

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/076740 A1

(43) Fecha de publicación internacional
14 de junio de 2012 (14.06.2012) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2011/070841
- (22) Fecha de presentación internacional:
7 de diciembre de 2011 (07.12.2011)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201031818
10 de diciembre de 2010 (10.12.2010) ES
- (71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):
FUNDACIÓN IMDEA NANOCIENCIA [ES/ES]; Facultad de Ciencias, Módulo C-IX Tercero, Avda. Tomás y Valiente, 7, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
CABANILLAS GONZÁLEZ, Juan [ES/ES]; Fundación Imdea Nanociencia, Facultad de Ciencias, Módulo C-IX Tercero, Avenida Tomás y Valiente, 7, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).
- (74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: POSITION-SENSITIVE PHOTODETECTOR, METHOD FOR OBTAINING SAME AND METHOD FOR MEASURING THE RESPONSE FROM THE PHOTODETECTOR

(54) Título : FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DEL MISMO Y PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DE LA RESPUESTA DEL FOTODETECTOR

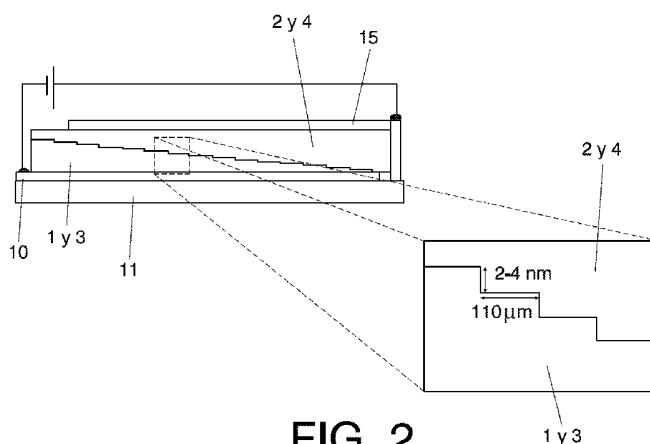


FIG. 2

(57) Abstract: The invention relates to a photodetector comprising a continuous active layer in which, in response to incident light, a signal is generated that is proportional to the incident position of the light. The invention is characterised in that the active layer comprises first (1) and second (2) organic semiconductors distributed along a longitudinal gradient corresponding to a relative concentration gradient, a structure gradient or both. The invention also relates to the method for obtaining the photodetector and to the method for measuring the response from the photodetector. The invention can be used to obtain a continuous sensor of larger dimensions than those known in the prior art, thereby increasing the operating range without altering the sensitivity thereof.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2012/076740 A1



BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

El fotodetector comprende una capa activa continua en la que al incidir luz genera una señal proporcional a la posición en la que incide dicha luz; se caracteriza porque la capa activa comprende un primer (1) y un segundo semiconductor orgánico (2) distribuidos según un gradiente longitudinal correspondiente a un gradiente de concentración relativa, un gradiente de estructura o ambos. La invención también se refiere al procedimiento de obtención del fotodetector y al procedimiento de medida de la respuesta del fotodetector. Permite obtener un sensor continuo de mayores dimensiones que los previstos en el estado de la técnica, aumentando su radio de acción sin alterar su sensibilidad.

**FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN, PROCEDIMIENTO DE
OBTENCIÓN DEL MISMO Y PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DE LA
RESPUESTA DEL FOTODETECTOR**

OBJETO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención, tal y como se expresa en el
enunciado de esta memoria descriptiva, se refiere a un
fotodetector sensible a la posición que detecta de forma
continua la posición en la que un haz de luz incide sobre
la superficie del sensor, y que tiene por objeto
10 proporcionar una configuración que permite la fabricación
de fotodetectores de mayor tamaño que permiten ampliar su
radio de acción.

La estructura del fotodetector, se obtiene mediante un
procedimiento de gran simplicidad que constituye otro
15 objeto de la invención.

También es objeto de la invención el proporcionar un
procedimiento de medida de la respuesta del fotodetector,
midiendo la corriente extraída del sensor cuando la
intensidad de la luz es conocida y constante en el tiempo,
20 o midiendo de forma separada la fotocorriente
correspondiente a dos longitudes de onda estableciendo el
cociente de corriente de las dos longitudes de onda
aplicadas alternativamente sobre el sensor.

La invención es aplicable en cualquier sector de la
25 industria en el que se requiera realizar la detección de
una posición; entre los que cabe citar:

- Sector de la seguridad, como es el caso de los
detectores de humo, detectores de movimiento para
30 detectar intrusos, escáner de ojos, detección
electrónica de huellas dactilares, etc.
- Sector de las telecomunicaciones, como por ejemplo
es detectar la alineación automática y de posición
35 para láseres o alineación de fibras ópticas.

- 2 -

- 5 - Sector de la información y computación, como por ejemplo es el caso para realizar el centrado de papel en fotocopiadoras, faxes y escáner, pantallas táctiles, sistemas avanzados de control remotos, interfaz a distancia entre humanos y ordenadores, mandos de jugadores para consolas de videojuegos y ordenadores, etc.
- 10 - Sector de la automoción, como por ejemplo es el caso de sistemas de piloto automático y asistencia a la conducción entre los que puede citarse asistencia a las distancias entre el coche y objetos u obstáculos en la trayectoria.
- 15 - Sector fotográfico y vídeo, como por ejemplo puede ser la resolución sub-píxel mediante estructuración de cada píxel.
- 20 - Sector médico, entre las que puede citarse su empleo como detector avanzado para tomografía óptica, rayos X, etc.
- 25 - Sector de la construcción entre los que puede citarse altímetros, medidores ópticos de nivel, etc.
- 30 - Sector de almacenamiento, como por ejemplo puede ser el caso de lectores de códigos de barra, detectores de etiquetas electrónicas (tags), etc.
- 35 - Sector de la medida de distancias en aplicaciones donde se debe evitar el contacto físico con el objeto, la detección remota del desplazamiento de objetos en cadenas de producción y almacenaje, alineamiento de máquinas y herramientas en procesos

- 3 -

industriales, como por ejemplo el alineamiento de un haz láser en una fibra óptica, etc.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los detectores de luz, también conocidos como
5 fotodetectores o detectores fotoeléctricos, son dispositivos que transforman una señal luminosa en una señal eléctrica que puede ser procesada electrónicamente. La respuesta de un fotodetector consiste en una intensidad de corriente a un voltaje que son proporcionales a la
10 cantidad de luz incidente (intensidad lumínica multiplicada por el tiempo de exposición). La invención se refiere a una clase concreta de fotodetectores llamados sensibles a la posición, que permiten medir la intensidad de la luz que incide en el fotodetector y además identifica el lugar
15 específico de la superficie del fotodetector donde la luz ha incidido.

Los fotodetectores sensibles a la posición se clasifican en dos tipos; un primer tipo conocidos como discretos, que son aquellos que poseen una superficie
20 activa estructurada dividida en pequeños píxeles que a través de la respuesta eléctrica de cada uno de ellos se obtiene la distribución espacial de corriente y de esta forma es posible extrapolar la posición de incidencia de la luz en la superficie del sensor. Las dimensiones de los
25 píxeles limitan la resolución del sensor y además el sistema de lectura de éstos requiere circuitos de cierta complejidad para el procesado de la señal.

El segundo tipo de fotodetector sensible a la posición, lo constituye el conocido como continuo, también
30 llamado de efecto lateral, que se utilizan en aplicaciones donde es necesario revelar con precisión el movimiento de un objeto de forma continua y en grandes desplazamientos, ya que esta funcionalidad no puede ser realizada por los discretos al necesitar píxeles de pequeñas dimensiones
35 formando un gran número de matrices.

En este caso, tal y como se muestra en la figura 1, se

basa en dos capas semiconductoras p-n donde una de las dos es mucho más conductiva que la otra. La capa resistiva (en este caso la capa p), contacta con dos electrodos metálicos separados una cierta distancia, de forma que cuando la unión p-n se ilumina por un haz de luz, la luz absorbida en las capas p y n da lugar a portadores de carga: electrones y huecos. Los portadores en la capa de mayor conductividad (en este caso la capa n) se distribuyen rápidamente a lo largo del paralelo a la unión p-n, mientras que en la capa de menor conductividad (en este caso la capa p) se genera una densidad local no uniforme de portadores. Estas distribuciones de carga tan desiguales determinan una diferencia de potencial en la dirección longitudinal paralela a la unión si el dispositivo opera en régimen fotovoltáico, o una corriente de desplazamiento lateral si el dispositivo se opera en régimen de fotodiodo entre los dos electrodos.

La magnitud de tensión y corrientes longitudinales depende de la zona de iluminación en el plano, lo cual permite detectar la posición de la luz de forma continua en toda la longitud del fotodetector. Este tipo de sensores presenta problemas para la detección de grandes desplazamientos debido a que la conducción longitudinal se realiza a través de un medio de conductividad finita, esto es, disipa corriente a medida que ésta lo atraviesa, con lo cual la longitud máxima del detector está limitada por la carga que se va perdiendo por el camino y la sensibilidad del fotodetector. En aplicaciones estándar se producen fotodetectores de dimensiones por debajo de 10 cm., y en aplicaciones que exijan control o medida de desplazamientos en rangos por encima se requiere eliminar esta limitación, hasta ahora no logrado.

Este tipo de sensores se fabrican mediante semiconductores que se basan en capas activas de silicio, que les confiere una amplia respuesta espectral con un máximo de detección en la región del infrarrojo cercano.

- 5 -

Este tipo de tecnología es relativamente costosa en gran parte debido a que los medios de fabricación de la capa activa requieren un alto grado de control en la deposición de la capa y un gasto energético considerable por unidad de
5 área de la capa.

Por otro lado, en los últimos años se han desarrollado semiconductores procesables a partir de disolución que han alcanzado un gran interés dado que las técnicas de deposición son relativamente sencillas y compatibles con la
10 fabricación a gran escala, manteniendo bajos costes de producción. En este caso se utilizan semiconductores orgánicos que emplean moléculas y polímeros conjugados o nanoestructuras de semiconductores derivadas del carbono con hibridación de tipo sp^2 como nanotubos o fullerenos, así
15 como nanocristales coloidales inorgánicos.

Diferentes estudios han desvelado el gran potencial de los semiconductores orgánicos como fotodetectores convencionales, tanto si la capa activa está basada en pequeñas moléculas como si está basada en polímeros
20 depositados desde disolución. Además de ser fácilmente procesables, los semiconductores orgánicos poseen numerosos aspectos atractivos característicos de los materiales plásticos: bajo coste, flexibilidad y ligereza. Los dispositivos basados en estos materiales satisfacen todas
25 las especificaciones requeridas para aplicaciones prácticas, lo que incluye alta eficiencia, amplio rango dinámico y tiempos de vida media largos. De hecho, recientemente se han demostrado fotodetectores de posición basados en materiales orgánicos, tanto en la estructura
30 convencional de efecto lateral, como en una geometría parecida donde la capa resistiva no es el material orgánico si no uno de los contactos eléctricos. Si bien los resultados actuales resultan prometedores, reemplazar simplemente un semiconductor inorgánico por un orgánico no
35 resuelve las limitaciones expuestas anteriormente para los dispositivos que existen en la actualidad.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Para conseguir los objetivos y resolver los inconvenientes anteriormente indicados, la invención ha desarrollado un nuevo fotodetector sensible a la posición, que, al igual que los previstos en el estado de la técnica comprende una capa activa continua en la que al incidir luz genera una señal proporcional a la posición en la que incide dicha luz, y presenta como principal novedad el hecho de que se caracteriza por que la capa activa comprende un primer y un segundo semiconductor orgánico distribuido según una configuración que determina un gradiente longitudinal en la capa activa. El gradiente longitudinal es un gradiente de concentración relativa entre el primer y el segundo semiconductor orgánico, o un gradiente de estructura o una combinación de los mismos. El primer y segundo semiconductor orgánico se encuentran dispuestos entre dos electrodos para medir la respuesta de la capa activa en su dirección transversal, al incidir luz en ella y detectar la posición longitudinal en la que ésta incide.

Esta configuración presenta la gran ventaja de tener costes de producción bajos, además de ser fácilmente procesables, flexibilidad, ligereza, alta eficiencia y un amplio rango dinámico así como tiempos de vida media largos, lo que además permite la fabricación de sensores de mayores dimensiones que amplían su radio de acción.

En una realización de la invención el gradiente de estructura es un gradiente de espesor de la capa activa, es decir el espesor de la capa activa del primer y segundo semiconductor orgánico, varían según un gradiente, que en la realización preferente de la invención el gradiente de espesor de la capa activa comprende una primera capa de un primer semiconductor orgánico donador de electrones de espesor progresivamente variable y una segunda capa de un segundo semiconductor orgánico aceptor de electrones, de espesor progresivamente variable en sentido inverso y

- 7 -

complementario al de la primera capa.

En este sentido la principal configuración del gradiente de espesor de la capa activa viene determinada porque la primera y segunda capa de espesor progresivamente variable del primer y segundo semiconductor respectivamente presentan una configuración en cuña complementarias, es decir a medida que disminuye el espesor de la primera capa orgánica, aumenta el de la segunda capa orgánica en forma de cuña.

Respecto al gradiente de concentración relativa de la capa activa, en una realización de la invención comprende una mezcla de un primer y un segundo semiconductor de materiales orgánicos, uno donador de electrones y otro aceptor de electrones que se distribuyen de forma que su concentración varía progresivamente a lo largo de la longitud de la capa activa; tal y como sucede en el caso en el que el gradiente de estructura esté determinado por el grado de cristalinidad de los dos semiconductores orgánicos en función de la posición longitudinal en la capa activa, es decir el grado de cristalinidad del primer y segundo semiconductor varían progresivamente a lo largo de la longitud de la capa activa.

La capa activa se encuentra emparedada entre dos electrodos que comprenden por ejemplo un ánodo semitransparente de óxido metálico de indio zinc y un cátodo de aluminio.

Por tanto, el concepto clave para poder detectar la posición de la luz en la superficie de la capa activa, de acuerdo con descripción realizada, es la variación gradual de la concentración de los dos semiconductores orgánico y/o de su estructura, lo que permite dos modos de operación para realizar la medida de la respuesta del fotodetector de la invención, una media de la corriente extraída a través de los electrodos, y otra basada en medidas relativas a dos longitudes de onda, para lo que se mide de forma separada la fotocorriente correspondiente a dos longitudes de onda

que inciden sobre el fotodetector y a continuación se establece el cociente de corriente de las dos longitudes de onda aplicadas alternativamente sobre la capa activa.

El primer modo consiste en que, dentro de unos límites
5 de grosor establecidos para cada material, la corriente producida depende proporcionalmente de la luz que se absorbe en ese punto de la superficie. Un punto del detector con una mayor concentración o cristalinidad o grosor de semiconductor absorbe una mayor cantidad de luz
10 que otro con una concentración o grado de cristalinidad menor. Así, el disponer de un gradiente de concentración relativa permite que la absorción de la luz varíe según la posición del haz incidente, y ello conlleva una generación de corriente dependiente, igualmente, del lugar donde
15 incide la luz. Claramente, este modo se puede utilizar únicamente cuando la fuente de luz que se use en aplicaciones prácticas tenga una intensidad lumínica conocida y constante en el tiempo.

Según fue señalado el segundo modo de medida de la
20 respuesta del fotodetector, utiliza una fuente de luz con dos longitudes de onda, lo cual permite normalizar la señal eléctrica haciéndola independiente de la intensidad del haz incidente. Este modo de operación se basa en que cada material posee una respuesta fotoeléctrica característica
25 en función de la longitud de onda de la luz incidente y distinta entre sí, es decir donde un material absorbe el otro es más transparente y viceversa. De esta forma, una parte de la capa activa rica en uno de los materiales es más sensible a ciertas regiones espectrales (ciertos
30 colores) que a otros, con lo cual la respuesta fotoeléctrica total de la capa activa conteniendo el gradiente de dos semiconductores orgánicos varía dependiendo de donde incida la luz en la superficie de la capa y de cuál sea la concentración relativa de los dos
35 semiconductores orgánicos en ese punto. Este argumento es válido también para el gradiente de estructura debido a que

- 9 -

la longitud de onda del máximo de absorción de la mezcla depende del grado de cristalinidad. Por tanto, el cociente entre la fotocorriente medida separadamente a dos longitudes de onda varía dependiendo de la posición de incidencia de la luz. Así, el sensor de la invención permite detectar una variación de la incidencia de luz en la capa activa a través del cambio en el cociente de fotocorrientes a dos longitudes de onda. Como a cada posición en la capa activa le corresponde un valor del cociente, el dispositivo permite determinar de forma precisa la posición de la luz en la capa activa. Al medir un cociente entre dos longitudes de onda, éste modo de operación es independiente de fluctuaciones acromáticas en intensidad de la luz incidente.

El sensor de la invención junto con los dos procedimientos de medida de la respuesta del fotodetector, permite la detección continua de la posición de la luz en la superficie de la capa activa, y además la resolución espacial viene dada en parte por la magnitud del gradiente y en parte por la dimensión del punto de iluminación sobre la capa activa. Para puntos de iluminación pequeños se puede fabricar muy fácilmente gradientes que permitan una resolución de unos pocos cientos de micras o menos. Por otro lado, la estructura del dispositivo es de gran simplicidad tanto de fabricación como de operación, ya que requiere sólo de dos contactos en la dirección transversal de la capa activa. La separación entre los contactos es constante a lo largo de la capa activa y viene dada por el espesor de la misma que en la realización preferente de la invención es de 100 nm, con lo cual el uso de capas activas de gran superficie no da lugar a pérdidas resistivas a diferencia de los fotodetectores del estado de la técnica en el que la corriente se transporta a lo largo de milímetros, lo que abre la posibilidad de fabricar fotodetectores de grandes dimensiones.

La utilización de semiconductores orgánicos le

-10-

confiere además la posibilidad de su uso con substratos flexibles o rígidos, de forma que en el caso de utilizar substratos flexibles de la capa activa se permite el uso del fotodetector como sensor táctil, además le permite la posibilidad de obtener dispositivos altamente sensibles a la luz en un amplio rango espectral: ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.

Por otro lado la invención se refiere al procedimiento de obtención del fotodetector sensible a la posición de la invención, en el que la configuración en cuña de la primera y segunda capa de semiconductor se obtienen por evaporación térmica del material orgánico, en cuya evaporación se interpone una pantalla desplazable gradualmente para formar la configuración en cuña.

Para el caso en el que la capa activa presente una estructura que varía progresivamente, se obtiene por un proceso de deposición desde disolución al que se le aplica un ulterior tratamiento de calentamiento realizado mediante una regulación de la temperatura según un gradiente lateral controlado entre los extremos del fotodetector. También cabe la posibilidad de que el ulterior tratamiento consista en efectuar una regulación de la exposición de la capa activa a vapor de un disolvente, mediante un tratamiento en el que se varía gradualmente el tiempo de tratamiento posterior de la capa depositada, de forma que las partes más expuestas proporcionen una respuesta mayor que las menos expuestas. La invención contempla la posibilidad de que el ulterior tratamiento pueda consistir en una combinación de los anteriores, es decir una regulación de la temperatura y una regulación de la posición de la capa activa a vapor de un disolvente.

A continuación para facilitar una mejor comprensión de esta memoria descriptiva, y formando parte integrante de la misma, se acompañan una serie de figuras en las que con carácter ilustrativo y no limitativo se ha representado el objeto de la invención.

BREVE ENUNCIADO DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Muestra una representación esquemática de un fotodetector sensible a la posición de tipo convencional, que fue descrito en el apartado de
5 antecedentes de la invención.

Figura 2.- Muestra un primer posible ejemplo de realización de la invención en el que el gradiente de la capa activa está determinado por un gradiente de estructura que está constituido por un gradiente de espesor
10 determinado por dos capas de espesor progresivamente variable en sentidos inversos y complementarios.

Figura 3.- Muestra una vista en planta del fotodetector de la figura anterior.

Figuras 4 y 5.- Muestran un procedimiento de obtención del fotodetector sensible a la posición representado en las
15 figuras 2 y 3.

Figura 6.- Muestra otro posible ejemplo de realización de un fotodetector sensible a la posición de la invención el cual está constituido por un gradiente de cristalinidad.

Figura 7.- Muestra un ejemplo del fotodetector de la figura anterior de un gradiente de cristalinidad al que se aplican dos longitudes de onda alternativamente sobre la capa activa detectándose la posición en la que incide la luz mediante la medida de forma separada de la
20 fotocorriente correspondiente a cada una de las longitudes de onda, y estableciendo el cociente de corriente de dichas dos longitudes de onda, el cual es función de la posición longitudinal en la que incide la luz.
25

DESCRIPCIÓN DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN PREFERIDAS

30 A continuación se realiza una descripción de la invención basada en las figuras anteriormente comentadas.

La figura 1 representa un fotodetector convencional, cuyo funcionamiento ya fue descrito para facilitar la comprensión del fotodetector de la invención.

35 En la figura 2 se muestra un primer ejemplo de

-12-

realización de un fotodetector de la invención en el que la capa activa presenta un gradiente de estructura consistente en un gradiente de espesor que está constituido por un primer semiconductor orgánico 1 depositado según una primera capa 3 que presenta un espesor progresivamente variable en cuña. Además la capa activa comprende un segundo semiconductor orgánico 2 depositado según una segunda capa 4 de espesor progresivamente variable en sentido inverso y complementario al de la primera capa 3, tal y como se muestra en la figura 2, de forma que ambas capas quedan dispuestas emparejadas entre dos electrodos por el correspondiente ánodo y substrato semitransparente 10 y cátodo 15, de forma que el ánodo 10 está situado sobre un soporte de vidrio 11.

El ánodo 10 es un ánodo transparente obtenido comercialmente que consiste en una capa delgada de óxido metálico de indio zinc de aproximadamente 100 nm depositada sobre un substrato de vidrio transparente 11.

Respecto al cátodo 15, cabe señalar que en la realización de la invención es de aluminio.

Para obtener el fotodetector descrito con ayuda de la figura 2, se utiliza el procedimiento que a continuación se describe con ayuda de las figuras 3 y 4.

Así, la fabricación de este sensor se realiza mediante un dispositivo de evaporación térmica 5 en el que se incluye un soporte 11 sobre el que se dispone la capa delgada que constituye el ánodo y el substrato semitransparente 10, tal y como fue descrito.

El dispositivo de evaporación térmica 5 está dotado de una marmita de evaporación 6 en la que se incluye el primer semiconductor orgánico 1, que queda dispuesta sobre un filamento de tungsteno 7, para calentar la marmita y producir la evaporación del primer semiconductor orgánico 1 formando un cono de evaporación 8, en el que se interpone una pantalla 9 que cubre el ánodo 10.

La pantalla 9 está motorizada, para lo que incluye una

-13-

cremallera 12 en la que engrana un piñón 13 que es accionado por un motor no representado.

Así, inicialmente la pantalla 9 se encuentra cubriendo el ánodo 10, de forma que al efectuarse el avance de la pantalla 9, llega un momento en el que el extremo del ánodo 10 queda ubicado dentro del cono de evaporación 8, de forma que comienza la deposición del primer semiconductor orgánico 1 sobre el ánodo 10 y simultáneamente se va produciendo el desplazamiento de la pantalla 9 por el accionamiento del motor, que es accionado por un sensor 14, que detecta el espesor de la primera capa 3 que se va formando por la deposición del primer semiconductor orgánico 1, tal y como se muestra en las figuras 4 y 5.

En base a la descripción realizada, se comprende fácilmente que la primera capa 1 se deposite en forma de cuña, de forma que a continuación en la marmita de evaporación 6 se da la vuelta a la primera capa 1 y se dispone el segundo semiconductor orgánico 2, en el que mediante la pantalla motorizada 9 que se desplaza en el mismo sentido, se produce la deposición de una segunda capa 4 constituida por el segundo semiconductor orgánico 2.

Dando lugar a una capa única de espesor total aproximadamente constante a lo largo de la dirección del ánodo.

Finalmente se deposita el cátodo 15 de aluminio con un espesor aproximadamente de 100 nm y aproximadamente 1 cm., de largo por 0,3 de ancho sobre la segunda capa 4.

Como se aprecia en el detalle de la figura 1 el plano inclinado de la primera capa 3 y segunda capa 4 se forma con pequeños escalonamientos determinados por el desplazamiento del motor, de acuerdo con las dimensiones mostradas en el detalle, que en este ejemplo son 110 μm de longitud por 2 a 4 nm de altura.

En la figura 6 se muestra otro posible ejemplo de realización en el que la capa activa está constituida por

-14-

un gradiente de cristalinidad entre el primer semiconductor 1 y el segundo semiconductor 2, realizándose una mezcla de los mismos. En este caso los electrodos se depositan de la misma manera que ha sido descrita con anterioridad, 5 obteniéndose el ánodo con el substrato semitransparente 10 y cátodo 15.

En este caso el primer semiconductor 1 y segundo semiconductor 2 se depositan desde disolución por métodos tales como inyección de tinta, spin coating, dip coating, 10 doctor blading, etc., que son conocidos en el estado de la técnica, por lo que no se describen en mayor detalle. En el ejemplo de realización el primer semiconductor orgánico 1 y el segundo semiconductor orgánico 2, puede ser una mezcla de un polímero semiconductor y un fulereno, o dos polímeros 15 semiconductores. La capa de mezcla obtenida depende fuertemente del tratamiento que se le haga ulterior a la deposición desde disolución. Así, por ejemplo el tratamiento posterior incluye el calentado y la exposición de la capa a vapor del disolvente, de forma que induce un 20 grado de cristalización en las capas, que depende de la temperatura y la duración del tratamiento, de forma que se obtiene un gradiente de cristalinidad lateral que permite que la absorción de la luz varíe según la posición del haz incidente, lo que conlleva una generación de corriente 25 dependiente del lugar donde incide la luz en el fotodetector.

Para generar una respuesta eléctrica que dependa de la posición de la luz, se hace un tratamiento inhomogéneo a lo largo del fotodetector. Por ejemplo, exponiendo el 30 fotodetector a un gradiente de temperatura lateral controlado entre los dos extremos del fotodetector durante su fabricación. Así por ejemplo en uno de los extremos se somete el fotodetector a una fuente de frío y en el otro a una fuente de calor de forma que la zona expuesta a mayor 35 temperatura posee un mayor grado de cristalinidad en la capa activa, lo cual se ha representado con la referencia

numérica 16, y la zona expuesta a una menor temperatura posee un menor grado de cristalinidad en la capa activa, lo que se ha representado con la referencia 17.

Otra forma de obtener la configuración de la figura 6, 5 consiste en variar el tiempo de exposición al vapor de disolvente de forma que las partes más expuestas den una respuesta mayor que las menos expuestas.

En cualquiera de las configuraciones descritas, para poder detectar la posición de la luz en la superficie de la 10 capa activa, se puede realizar mediante dos procedimientos de operación diferentes, uno en función de la corriente extraída y otro basado en medidas relativas a dos longitudes de onda, tal y como se muestra en la figura 7.

El procedimiento que es función de la corriente 15 extraída consiste en que, dentro de unos límites de grosor establecidos para cada material semiconductor, la corriente producida depende proporcionalmente de la luz que se absorbe en ese punto de la superficie. Un punto del detector con una mayor concentración de semiconductor o de 20 cristalinidad absorbe una mayor cantidad de luz que otro con una concentración o grado de cristalinidad menor. Así, al disponer de un gradiente de concentración o cristalinidad lateral, permite que la absorción de luz varíe según la posición del haz incidente, y esto conlleva 25 una generación de corriente dependiente igualmente del lugar en donde incide la luz. Claramente esta forma de operación se puede utilizar únicamente cuando la fuente de luz que se use en aplicaciones prácticas tenga una intensidad lumínica conocida y constante en el tiempo.

30 Esto mismo es aplicable para el sensor con gradiente de espesor variable descrito con ayuda de las figuras 2 a 5.

El segundo modo de operación utiliza una fuente de luz 19 con dos longitudes de onda λ_1 y λ_2 , lo cual permite 35 normalizar la señal eléctrica haciéndola independiente de

-16-

la intensidad del haz incidente. Este modo de operación se basa en que cada material posee una respuesta fotoeléctrica característica en función de la longitud de onda de la luz incidente y distinta entre sí, es decir donde un material absorbe el otro es más transparente y viceversa. De esta forma una parte de la capa activa rica en uno de los materiales es más sensible a ciertas regiones espectrales que a otras, con lo cual la respuesta fotoeléctrica total de la capa activa conteniendo el gradiente de dos semiconductores orgánicos varía dependiendo de donde incida la luz en la superficie de la capa y de cuál sea la concentración relativa de los dos semiconductores orgánicos en ese punto. Por tanto, el cociente entre la fotocorriente de medida separadamente a dos longitudes de onda varía dependiendo de la posición de incidencia de la luz. Así, el dispositivo permite detectar una variación de la incidencia de la luz en la capa activa a través del cambio en el cociente de fotocorrientes a dos longitudes de onda. Como a cada posición en la capa activa corresponde un valor de corriente, el dispositivo permite determinar de forma precisa la posición de la luz en la capa activa. Al medir un cociente entre dos longitudes de onda este modo de operación es independiente de fluctuaciones en intensidad de la luz incidente.

En la figura 7 se muestra un ejemplo de realización para medir la posición de un objeto 20 en el que al incidir la fuente de luz 19 con la longitud de onda λ_1 y alternadamente con una longitud de onda λ_2 , la luz es reflejada a la capa activa 1 y 2 en cuyo lugar en el que incide proporciona la posición del objeto 20, para lo que se mide de forma separada la fotocorriente correspondiente a las longitudes de onda λ_1 y λ_2 mediante un procesador 18, y este mismo circuito establece el cociente entre los dos valores, de forma que a cada punto de iluminación sobre la superficie de la capa activa le corresponde un valor de

-17-

dicho cociente; detectándose así la posición del objeto 20.

También cabe señalar que la invención puede ser aplicada para obtener un fotodetector continuo en dos dimensiones aplicando el concepto que tradicionalmente se utiliza en los fotodetectores para realizar la medida en una dimensión (efecto lateral), para lo que sobre la capa activa se emplean tres electrodos que se utilizan para detectar la posición en la dirección accesible con el detector de la invención descrito, mientras que con otros dos contactos laterales se detecta la dirección perpendicular, de manera que con tres lecturas eléctricas, una en cada contacto se puede conocer la posición en dos dimensiones de la superficie del detector.

En base a la descripción realizada, se comprende fácilmente que la invención es aplicable en procesos en los que se requiere un cierto control de la posición de un objeto, para lo que se requiere una fuente de luz emisora 19, el fotodetector compuesto por los semiconductores orgánicos 1 y 2 de la invención y un procesador 18 de la señal que lee la fotocorriente en el dispositivo a dos longitudes de onda separadamente, también puede ser aplicable para detectar el alineamiento de un haz láser 19 en una cavidad dentro de una fibra.

El mismo concepto puede aplicarse por ejemplo para medidas de longitud en aplicaciones en las que no se requiera contacto físico con el objeto ya que el dispositivo permite establecer la distancia relativa entre dos puntos. Esto se realiza teniendo en cuenta el valor de cociente de fotocorrientes a dos longitudes de onda en la posición inicial y final y la curva de calibración de cociente de fotocorrientes en función de la posición.

Otra posible aplicación del dispositivo es como sensor para determinar cambios en un parámetro físico externo (temperatura, presión, ph, etc.) en este caso el desplazamiento de la luz en la superficie del sensor viene provocado por el paso previo del haz a través de un medio

-18-

cuyo índice de refracción es susceptible de cambio debido al parámetro externo que se pretende controlar.

Finalmente en lugar de utilizar un substrato de vidrio 11, si se utiliza un substrato de plástico 11 como soporte por debajo del ánodo y substrato semitransparente 10, permite el uso del dispositivo fotoeléctrico como sensor táctil. Esta aplicación se basa en la deformación mecánica sufrida por el plástico, lo que da lugar a un cambio en la posición de la luz incidente en la capa activa, lo que detecta la deformación del plástico y sensor detectando su activación. Además, la magnitud de la deformación sufrida por el plástico también es susceptible de ser medida a través de la magnitud del desplazamiento de la luz en la superficie de la capa activa.

15

REIVINDICACIONES

1.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, que comprende una capa activa continua en la que al incidir luz genera una señal proporcional a la posición en la que incide dicha luz; caracterizado por que la capa activa comprende un primer (1) y un segundo semiconductor orgánico (2) distribuidos según una configuración que determina un gradiente longitudinal en la capa activa, seleccionado entre un gradiente de concentración relativa entre el primer (1) y el segundo semiconductor orgánico (2), un gradiente de estructura y combinación de los anteriores; estando el primer (1) y el segundo semiconductor orgánico (2) dispuestos entre dos electrodos (10 y 15) para medir la respuesta en la dirección transversal de la capa activa, al incidir luz en ella y detectar la posición longitudinal en la que ésta incide.

2.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 1, caracterizado por que el gradiente de estructura es un gradiente de espesor de la capa activa.

3.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 2, caracterizado por que el gradiente de espesor de la capa activa comprende una primera capa (3) de un primer semiconductor orgánico (1) donador de electrones de espesor progresivamente variable; y una segunda capa (4) de un segundo semiconductor orgánico (2) aceptor de electrones, de espesor progresivamente variable en sentido inverso y complementario al de la primera capa (3).

4.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 3, caracterizado por que la primera (3) y segunda capa (4) de espesor progresivamente variable de un primer (1) y un segundo semiconductor (2) respectivamente presentan una configuración en cuña complementarias.

5.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 1, caracterizado por que el gradiente de concentración relativa de la capa activa comprende una

-20-

mezcla de un primer (1) y un segundo semiconductor de materiales orgánicos (2), uno donador de electrones y otro aceptor de electrones que se distribuyen de forma que su concentración varía progresivamente a lo largo de la longitud de la capa activa.

5
6.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 1, caracterizado por que el gradiente de estructura está determinado por el grado de cristalinidad de los semiconductores orgánicos en función de la posición longitudinal en la capa activa.

10
7.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 1, caracterizado por que la capa activa con los electrodos está dispuesta sobre un substrato (11) seleccionado entre un substrato rígido y un substrato flexible para conformar en este último caso un sensor táctil.

15
8.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 1, caracterizado por que los electrodos comprenden un ánodo transparente de óxido metálico de indio zinc depositado sobre un substrato semitransparente y un cátodo (15) de aluminio, entre los que la capa activa queda emparedada.

20
9.- **FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 1, caracterizado por que la capa activa tiene un espesor de 100 nm.

25
10.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según reivindicación 4, caracterizado por que la configuración en cuña de la primera (3) y segunda capa (4) del semiconductor se obtienen por evaporación térmica del material orgánico, en cuya evaporación se interpone una pantalla (9) desplazable gradualmente para formar la configuración en cuña.

30
35
11.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN**, según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa activa cuya estructura varía

-21-

progresivamente se obtiene por un proceso de deposición desde disolución al que se le aplica un ulterior tratamiento seleccionado entre un tratamiento de calentamiento realizado mediante una regulación de temperatura según un gradiente lateral controlado entre los extremos del fotodetector; una regulación de la disposición de la capa activa a vapor de un disolvente, mediante un tratamiento en el que varía gradualmente el tiempo de tratamiento posterior de la capa depositada; y una combinación de los anteriores.

12.- PROCEDIMIENTO DE MEDIDA DE LA RESPUESTA DE UN FOTODETECTOR SENSIBLE A LA POSICIÓN, según reivindicación 1, caracterizado por que la medida de la respuesta en la dirección transversal de la capa activa, comprende realizar una medida seleccionada entre medir la corriente extraída a través de los electrodos, cuando la intensidad de la luz es conocida y constante en el tiempo; y medir de forma separada la fotocorriente correspondiente a dos longitudes de onda (λ_1 y λ_2) y establecer el cociente de corriente de las dos longitudes de onda aplicadas alternativamente sobre la capa activa.

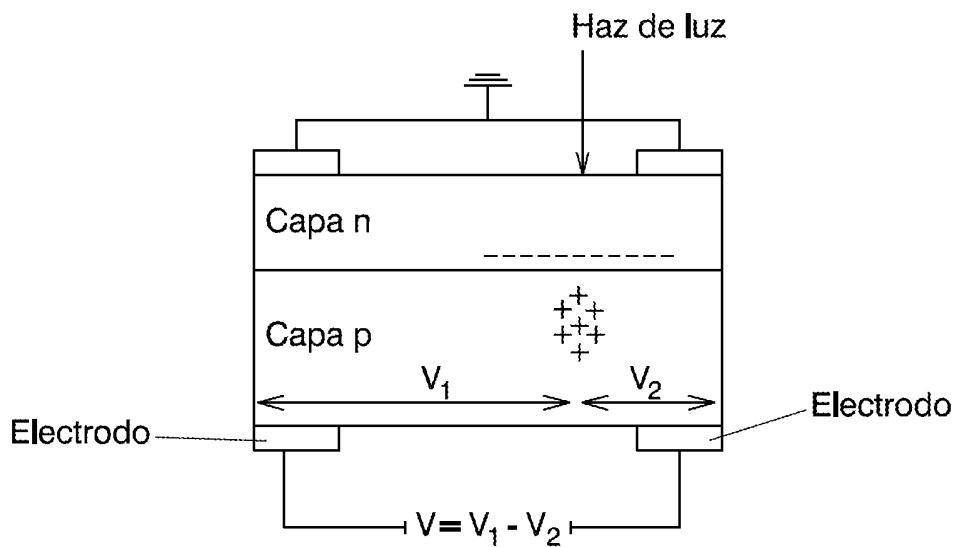


FIG. 1

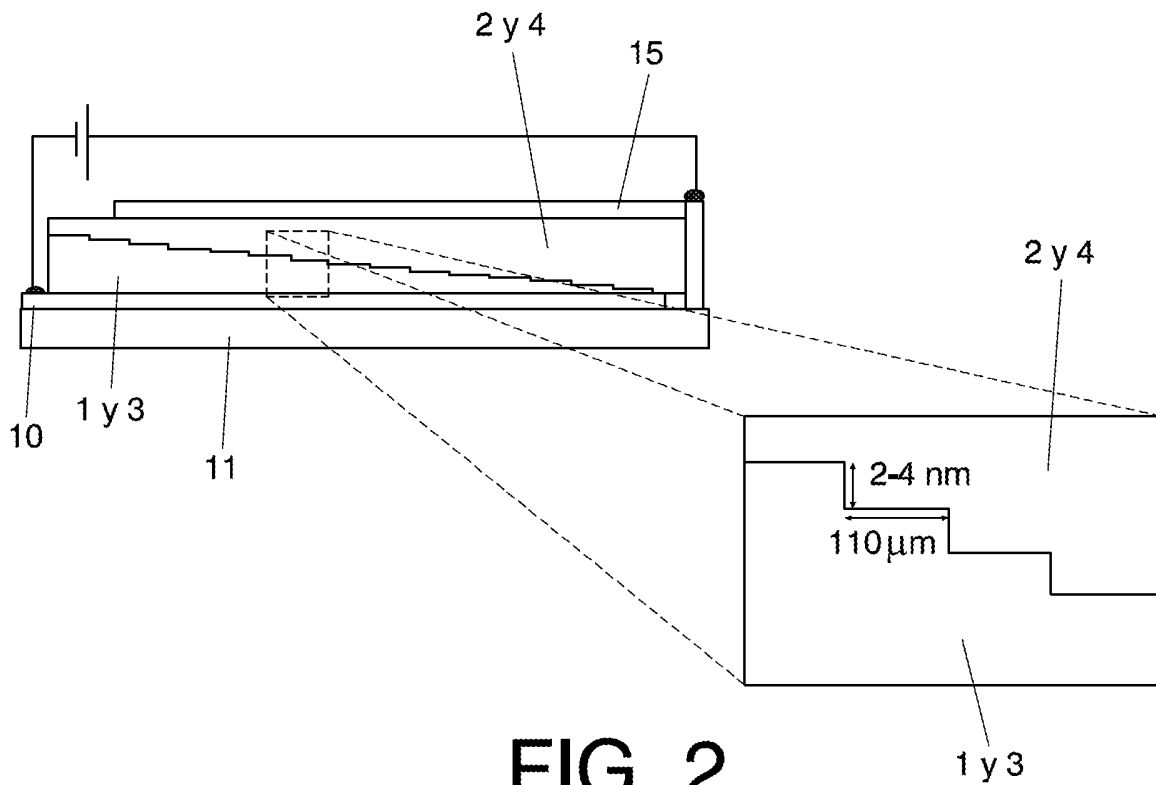


FIG. 2

2/4

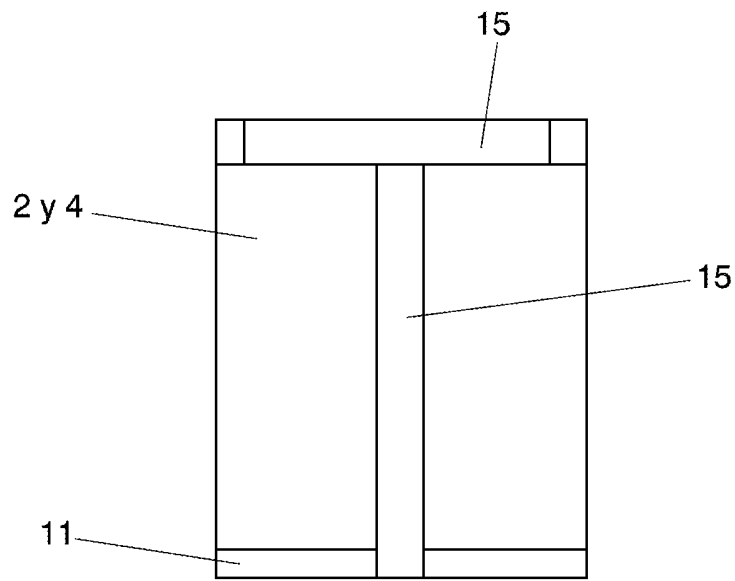


FIG. 3

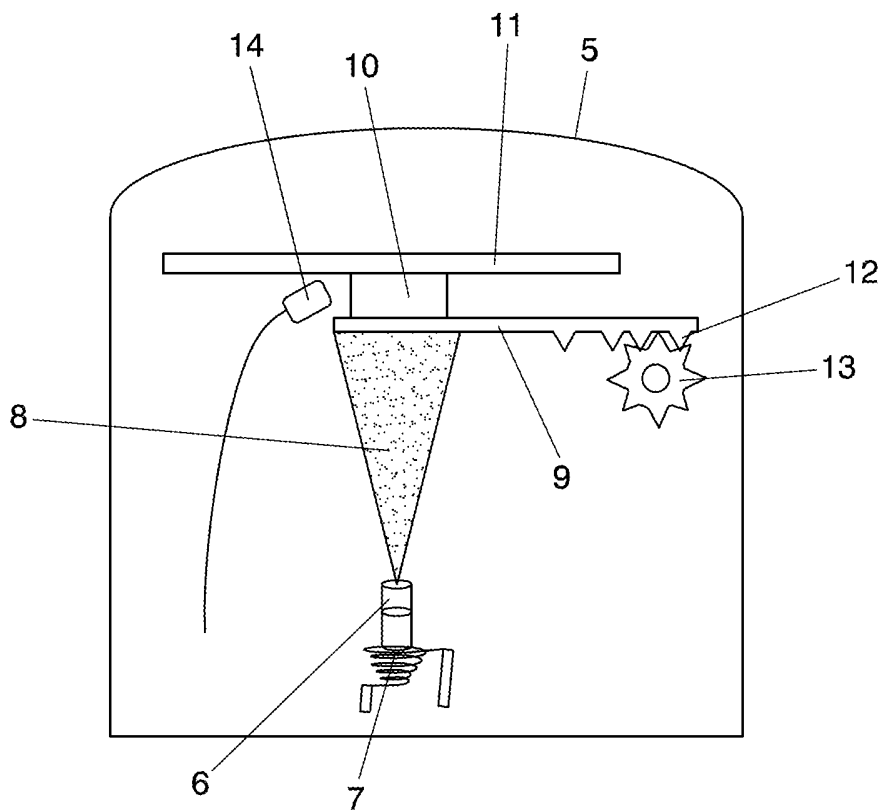


FIG. 4

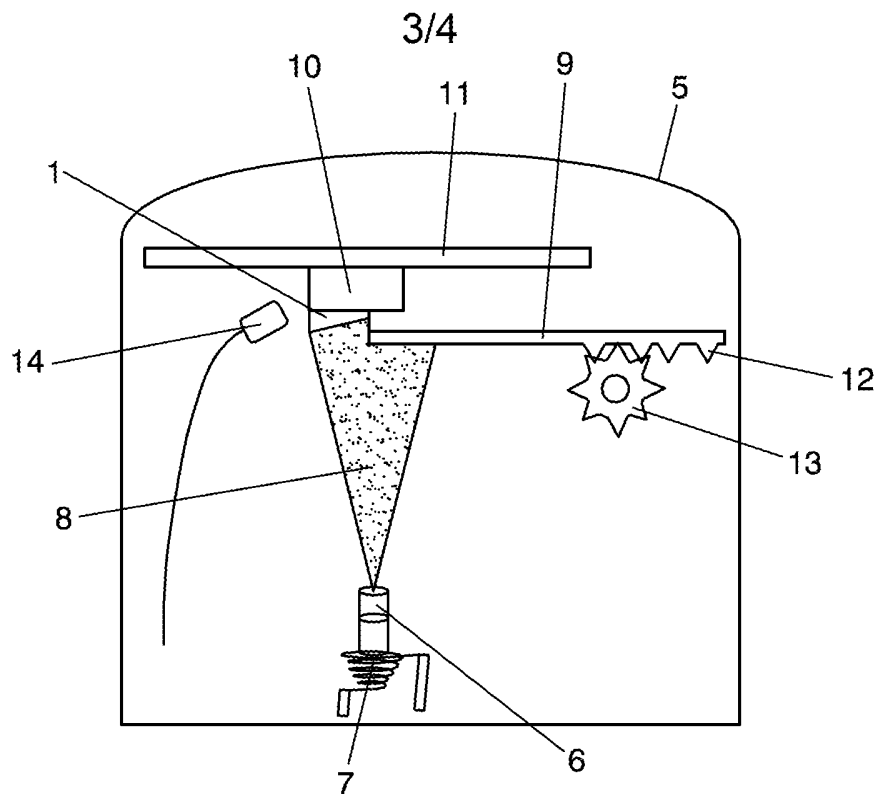


FIG. 5

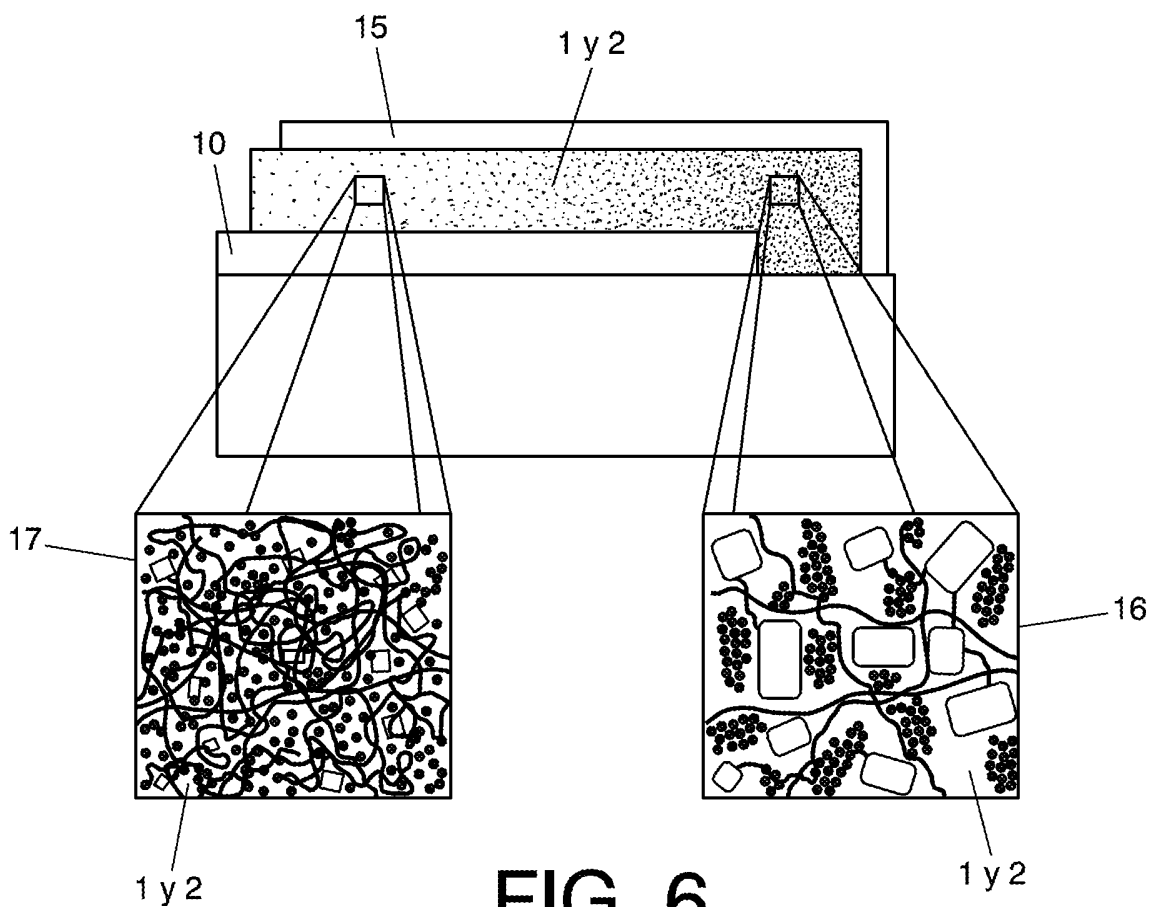


FIG. 6

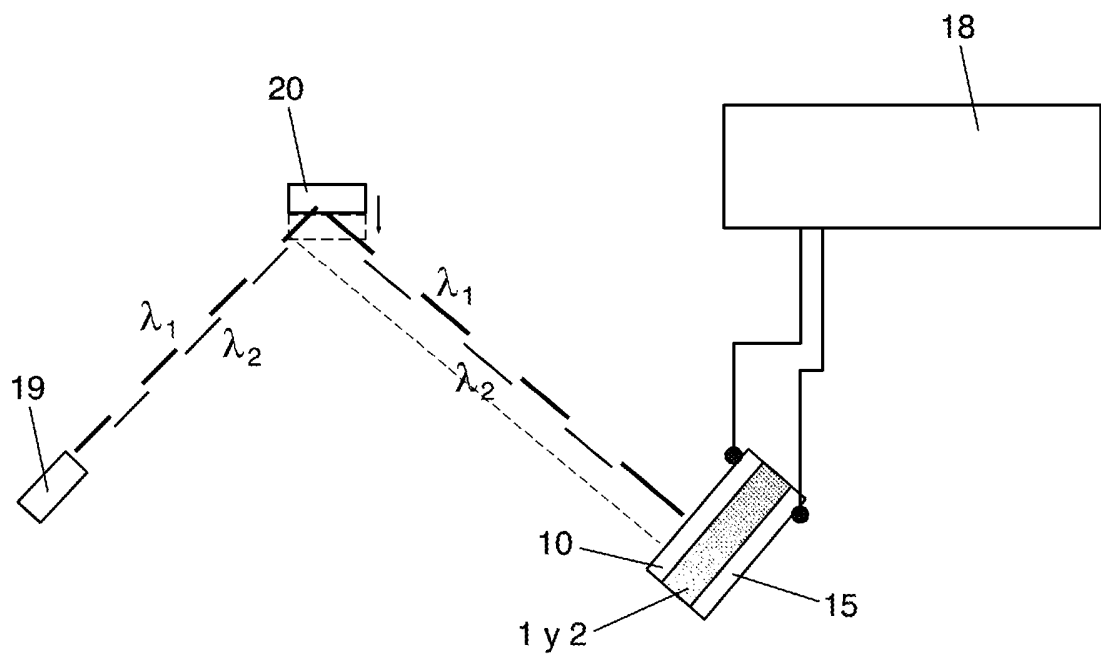


FIG. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42 (2006.01)

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

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)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, INSPEC, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 2007176165 A1 (FORREST STEPHEN R ET AL.) 02/08/2007, paragraphs[17 - 19]; paragraphs[39 - 52]; paragraph [68]; figure 1. | 1-12 |
| A | US 2005005964 A1 (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK ET AL.) 13/01/2005, paragraph [4]; paragraphs[27 - 28]; paragraphs[71 - 83]; paragraph [93]; paragraphs[121 - 123]; figures 1 - 3. | 1-9 |
| A | US 5674597 A (SANYO ELECTRIC CO) 07/10/1997, column 10, lines 15 - 40; | 1 |
| A | JP 4357694 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 10/12/1992, Abstract from DataBase EPODOC. Retrieved of EPOQUE [on line] [retrieved on 03/05/2012] | 1 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|---|

Date of the actual completion of the international search
04/05/2012

Date of mailing of the international search report
(07/05/2012)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
E. Pina Martínez

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3498552

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2011/070841

| C (continuation). | | DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |
|-------------------|--|-------------------------------------|
| Category * | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 2010014100 A1 (KOREA ADVANCED INST SCI & TECH) 21/01/2010, description; figures. | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070841

Information on patent family members

| Patent document cited in the search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|-----------------------------------|
| US2007176165 A | 02.08.2007 | US2004178325 A US6995445 B | 16.09.2004 07.02.2006 |
| ----- US5674597 A | ----- 07.10.1997 | ----- JP8031574 A JP3249297B2 B | ----- 02.02.1996 21.01.2002 |
| ----- JP4357694 A | ----- 10.12.1992 | ----- NONE | ----- |
| ----- US2005005964 A | ----- 13.01.2005 | ----- JP2005032852 A | ----- 03.02.2005 |
| ----- US2010014100 A | ----- 21.01.2010 | ----- KR100938164 B KR20100126165 A | ----- 21.01.2010 01.12.2010 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070841

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L51/42 (2006.01)

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

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)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, INSPEC, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones nº |
|------------|---|--|
| A | US 2007176165 A1 (FORREST STEPHEN R ET AL.) 02/08/2007, párrafos[17 - 19]; párrafos[39 - 52]; párrafo [68]; figura 1. | 1-12 |
| A | US 2005005964 A1 (MATSUSHITA DENKI SANGYO KK ET AL.) 13/01/2005, párrafo [4]; párrafos[27 - 28]; párrafos[71 - 83]; párrafo [93]; párrafos[121 - 123]; figuras 1 - 3. | 1-9 |
| A | US 5674597 A (SANYO ELECTRIC CO) 07/10/1997, column 10, líneas 15 - 40; | 1 |
| A | JP 4357694 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 10/12/1992, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE [en línea] [recuperado el 03/05/2012] | 1 |

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

| | |
|--|--|
| <p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"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).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p> | <p>"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.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"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.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p> |
|--|--|

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
04/05/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.

07 de mayo de 2012 (07/05/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

E. Pina Martínez

Nº de teléfono 91 3498552

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2011/070841

| C (Continuación). | | DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES |
|-------------------|--|--|
| Categoría * | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes | Relevante para las reivindicaciones n° |
| A | US 2010014100 A1 (KOREA ADVANCED INST SCI & TECH) 21/01/2010, descripción; figuras. | 1 |

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2011/070841

| Documento de patente citado en el informe de búsqueda | Fecha de Publicación | Miembro(s) de la familia de patentes | Fecha de Publicación |
|---|----------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| US2007176165 A | 02.08.2007 | US2004178325 A US6995445 B | 16.09.2004 07.02.2006 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| US5674597 A | 07.10.1997 | JP8031574 A JP3249297B2 B | 02.02.1996 21.01.2002 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| JP4357694 A | 10.12.1992 | NINGUNO | |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| US2005005964 A | 13.01.2005 | JP2005032852 A | 03.02.2005 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| US2010014100 A | 21.01.2010 | KR100938164 B KR20100126165 A | 21.01.2010 01.12.2010 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |