

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
22 de Mayo de 2008 (22.05.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/059095 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01L 51/00 (2006.01) *B05D 5/12* (2006.01)

(ES). INSTITUCIÓ CATALANA DE RECERCA I ESTUDIS AVANÇATS [ES/ES]; Passeig Lluís Companys, 23, E-08010 Barcelona (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2007/070184

(72) Inventores; e
(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*):

(22) Fecha de presentación internacional:
13 de Noviembre de 2007 (13.11.2007)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

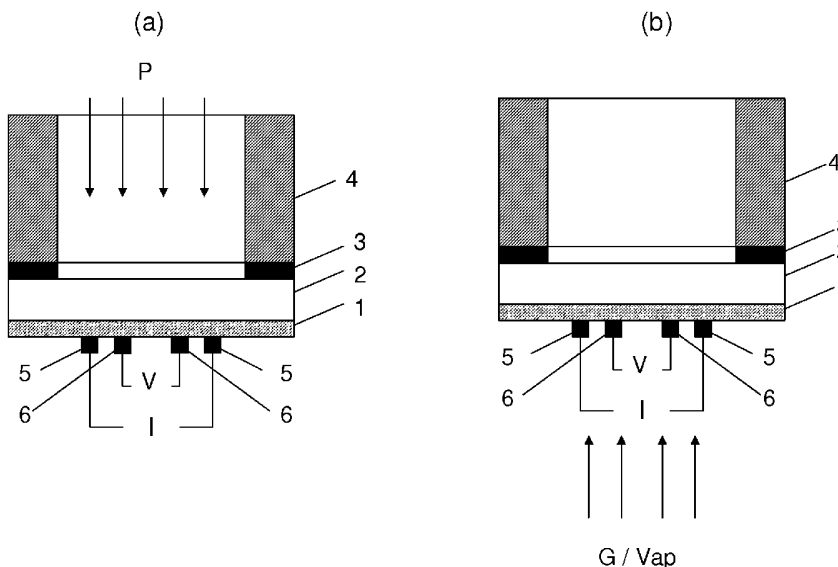
(30) Datos relativos a la prioridad:
P200602887
14 de Noviembre de 2006 (14.11.2006) ES

LAUKHINA, Elena [RU/ES]; Instituto De Ciencia De Los Materiales De Barcelona, Campus Universidad Utónoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES). **MAS TORRENT, Marta** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Los Materiales De Barcelona, Campus De La Universidad Autónoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES). **ROVIRA ANGULO, Concepció** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Los Materiales De Barcelona, Campus De La Universidad Autónoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES). **VECIANA MIRÓ, Jaume** [ES/ES]; Instituto De Ciencias De Los Materiales De Barcelona, Campus De La Universidad Autónoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES). **LAUKHIN, Vladimir** [RU/ES]; Instituto De Ciencias De Los Materiales De Barcelona, Campus De La

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: ORGANIC SENSOR DEVICE AND ITS APPLICATIONS

(54) Título: DISPOSITIVO SENSOR ORGÁNICO Y SUS APLICACIONES



(57) Abstract: The invention is characterised in that it has a layer of organic material sensitive to changes in pressure, voltage, deformation, gases and/or temperature; wherein said organic layer consists of at least one conductive salt or complex including a molecule A and a dopant D, said molecule A being an electron donor or acceptor organic molecule or macromolecule capable of forming a conductive salt or complex, which without doping is not conductive, and with the presence of dopant D becomes a compound that is donor or acceptor of electrons and capable of forming conductive salt or complex with the molecule or macromolecule A; and a base substrate, in close contact with said layer of organic material. The sensor device is useful in molecular electronics or plastic electronics, in particular, in the field of organic sensors.

[Continúa en la página siguiente]

WO 2008/059095 A1



Universidad Autónoma De Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

(57) Resumen: La invención se caracteriza porque comprende una capa de material orgánico sensible a los cambios de presión, tensión, deformación, de gases y/o de temperatura; donde dicha capa orgánica está formada por al menos una sal o complejo conductor que comprende una molécula A y un dopante D, siendo dicha molécula A una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor, pero que sin estar dopada no presenta conductividad, y siendo dicho dopante D un compuesto aceptor o dador de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor con la molécula o macromolécula A; y un sustrato base, en íntimo contacto con dicha capa de material orgánico, donde dicho sustrato base es inerte a dicha capa de material orgánico. El dispositivo sensor tiene aplicación en la electrónica molecular o electrónica de plásticos y, en particular, en el campo de sensores orgánicos.

TITULO

DISPOSITIVO SENSOR ORGÁNICO Y SUS APLICACIONES

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se refiere a un dispositivo sensor orgánico sensible a los cambios de presión, tensión, deformación, de gases y/o de temperatura.

 El dispositivo sensor orgánico de la presente invención comprende una capa de material orgánico en
10 íntimo contacto con un sustrato base.

 El dispositivo sensor de la invención tiene aplicación en la electrónica molecular o electrónica de plásticos y, en particular, en el campo de sensores orgánicos.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

 Un sensor tiene la finalidad de proporcionar información física, química o biológica sobre nuestro ambiente.

20 Los materiales utilizados clásicamente como sensores están basados en compuestos inorgánicos, semiconductores, electrolitos, metales y materiales catalíticos.

 Sin embargo, actualmente hay una creciente
25 necesidad de fabricar sensores de gases, de temperatura y de presión a bajo coste y con prestaciones adicionales. Para eso, es necesario utilizar menos componentes y procesos de fabricación y materiales más baratos o encontrar nuevos materiales. Además, para algunas
30 aplicaciones las limitaciones de tamaño y peso también pueden ser muy importantes.

Para conseguir estos objetivos la utilización de materiales orgánicos en sensores ofrecen claras ventajas debido a su bajo coste, procesabilidad, flexibilidad, bajo peso y la posibilidad de modular sus propiedades mediante
5 síntesis química.

Para la preparación de sensores se han empleado polímeros orgánicos aislantes e intrínsecamente conductores. Típicamente los polímeros intrínsecamente conductores se utilizan como material de recubrimiento o
10 para encapsular un electrodo, y los polímeros no conductores se utilizan para inmovilizar los agentes receptores del dispositivo (ver por ejemplo B. Adhikari and S. Majumdar, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 699).

La patente internacional WO 9303355 describe un
15 método para fabricar un sensor de gas a partir de un polímero semiconductor. Este polímero es capaz de reaccionar con gases y compuestos volátiles y, cuando esto ocurre, la resistencia del polímero se modifica. De este modo, el sensor se puede usar para detectar la presencia
20 de gases en la atmósfera midiendo la resistencia del polímero entre dos contactos. Sin embargo, este método requiere de un gran número de pasos (unos 20).

Un ejemplo típico de un sensor orgánico basado en electrodos interdigitados y un polímero piezoeléctrico se
25 describe en la Patente WO 2006057987. Los electrodos se encuentran sobre el polímero para que se pueda detectar y transmitir los datos de presión.

Una de las principales dificultades en diseñar y fabricar sensores basados en polímeros es realizar los
30 contactos eléctricos con los materiales poliméricos. Las técnicas de microelectrónica permiten fabricar electrodos muy precisos, no obstante, dichas técnicas dan lugar a

contactos eléctricos con resistencias comparables o mayores a la resistencia intrínseca del polímero, lo que conlleva a medidas poco precisas. Por otro lado, otra dificultad de los sensores poliméricos es debida a que los coeficientes de temperatura de la resistencia (CTR) de muchos polímeros son muy altos y, por consiguiente, a menudo es necesario utilizar técnicas de compensación de la temperatura que incrementan el coste final del sensor. Otra dificultad de estos dispositivos es que normalmente los polímeros se sintetizan mediante métodos electroquímicos. Por lo tanto, es necesario utilizar equipos de electroquímica y fabricar electrodos metálicos, típicamente de oro o de platino. También la adhesión del polímero con el sustrato puede resultar un problema, así como el área del dispositivo que queda limitada por la separación de los electrodos. Además, a menudo los sensores orgánicos poliméricos tienden a degradarse fácilmente.

También se han fabricado sensores con transistores orgánicos (ver T. Someya, T. Sekitani, S. Iba, Y. Kato, H. Kawaguchi, T. Sakurai, PNAS 2004, 101, 9966), pero para preparar este tipo de dispositivos también es necesario realizar muchas etapas diferentes.

Así pues, hay una gran necesidad de encontrar nuevos sensores orgánicos precisos y de bajo coste.

Dentro de los materiales conductores moleculares, los cristales de sales de transferencia son muy prometedores porque su conductividad a temperatura ambiente es muy sensible a cambios de presión y su conductividad típicamente incrementa de forma lineal con la temperatura. La mayoría de estos cristales moleculares son metales o semiconductores con energías de activación

muy bajas y, por lo tanto, sus CTR son menores que los de los polímeros orgánicos. Los conductores orgánicos son más blandos que los metales y semiconductores inorgánicos y, por este motivo, los valores de piezoresistividad en los conductores moleculares son mayores que en los conductores convencionales. Por ejemplo, a 8 kbar la conductividad del superconductor molecular β -(ET)₂I₃ [ET = bis(etilenoditio)tetratriafulvaleno] es un orden de magnitud mayor que a presión ambiente.

10 Por otro lado, la Patente SU 1668855 describe el efecto de la aplicación de tensión en cristales de β -(ET)₂I₃.

También R. Lyubovskii y colaboradores en Synthetic Metals, 40 (1991) 155 describieron un alto incremento de la conductividad con la presión en cristales de β -(PT)₂I₃ [PT = bis(propilenoditio)tetratriafulvaleno]; por ejemplo, a 80 Kbar de presión, la conductividad incrementaba con un factor de 1300.

Además, también es bien conocido que la conductividad en cristales de sales orgánicas conductoras, típicamente basadas en derivados del tetratriafulvaleno, responden de forma diferente a la temperatura. Véase, por ejemplo, J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, 25 *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.

También recientemente se ha descrito la sensibilidad de la conductividad a la humedad en cristales y en una capa microcristalina de (BEDO-TTF)₂Br(H₂O)₃ [BEDO-TTF = bis(etilenodioxo-tetratriafulvaleno) (véase H. Yamochi et al. J. Phys. IV France, 114 (2004) 591).

Desafortunadamente, los resultados varían mucho entre muestra y muestra.

Sin embargo, las propiedades sensoriales de los cristales moleculares no se traducen en aplicaciones inmediatas. La fragilidad de los cristales moleculares los hace inadecuados para la fabricación de dispositivos electrónicos y, consiguientemente, es necesario buscar soluciones alternativas.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Descripción Breve

Es un primer aspecto de la presente invención proporcionar un dispositivo sensor orgánico de bajo coste, elevada procesabilidad y flexibilidad, de bajo peso y con la posibilidad de modular sus propiedades mediante síntesis química.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención se proporciona un dispositivo sensor orgánico caracterizado por el hecho de que comprende:

- 20 i) una capa de material orgánico sensible a los cambios de presión, tensión, deformación, de gases y/o de temperatura; donde dicha capa de material orgánico está formada por al menos una sal o complejo conductor que comprende una molécula A y un dopante D, siendo dicha
- 25 molécula A una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor, pero que sin estar dopada no presenta conductividad, y siendo dicho dopante D un compuesto aceptor o dador de electrones capaz de formar una sal o
- 30 complejo conductor con la molécula o macromolécula A; y

ii) un sustrato base, en íntimo contacto con dicha capa de material orgánico i), donde dicho sustrato base es inerte a dicha capa de material orgánico i).

Un segundo aspecto de la invención es la
5 utilización de dicho material orgánico como sensor de presión, deformación, tensión, de gases y/o de temperatura con independencia de la presencia de un sustrato.

En la presente invención por el término "sensible
10 a los cambios de presión, tensión, deformación, de gases en el ambiente y/o de temperatura" se entiende la capacidad que posee el material orgánico para detectar cambios de presión debidos a una fuerza aplicada directamente sobre, por lo menos, una parte de la superficie del material orgánico como una tensión,
15 deformación, cizallamiento, o presión ejercida por un fluido, y/o la capacidad que posee el material orgánico para detectar cambios de composición de los gases que entran en contacto con, por lo menos, una parte de la superficie del material orgánico o de compuestos volátiles
20 y/o la capacidad que posee el material orgánico para detectar cambios de temperatura. En la presente invención también se ha utilizado el término "sensorial" con el mismo significado.

25 Descripción Detallada

La utilización de sensores basados en conductores moleculares elimina muchos de los problemas asociados con los sensores orgánicos basados en polímeros, ya que la capa de los conductores moleculares se puede preparar en
30 cualquier tipo de sustrato y sin utilizar métodos electroquímicos.

La resistencia de los sensores preparados en la presente invención demuestra un alto efecto de piezosensibilidad en el rango de presiones 0-100 mbar (K=45%), que puede ser muy interesante para aplicaciones
5 médicas (Tabla 1).

También con los datos presentados se observa que la respuesta de los sensores a diferentes materiales volátiles es muy selectiva; dependiendo del material volátil hay una respuesta positiva o negativa. Este hecho
10 posibilita poder utilizar estos sensores para detectar diferentes gases (Tabla 2).

Además, también en los datos presentados se muestra que los sensores preparados en la presente invención son sensibles a la temperatura, especialmente en
15 el rango de temperaturas 25-65°C, que puede ser muy interesante para aplicaciones médicas y bio-médicas (Tabla 3).

Así pues, la presente invención proporciona un dispositivo sensor orgánico que comprende:

20 i) una capa de material orgánico sensible a los cambios de presión, tensión, deformación, de gases y/o de temperatura; donde dicha capa de material orgánico está formada por al menos una sal o complejo conductor que comprende una molécula A y un dopante D, siendo dicha
25 molécula A una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor, pero que sin estar dopada no presenta conductividad, y siendo dicho dopante D un compuesto aceptor o dador de electrones capaz de formar una sal o
30 complejo conductor con la molécula o macromolécula A; y

ii) un sustrato base, en íntimo contacto con dicha capa de material orgánico i), donde dicho sustrato base es inerte a dicha capa de material orgánico i).

Ventajosamente, dicha molécula o macromolécula A se seleccionará de entre un derivado del aceno, del coroneno, del tetratriafulvaleno o del tetracianoquinodimetano, siendo preferible el bis(etilendio)tetratiafulvaleno (BET-TTF) o el bis(etilendio)tetratiafulvaleno (BEDT-TTF).

Preferiblemente, dicho dopante D es una especie volátil, siendo ventajosamente una especie volátil seleccionada entre yodo, bromo, bromuro de yodo, cloro o cloruro de yodo.

También preferiblemente, dicha sal se selecciona entre $(BEDT-TTF)_2I_3$ y $(BET-TTF)_2I_xBr_{3-x}$, donde BET-TTF es bis(etilendio)tetratiafulvaleno y BEDT-TTF es bis(etilendio)tetratiafulvaleno.

Dicho sustrato base debe ser inerte a la capa orgánica sensible a los cambios de presión, tensión, deformación, de gases o de temperatura, pudiendo ser éste inorgánico como, por ejemplo, óxido de silicio u óxido de alúmina, metálico, polimérico, o un cristal de tres dimensiones.

Preferiblemente, dicho sustrato base es un polímero orgánico no conductor. Más preferiblemente, el sustrato será un polímero termoplástico o elastómero. Todavía más preferiblemente, se selecciona entre policarbonato, polimetilmetacrilato, polietileno o polipropileno.

Para aplicaciones como sensor de presión será preferible que el sustrato tenga una alta resistencia a cargas aplicadas mecánicamente de forma cíclica y que sea

difícil de romper por aplicación de carga. También para esta aplicación será preferible tener una capa orgánica sensible a los cambios de presión, deformación, tensión o de gases formada por un material con una alta piezoresistencia y bajo coeficiente de resistencia a la temperatura, siendo preferible el $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ como capa orgánica.

Para aplicaciones como sensor de gases será preferible que el sustrato no se degrade fácilmente con la presencia de gases y la capa de material orgánico sea de $(\text{BET-TTF})_2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$.

Para aplicaciones como sensor de temperatura será preferible que el sustrato no se degrade con los cambios de temperatura y la capa de material orgánico sea de $(\text{BET-TTF})_2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$.

El resultado final es, por lo tanto, la obtención de una capa de un material de naturaleza orgánica con diferentes propiedades conductoras en su superficie que se modificarán en presencia de gases o compuestos volátiles, por cambios de temperatura o por aplicación de presión, tensión o deformaciones. La forma, configuración o grueso de la capa orgánica sensorial o del sustrato no se limitan en esta invención. Preferiblemente, se utilizará una configuración de tipo diafragma como se muestra en la Figura 2. La capa orgánica sensorial actúa como material sensor y de transductor de señal eléctrica.

Para transducir los datos, es posible diseñar patrones, circuitos o dispositivos (por ejemplo resistencias, condensadores, transistores, etc.) en la misma capa orgánica sensorial mediante la técnica descrita en la solicitud de patente ES 200501879 y que se incluye a continuación de forma resumida (Véase Figura 3). De este

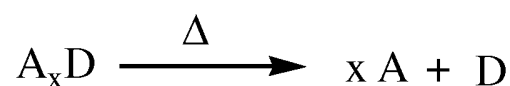
modo, la capa orgánica sensible a los cambios podrá actuar también de circuito.

En la solicitud de patente ES 200501879 se describe un procedimiento para la obtención de patrones sobre una capa orgánica conductora que comprende:

exponer una capa orgánica conductora a una fuente de calor,

donde dicho capa orgánica conductora está formada por una sal o complejo conductor que comprende una molécula A y un dopante D, siendo dicha molécula A una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor y siendo dicho dopante D un compuesto aceptor o dador de electrones, preferiblemente volátil, capaz de formar una sal o complejo conductor con la molécula o macromolécula A,

de manera que tiene lugar una reacción térmica que modifica la composición química de dicha capa orgánica dejando zonas exentas de dopante D de acuerdo con la siguiente reacción:



Opcionalmente, la fuente de calor puede aplicarse localizadamente sobre la capa orgánica conductora siguiendo un patrón diseñado a escala milimétrica, micrométrica o nanométrica, o bien de manera general en toda la superficie mediante la utilización de máscaras intermedias aislantes térmicamente que poseen el patrón determinado diseñado previamente.

Opcionalmente, también se puede utilizar una máscara sobre la capa orgánica que se calienta, de forma

que en la parte de la máscara en contacto con la capa orgánica tiene lugar la reacción térmica.

Sin embargo, también es posible utilizar otro tipo de contactos eléctricos.

5 Dicha capa orgánica sensible a los cambios de presión, de gases y de temperatura puede estar formada por cristales, fibras u otras estructuras. No forma parte de la presente invención la estructura o morfología de la capa, pero, ventajosamente, las capas formadas por
10 nanocristales serán interesantes para obtener transparencia y flexibilidad.

La capa orgánica sensorial también puede contener partículas metálicas o conductoras u otros compuestos aditivos.

15 No forma parte del objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la obtención de dicha capa orgánica sensorial sobre un sustrato base. Sin embargo, ventajosamente, se utilizará el método descrito en la patente EP 19840109489, 19840809 o en E. Laukhina et
20 al. Synthetic Metals 70 (1995) 795, debido a que es un procedimiento muy simple y barato que permite preparar la capa orgánica sensorial directamente sobre un sustrato base polimérico. La capa orgánica sensorial también puede ser preparada por otros métodos como puede ser por
25 evaporación directa de la sal o complejo AD o de los compuestos precursores A y D sobre el sustrato base, dando lugar directamente a la capa orgánica sensorial formada por la sal o complejo AD.

30 Ventajosamente, el dispositivo sensor orgánico al que se refiere la presente invención se podrá fabricar en sustratos poliméricos dando lugar a un dispositivo

flexible, completamente orgánico, de bajo peso y transparente.

También ventajosamente dicho dispositivo sensor orgánico puede fabricarse a diferentes escalas incluyendo la escala micro- y nanométrica.

Ventajosamente, dicho dispositivo sensor orgánico puede presentar selectividad a los diferentes gases, además de una alta sensibilidad a los cambios de presión, tensión o deformación y/o a los cambios de temperatura.

La invención también se refiere a la utilización del material orgánico definido en la capa i) del dispositivo sensor orgánico de más arriba, como elemento sensor a los cambios de presión, tensión, deformación, de gases o de temperatura con independencia de la presencia o no de otros elementos tales como un sustrato base.

El dispositivo sensor de la invención tiene aplicación en la electrónica molecular o electrónica de plásticos y, en particular, en el campo de sensores orgánicos. El dispositivo sensor según la presente invención es de especial interés en máscaras de respiración, medicina en general, automovilismo, ropa o tejidos y calzado inteligente entre los más destacables.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra un dispositivo sensor orgánico según la presente invención donde una capa de material orgánico 1, sensible a los cambios de presión, deformación, tensión o de gases, está en íntimo contacto con un sustrato base 2. Este dispositivo se encuentra encima de un soporte de vidrio 3.

La figura 2 muestra una realización preferida de la invención donde el dispositivo sensor orgánico presente

una configuración de tipo diafragma. La capa de material orgánico sensorial 1 actúa como material sensor (P = presión, VC = compuestos volátiles, σ = tensión) y de transductor de señal eléctrica.

5 La figura 3 muestra un patrón diseñado en la misma capa de material orgánico sensorial mediante la técnica descrita en la solicitud de patente ES 200501879, que se incluye de forma resumida en la presente invención.

La figura 4 muestra un dispositivo sensor orgánico
10 según la presente invención donde (1) indica el soporte, (2) la capa de material orgánico, (3) resina epoxi, (4) tubo de vidrio, (5) dos contactos para medir la corriente y (6) dos contactos para aplicar voltaje. En la Figura, (P) se refiere a presión, (G) a gases y (Vap) a vapores de
15 disolventes orgánicos

La figura 5 muestra la dependencia de la resistencia con la presión aplicada en un dispositivo sensor orgánico formado por $(BEDT-TTF)_2I_3$ y policarbonato a una temperatura ambiente de $35^\circ C$. A partir de dicha
20 figura puede observarse el alto efecto piezoeléctrico del dispositivo sensor orgánico según una realización de la invención.

La figura 6 muestra la respuesta de un dispositivo sensor orgánico según otra realización de la invención, en
25 particular, la variación de la resistencia de un dispositivo sensor orgánico formado por $(BEDT-TTF)_2I_3$ y policarbonato en el vacío (P_0) y en presencia de las mezclas de gases: CO_2 con metanol y CO_2 con agua.

La **figura 7** muestra la respuesta del material orgánico sensorial según otra realización de la invención, en particular, la variación de la resistencia de un sensor orgánico formado por $(BEDT-TTF)_2I_3$ y policarbonato en una atmósfera de vacío (P_0), y en presencia de O_2 , N_2 y He.

La **figura 8** muestra la respuesta del material orgánico sensorial según otra realización de la invención, en particular, la variación, a presión ambiental, de la resistencia con la temperatura aplicada en un dispositivo
5 sensor orgánico formado por $(\text{BET-TTF})_2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$ y policarbonato.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

10 Ejemplo 1: Dispositivo sensor de presión formado por una capa de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ [BEDT-TTF: bis(etilenditio-tetratiafulvaleno)] sobre policarbonato.

Se preparó una mezcla de 0,98 g de poli-(bisfenol-A-carbonato) (PC) y 0,02 g de bis(etilenditio)-
15 tetratiafulvaleno (BEDT-TTF) en 50 ml de 1,2-diclorobenceno y se calentó a 80°C hasta disolución total. La solución resultante se depositó sobre una superficie de vidrio que se encontraba a 130°C y se dejó que se evaporara el disolvente obteniendo así una película de
20 unas 20 micras de grosor. A continuación, se expuso tres minutos la superficie de la película a vapores de una disolución saturada de yodo en cloruro de metileno. Esto dio lugar a la formación de una capa superficial
25 semiconductor de 1,5 micras de grueso formada por micro y nanocristales de la sal $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$.

Se cortó una muestra circular de la película de diámetro 8 mm (resistencia a condiciones ambientales de 4,8 kOhm) y se montó sobre un tubo de vidrio con epoxi. Se midió la dependencia de la resistencia con la presión
30 mediante el método de 4 puntas dc con cuatro cables de platino de 20 micras de diámetro (Figura 4). La resistencia de la película demuestra un alto efecto piezoeléctrico (Figura 5). En el rango de presiones 0-100

mbar la resistencia incrementa linealmente a una velocidad de 45 % bar⁻¹.

Ejemplo 2: Dispositivo sensor de gases formado por una
5 capa de (BET-TTF)₂I_xBr_{3-x} [BET-TTF: bis(etilentio-
tetratiafulvaleno)] sobre policarbonato.

Se preparó una mezcla de 0,98 g de poli-(bisfenol-
A-carbonato) (PC) y 0,02 g de bis(etilentio)-
tetratiafulvaleno (BET-TTF) en 50 ml de 1,2-diclorobenceno
10 y se calentó a 80°C hasta disolución total. La solución
resultante se depositó sobre una superficie de vidrio que
se encontraba a 130°C y se dejó que se evaporara el
disolvente obteniendo así una película de unas 25 micras
de grosor.

15 Ejemplo 2a

Se expuso la superficie de dicha película cinco
minutos a vapores de una disolución saturada de bromuro de
yodo en cloruro de metileno. Esto dio lugar a la formación
de una capa superficial semiconductora de 1,5 micras de
20 grueso formada por micro y nanocristales de la sal (BET-
TTF)₂I_xBr_{3-x}.

Se cortó una muestra circular de la película de
diámetro 10 mm (resistencia a condiciones ambientales de
4,3 kOhm) y se montó sobre un tubo de vidrio con epoxi.
25 Para activar las propiedades sensores a gases se puso el
sensor en una cámara al vacío para eliminar los posibles
gases o impurezas que pudieran estar absorbidos en la
película. Se midió la dependencia de la resistencia con la
presencia de un gas portador CO₂ que contenía agua o
30 metanol mediante el método de 4 puntas dc con cuatro
cables de platino de 20 micras de diámetro (Figura 4). La
respuesta del sensor se muestra en la Figura 6, en la que

se ve que el sensor es muy sensible y responde de forma selectiva a las dos mezclas de gases: la resistencia incrementa mucho cuando el CO₂ contiene metanol y disminuye cuando contiene agua. Después de hacer el vacío se recupera el valor inicial de la resistencia.

Ejemplo 2b

Dicha película se expuso seis minutos la superficie de la película a vapores de una disolución saturada de bromuro de yodo en cloruro de metileno. Esto dio lugar a la formación de una capa superficial semiconductor de 1,5 micras de grueso formada por micro y nanocristales de la sal (BET-TTF)₂I_xBr_{3-x}.

Se cortó una muestra circular de la película de diámetro 10 mm (resistencia a condiciones ambientales de 3,0 kOhm) y se montó sobre un tubo de vidrio con epoxi. Para activar las propiedades sensores a gases se puso el sensor en una cámara al vacío para eliminar los posibles gases o impurezas que pudieran estar absorbidos en la película. Se expuso la película a los gases O₂, N₂ y He y se midió la respuesta eléctrica mediante el método de 4 puntas dc con cuatro cables de platino de 20 micras de diámetro. La respuesta del dispositivo sensor se muestra en la Figura 7. Se observa que el sensor se afecta en presencia de estos gases de forma diferente: en el vacío, en atmósfera de N₂ o de He la resistencia de conductor orgánico aumenta respecto a la resistencia en atmósfera de O₂. Después de hacer el vacío se recupera el valor inicial de la resistencia.

Ejemplo 2c

Dicha película se expuso ocho minutos la superficie de la película a vapores de una disolución saturada de bromuro de yodo en cloruro de metileno. Esto

dio lugar a la formación de una capa superficial semiconductor de dos micras de grueso formada por micro y nanocristales de la sal $(\text{BET-TTF})_2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$.

Se cortó una muestra circular de la película de diámetro 10 mm (resistencia a temperatura ambiente es de 2,6 kOhm) y se montó sobre un tubo de vidrio con epoxi. Para activar las propiedades sensores a gases se puso el sensor en una cámara al vacío para eliminar los posibles gases o impurezas que pudieran estar absorbidos en la película. Se expuso la película los gases O_2 , N_2 y He y se midió la respuesta eléctrica mediante el método de 4 puntas dc con cuatro cables de platino de 20 micras de diámetro. La respuesta del sensor se muestra en la Figura 7. Se observa que la película es muy sensible a los gases a los que se expone aunque la respuesta es menor que la película descrita en el ejemplo 2b. Después de hacer el vacío se recuperó el valor inicial de la resistencia.

Ejemplo 2d

Se expuso dos minutos la superficie de dicha película a vapores de una disolución 1mg/mL de bromuro de yodo en cloruro de metileno. Esto dio lugar a la formación de una capa superficial semiconductor de dos micras de grueso formada por micro y nanocristales de la sal $(\text{BET-TTF})_2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$.

Se cortó una muestra rectangular $2 \times 1 \text{ mm}^2$ de la película y se midió la dependencia de la resistencia con la temperatura mediante el método de 4 puntas dc con cuatro cables de platino de 20 micras de diámetro. La resistencia de la película demuestra un alto efecto con la temperatura (Figura 8). En el rango de temperatura 28-65°C la resistencia disminuye linealmente a una velocidad de 7 % °C⁻¹.

Ensayos y resultados

A continuación, se incluyen los resultados (véase tabla 1, tabla 2 y tabla 3) de los ensayos realizados en un dispositivo sensor orgánico de acuerdo con la presente invención.

Tabla 1

N	ΔP (mbar)	ΔR (Ohm)	$\Delta R/R_0$ (%)
1	0	0	0
2	2,5	4,5	0,09
3	5,5	10,4	0,22
4	9,0	16,2	0,34
5	12,0	24,4	0,51
6	15,4	31,3	0,65
7	19,0	38,7	0,80
8	22,0	45,5	0,95
9	25,7	54,5	1,14
10	30,7	66,9	1,39
11	37,3	82,3	1,71
12	41,0	89,9	1,87
13	44,8	104,2	2,17
14	53,8	119,9	2,50
15	61,5	134,6	2,80
16	67,7	147,1	3,06
17	75,1	161,2	3,36
18	79,5	169,2	3,51
19	84,0	179,6	3,74
20	87,7	187,9	3,91
21	90,6	194,4	4,05
22	94,0	200,4	4,18
23	97,5	208,6	4,35
24	101,3	214,9	4,48
25	93,9	207,5	4,32
26	90,0	200,6	4,18
27	86,0	193,0	4,02
28	82,2	183,5	3,82

29	77,8	176,1	3,66
30	70,1	161,4	3,36
31	52,5	123,9	2,58
32	27,0	67,7	1,41
33	20,6	54,3	1,13
34	13,0	34,3	0,71
35	0	0	0
Piezosensibilidad $\kappa = \Delta R / \Delta P R_0$; $\kappa \cong 45\%$			

En dicha tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en un dispositivo sensor basado en una capa de material orgánico $(BEDT-TTF)_2I_3$, donde $\Delta P = P - P_0$ es el diferencial de presión entre la presión aplicada P y la presión ambiente P_0 ; y donde $\Delta R = R(P) - R_0$ es el diferencial de resistencia entre la resistencia a una presión aplicada $R(P)$ y la resistencia a la presión ambiente R_0 .

10

Tabla 2

Gas	$\Delta R / R_0$
Nitrógeno	-0,01
Helio	-0,01
CO ₂	0,01
CO₂+H₂O	-0,13
CO₂+CH₃OH	0,23
Oxígeno	-0,22

En dicha tabla 2 se muestra el resumen de los resultados en la sensibilidad de los gases de la resistencia de la capa de material orgánico sensor a los cambios de gases en un dispositivo sensor basado en el conductor molecular $(BEDT-TTF)_2I_xBr_{3-x}$, donde $\Delta R = R(\text{gas}) - R_0$ es el diferencial de resistencia entre la resistencia de la capa i) en presencia de un gas y la resistencia R_0 de la capa i) al vacío ($R_0 = 18 \text{ k}\Omega$).

20

Tabla 3

N	T (°C)	R(T) (kΩ)	ΔR (kΩ)	ΔR/R ₀ (%)
1	28.000	51.164	0	0
2	29.276	50.681	-0.483	-0.94
3	30.552	50.083	-1.081	-2.11
4	31.828	49.559	-1.605	-3.14
5	33.103	49.059	-2.105	-4.11
6	34.379	48.587	-2.577	-5.04
7	35.655	48.111	-3.053	-5.97
8	36.931	47.607	-3.557	-6.95
9	38.207	47.119	-4.045	-7.91
10	39.483	46.665	-4.499	-8.79
11	40.759	46.206	-4.958	-9.69
12	42.034	45.747	-5.417	-10.59
13	43.310	45.287	-5.877	-11.49
14	44.586	44.848	-6.316	-12.34
15	45.862	44.401	-6.763	-13.22
16	47.138	43.980	-7.184	-14.04
17	48.414	43.547	-7.617	-14.89
18	49.690	43.106	-8.058	-15.75
19	50.966	42.660	-8.504	-16.62
20	52.241	42.212	-8.952	-17.50
21	53.517	41.826	-9.338	-18.25
22	54.793	41.379	-9.785	-19.13
23	56.069	40.938	-10.226	-19.99
24	57.345	40.551	-10.613	-20.74
25	58.621	40.118	-11.046	-21.59
26	59.897	39.691	-11.473	-22.42
27	61.172	39.258	-11.906	-23.27
28	62.448	38.788	-12.376	-24.19
29	63.724	38.297	-12.867	-25.15
30	65.000	37.820	-13.344	-26.08

5

En dicha tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en un dispositivo sensor basado en una capa del material orgánico (BET)₂I_xBr_{3-x} donde $\Delta R = R(T) - R_0$ es diferencia de resistencia entre la resistencia a una temperatura aplicada y la resistencia a temperatura ambiente.

10

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo sensor orgánico caracterizado por el hecho de que comprende:

5 i) una capa de material orgánico sensible a los cambios de presión, tensión, deformación, temperatura y/o de gases; donde dicha capa orgánica está formada por, al menos, una sal o complejo conductor que comprende una molécula A y un dopante D, siendo dicha molécula A una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de
10 electrones capaz de formar una sal o complejo conductor, pero que sin estar dopada no presenta conductividad, y siendo dicho dopante D un compuesto aceptor o dador de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor con la molécula o macromolécula A; y

15 ii) un sustrato base, en íntimo contacto con dicha capa de material orgánico i), donde dicho sustrato base es inerte a dicha capa de material orgánico i).

2. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha molécula o
20 macromolécula A se selecciona entre un derivado del aceno, del coroneno, del tetratriafulvaleno o del tetracianoquinodimetano.

3. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicha molécula o
25 macromolécula A se selecciona entre el bis(etilendio)tetratriafulvaleno (BET-TTF) o el bis(etilenditio)tetratriafulvaleno (BEDT-TTF).

4. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho dopante D es una
30 especie volátil.

5. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que dicha especie volátil se

selecciona entre yodo, bromo, bromuro de yodo, cloro o cloruro de yodo.

6. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha sal se selecciona
5 entre $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ y $(\text{BET-TTF})_2\text{I}_x\text{Br}_{3-x}$, donde BET-TTF es bis(etilentio)tetratiafulvaleno y BEDT-TTF es bis(etilenditio)tetratiafulvaleno.

7. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato base es
10 inerte a dicha capa orgánica sensible a los cambios de presión, tensión, deformación, temperatura o de gases, pudiendo ser inorgánico, metálico, polimérico, o un cristal de tres dimensiones.

8. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 7,
15 caracterizado por el hecho de que dicho sustrato base inorgánico se selecciona entre óxido de silicio u óxido de alúmina.

9. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 7,
20 caracterizado por el hecho de que dicho sustrato base es un polímero orgánico no conductor.

10. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato base es un polímero termoplástico o elastómero.

11. Dispositivo sensor orgánico según la reivindicación
25 10, caracterizado por el hecho de que dicho sustrato base se selecciona entre policarbonato, polimetilmetacrilato, polietileno o polipropileno.

12. Dispositivo sensor orgánico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de
30 que siendo dicha capa de material orgánico i) de $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ dicho dispositivo es susceptible de aplicación como sensor de presión, tensión y/o deformación.

13. Dispositivo sensor orgánico según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por el hecho de que siendo dicha capa de material orgánico i) de (BET-TTF)₂I_xBr_{3-x} dicho dispositivo es susceptible de aplicación
5 como sensor de gases.
14. Dispositivo sensor orgánico según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, caracterizado por el hecho de que siendo dicha capa de material orgánico i) de (BET-TTF)₂I_xBr_{3-x} dicho dispositivo es susceptible de aplicación
10 como sensor de temperatura.
- 15.- Utilización del dispositivo sensor según las reivindicaciones 1 a la 14 en el campo de la electrónica molecular o electrónica de plásticos y en el campo de sensores.
- 15 16.- Utilización del dispositivo según la reivindicación 15 caracterizada porque se usa en máscaras de respiración, en dispositivos de medicina en general, automovilismo, ropa o tejidos y calzado inteligente.
- 20 17.- Utilización de un material orgánico formado por al menos una sal o complejo conductor que comprende una molécula A y un dopante D, siendo dicha molécula A una molécula o macromolécula orgánica dadora o aceptora de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor, pero que sin estar dopada no presenta conductividad, y
25 siendo dicho dopante D un compuesto aceptor o dador de electrones capaz de formar una sal o complejo conductor con la molécula o macromolécula A como sensor de los cambios de presión, tensión, deformación, y/o de gases.
- 30 18.- Utilización de un material orgánico según la reivindicación 17, como sensor de los cambios de temperatura.

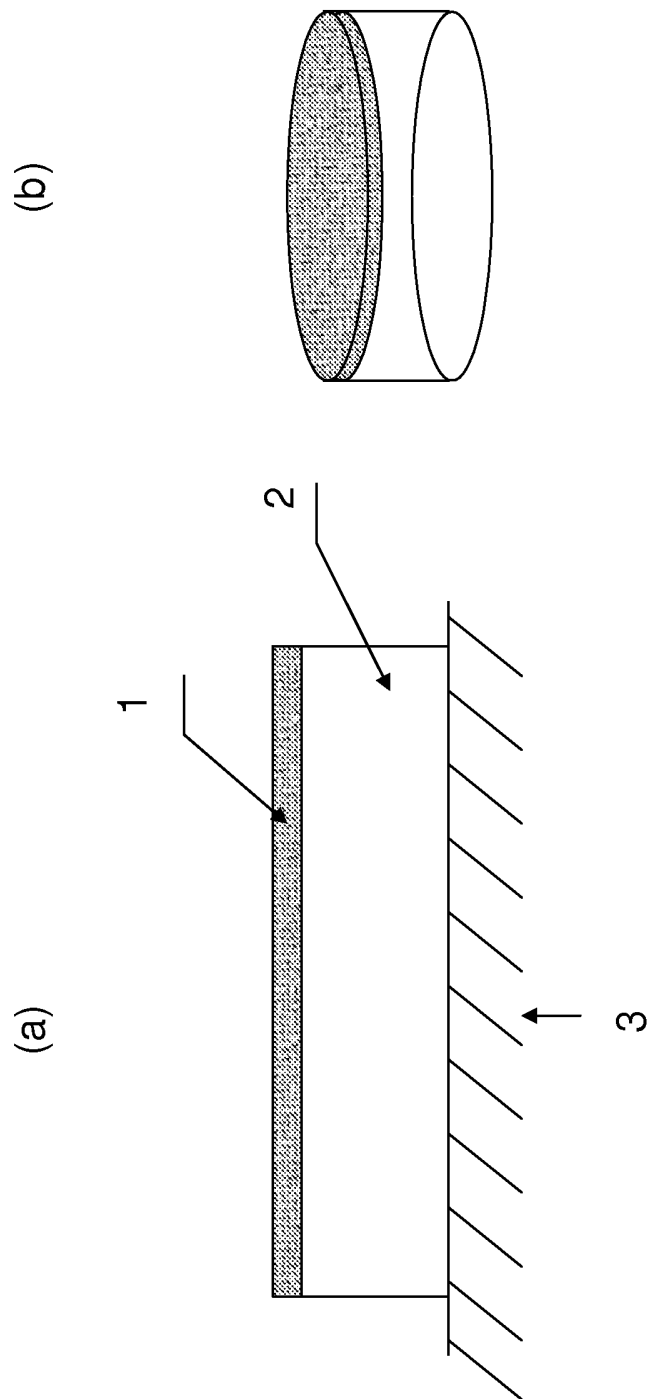


FIGURA 1

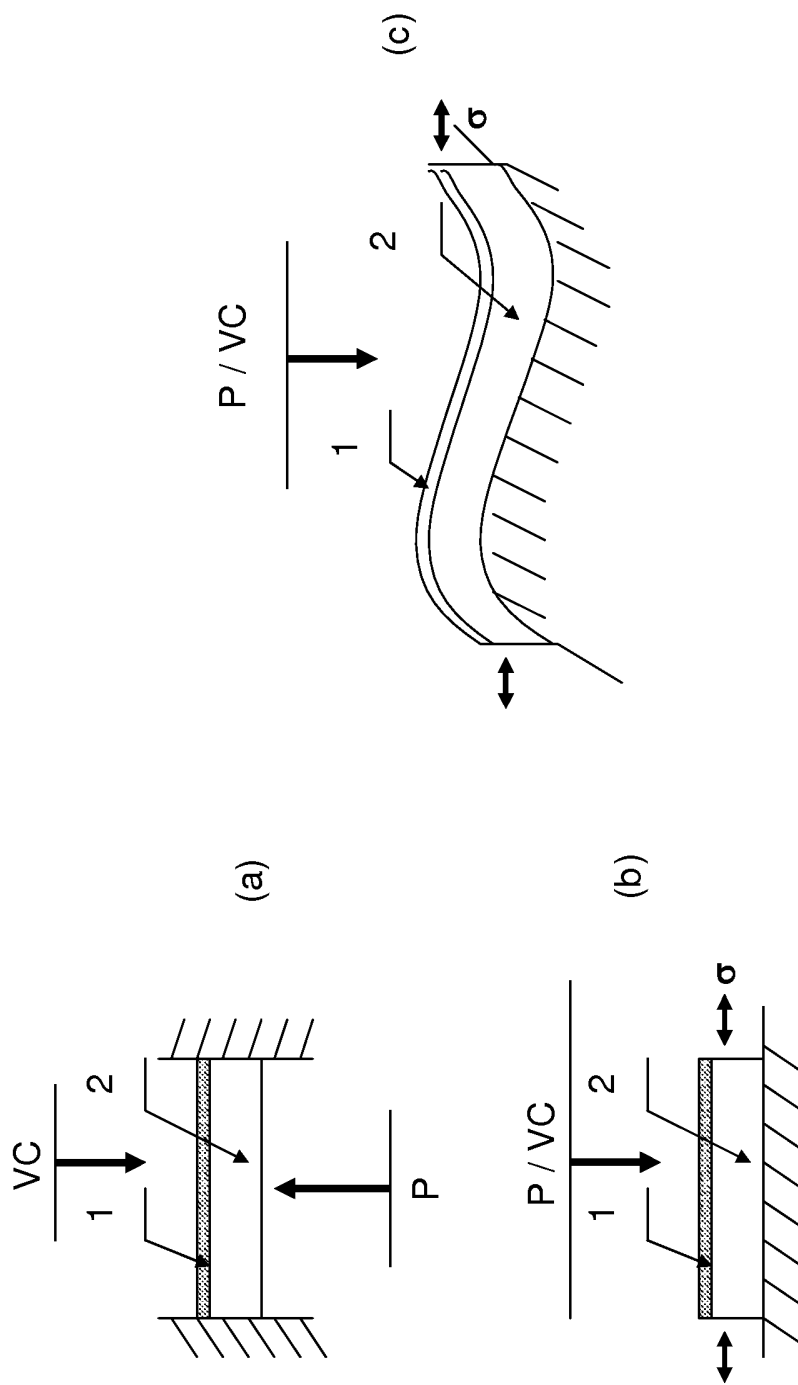
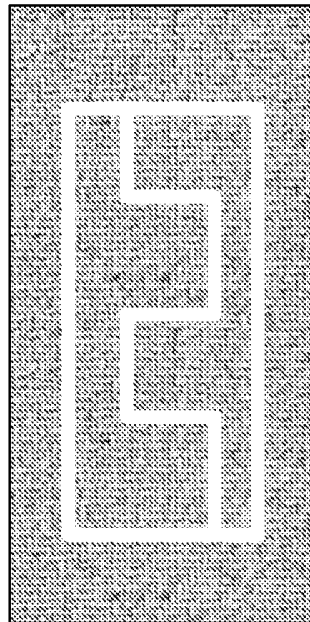
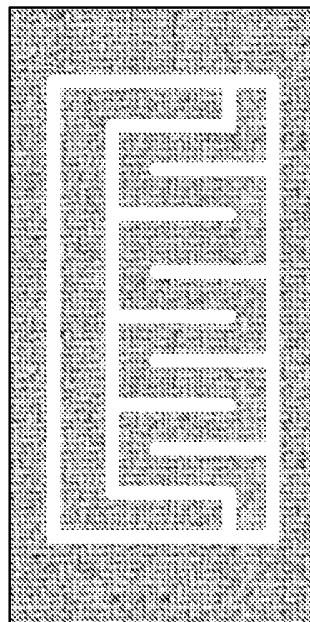


FIGURA 2



(b)



(a)

FIGURA 3

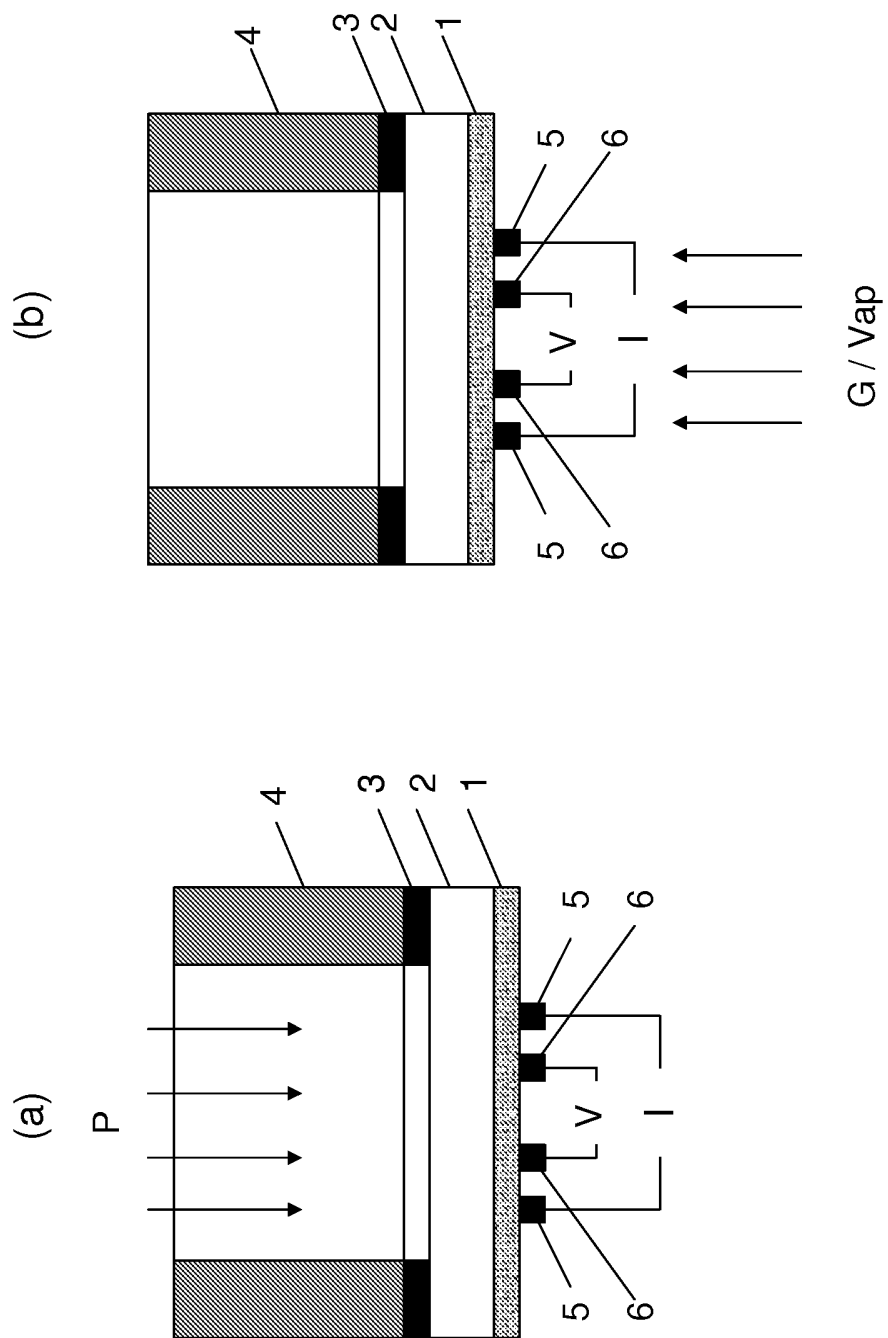


FIGURA 4

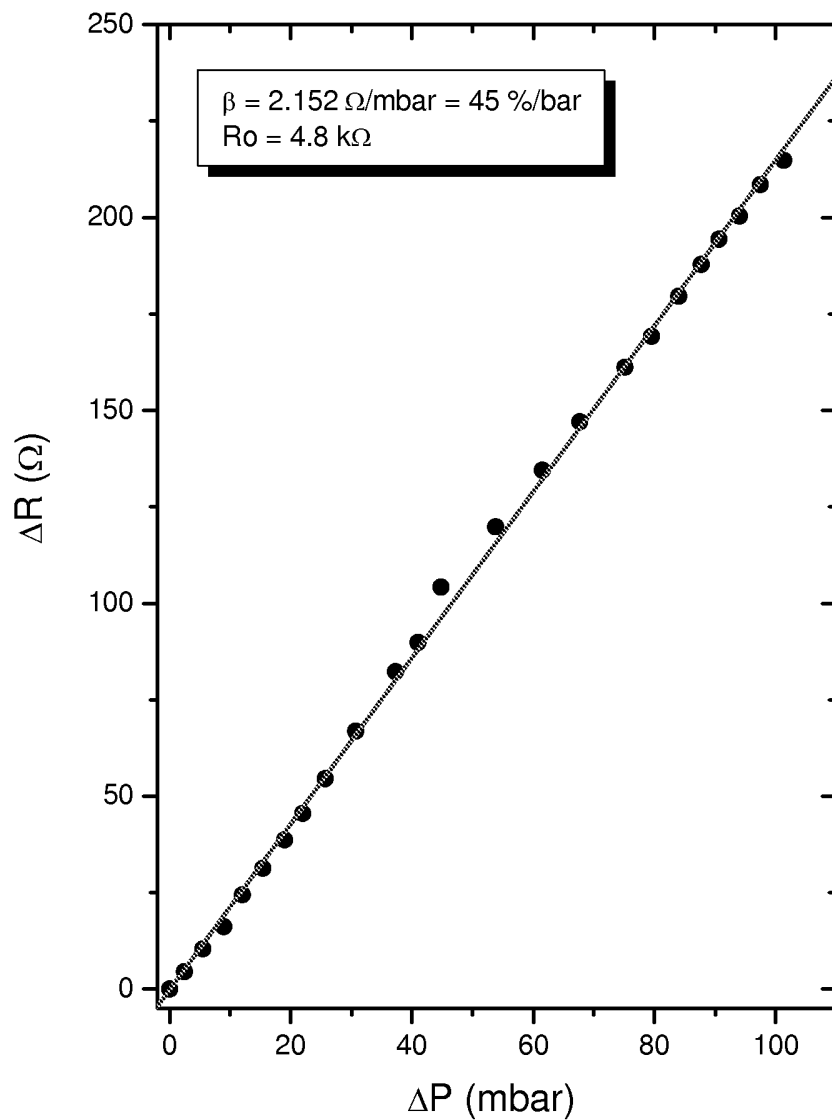


FIGURA 5

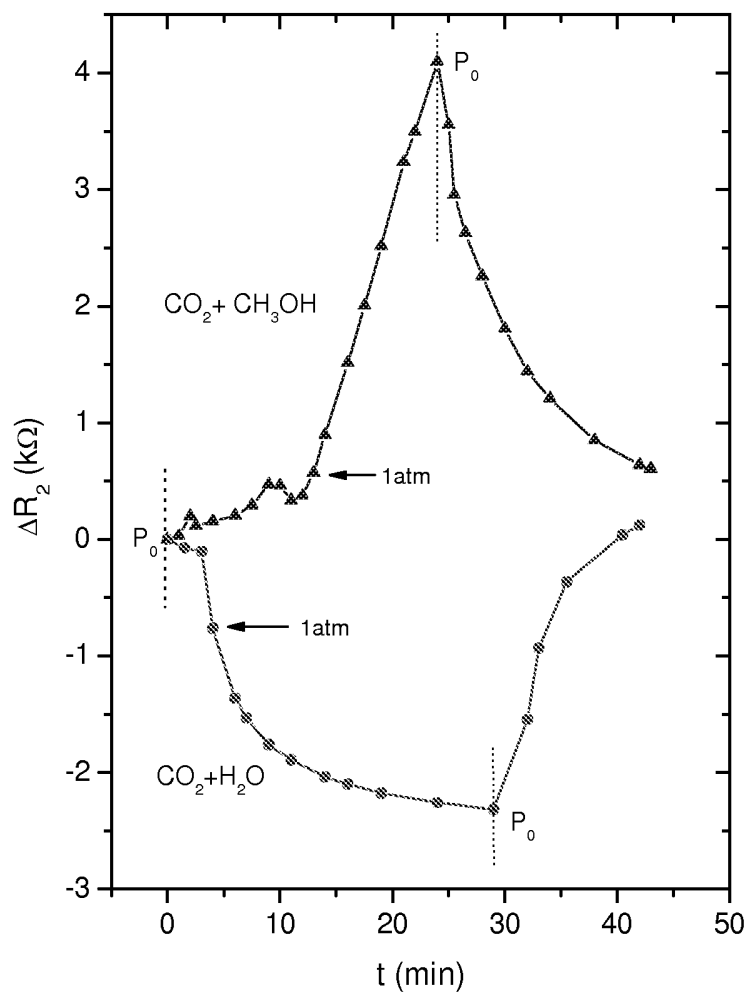


FIGURA 6

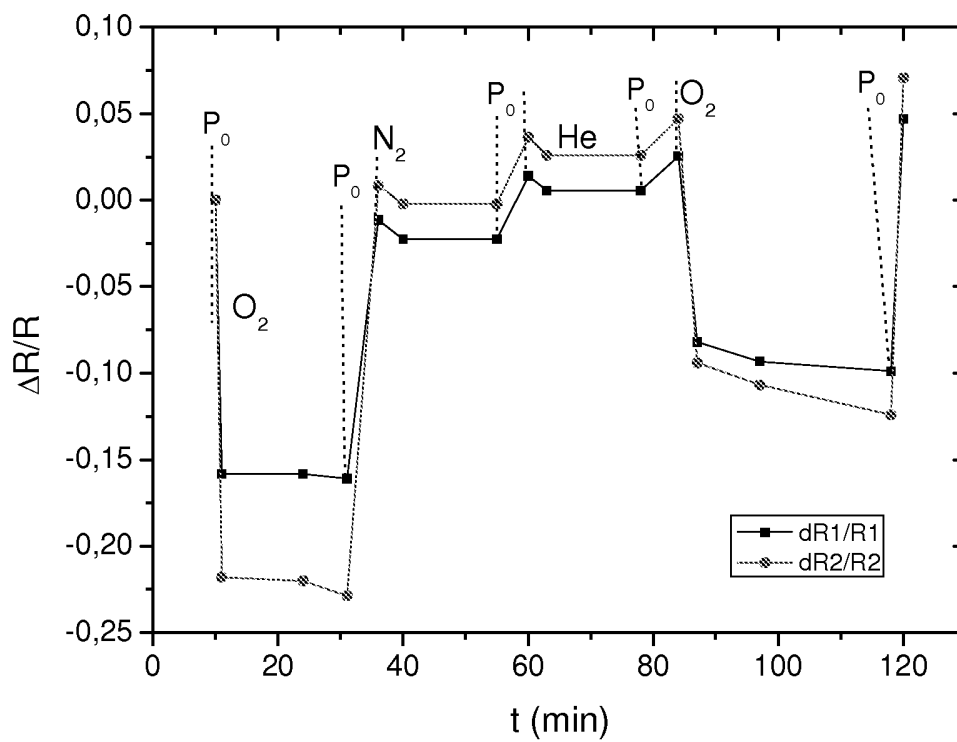


FIGURA 7

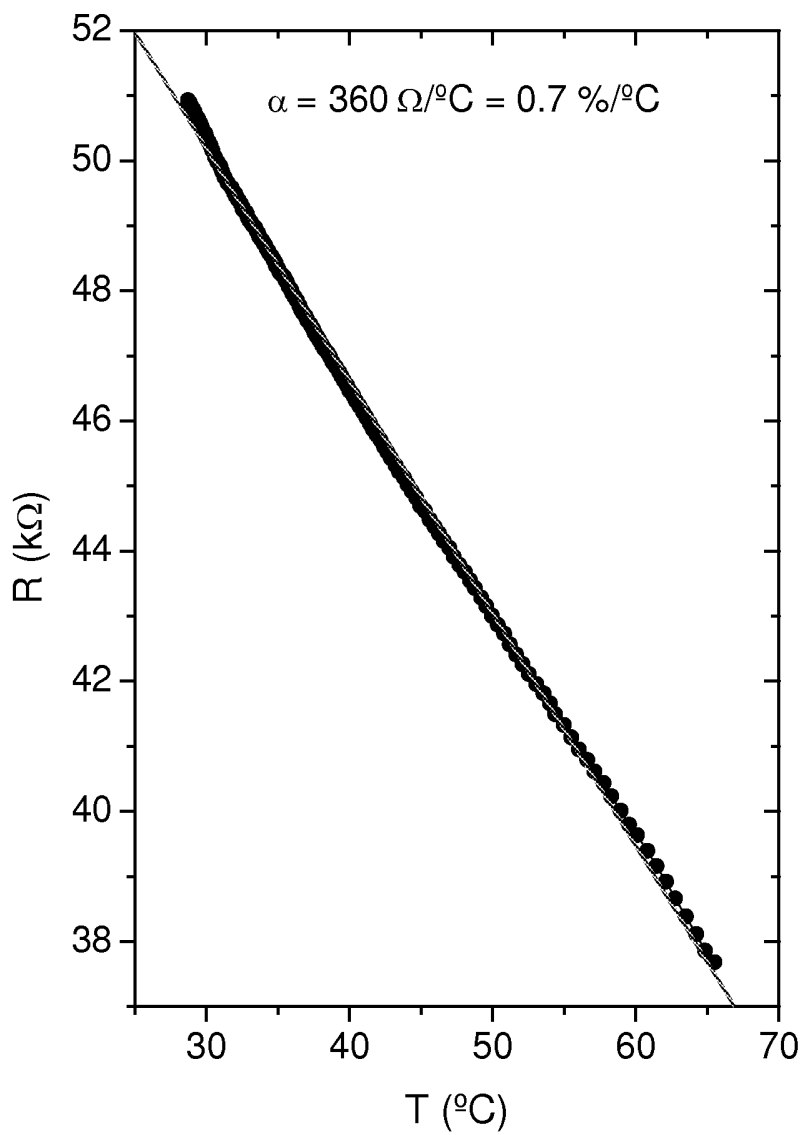


FIGURA 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 2007/070184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L, B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

OEPMPAT,EPODOC,WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1416069 A1 (ASAHI CHEMICAL IND) 06.05.2004, pages 4-6; page 9.	1-18
X	US 2004188682 A1 (KATSURA H.) 30.09.2004, page 1, page 3, page 6, page 7, page 9.	1-18
P,X	ES 2272172 A1 (CSIC) 16.04.2007, the whole document.	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30.January.2008 (30.01.2008)

Date of mailing of the international search report

(27/02/2008)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

A. Colomer Nieves

Telephone No. +34 91 349 55 42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2007/070184

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1416069 A	06.05.2004	WO 03016599 A CN 1541288 A CN 100334263 C US 2005258417 A US 7061010 B	27.02.2003 27.10.2004 29.08.2007 24.11.2005 13.06.2006
US 2004188682 A	30.09.2004	US 7037767 B JP 2004311962 A US 2006138423 A	02.05.2006 04.11.2004 29.06.2006
ES 2272172 A	16.04.2007	WO 2007014975 A	08.02.2007

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 51/00 (2006.01)

B05D 5/12 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2007/070184

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

H01L, B05D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

OEPMPAT, EPODOC, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	EP 1416069 A1 (ASAHI CHEMICAL IND) 06.05.2004, páginas 4-6; página 9.	1-18
X	US 2004188682 A1 (KATSURA H.) 30.09.2004, página 1, página 3, página 6, página 7, página 9.	1-18
P,X	ES 2272172 A1 (CSIC) 16.04.2007, todo el documento.	1-18

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.
“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

30.Enero.2008 (30.01.2008)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

27 de febrero de 2008 (27/02/2008)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

A. Colomer Nieves

Nº de teléfono +34 91 349 55 42

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº
PCT/ES 2007/070184

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
EP 1416069 A	06.05.2004	WO 03016599 A CN 1541288 A CN 100334263 C US 2005258417 A US 7061010 B	27.02.2003 27.10.2004 29.08.2007 24.11.2005 13.06.2006
US 2004188682 A	30.09.2004	US 7037767 B JP 2004311962 A US 2006138423 A	02.05.2006 04.11.2004 29.06.2006
ES 2272172 A	16.04.2007	WO 2007014975 A	08.02.2007

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L 51/00 (2006.01)

B05D 5/12 (2006.01)