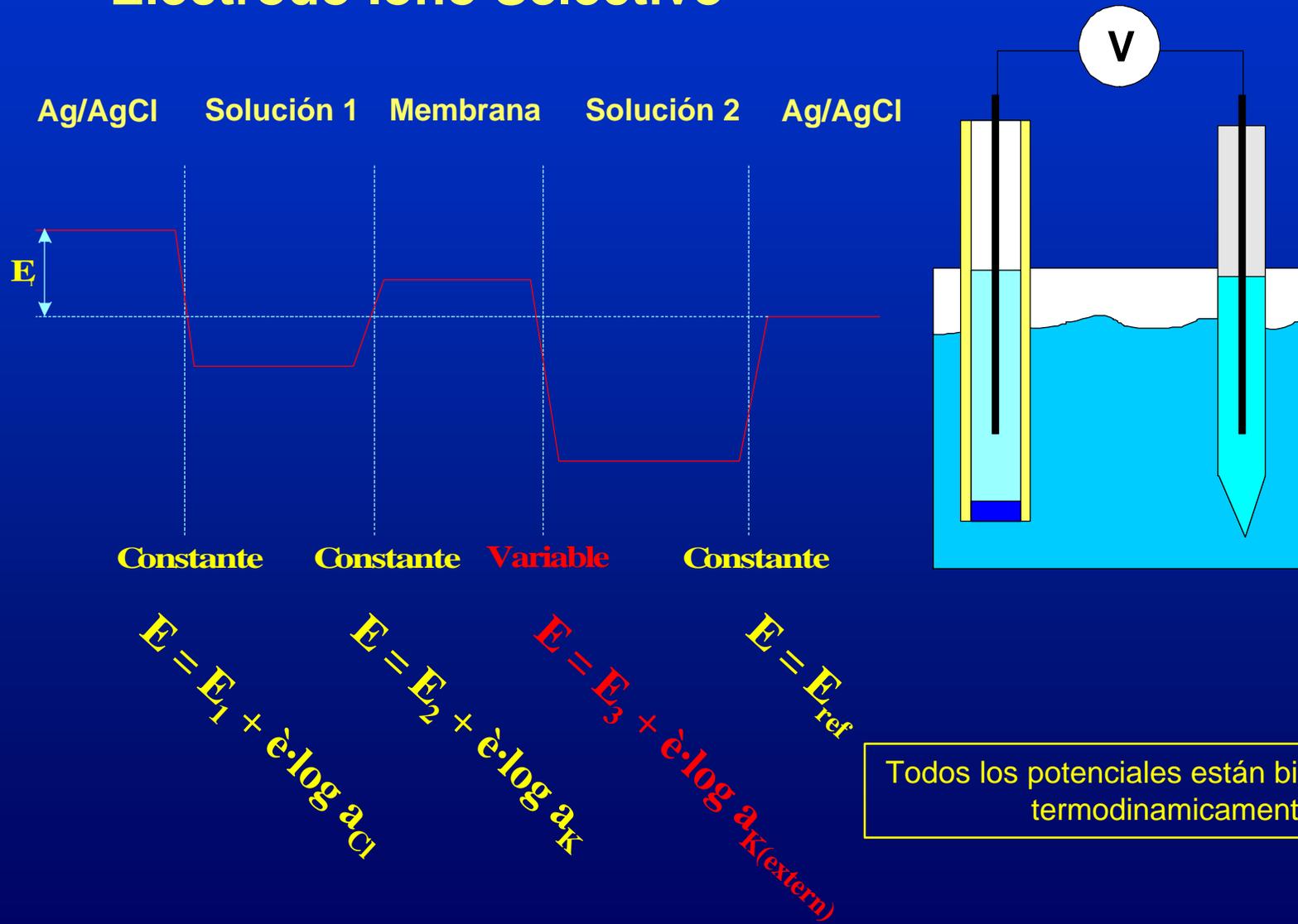
Sensores Potenciométricos

Sensor químico

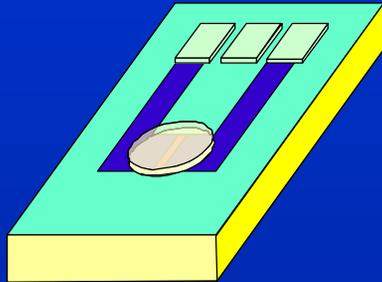


Sensores Potenciométricos

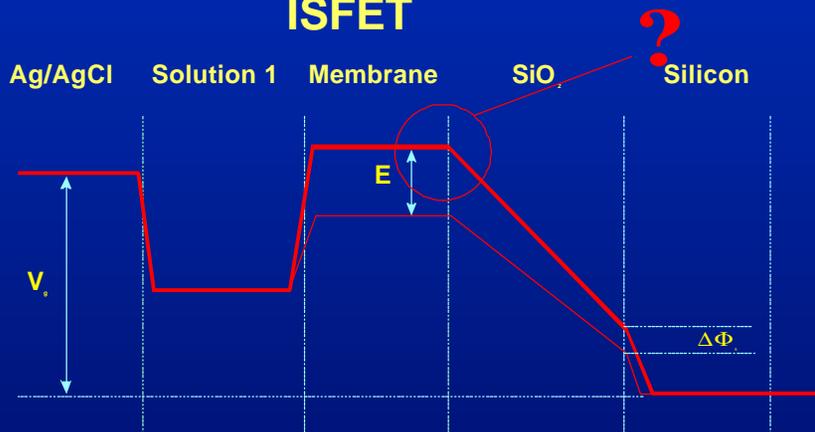
Electrodo Iono Selectivo



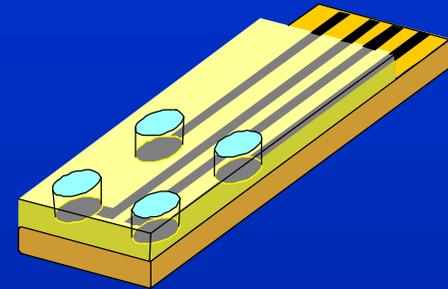
Sensores Potenciométricos



ISFET



Sin penetración de agua la interface esta bloqueada i no hay cambios del potencial



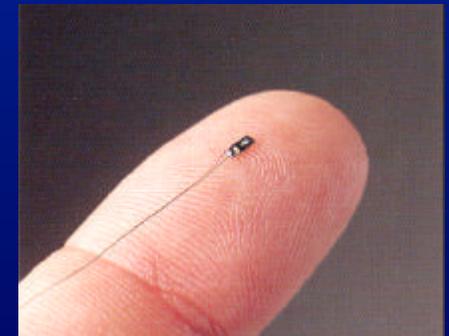
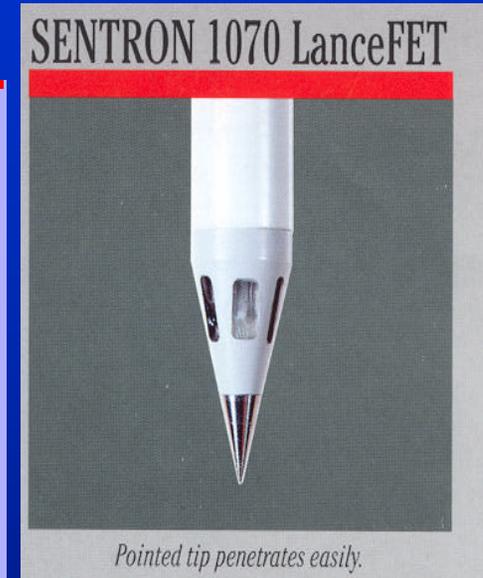
Solid Contact ISE



Debe existir una reacción RedOx en la interface que une las corrientes iónico y electrónico y fija el potencial

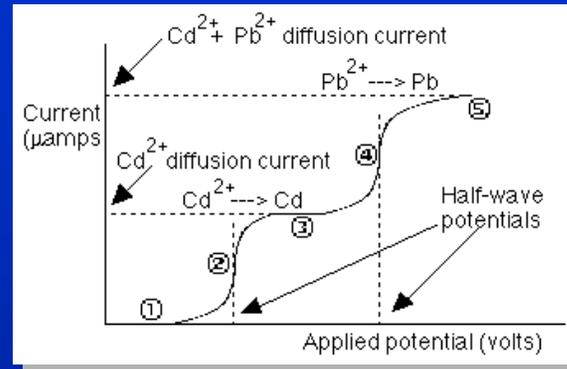
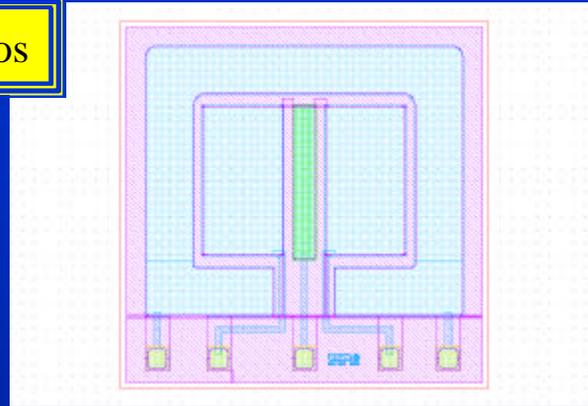
Ventajas del ISFET como sensor de pH

	Electrodo de vidrio	ISFET
Superficie sensora	Forma de bulbo	Plana
Dimensiones	> 100 mm ²	< 1 mm ²
Fragilidad	Alta	Nula
Impedancia de salida	Muy elevada	Muy baja
Sensibilidad (mV pH⁻¹)	59	55-59
Deriva	< 1 mV semana ⁻¹	0.1-1 mV h ⁻¹
Multisensor	Individual	Integrado
Producción	Individual	A gran escala
Tiempo respuesta	Segundos	Milisegundos
Acondicionamiento	24 h	No necesario

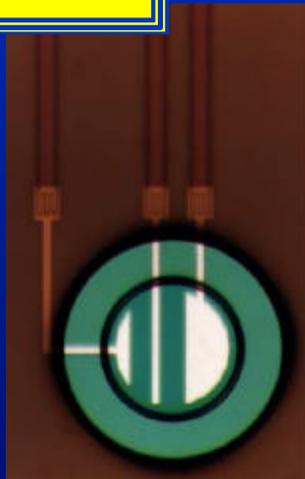


Sensores Amperométricos

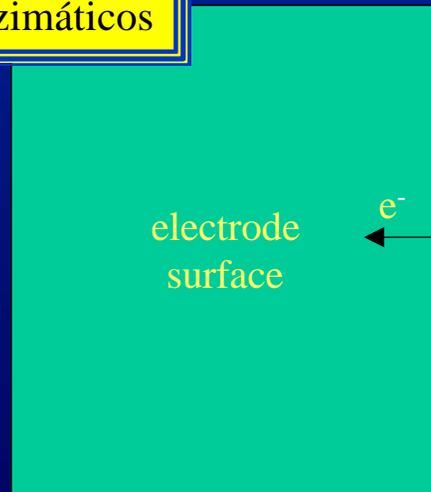
Directos



De Gases

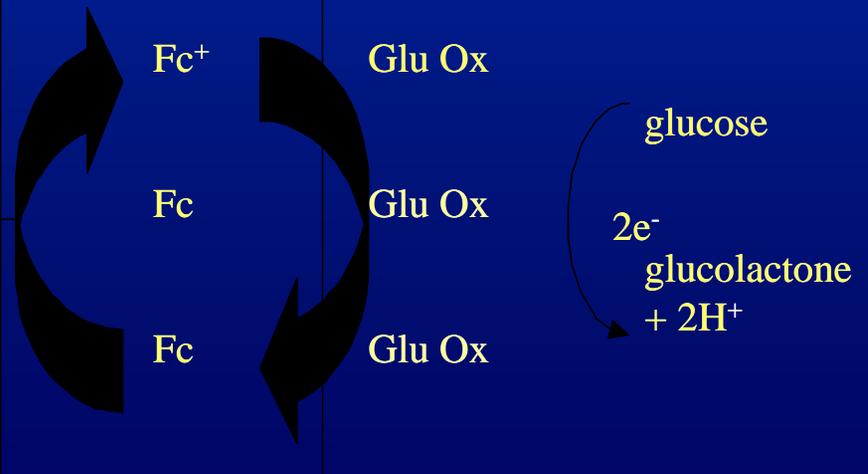


Enzimáticos



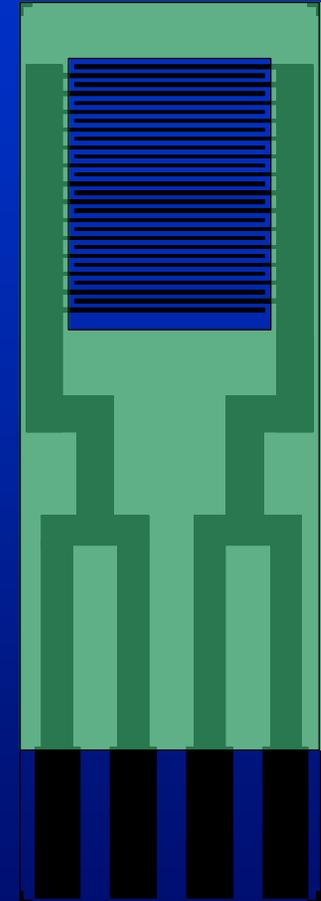
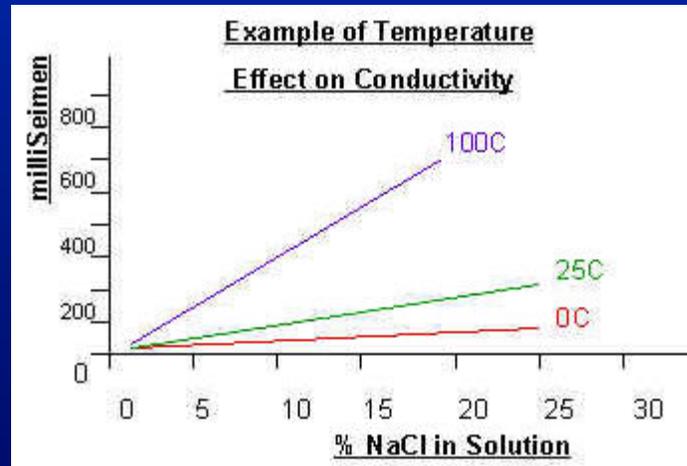
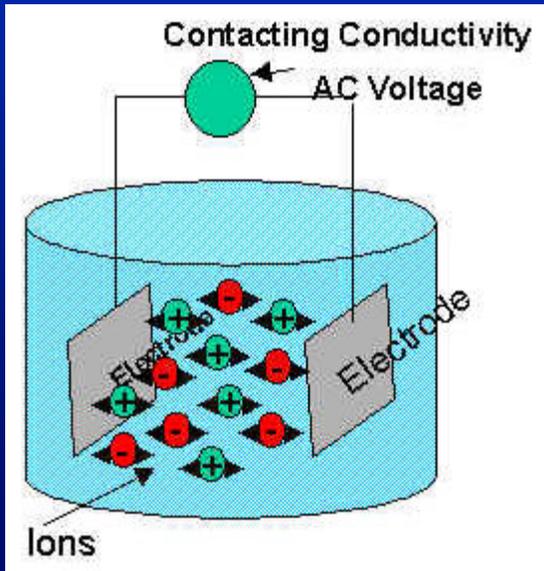
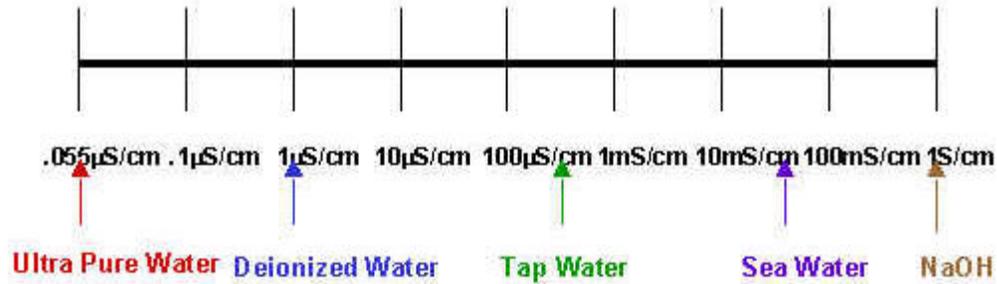
Mediador

Enzima

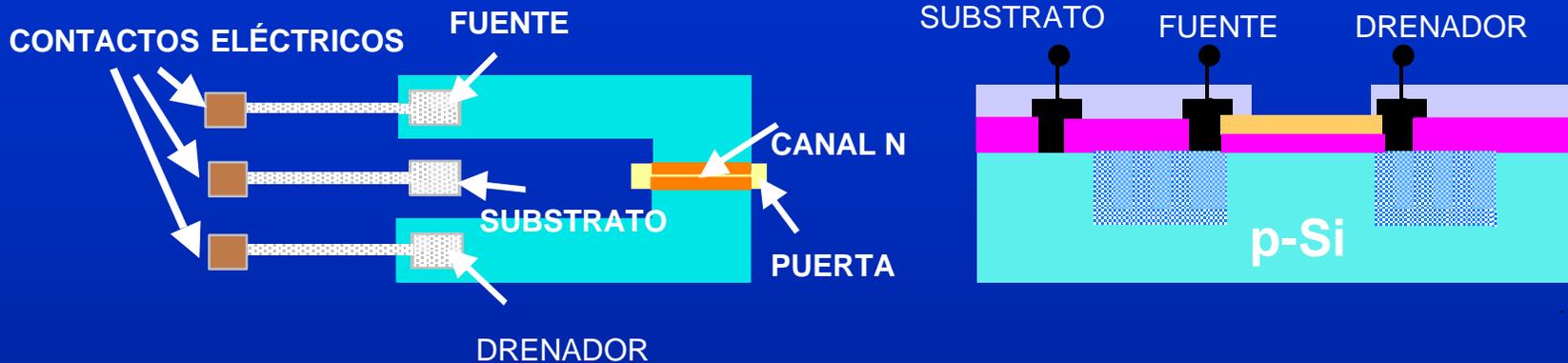


Sensores Conductimétricos

Conductivity of Familiar Solutions



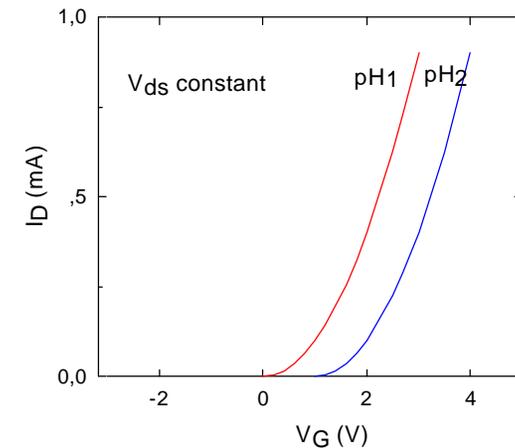
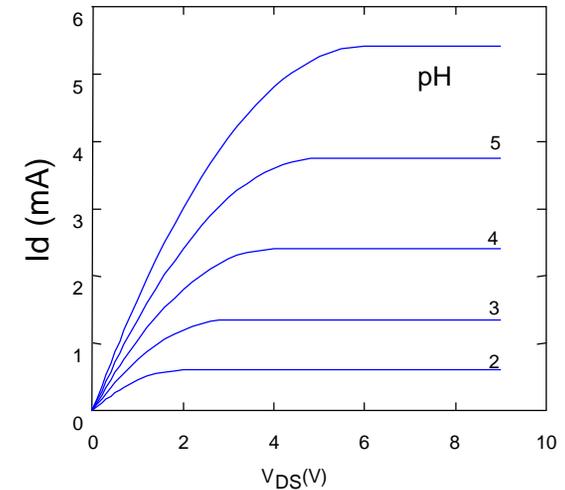
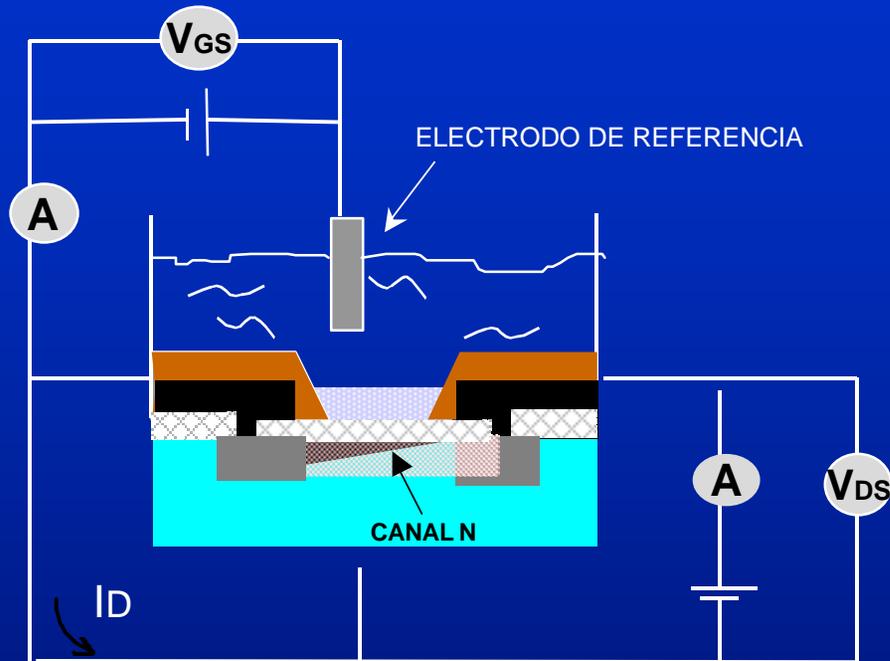
ISFET: Estructura y etapas del proceso tecnológico



Etapas del proceso tecnológico

- Difusión de impurezas, formación de fuente y drenador
- Crecimiento óxido delgado, formación de puerta
- Deposición de nitruro por LPCVD, membrana de pH
- Aperturas de zonas de contactos eléctricos.
- Metalización y definición de las pistas de conexión.
- Pasivación.

ISFET: Características eléctricas de respuesta



Comportamiento del transistor MOS

$$I_{DS} = \mu C_D \frac{W}{L} \left[(V_G - V_{TH}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right]$$

ISFET: Fenómenos de respuesta como sensor de pH

- Modelo de enlaces locales
- Gouy-Chapmann-Stern (doble capa eléctrica)
- Ecuación de Boltzmann

Potencial superficial dieléctrico-electrolito

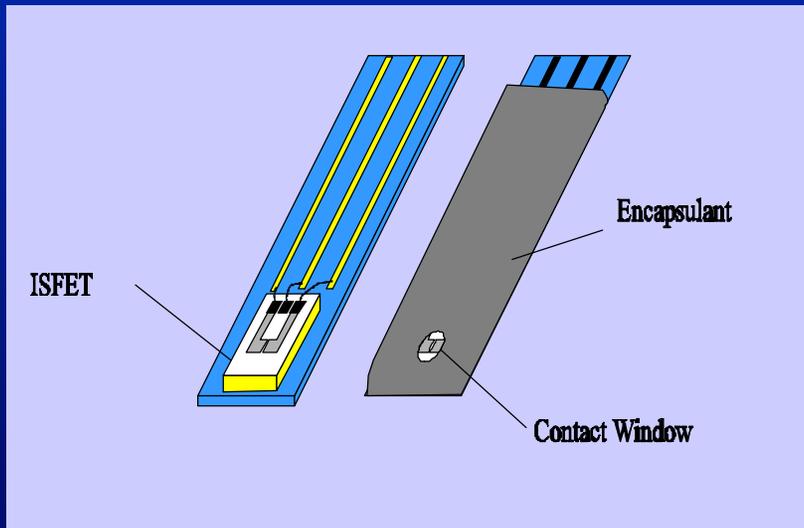
$$\psi_0 = 2.303 \frac{kT}{q} \frac{\beta}{\beta + 1} (pH_{pcz} - pH)$$

Dieléctrico de puerta	Pendiente (mV pH ⁻¹)	Rango lineal (pH)
SiO ₂	25-35, pH>7 37-48, pH<7	4-10
Si ₃ N ₄	46-56	1-13
Al ₂ O ₃	53-57	1-13
Ta ₂ O ₅	56-57	1-13

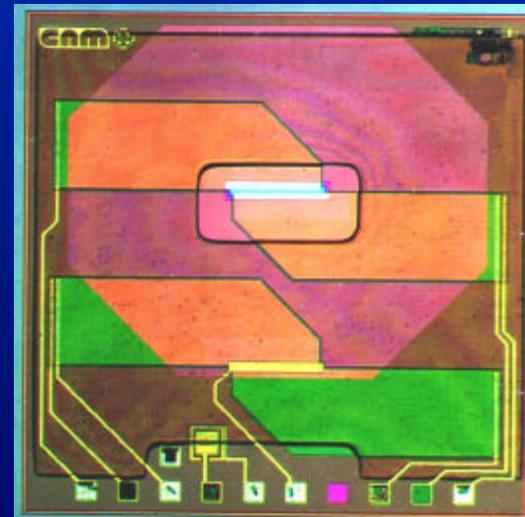
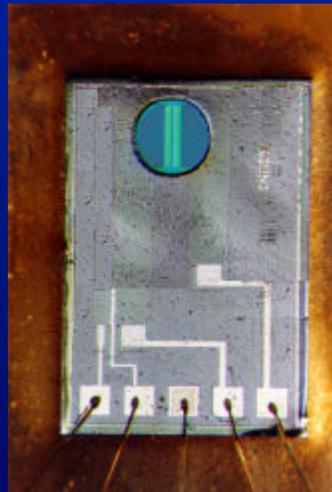
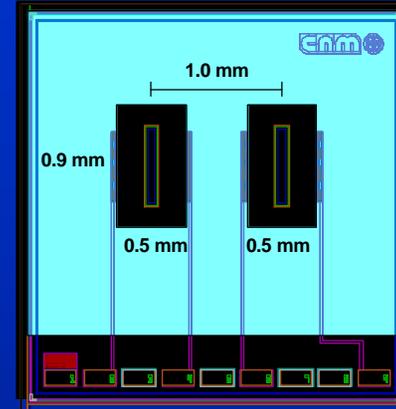
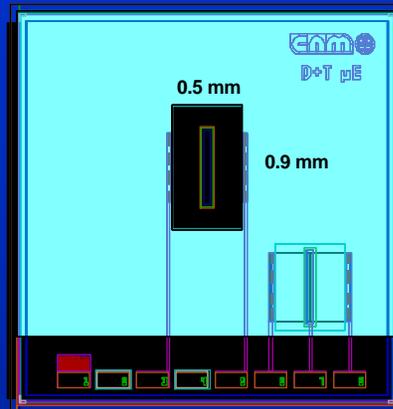
ISFET: Estructura y etapas del proceso tecnológico

Encapsulación

- Corte y fijación del ISFET a placa de circuito impreso
- Soldadura de las pistas del circuito con zonas de contactos.
- Recubrimiento de ISFET y substrato con resina epoxy



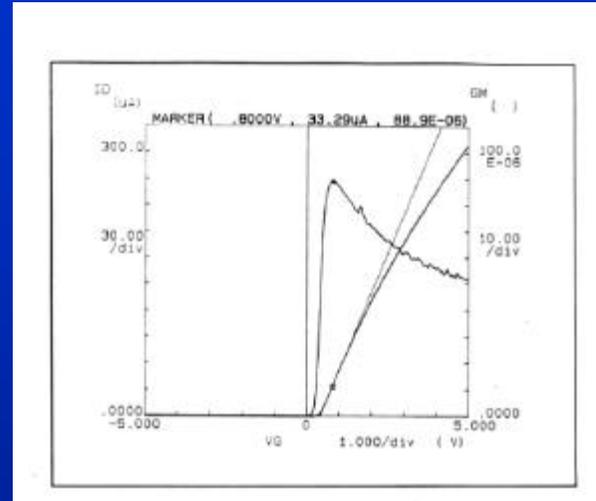
ISFET fabricados en IMB - CNM



Caracterización de un ISFET

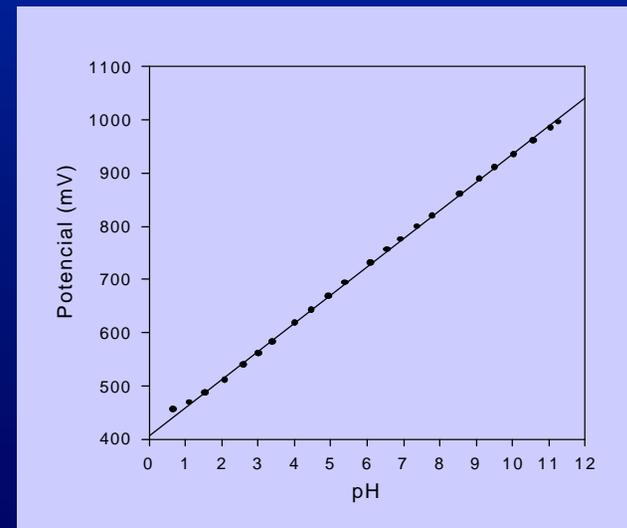
Características eléctricas:

- Tensión umbral
- Curvas I_d/V_{ds}
- Curvas I_d/V_g



Características químicas:

- Sensibilidad : **56 mV/pH**
- Rango lineal de respuesta: **pH 2-12**
- Tiempo de respuesta: **2-3 s**
- Deriva: **<1 mV/h**
- Interferencias (pK) K y Na : **6-5.5**
- I_d isotérmica: **100 μ A**



ISFETs: Problemas intrínsecos

Deriva (variación temporal de V_{th})

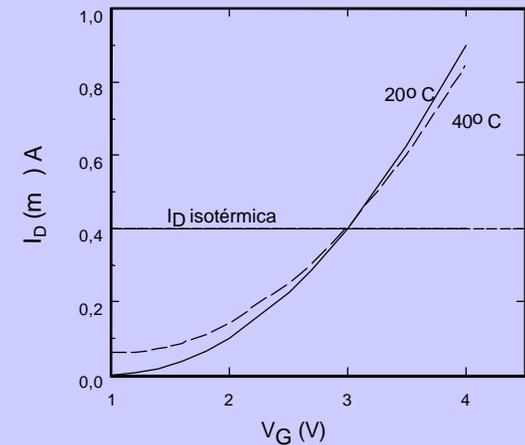
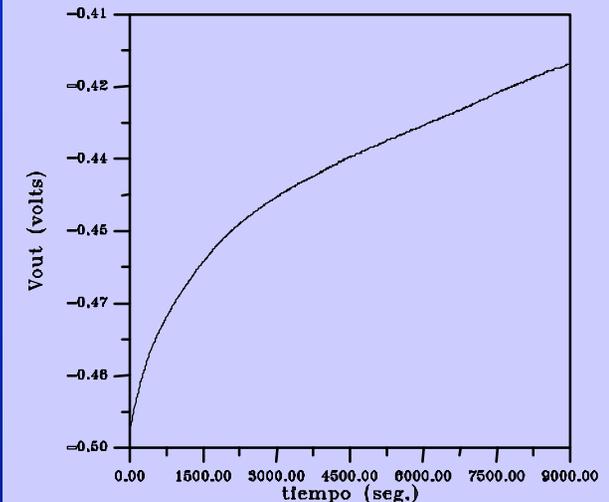
- Depende del material de puerta
- Mecanismos no conocidos

Sensibilidad térmica

- Depende de semiconductor (μ), solución, electrodo de referencia..
- I_D isotérmica

Sensibilidad óptica

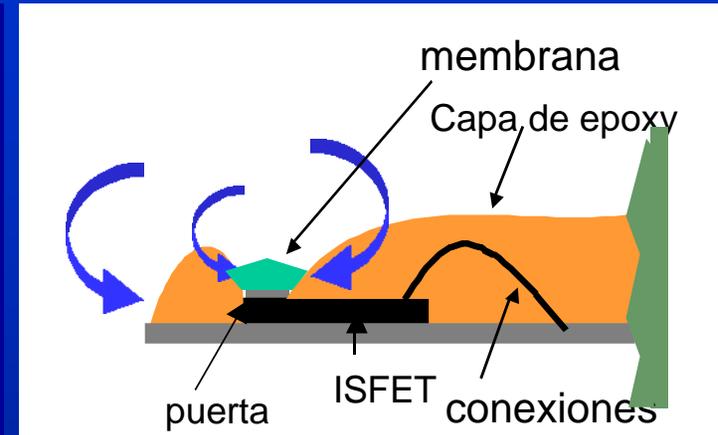
- Fotocorrientes debido a uniones P/N



Problemas tecnológicos: Encapsulación y membranas

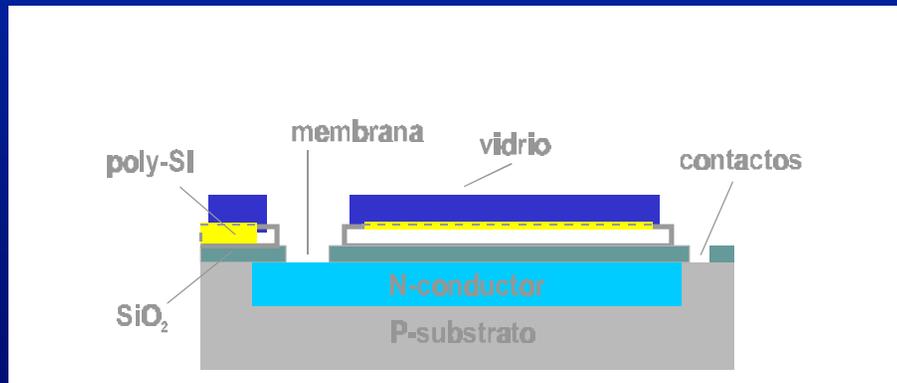
Métodos clásicos:

- Proceso manual y lento
- Curado a temperaturas elevadas
- No compatible con fabricación del ISFET
- Interfase con materiales distintos
- Pobre adherencia
- Bajo rendimiento



Alternativas

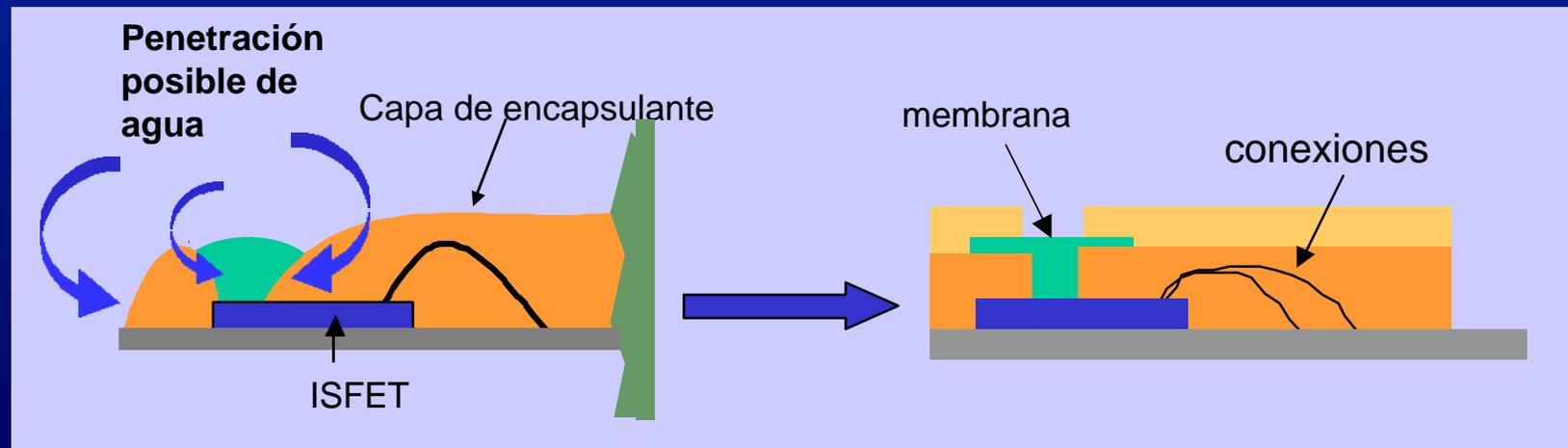
- Laminado
- Soldadura anódica
- Procesos "lift-off"



Problemas tecnológicos: Encapsulación y membranas

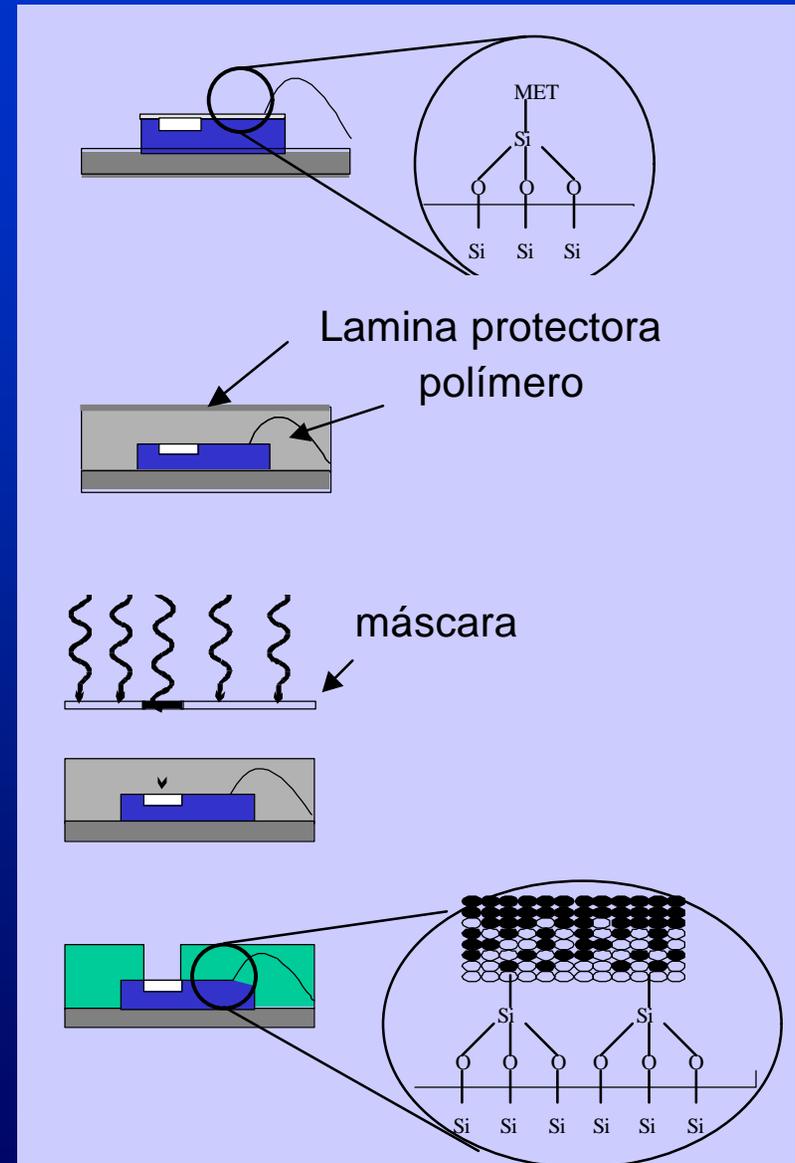
Encapsulación mediante *técnicas fotolitográficas*

- Deposición de **capas de espesor controlado** y con una **gran reproducibilidad**.
 - Definición de estructuras directamente **sobre oblea**
 - **Alta resolución** de los motivos
 - **Automatización** del proceso
- Reducción del tiempo de polimerización
 - Curado a temperatura ambiente
 - Mayor adherencia del encapsulante sobre la superficie del ISFET
 - Compatibilidad encapsulante/membrana, diseño compacto

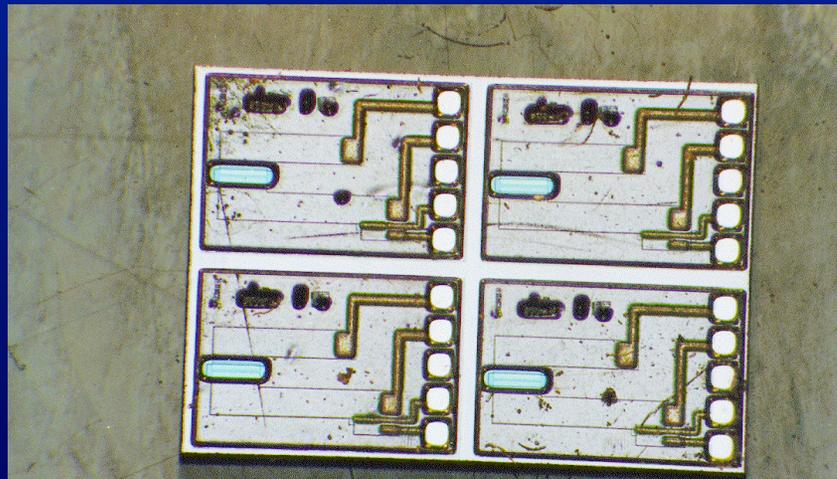
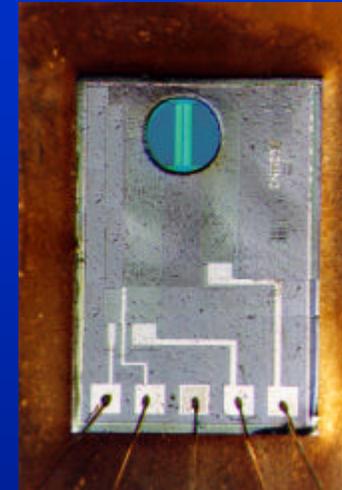
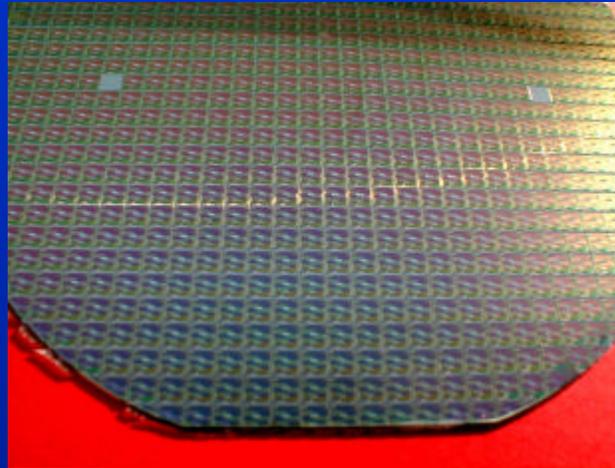
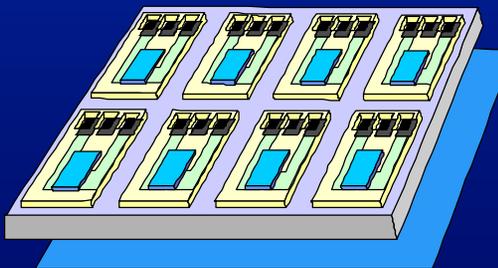
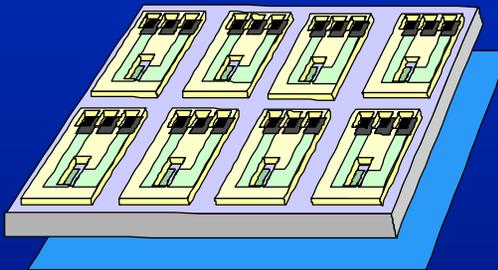
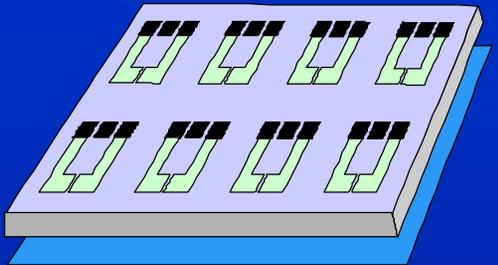


Etapas de la encapsulación mediante la técnica fotolitográfica

- Modificación de la superficie con un promotor de adhesión
- Deposición del polímero y protección
- Exposición a luz UV (365 nm) a través de máscara
- Revelado para eliminar polímero no curado



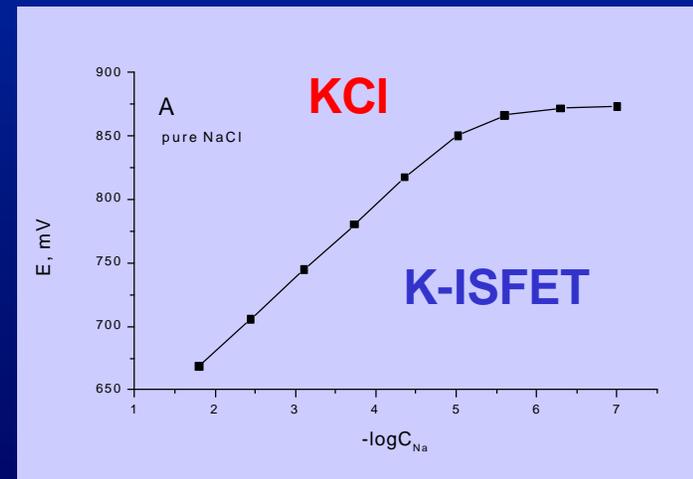
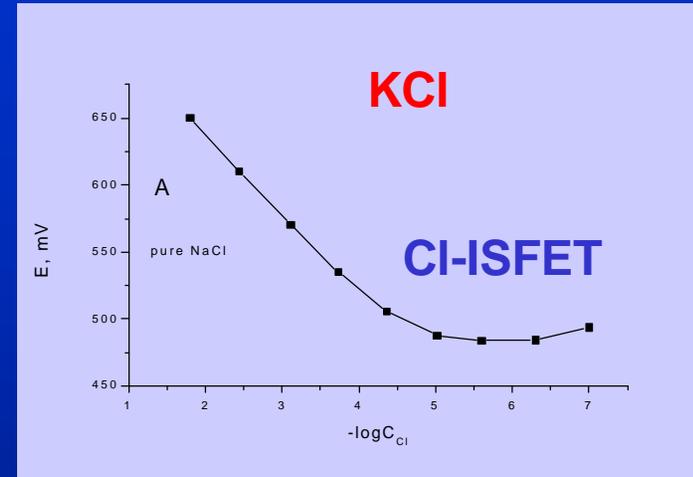
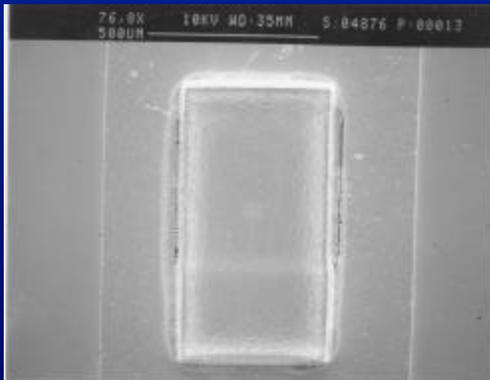
Proceso de encapsulación de un ISFET



Membranas fotocurables para CHEMFETs

En lugar de PVC se usan polímeros fotocurables basados en uretano acrilatos.

- Polímero
- Ionóforo
- Plastificante
- Sales lipofílicas



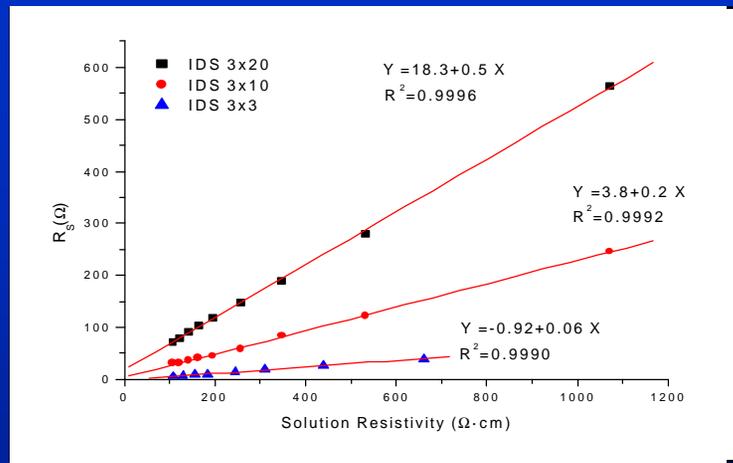
Membranas fotocurables para CHEMFETs

Analyte
H ⁺
Ca ²⁺
K ⁺
Na ⁺
Cl ⁻
Urea
Acetaldehyde
Pb ²⁺
Cu ²⁺
Cd ²⁺
Hg ²⁺
S ²⁻

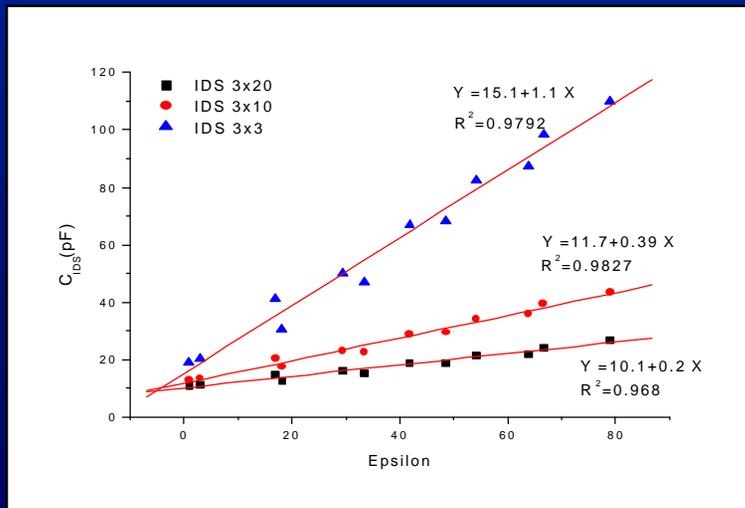


Sensores conductimétricos

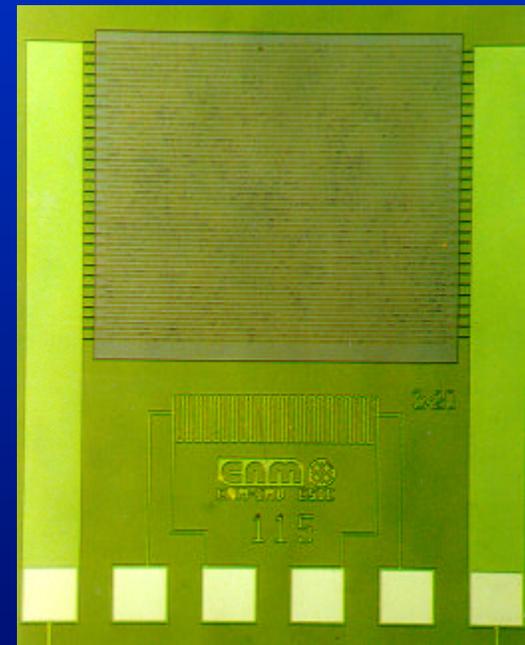
Sensor Conductimétrico



Sensor Dielectrométrico

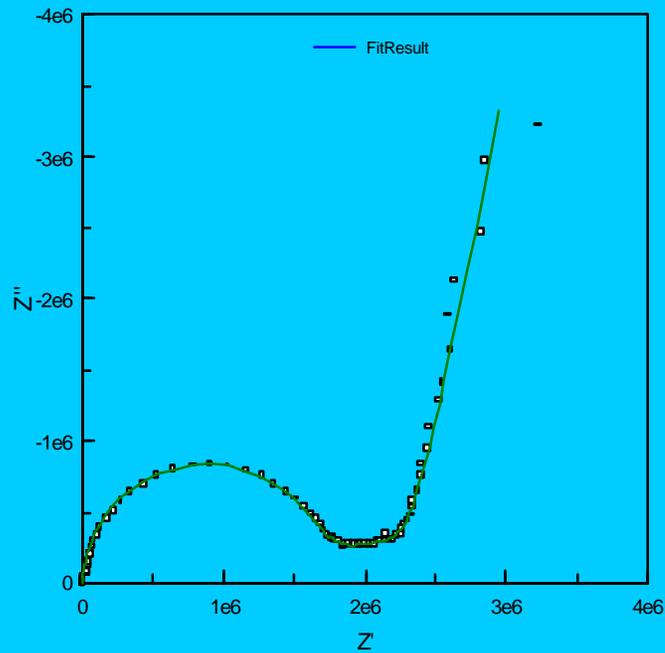


IDEA



Sensores conductimétricos

Impedancia como metodo de caracterización



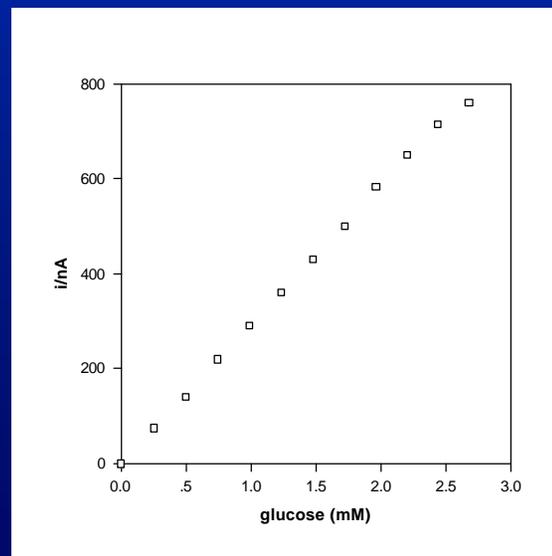
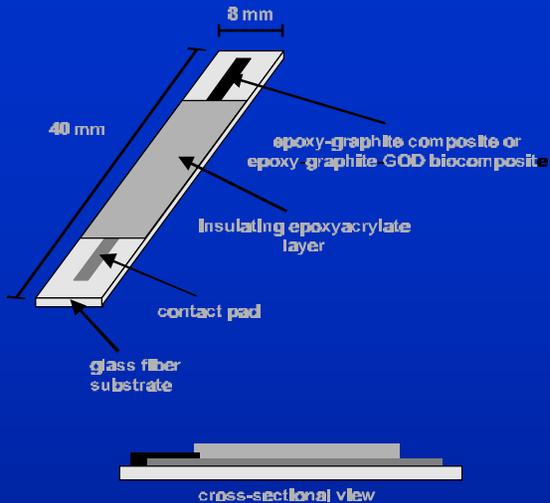
Objetos

- Medidas directas de las muestras
- Membranas con enzimas
- Membranas ióno selectivas
- Caracterización de polímeros
- Estudios de adsorción superficial

Sensores amperométricos

Métodos de producción

- Serigrafía
- Capas metálicas delgadas

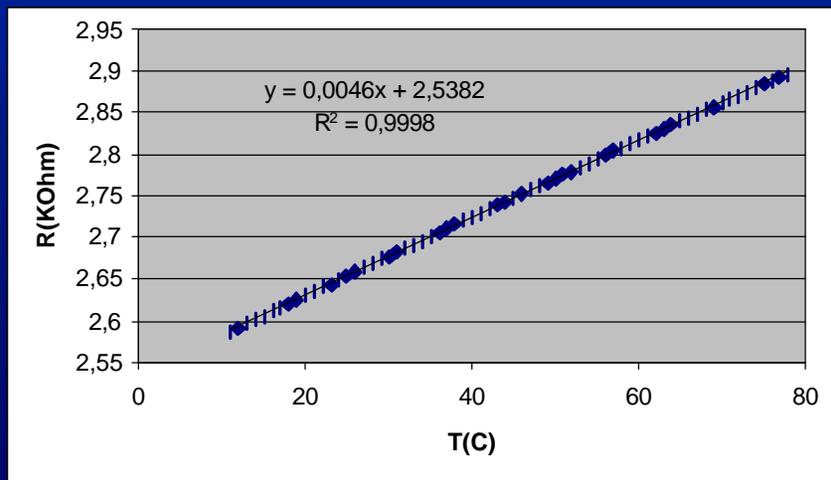
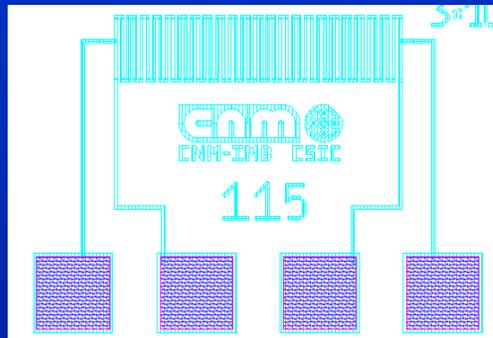


Glucose biosensor:

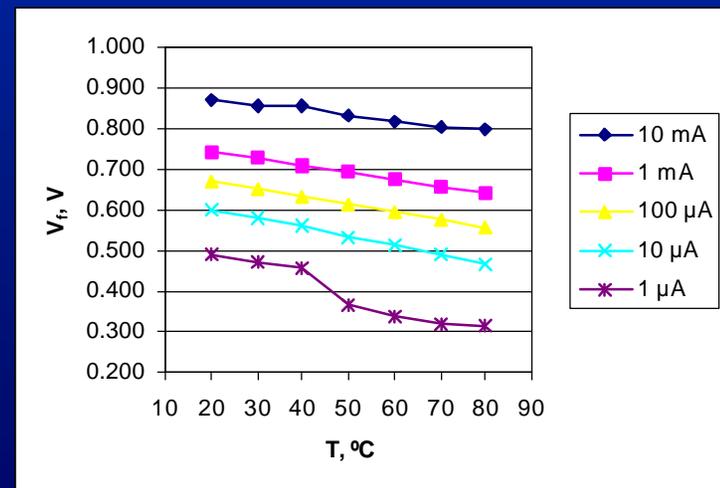
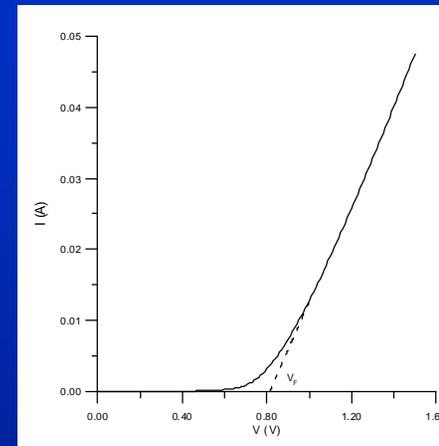
- A_c/A_w ratio
- 294 ± 21 nA/mM
- 0.02 - 2.5 mM

Sensores de temperatura

Termoresistencia



Diodo



MICROSISTEMAS

Automoción

- Sensores físicos
- Sensores humedad
- Sensores gases (O_2 , CO, NO_x)

Medicina

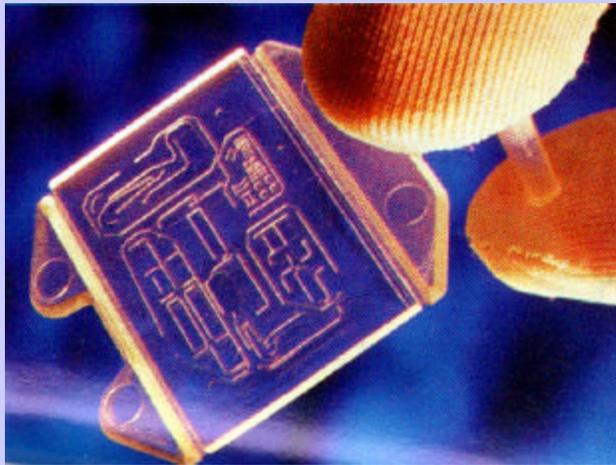
- Sensores táctiles
- Sensores de presión
- Sensores artificiales
- Sistemas diagnóstico
 - DNA-chips
 - PCR
 - ELISA's
- Liberación fármacos



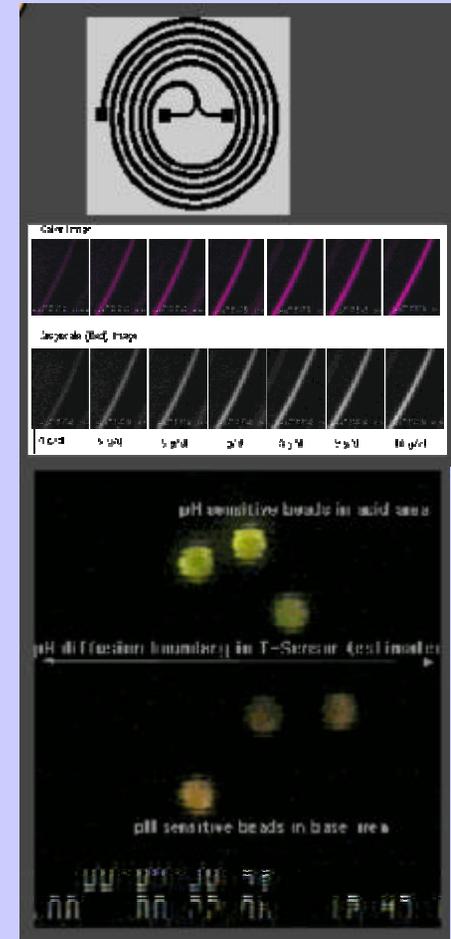
MICROSISTEMAS

Automoción

Medicina



- Sensores táctiles
- Sensores de presión
- Órganos artificiales
- Sistemas diagnóstico
 - DNA-chips
 - PCR
 - ELISA's
- Liberación fármacos



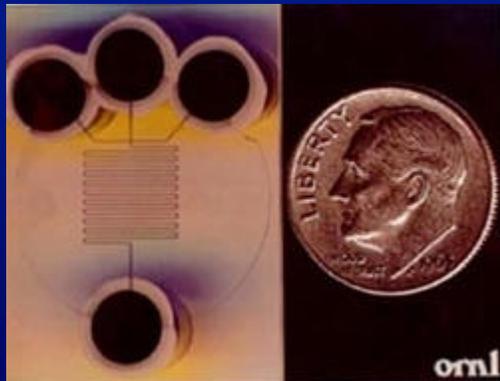
MICROSISTEMAS

Automoción

Medicina

Control y análisis

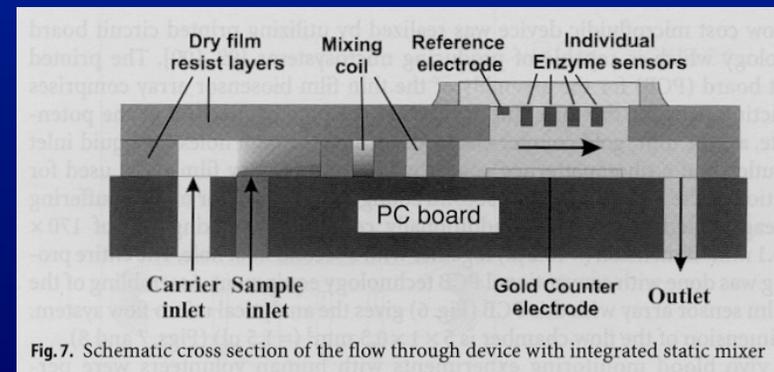
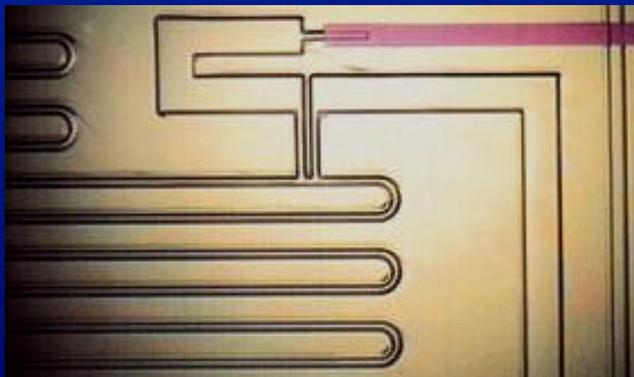
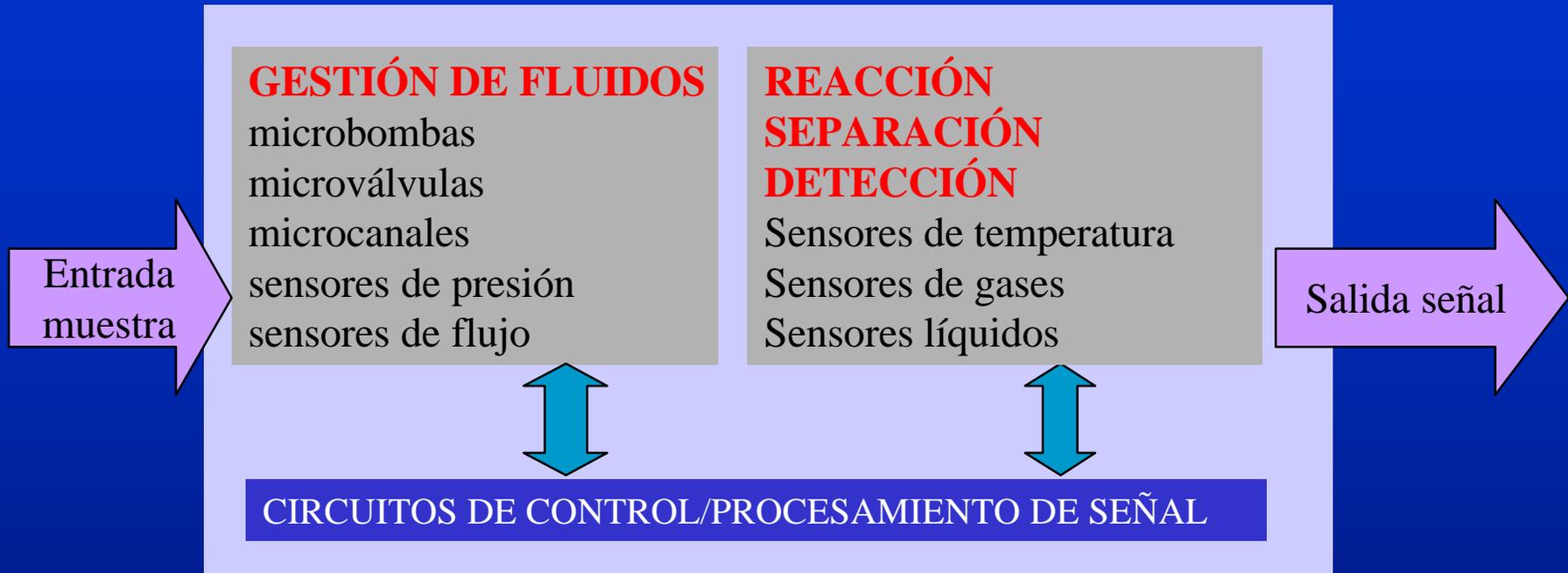
Sistemas miniaturizados de análisis
químico μ TAS



μ TAS

- »»» Respuesta rápida
- »»» Reducción de consumo de muestra y reactivos
- »»» Sistemas portátiles y robustos
- »»» Sistemas multisensores

Sistemas miniaturizados de análisis químico mTAS



Integración de sensores electroquímicos

- **Integración de tecnologías NMOS y de las capas delgadas**
- **Aplicación de los materiales poliméricos compatibles con tecnología microelectrónica**
- **Reducción de los costes de fabricación**
 - **reducción del tamaño del chip**
 - **uso de los dispensadores automáticos**
 - **automatización de los procesos de test finales**

Integración de sensores electroquímicos

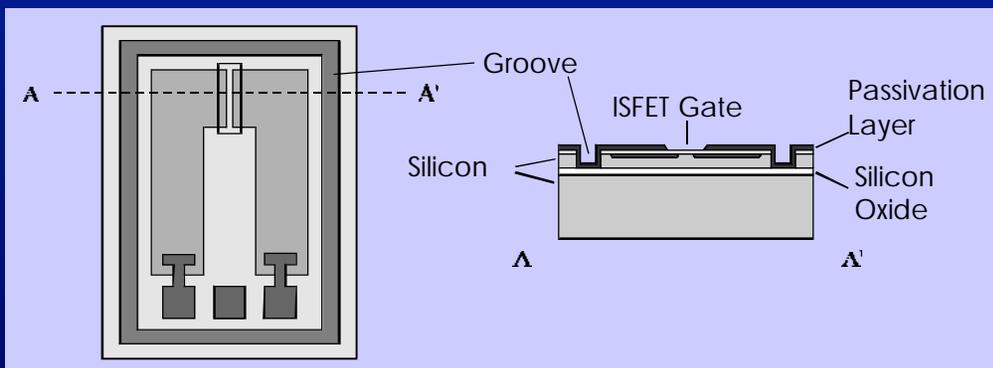
Integración a base de las obleas BSOI

Bonded and Etch back Silicon On Insulator

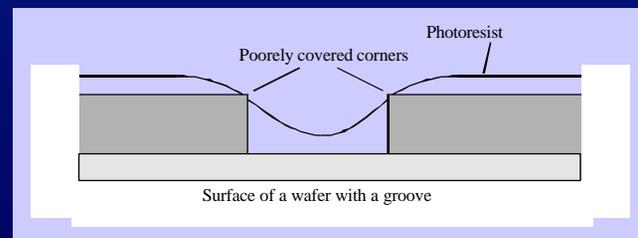
Layers	Doping	Resistance	Thickness
Working silicon layer	boron	30-40 $\Omega \cdot \text{cm}$	$5 \pm 1 \mu\text{m}$
Imbedded silicon oxide layer			$1 \pm 0.05 \mu\text{m}$
Substrate silicon layer	phosphorus	30-40 $\Omega \cdot \text{cm}$	$450 \pm 10 \mu\text{m}$

Ventajas:

- Aislamiento eléctrico de dispositivos
- Facilidad de encapsulación

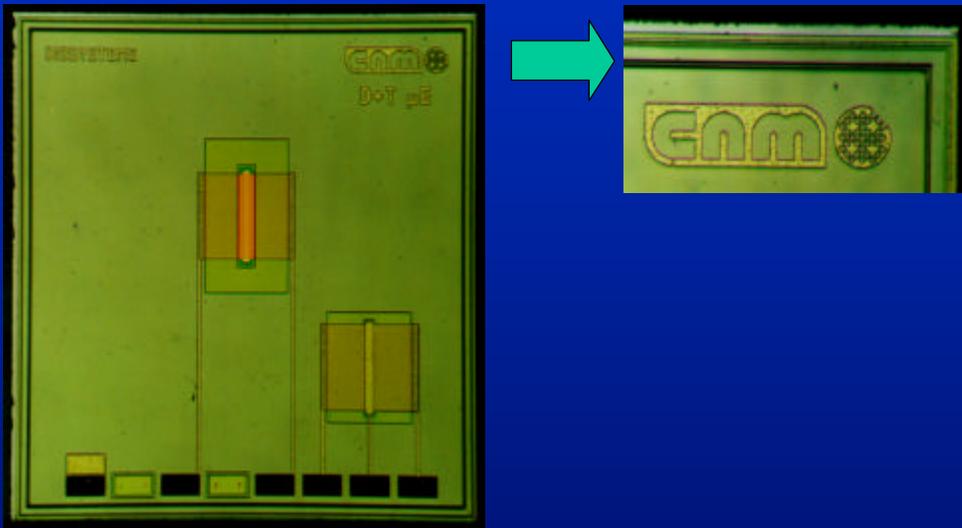


Posibles dificultades



Integración de sensores electroquímicos

Gravado de silicio de las obleas BSOI



- **Gravado en seco**

RIE (Reaction Ion Etching)
(mascara de Aluminio)

- **Gravado humedo en TMAH**
(mascara de 50 nm de SiO_2)

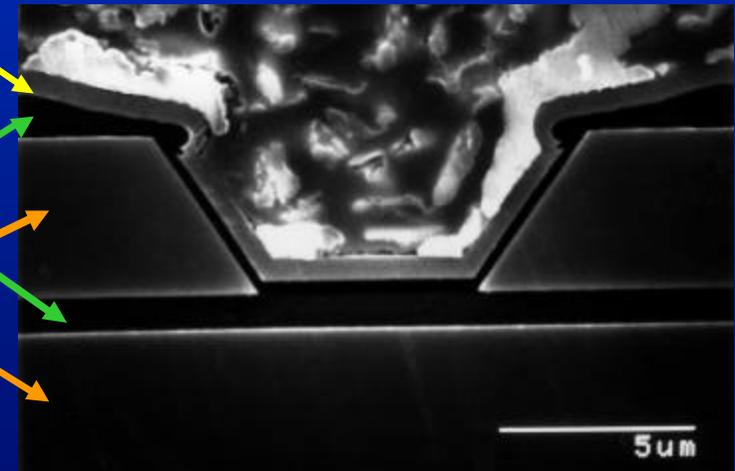
Integración de sensores electroquímicos

Gravado de silicio de las obleas BSOI

RIE



TMAH



Si_3N_4

SiO_2

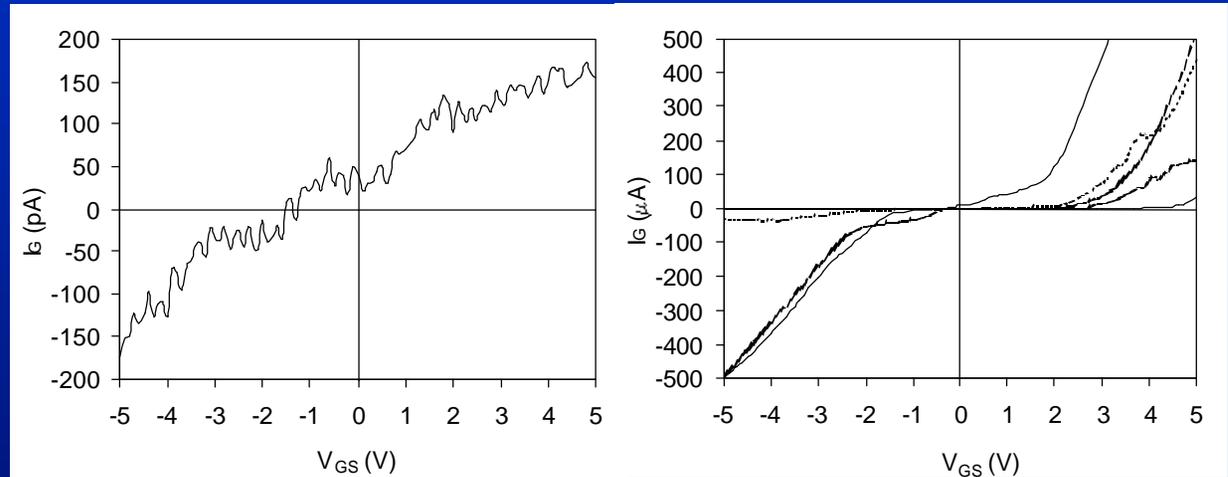
Si

Integración de sensores electroquímicos

Pruebas de aislamiento eléctrico



BSOI ISFET encapsulado para pruebas de aislamiento eléctrico



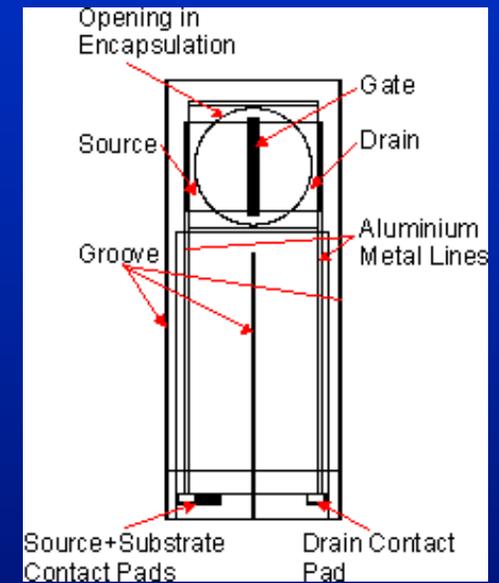
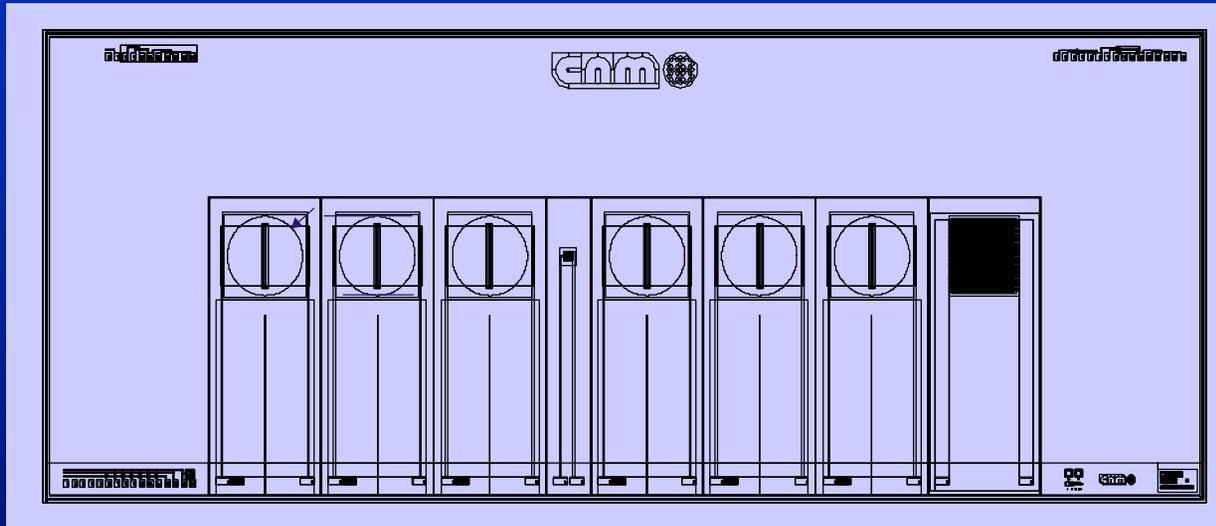
21
Dispositivos

16
Dispositivos

5
Dispositivos

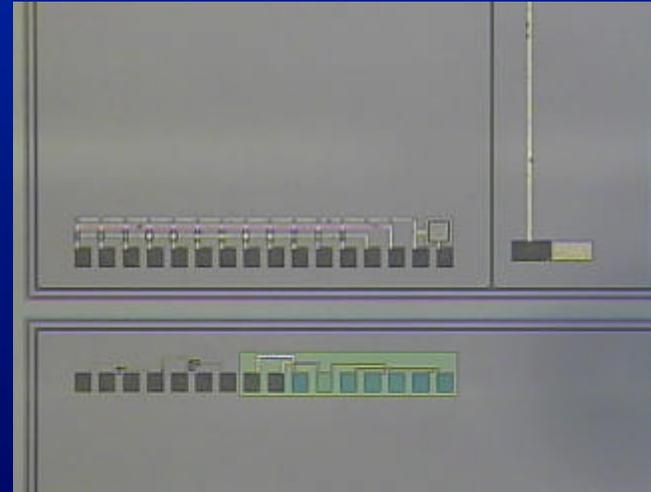
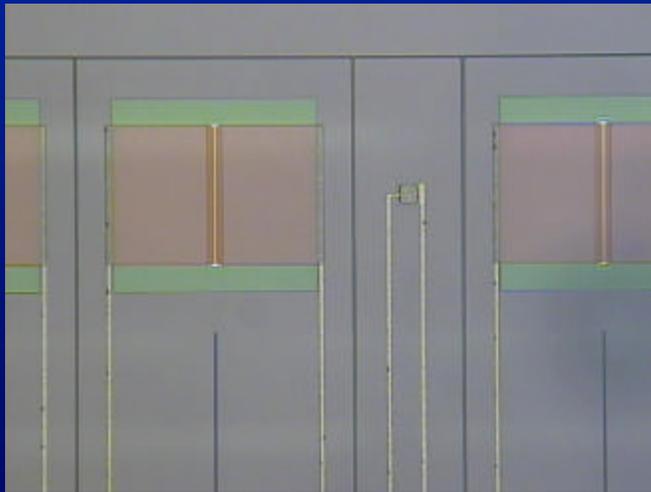
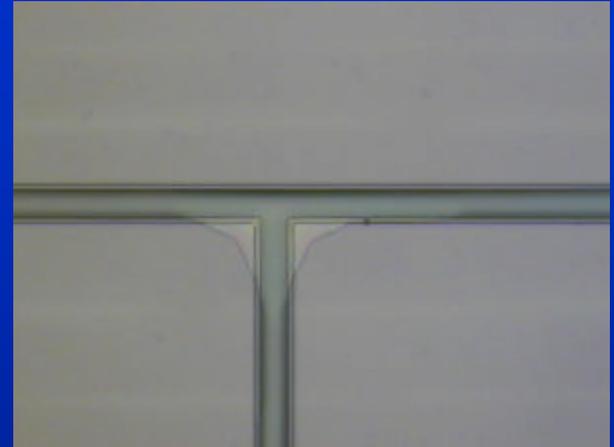
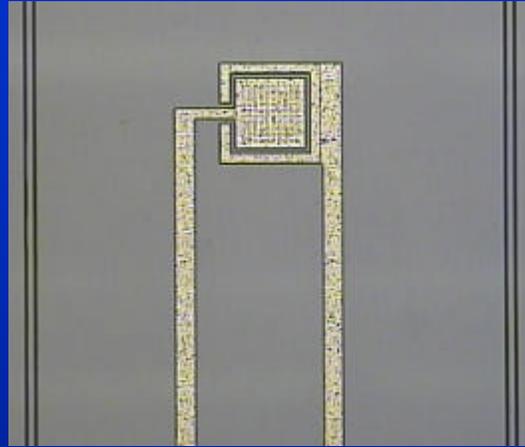
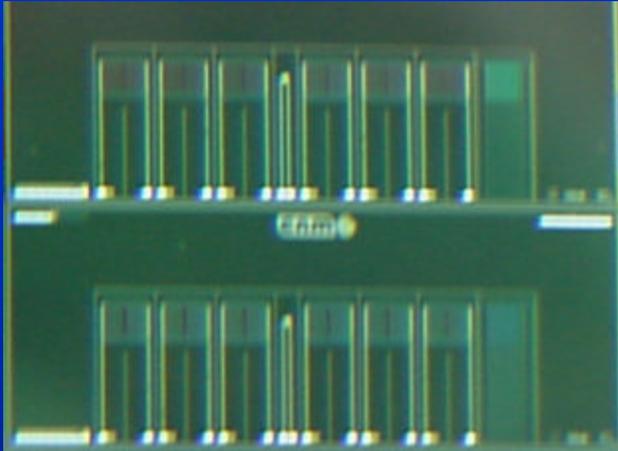
Integración de sensores electroquímicos

El prototipo de la matriz de sensores

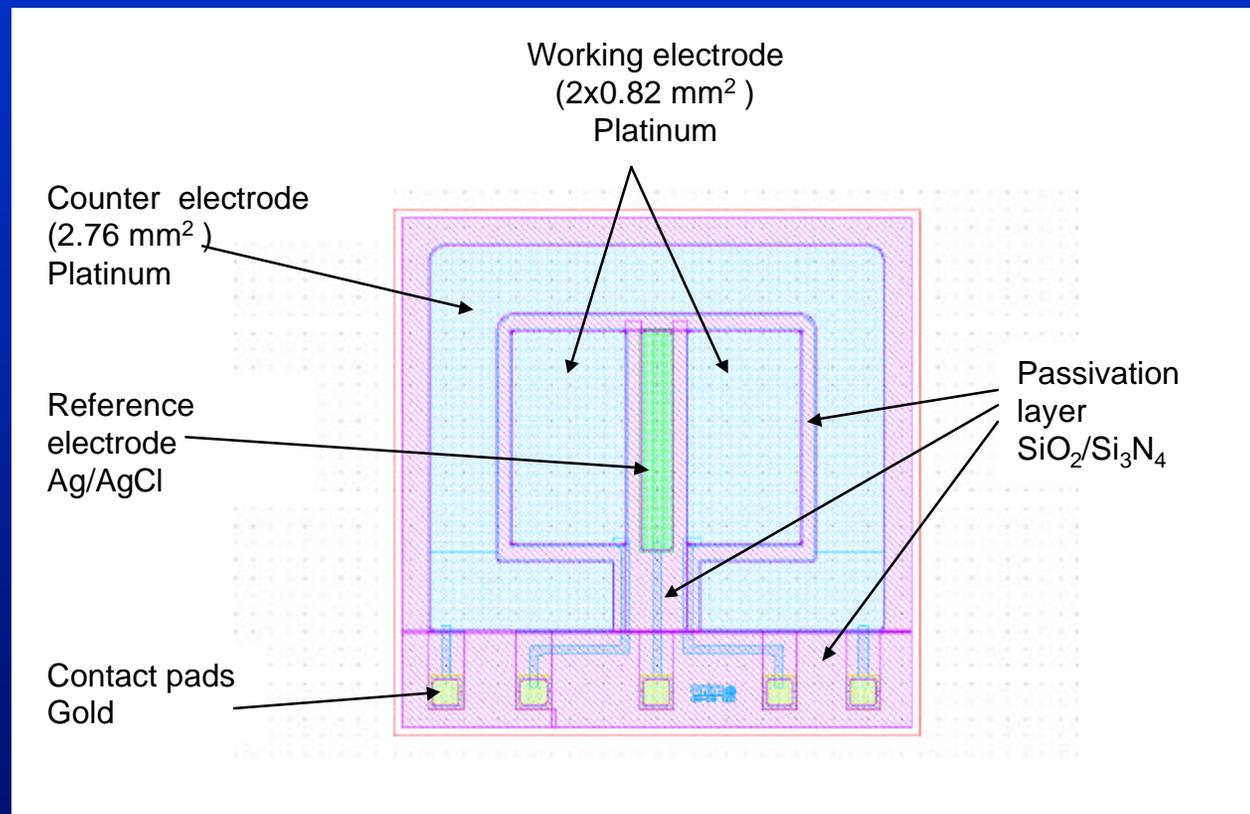


Integración de sensores electroquímicos

El prototipo de la matriz de sensores



Integración de sensores electroquímicos





SENSORES EN BASE A ISFETs

APLICACIONES

Numero de muestras

Medio Ambiente

Medida continua/discreta

Biomedicina y
diagnostico clínico

Localización muestra

Agricultura

Numero de parámetros

Alimentación

Aplicaciones de los ISFETs

Diagnostico clínico

Análisis “off-line”



- Pequeño volumen muestra y reactivos
- Muestreador automático

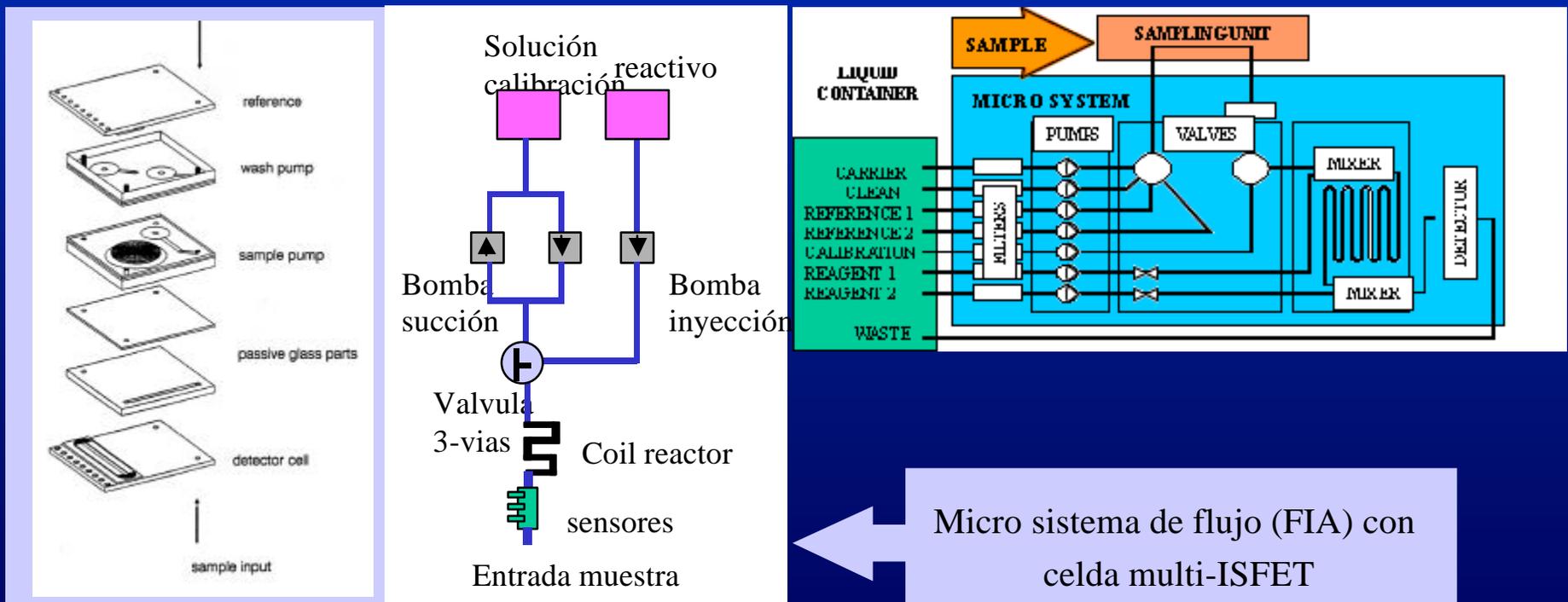
K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻
Glucosa, urea, lactato

Aplicaciones de los ISFETs

μ TAS para diagnóstico clínico

Características del sistema:

- Integración de sensores y gestión fluidos
- Consumo de muestra y reactivos mínimo
- Precisión, exactitud



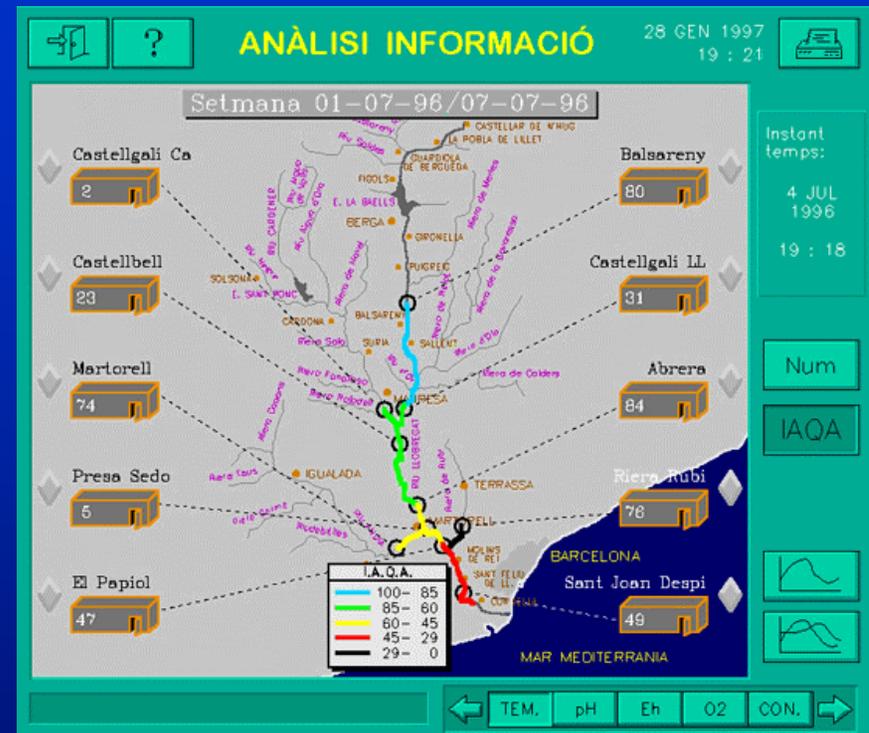
Aplicaciones de los ISFETs

Medio ambiente

On-line



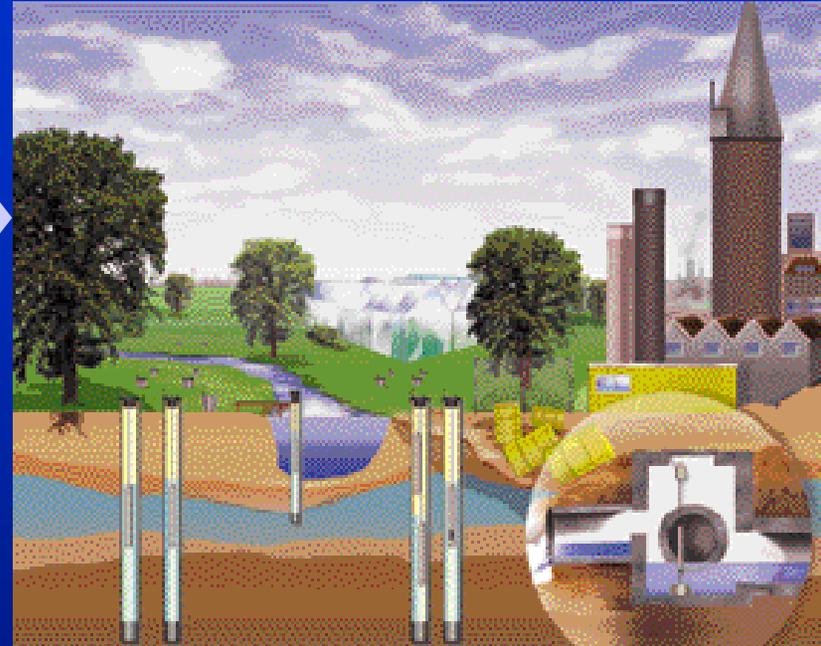
- Transporte automático de la muestra
 - Medida discreta
 - Medida en continuo
- Medida a pie de proceso
- Medida a tiempo real



Aplicaciones de los ISFETs

Medio ambiente

- Control de calidad en ríos.
- Control e/s depuradoras.
- Medida de suelos:
 - Bioremediación.
 - Horticultura (fertilizantes)



In-line

- Medida a tiempo real
- Calibración poco frecuente
- Durabilidad elevada

Medida dentro
de proceso

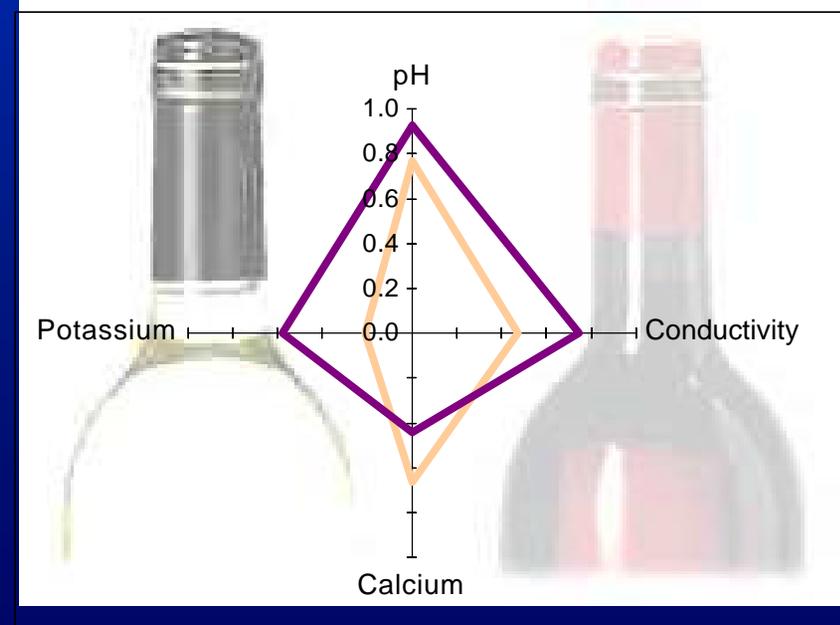
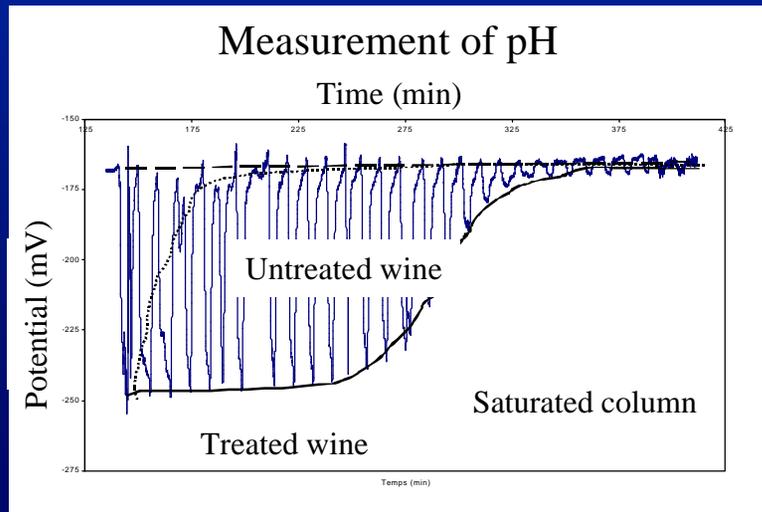
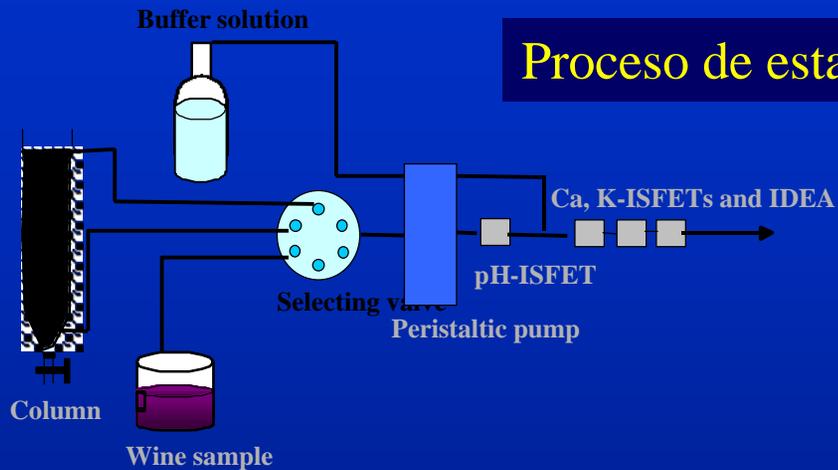
ISFETs

- Celda donde se integran los sensores y los circuitos de medida
- Bajo mantenimiento
- Multisensor

Aplicaciones de los ISFETs

Control de procesos en industria

Proceso de estabilización tartárica en vinos



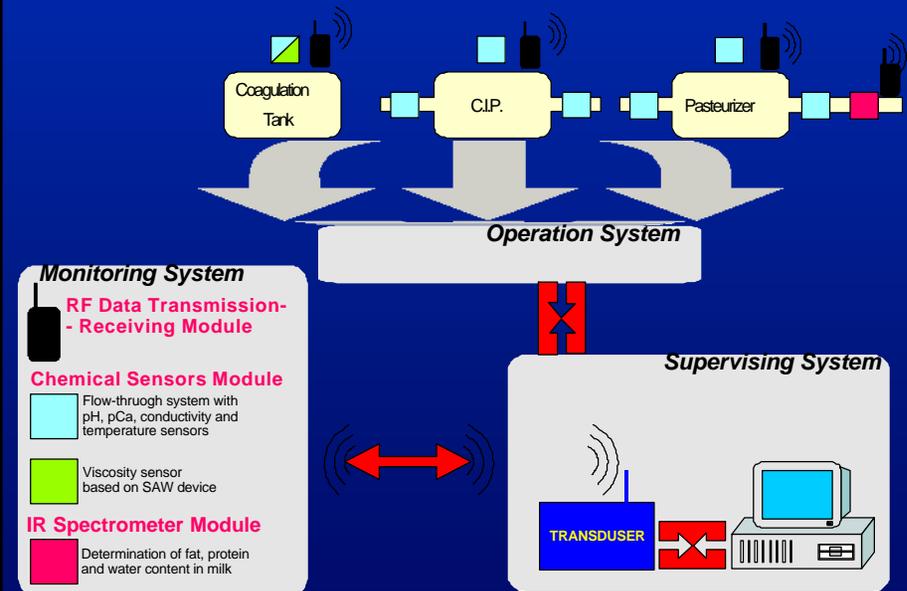
Aplicaciones de los ISFETs

Control de procesos en industria

Sistemas at-line:

- Toma de muestra discreta
- Medida automatizada

Control de planta lechera



Aplicaciones de los ISFETs

Control de calidad y fraude

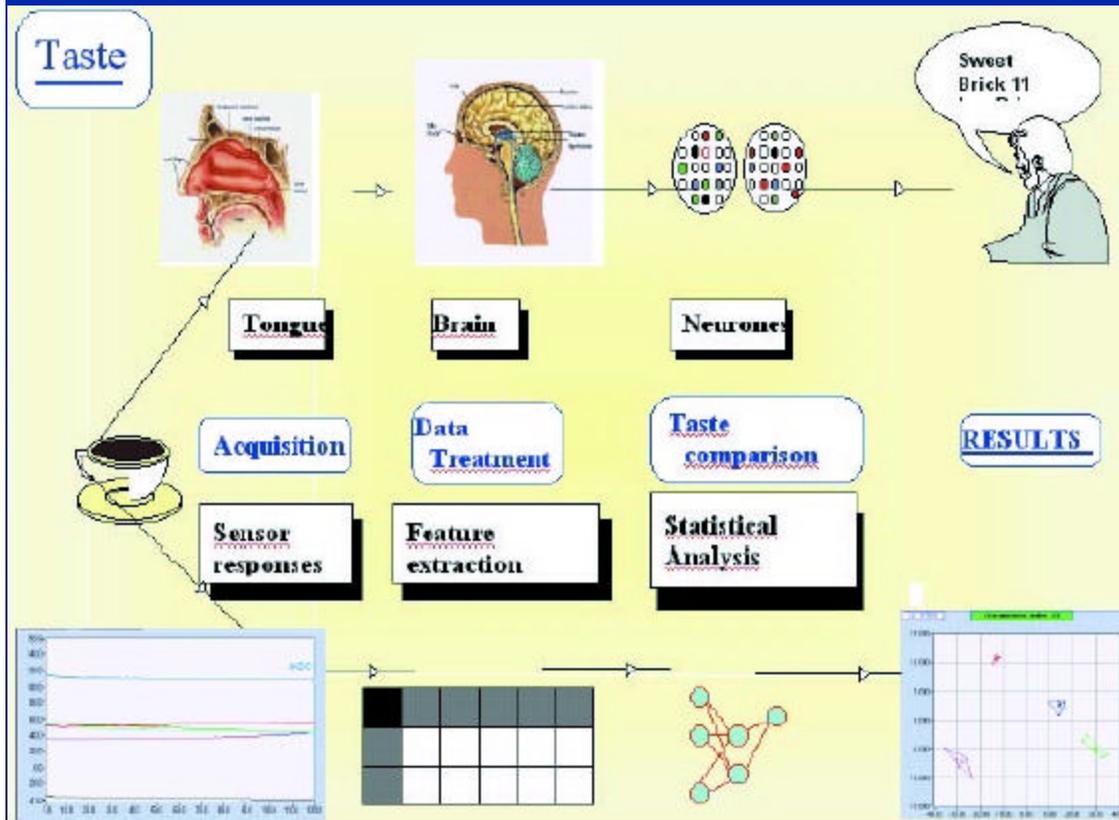
Sistemas multisensores para muestras líquidas
Lenguas electrónicas

Aplicaciones de los ISFETs

Lenguas electrónicas

Sensación debida a un conjunto de substancias

- Salado: NaCl
- Dulce: glucosa, fructosa
- Amargo: quinina, cafeina
- Acido: HCl, ácido acético

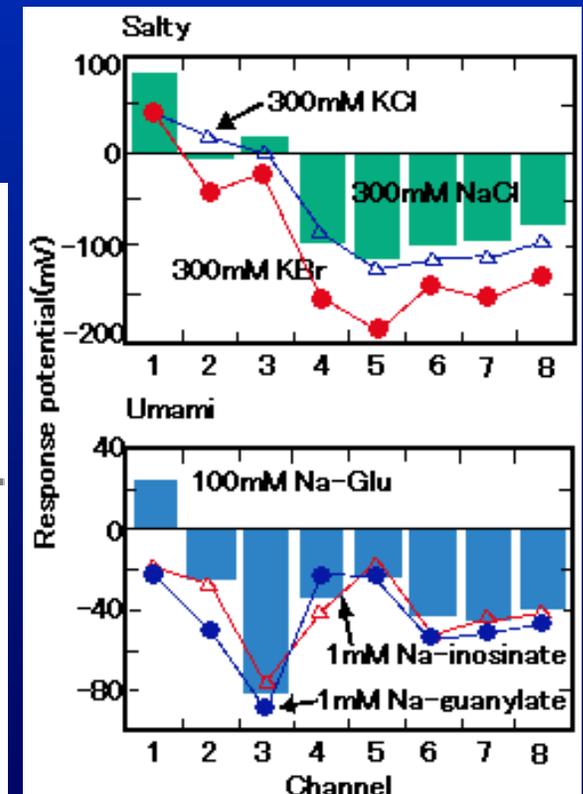
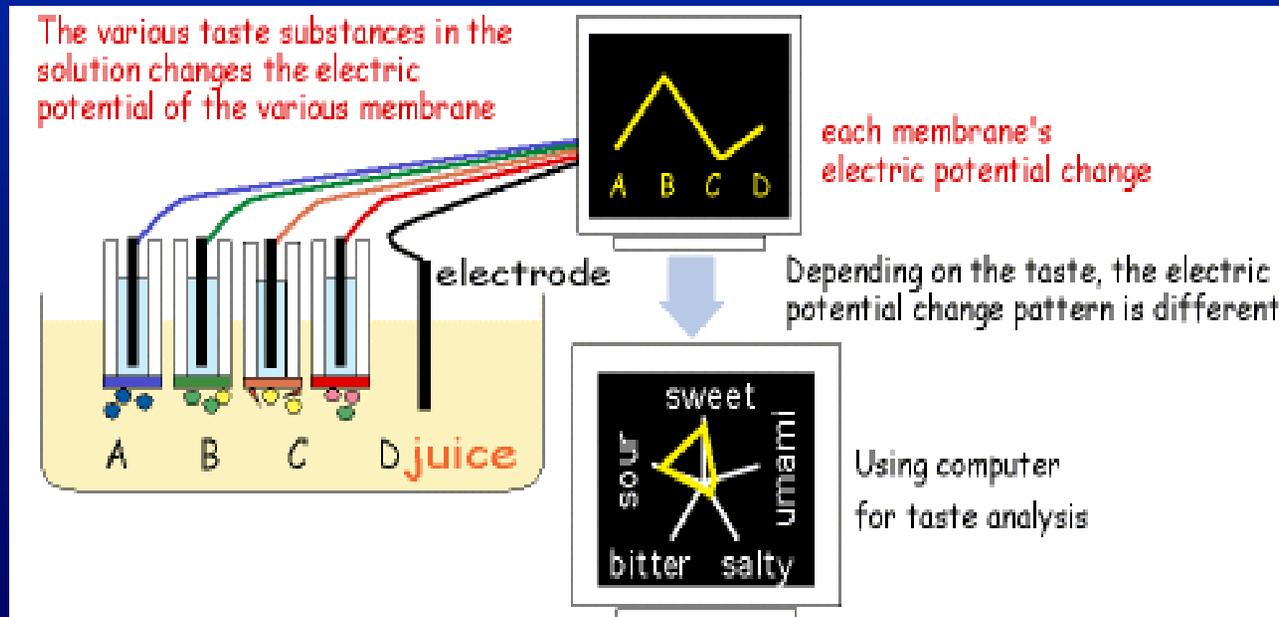


Aplicaciones de los ISFETs

Lenguas electrónicas

Lengua electrónica: Instrumento analítico que simula el órgano gustativo

- Conjunto de sensores químicos poco selectivos (selectividad cruzada)
- Procesamiento de datos con un Método de reconocimiento de patrones o calibración multivariante

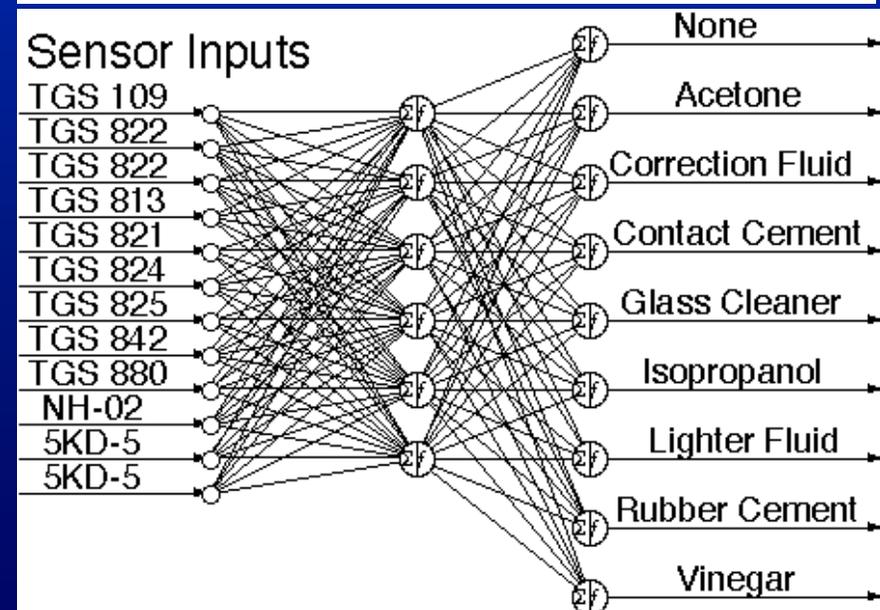
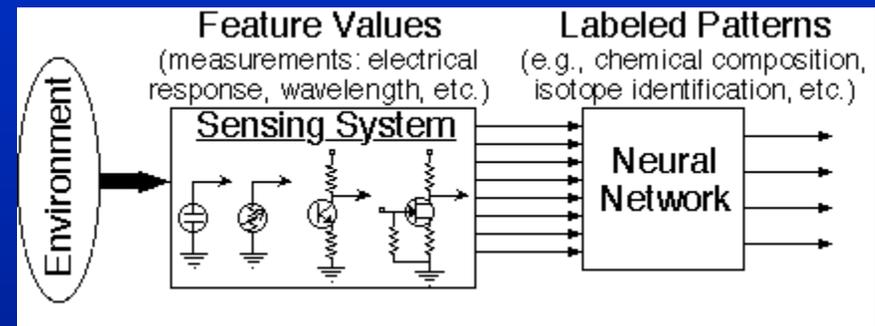
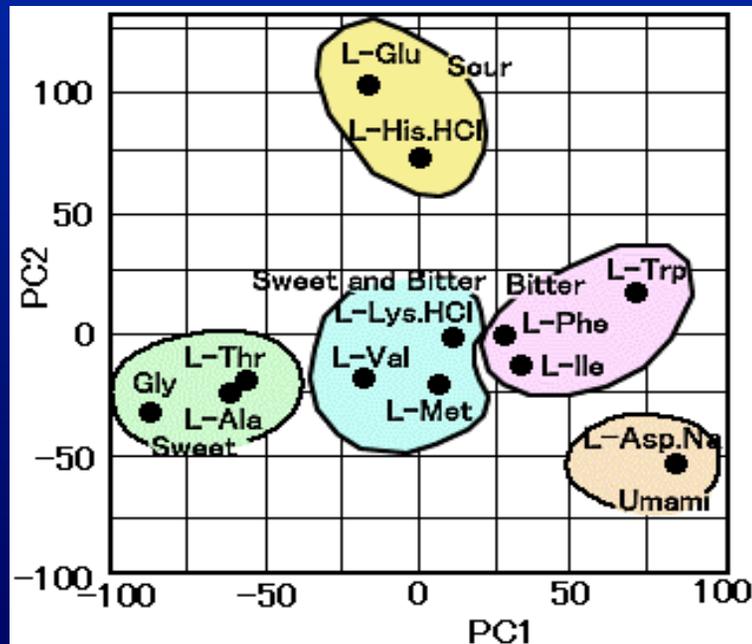


Aplicaciones de los ISFETs

Lenguas electrónicas

Sistemas de procesamiento de datos

- Redes neuronales (ANN)
- Análisis de componentes principales (PCA)

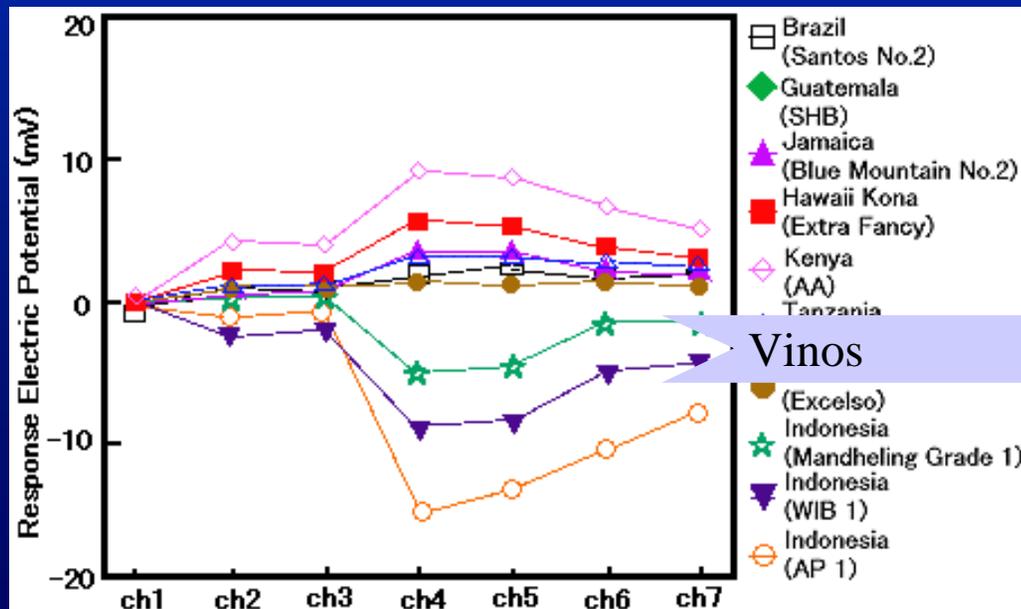
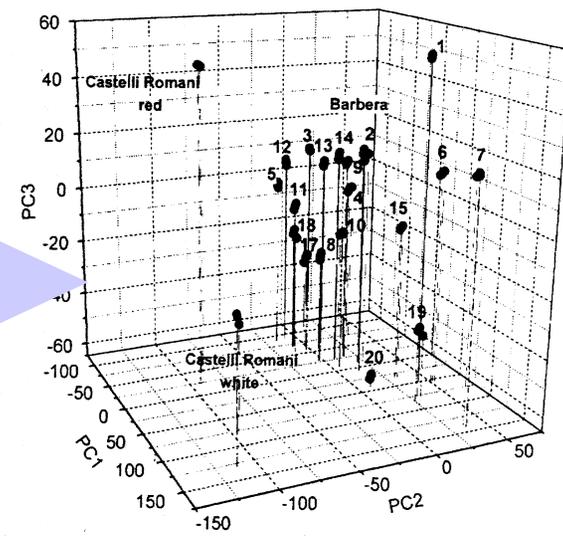
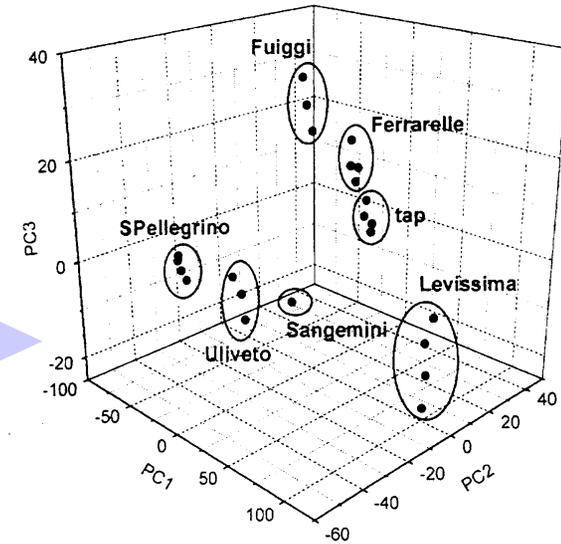


Aplicaciones de los ISFETs

Aplicaciones de las lenguas electrónicas

- Selección de distintos tipos de alimentos:
 - bebidas (aguas, cervezas, vinos)
 - cafés

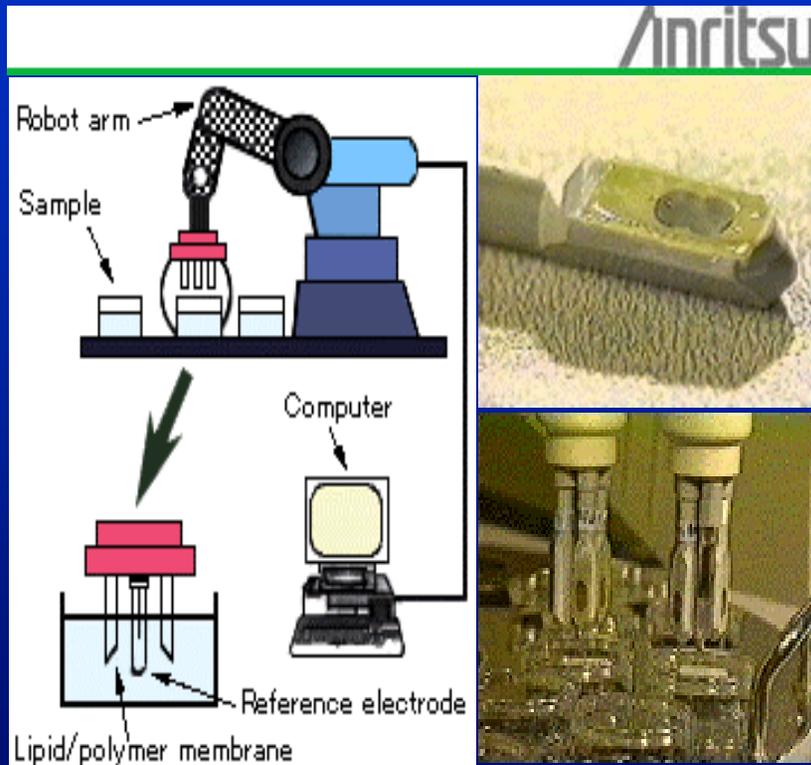
Aguas minerales



Vinos

Aplicaciones de los ISFETs

Control de calidad y fraude



Porqué los ISFETs:

- Microsensor
- Integración de otros componentes (sensores, medida) en el mismo substrato
- Múltiples parámetros (iones, moléculas...)

Aplicaciones de los ISFETs

Aplicaciones de las lenguas electrónicas

Aguas minerales

Conjunto de sensores K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , pH, E_{ro} , Conductividad

	Penacalara	Zambra		Evian	"Solan de Cabras"	Fuente Liviana	Font Vella	Fontdor	Viladrau		San Vicent	Lanjarón		Malavella	Vichi Catalan
TDS	667	428	TDS	357	252	222			132	TDS	126		TDS	3049	2052
pH			pH	7.2	7.4					pH			pH	6.92	6.82
Na, mM	13.9	21.3	Na, mM	5.5	5	0.8	13.1	6.3	9.6	Na, mM	5.9	6	Na, mM	1113	1110
	0.604	0.926		0.239	0.217	0.035	0.570	0.274	0.417		0.257	0.261		48.391	48.261
K, mM	1.3		K, mM	0.75	0.9	0.5			1.4	K, mM		1	K, mM	48	48
	0.033			0.019	0.023	0.013			0.036			0.026		1.228	1.228
Ca, mM	141	93.8	Ca, mM	78	59.3	64.9	40.9	23.6	24.8	Ca, mM	22	29	Ca, mM	53.7	54.1
	3.516	2.339		1.945	1.479	1.618	1.020	0.589	0.618		0.549	0.723		1.339	1.349
Mg, mM	28.2	25.3	Mg, mM	23	25.8	17	7.8	2.4	4.4	Mg, mM	7.3	9	Mg, mM	9.2	9.2
	1.160	1.041		0.947	1.062	0.700	0.321	0.099	0.181		0.300	0.370		0.379	0.379
Cl, mM	15.2		Cl, mM	2.2	8.1	1.8	10.9	4.6	4.9	Cl, mM	3.3	2	Cl, mM	594.2	601.5
	0.428	0.000		0.062	0.228	0.051	0.307	0.130	0.138		0.093	0.056		16.738	16.944
HCO ₃ , mM	226.7	245.6	HCO ₃ , mM	357	279.4	252.6	153	65.3	97	HCO ₃ , mM	81.1	118	HCO ₃ , mM	2136	2135
	3.716	4.026		5.852	4.580	4.141	2.508	1.070	1.590		1.330	1.934		35.016	35.000
SO ₄ , mM	273		SO ₄ , mM	10	18	19.5	13.8	14.4	10.7	SO ₄ , mM	19.4	19	SO ₄ , mM	47.3	47.3
	2.841	0.000		0.104	0.187	0.203	0.144	0.150	0.111		0.202	0.198		0.492	0.492
F, mM	0.7		F, mM		0.4				0.5	F, mM			F, mM	7.7	7.3
	0.037	0.000			0.021	0.000	0.000	0.000	0.026			0.000		0.405	0.384
NO ₃ , mM	1.4		NO ₃ , mM	3.8	0	0.9				NO ₃ , mM		4	NO ₃ , mM	0	0
	0.023	0.000		0.061	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000			0.065		0.000	0.000
Li			Li							Li			Li	1.31	1.3

Aplicaciones de los ISFETs

Aplicaciones de las lenguas electrónicas

Aguas minerales

Conjunto de sensores K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , pH, E_{ro} , Conductividad

