

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 123**

21 Número de solicitud: 201631059

51 Int. Cl.:

G01N 31/00

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

01.08.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.03.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070558

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)
Ciudad Universitaria de Cantoblanco, Pabellón C
Eistein 13, 2ª Planta
28049 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**PAU VIZCAÍNO, José Luis ;
REDONDO CUBERO, Andrés y
GÓMEZ CASTAÑO, María Teresa**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Sensor de humedad**

57 Resumen:

Sensor de humedad.

La presente invención proporciona un sensor de humedad para la detección de la humedad acumulada mediante lectura electrónica y óptica, que comprende un soporte sólido y una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 {mi}m, donde la lámina de nitruro de cinc está dispuesta sobre el soporte sólido. Asimismo, la invención proporciona un procedimiento para la preparación del sensor de humedad de la invención.

El sensor de la invención puede ser usado para la detección de humedad en alimentos, productos electrónicos, fármacos, armamento, elementos de construcción y obras de arte. Así como para la detección de la transpiración en animales y plantas.

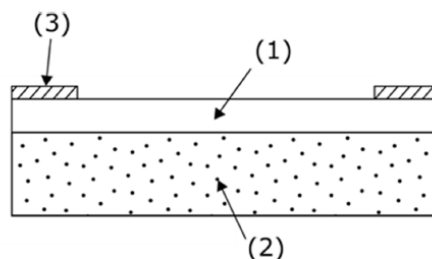


Figura 1

DESCRIPCIÓN

Sensor de humedad

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a sensores de humedad para la detección de la humedad
5 acumulada mediante lectura electrónica y óptica.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La calidad de ciertos bienes y productos comerciales se ve degradada por la humedad hasta hacerlos no aptos para el consumo o utilización, o deteriorarlos de manera
10 irreversible. Un ejemplo son ciertos componentes semiconductores que necesitan ser encapsulados a niveles de humedad relativa (HR) inferiores al 5% para evitar su degradación durante el almacenamiento y/o transporte. Muchos fabricantes de dispositivos electrónicos como teléfonos móviles y ordenadores portátiles incorporan sensores en los propios dispositivos que permiten registrar los niveles de humedad a los que ha sido
15 expuesto durante su uso, afectando su lectura a la cobertura de la garantía. Por otra parte, muchos productos electrónicos necesitan mantenerse a niveles de humedad por debajo del 40% para evitar la corrosión de componentes metálicos que son causa de avería y deterioro.

20 La humedad es también un factor clave en la degradación de los alimentos debido a la necesidad de agua que tienen los microorganismos para disolver los alimentos. El agua favorece que los componentes de los alimentos penetren en las células de las bacterias, acelerando su deterioro. Además, permite que se produzcan reacciones químicas entre los componentes del producto dando lugar al cambio de morfología o la formación de
25 aglomerados, como en el caso de granos, cereales, semillas o harinas.

La estabilidad de las obras de arte también depende en gran medida del grado de humedad al que se exponen. Sus efectos pueden hacerse visibles a través de la aparición de grietas, arrugas, deformaciones, o pérdidas de coloración. Consecuentemente, es importante
30 mantener un estricto control de la dosis de humedad que reciben estos bienes durante su transporte o almacenamiento.

En ambientes con humedades relativas moderadas (<40%) y temperatura de unos 20°C, las moléculas de agua pueden adsorberse sobre la superficie de los materiales formando varias

monocapas de agua sobre la superficie. Desde hace tiempo, existen tarjetas comerciales basadas en cloruro de cobalto (CoCl_2) que permiten cuantificar la humedad relativa en envases estancos mediante el cambio de color desde el azul para bajos niveles de HR hasta el rosa para niveles elevados. El comportamiento es reversible y son empleados para

5 indicar el nivel de humedad en el instante en el que se realiza la comprobación. Estas tarjetas pueden adquirirse en varios formatos y son de uso común en la industria semiconductora y en aplicaciones militares. En 1998, la Unión Europea lanzó una directiva en la que incluía al cloruro de cobalto como sustancia tóxica con código de riesgo R49 (posible causante de cáncer si es inhalado). Desde entonces muchas compañías han

10 desarrollado tarjetas indicadoras de humedad, libres de cloruro de cobalto. Uno de los materiales alternativos más utilizados es el cloruro de cobre, cuyo uso en el desarrollo de dispositivos de humedad fue revelado a través de la patente US 2460072 A en los años 40. Otros compuestos con patentes publicadas en la misma época son el bromuro de cobalto, el fosfato de cobalto o el sulfato de cobalto, a través de las patentes US 2460068 A, US

15 2460070 A y US 2460066 A.

Todos estos materiales permiten una lectura del grado de humedad mediante visualización directa del color. Sin embargo, debido al fuerte carácter iónico de estas sales, la conductividad eléctrica que presentan en estado sólido es baja, impidiendo la realización de

20 lecturas eléctricas. Además, determinados productos electrónicos pueden dañarse por la exposición a niveles de humedad elevados durante cortos espacios de tiempo por lo que resulta necesario integrar sensores que registren cambios si se alcanzan niveles más altos que los permitidos en intervalos de tiempo cortos. Con este propósito, se han patentado diversos indicadores de humedad irreversibles basados en la combinación de sales

25 delicuescentes con tintas solubles en agua. Ejemplos de dispositivos de este tipo se pueden encontrar en las patentes US 2214354 A, US 4793180 A, US 6698378 B1 y US2008/0163673 A1. Expuestos a niveles elevados de humedad, las sales se licúan y liberan la tinta a través de un material poroso, dejando una marca permanente sobre la superficie. Uno de los problemas que plantea esta solución es que, al pasar al estado

30 líquido, las sales pueden provocar la corrosión de los productos almacenados en el envase o contenedor. Además, el material poroso empleado suele ser papel secante lo que puede provocar la contaminación con fibras o pelusas de los productos que tratan de preservar.

En la actualidad, los agentes involucrados en el transporte de mercancías precisan de la inclusión de dispositivos que permitan la monitorización remota de parámetros ambientales

35 de conservación durante el tránsito. Un ejemplo de estos dispositivos son las etiquetas de identificación por radiofrecuencia (etiquetas RFID). Estas etiquetas permiten registrar datos

de sensores resistivos conectados a las mismas y suministrar la información a un lector externo mediante señales de radiofrecuencia. Un ejemplo del uso de esta tecnología se puede encontrar en la patente US 6806808 B1.

- 5 Por tanto, a pesar del esfuerzo empleado en el desarrollo de sensores de humedad en los últimos tiempos, aún existe la necesidad en el estado de la técnica de sensores de humedad que permitan la detección electrónica de la humedad acumulada para eliminar la necesidad de mantener un contacto visual directo, y que puedan funcionar durante largos periodos de tiempo en condiciones de elevada humedad.

10 OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un nuevo tipo de sensor de humedad que permite cuantificar la dosis de humedad recibida a lo largo del tiempo mediante lectura electrónica y óptica (visualización directa), a diferencia de los sensores conocidos en el estado de la técnica donde la detección de humedad es en el mismo instante y la lectura es únicamente
15 óptica.

Asimismo, el sensor de humedad de la invención presenta otras ventajas adicionales tales como ser de bajo coste; no producir contaminantes dado que los materiales empleados son sólidos y no producen contaminantes en forma de partículas o fibras que puedan escapar
20 del dispositivo; y la capacidad de implementarse en sustratos rígidos y flexibles. Además, el sensor de humedad de la invención puede ser diseñado con antelación para que presente el tiempo de vida requerido.

El sensor de humedad de la invención se basa en el empleo de una lámina de nitruro de cinc que experimenta un cambio de color, así como un cambio de conductividad al transformarse en óxido de cinc. Así, los autores de la presente invención han observado que la humedad relativa juega un papel importante en la transformación de este compuesto, obteniendo una correlación reproducible entre el tiempo de transformación de la lámina y la humedad relativa a la que ha estado expuesta.

30 Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se dirige a un sensor de humedad para la detección de la humedad acumulada mediante lectura electrónica y óptica, que comprende un soporte sólido y una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 µm, donde la lámina de nitruro de cinc está dispuesta sobre el soporte sólido.

En un segundo aspecto la invención se dirige a un procedimiento de fabricación del sensor de humedad que comprende:

- a) proporcionar un soporte sólido, y
- 5 b) depositar una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 μ m sobre el soporte sólido de la etapa a) a presiones comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-8} mbar.

La invención también se dirige al uso del sensor de humedad para la detección de humedad en alimentos, productos electrónicos, fármacos, armamento, elementos de construcción y
10 obras de arte, así como para la detección de la transpiración en seres humanos, animales o plantas, y a la detección de vapores de agua exhalados

FIGURAS

La FIGURA 1 muestra un esquema de un sensor como se define en la presente invención
15 que comprende una lámina de nitruro de cinc (1) dispuesta sobre un sustrato (2), y contactos de un material metálico (3) dispuestos sobre la lámina de nitruro de cinc.

La FIGURA 2 muestra los cambios de transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético de un sensor de humedad como se define en la presente invención que
20 comprende una lámina de nitruro de cinc de un espesor de 200 nm en condiciones de humedad relativa del 25% y del 40% a 20 °C.

La FIGURA 3 muestra los cambios de resistividad experimentados en un sensor de humedad como se define en la presente invención con un espesor de la capa de nitruro de
25 cinc de 200 nm en función del tiempo, para las siguientes condiciones de conservación: (1) humedad relativa del 25% y temperatura de 20 °C, (2) humedad relativa del 40% y temperatura de 20 °C, y (3) humedad relativa del 25% y temperatura de 50 °C.

La FIGURA 4 representa la resistividad en función del tiempo de sensores como se definen
30 en la presente invención que presentan espesores de la capa de nitruro de cinc desde 25 nm hasta 530 nm bajo una humedad relativa del 25% y a una temperatura de 20 °C.

La FIGURA 5 muestra la caída de voltaje en un sensor como se define en la presente invención con un espesor de la capa de nitruro de cinc de 420 nm durante una sesión de
35 ejercicio aeróbico de 23 minutos y en reposo durante un periodo de 1 hora.

La FIGURA 6 muestra la variación en la resistencia normalizada con el tiempo y a distintas humedades relativas de un sensor como el que se define en la presente invención con un espesor de la capa de nitruro de cinc de 200 nm.

5

La FIGURA 7 muestra los parámetros elipsométricos psi (figura 7a) y delta (figura 7b) en un sensor como el que se define en la presente invención con un espesor de la capa de nitruro de cinc de 630 nm, recién crecido (vírgen) y tras su exposición a distintas humedades relativas.

10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención proporciona un sensor de humedad para la detección de la humedad acumulada mediante lectura electrónica y óptica, que comprende un soporte sólido y una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 µm, donde la lámina de nitruro de cinc está dispuesta sobre el soporte sólido.

15

En el contexto de la presente invención se entiende por “sensor de humedad” a un dispositivo capaz de detectar un cambio de humedad en el medio que lo rodea. En particular, el sensor de humedad de la invención es capaz de detectar la dosis de humedad acumulada mediante lectura electrónica y óptica.

20

En el contexto de la presente invención, el término “humedad” se refiere a la cantidad de vapor de agua presente en el medio. En particular, la humedad del aire se debe al vapor de agua que se encuentra en la atmósfera. Además, la cantidad de vapor de agua que puede absorber el aire depende de su temperatura, admitiendo el aire caliente más vapor de agua que el aire frío.

25

En particular, el término “humedad relativa” o “HR” se refiere a la relación de vapor de agua contenido en un volumen cualquiera de aire, respecto al vapor de agua necesario para saturar dicho volumen, expresado en tanto por ciento. La humedad relativa se puede calcular a partir de la relación entre la fracción molar del vapor de agua en el aire y la fracción molar del vapor de agua en el aire saturado a la misma temperatura, como se muestra en la siguiente ecuación:

30

$$HR= 100* (n_v / n_{vs})$$

35

n_v = número de moles del vapor de agua en el aire

n_{vs} = número de moles de vapor de agua en el aire saturado

Admitiendo un comportamiento del aire como gas ideal, se puede aplicar la ecuación de los gases ideales: $p * V = n * R * T$

- 5 La humedad relativa puede ser asimismo definida como el tanto por ciento de presión de vapor que tiene el aire respecto de la máxima que puede tener a esa temperatura, también denominada humedad de saturación. $HR = 100 * (p_v / p_{vs})$

p_v = presión de vapor en el aire

- 10 p_{vs} = presión de vapor de agua máxima que puede tener el aire a esa temperatura, o presión de saturación.

- 15 El término “humedad absoluta” se refiere a la concentración de vapor de agua en el aire, que corresponde a la relación entre la masa de vapor de agua y el volumen ocupado por la mezcla de aire húmedo.

- 20 En particular, en el contexto de la presente invención el término “humedad acumulada” se refiere a la humedad total a la que ha sido expuesto el sensor de la invención antes de la lectura.

- A diferencia de los sensores conocidos en el estado de la técnica, el sensor de la invención es capaz de detectar la humedad acumulada, es decir la humedad total a la que ha sido expuesto el sensor de la invención antes de la lectura.

- 25 El sensor de la invención comprende un soporte sólido sobre el que se dispone una lámina de nitrato de cinc. En el contexto de la presente invención por “soporte sólido” se entiende un material sólido que sirve de plataforma sobre la que depositar la capa de nitrato de cinc. En una realización particular, el soporte sólido puede ser rígido o flexible. La figura 1 muestra una representación esquemática de un sensor de humedad de la invención donde una capa de nitrato de cinc (1) está dispuesta sobre un soporte sólido (2).
- 30

El soporte sólido del sensor de la invención no produce contaminantes en forma de partículas o fibras que puedan escapar del dispositivo. En una realización particular, el soporte sólido se selecciona de vidrio, cuarzo, zafiro, silicio, nitrato de galio, óxido de cinc,

cobre, aluminio y latón. En otra realización particular, el soporte sólido del sensor de la invención es un polímero termoplástico, preferentemente de polietileno (PE), polipropileno (PP), polibutileno (PB), poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), policloruro de vinilo (PVC), tereftalato de polietileno (o politereftalato de etileno (PET)), teflón (o politetrafluoroetileno, PTFE), poliéster, metacrilato, poliamida y policarbonato. Más preferentemente, el soporte sólido es tereftalato de polietileno, poliamida o policarbonato.

El sensor de humedad de la presente invención comprende un soporte sólido y una lámina de nitruro de cinc (Zn_3N_2), donde la lámina de nitruro de cinc tiene un espesor comprendido entre 10 nm y 100 μm y está dispuesta sobre el soporte sólido. En una realización particular, el espesor de la capa de nitruro de cinc está comprendido entre 15 nm y 75 μm , preferiblemente entre 20 nm y 50 μm , más preferiblemente entre 30 nm y 10 μm , e incluso más preferentemente entre 50 nm y 1 μm . En una realización particular, el espesor de la capa de nitruro de cinc está comprendido entre 75 nm y 700 nm, preferiblemente entre 100 nm y 630 nm, preferiblemente entre 150 y 600 nm, más preferiblemente entre 200 y 500 nm, incluso más preferiblemente entre 300 y 400 nm.

En presencia de humedad, la adsorción de vapor de agua en la superficie de la lámina de nitruro de cinc del sensor de la invención produce la transformación del nitruro de cinc en óxido de cinc. El nitruro de cinc presenta una alta conductividad, es opaco y de color marrón-negro, mientras que el óxido de cinc es aislante eléctrico y con un alto grado de transparencia. Por tanto, durante la transformación de nitruro de cinc en óxido de cinc no sólo tiene lugar un cambio de aspecto del color, sino también un cambio en las propiedades eléctricas del sensor. Además, el proceso es acumulativo, con lo que la transformación detectada es el resultado del nivel de humedad al que ha estado expuesto el dispositivo a lo largo del periodo de almacenamiento.

La lectura visual del dispositivo proporciona información de la dosis de humedad recibida mediante la transformación de nitruro de cinc, material opaco de color marrón-negro, hasta óxido de cinc, material altamente transparente. El cambio de coloración permite establecer una escala de colores informativa directamente relacionada con la dosis de humedad recibida. La figura 2 muestra los cambios de transmitancia en el rango visible del espectro electromagnético para un 25% y un 40% de humedad relativa de un sensor de humedad de la invención con un espesor de la capa de nitruro de cinc de 200 nm, medidos utilizando una lámpara halógena como fuente luminosa de amplia banda espectral y una cámara CCD. Como se muestra en la figura, para un 25% de humedad relativa, la transmitancia alcanza el

100% a los 9 días de almacenamiento, indicando que la transformación de nitruro de cinc en óxido de cinc se ha producido a los 9 días. En cambio, al aumentar el porcentaje de humedad relativa al 40%, el cambio en la transmitancia se detecta a los dos días de almacenamiento, como se muestra en la gráfica de la derecha de la figura 2.

5

Cuando la lectura del sensor es únicamente visual, se prefieren soportes transparentes como por ejemplo los polímeros termoestables anteriormente mencionados. Los soportes transparentes facilitan la lectura visual del sensor ya que permiten detectar el cambio de color en la transformación de la lámina de nitruro de cinc a óxido de cinc. El color final del sensor de la invención dependerá del sustrato utilizado.

10

Durante el cambio de color, el sensor de humedad de la invención experimenta un notable cambio de resistencia debido a la alta conductividad del nitruro de cinc y a la baja conductividad del óxido de cinc formado tras la reacción. Las conductividades de ambos materiales difieren en más de 6 órdenes de magnitud desde 0.1-1.0 Ω cm, para el nitruro de cinc, hasta 1×10^6 Ω cm, para el óxido de cinc, asegurando una discriminación electrónica eficaz en caso de superarse la dosis máxima de humedad recibida.

15

En una realización particular, cuando la lectura del sensor es únicamente electrónica, y no visual, los soportes sólidos empleados pueden ser soportes sólidos transparentes como los anteriormente mencionados; materiales plásticos opacos; sustratos semiconductores, o sustratos metálicos. Preferentemente, los sustratos semiconductores se seleccionan de silicio, óxido de silicio, nitruro de galio y óxido de cinc, si bien muchos otros semiconductores alternativos de las familias IV, III-V y II-VI podrían utilizarse, tales como germanio, carburo de silicio, arseniuro de galio, arseniuro de indio, antimoniuro de galio, nitruro de aluminio, nitruro de indio, fosfuro de indio, telururo de cadmio, sulfuro de cinc, seleniuro de cadmio, y compuestos ternarios o cuaternarios generados por combinación de los mismos o por dopaje con impurezas. Preferentemente, los sustratos metálicos se seleccionan de cobre, aluminio y latón, aunque pueden realizarse en oro, plata, platino, titanio, níquel, estaño, indio, cromo, wolframio, y combinaciones de los mismos.

20

25

30

Para la lectura electrónica, el sensor de la invención se conecta eléctricamente a un detector de voltaje capaz de detectar la caída de voltaje en la lámina durante la transformación del nitruro de cinc al óxido de cinc. En una realización particular el sensor de la invención comprende un detector de voltaje, donde la lámina de nitruro de cinc está conectada eléctricamente al detector de voltaje. Preferiblemente, el sensor de la invención

35

se conecta eléctricamente al detector de voltaje por contacto directo.

El detector de voltaje conectado eléctricamente al sensor de la invención puede ser un divisor de tensión capaz de detectar la caída de corriente o un lector de identificación por radiofrecuencia o RFID. Así, una realización preferida de la presente invención se refiere al sensor de humedad de la invención, donde la lámina de nitruro de cinc está conectada eléctricamente a un divisor de tensión o a un lector de identificación por radiofrecuencia o RFID. Preferiblemente, la lámina de nitruro de cinc está conectada eléctricamente a un divisor de tensión o a un lector de identificación por radiofrecuencia o RFID a través de los contactos dispuestos sobre la lámina de nitruro de cinc.

En el contexto de la presente invención, la expresión “lector de identificación por radiofrecuencia” o “RFID” se refiere a un dispositivo de identificación capaz de recibir ondas electromagnéticas o electrostáticas para la transmisión de la señal que contiene la información. Los lectores de identificación por radiofrecuencia son ampliamente conocidos en el estado de la técnica. En general, un sistema RFID comprende al menos los siguientes componentes:

- etiqueta RFID: compuesta por un transductor radio, un chip que almacena la información, y una antena que transmite la información almacenada en el chip del sensor,
- lector de RFID: compuesto por una antena, un transceptor y un decodificador. El lector envía periódicamente señales para ver si hay alguna etiqueta en sus inmediaciones. Cuando capta una señal de una etiqueta, extrae la información y se la pasa al subsistema de procesamiento de datos.
- Subsistema de procesamiento de datos o Middleware RFID: proporciona los medios de proceso y almacenamiento de datos.

En una realización particular, el sensor de humedad además comprende dos contactos aislados de materiales metálicos dispuestos sobre la lámina de nitruro de cinc. Los dos contactos metálicos permiten la conexión a dispositivos de radio frecuencia para la lectura remota del sensor. En una realización preferida, el material metálico de los contactos aislados se selecciona de aluminio, oro, plata, platino, titanio, níquel, estaño, indio, cromo, wolframio, cobre y combinaciones de los mismos.

En una realización particular, la lámina de nitruro de cinc está conectada eléctricamente al detector de voltaje a través de los contactos dispuestos sobre la lámina de nitruro de cinc, en el sensor de humedad de la invención.

- 5 En otra realización particular, el detector de voltaje conectado eléctricamente al sensor de humedad está además eléctricamente conectado a un dispositivo emisor de tecnología Bluetooth para comunicación inalámbrica con un receptor externo.

- 10 En una realización particular, cuando las condiciones de humedad son constantes (HR constante), el aumento del espesor del óxido de cinc d_{ox} en profundidad es lineal con el tiempo de exposición y sigue una ley del tipo:

$$d_x = k \xi T \cdot t$$

- 15 donde k es una función que depende de la humedad relativa ξ y la temperatura T , y t es el tiempo.

- Por otra parte, los autores de la presente invención han observado que la humedad relativa es la que principalmente produce la transformación de nitruro de cinc en óxido de cinc obteniendo una correlación reproducible entre el tiempo de transformación de la lámina y la
20 humedad relativa a la que ha sido expuesta. Así, al aumentar la humedad relativa, la velocidad de transformación del nitruro de cinc en óxido de cinc es más rápida. La figura 3 muestra el cambio de resistividad experimentado para un sensor con una capa de nitruro de cinc de 200 nm de espesor en distintas condiciones de temperatura y humedad. En particular, la figura muestra que para una temperatura constante de 20 °C, el aumento de
25 humedad reduce el tiempo de vida del sensor, mientras que para una humedad constante, el aumento de temperatura aumenta el tiempo de vida del sensor dado que se limita y previene la adsorción de moléculas de agua en la superficie del sensor.

- A modo de ejemplo, a continuación se muestra el tiempo de vida (T.d.V.) de una lámina de
30 200 nm de espesor en función del porcentaje de humedad relativa (HR) en condiciones normales de presión y temperatura (25 °C, 1 bar):

HR (%)	0-50	70	80	90	100
T.d.V. (día)	>12	5	2	1	< 1

Como se muestra en la tabla, al aumentar el grado de humedad relativa, el tiempo de vida del sensor disminuye, debido a que la transformación de la lámina de nitruro de cinc del sensor de la invención a óxido de cinc se produce en menos tiempo.

5 Asimismo, el espesor de la capa de nitruro de cinc determinará el tiempo de vida (T.d.V.) del sensor en ambiente húmedo. La figura 4 representa la variación de la resistividad en función del tiempo para sensores de la invención que presentan espesores de la capa de nitruro de cinc comprendidos entre 25 nm y 530 nm. La figura muestra como el tiempo de vida del sensor aumenta cuando el espesor de la capa de nitruro de cinc es mayor. Así, en
10 condiciones de humedad constante, es posible programar el espesor de la capa de nitruro de cinc necesario para el tiempo de vida requerido. Por ejemplo, a partir de los datos de la tabla incluida anteriormente, se podría estimar que una lámina de 400 nm de espesor tendría un tiempo de vida de unos 10 días a una HR del 70%. Además, esta característica del sensor de la invención permite ajustar la dosis máxima cuantificable por el dispositivo y
15 adecuarla a la permitida por los artículos incluidos en un envase o contenedor. Los rangos operativos de estas láminas pueden establecerse desde unas pocas horas hasta semanas o meses. Este grado de flexibilidad permite su utilización en una gran variedad de productos que puedan presentar distintos tiempos de vida en ambientes de humedad elevada.

20 **Procedimiento**

Un aspecto adicional de la invención se refiere al procedimiento de fabricación del sensor de humedad de la invención, que comprende:

- a) proporcionar un soporte sólido, y
- b) depositar una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre
25 10 nm y 100 μm sobre el soporte sólido de la etapa a) a presiones comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-8} mbar.

En la etapa a) del procedimiento de la invención se proporciona un soporte sólido. En el contexto de la presente invención el soporte sólido sirve de plataforma sobre la que se deposita la lámina de nitruro de cinc del sensor de la invención. Preferentemente, el soporte
30 sólido se selecciona de vidrio, cuarzo, zafiro, tereftalato de polietileno, poliamida, policarbonato, silicio, nitruro de galio, el óxido de cinc, cobre, aluminio y latón.

En la etapa b) del procedimiento de la invención se deposita una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 μm sobre el soporte sólido proporcionado en la etapa a) a presiones comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-8} mbar. Preferiblemente, la lámina

de nitruro de cinc se deposita a presiones comprendidas entre 10^{-2} y 10^{-6} mbar, más preferiblemente a presiones comprendidas entre 10^{-3} y 10^{-5} mbar.

5 En una realización particular, la lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 μ m se deposita sobre el soporte sólido en la etapa b) por pulverización catódica en corriente alterna (RF) o por corriente continua pulsada en presencia de un plasma de nitrógeno y gases nobles. Entre los gases nobles que pueden ser utilizados para el depósito de la lámina de nitruro de cinc, se prefiere Ar.

En una realización preferida, la capa de nitruro de cinc se deposita a temperatura ambiente en condiciones de alto vacío mediante pulverización catódica sobre un soporte sólido.

10 La pulverización catódica emplea una fuente de radiofrecuencia para generar un plasma a partir de N_2 gas. Las especies iónicas del plasma son aceleradas hacia un cátodo de cinc, instalado en la cámara de alto vacío, con el que colisionan produciendo la emisión de átomos de la superficie del blanco por impacto elástico. Gracias a la energía adquirida en el
15 impacto, los átomos arrancados del cátodo alcanzan el sustrato depositándose sobre el mismo. En ese trayecto, los átomos de cinc reaccionan con las especies iónicas del plasma de N_2 dando lugar a la formación de una lámina delgada de Zn_3N_2 . El espesor de esta lámina es linealmente dependiente del tiempo de exposición del sustrato al flujo de partículas catódicas. El ritmo de depósito depende de parámetros como la potencia aplicada
20 al cátodo o la presión de trabajo. Las condiciones experimentales necesarias para conseguir la lámina de nitruro de cinc del sensor de la invención, con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 μ m son conocidas por el experto en la materia. En particular, para una potencia 100 W y una presión de 10^{-2} mbar ese rango equivale a tiempos de depósito comprendidos entre 15 segundos y 40 horas.

25 El sensor de humedad fabricado siguiendo este procedimiento puede tener cualquier forma o tamaño, únicamente limitado por la geometría del cátodo de nitruro de cinc utilizado en el sistema de pulverización catódica.

30 En una realización particular, el procedimiento de la invención además comprende una etapa posterior a la etapa b) donde se depositan dos contactos aislados de materiales metálicos sobre la lámina de nitruro de cinc de la etapa b). En una realización particular, el material metálico de los contactos aislados se selecciona de aluminio, oro, plata, platino, titanio, níquel, estaño, indio, cromo, wolframio, cobre y combinaciones de los mismos.

En otra realización particular, los dos contactos aislados de materiales metálicos se depositan sobre la lámina de nitruro de cinc de la etapa b) por pulverización catódica a presiones comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-8} mbar utilizando una máscara mecánica. Preferiblemente la pulverización catódica se realiza a una presión comprendida entre 10^{-2} y 10^{-6} mbar, más preferiblemente entre 10^{-3} y 10^{-5} mbar.

En el contexto de la presente invención, el término “máscara mecánica” se refiere a una plantilla que presenta al menos dos zonas perforadas, de forma que al disponerse sobre el material a recubrir, permite que el recubrimiento sólo se realice en las regiones aisladas de la superficie del material a recubrir que se encuentran expuestas, es decir las que se encuentran justo por debajo de las zonas perforadas de la plantilla. La máscara mecánica permite la fabricación de los contactos aislados en la superficie de la lámina de nitruro de cinc. La máscara mecánica puede estar fabricada a partir de metales de aluminio, cobre, titanio, zinc o níquel, aleaciones como acero, acero inoxidable o latón, y materiales plásticos.

En el sensor de humedad de la invención que comprende los dos contactos aislados sobre la superficie de la capa de nitruro de cinc, la conexión eléctrica al detector de voltaje se puede producir a través de dichos contactos.

Aplicación industrial

El sensor de humedad de la invención por su capacidad de transformación desde un material opaco, de color marrón negro, y conductor de electricidad hasta un material con un alto grado de transparencia y aislamiento eléctrico, puede ser usado para la detección de humedad en alimentos, productos electrónicos, fármacos, armamento, elementos de construcción y obras de arte. En particular, el sensor de humedad de la invención se puede situar en cualquier envase o contenedor, manteniéndolo cerca del objeto a preservar y fuera del contacto directo con sustancias líquidas. Así, cuando se alcanza un nivel de exposición a la humedad superior al permitido por las especificaciones del producto a preservar, la resistencia eléctrica del sensor de la invención aumenta en varios ordenes de magnitud debido a la transformación del nitruro de cinc al óxido de cinc. Por tanto, en una realización particular la invención se refiere al uso del sensor de humedad de la invención para la detección de humedad en alimentos, productos electrónicos, fármacos, armamento, elementos de construcción y obras de arte.

Otra realización particular se refiere al uso del sensor de humedad de la invención para la detección de transpiración en seres humanos, animales o plantas. La figura 5 muestra la significativa caída del voltaje en el sensor durante una sesión de ejercicio aeróbico en comparación con la estabilidad de la señal del voltaje durante un periodo de siesta.

5

Asimismo, otra realización se refiere al uso de sensor de humedad para la detección de vapores de agua exhalados.

A continuación la invención se ilustra mediante ejemplos, que no deben ser interpretados como limitantes de la invención, que viene definida por las reivindicaciones.

10

EJEMPLOS:

EJEMPLO 1

Depósito de la capa de nitruro de cinc

15 Un sensor perteneciente a la invención se fabricó a partir de una lámina de nitruro de cinc depositada por pulverización catódica con magnetron de radio frecuencia en modo reactivo. Para ello se cargó un sustrato de vidrio en la cámara de introducción del sistema y se transfirió en condiciones de alto vacío a la cámara principal. La presión base del sistema era de 10^{-5} mbar. En la cámara principal, el sustrato se colocó enfrente a un blanco de Zn de 20 4 pulgadas de diámetro y 1/4 pulgada de espesor con una pureza del 99.995%. Tras introducir un flujo de nitrógeno de 30 sccm (99.999% de pureza) en la cámara principal y alcanzar una presión de trabajo de 10^{-2} mbar, se generó un plasma aplicando una señal eléctrica de radiofrecuencia de 100 W. Antes de comenzar el depósito, se realizó una pulverización del blanco durante 10 min con el obturador en posición de cerrado.

25 Transcurrido ese tiempo se abrió el obturador para comenzar el proceso de depósito. Bajo esas condiciones, el ritmo de depósito resultante fue de 42 nm/min, determinado previamente a partir del uso de un perfilómetro de contacto Dektak 3030ST sobre una serie de muestras de calibración. Una vez ajustado el tiempo total de depósito al espesor requerido de 420 nm y depositada la lámina, se extrajo la muestra a la cámara de 30 introducción y finalmente al exterior. El mismo procedimiento se repitió para fabricar sensores con un espesor de la lámina de nitruro de cinc de 200 nm y 630 nm, ajustando el tiempo total de depósito para obtener los espesores requeridos.

Depósito de los contactos metálicos

El sustrato con la lámina de nitruro de cinc de 420 nm depositada se volvió a colocar en la cámara de introducción para realizar el depósito de contactos metálicos. Antes de cerrar la cámara de introducción, se colocó una máscara mecánica sobre la superficie para aislar las dos áreas donde se depositaron los contactos. Se cerró la cámara de introducción y se transfirió la muestra a la cámara de crecimiento.

En la cámara de crecimiento, la muestra se enfrentó a un blanco de aluminio de 99.999% de pureza. Se introdujo un flujo de Ar de 40 sccm hasta alcanzar una presión de trabajo de 10^{-2} mbar, que permitió la generación de un plasma mediante una señal eléctrica de corriente continua de 250 W. En este caso, se pulverizó el cátodo de aluminio durante un minuto antes de la apertura del obturador para el depósito. Bajo esas condiciones, el ritmo de depósito fue de 100 nm/min. Así, tras 2 min de depósito, se obtuvieron contactos de 200 nm de espesor. Finalmente, la muestra fue extraída al exterior para su caracterización posterior. El mismo procedimiento se repitió para depositar los contactos metálicos sobre los sensores fabricados con un espesor de la lámina de nitruro de cinc de 200 nm y 630 nm.

Lectura óptica y eléctrica del sensor

Para medir la resistencia eléctrica del sensor fabricado con la lámina de nitruro de cinc de 420 nm se utilizó un conductor epoxi de plata que permitió conectar cables eléctricos sobre los contactos. El sensor se conectó en serie con una resistencia de entre 100 k Ω y 10 M Ω . La resistencia inicial del sensor varió en un rango amplio desde 10 k Ω hasta 1 M Ω y dependió del espesor de la capa y del tamaño de la muestra. La resistencia del sensor aumentó suavemente con la exposición a la humedad, sufriendo un aumento drástico al alcanzar un tiempo crítico que llevó a la lámina a presentar resistencias mayores que 10 M Ω . En paralelo, el material fue transformando su apariencia desde un material opaco de color negro hasta un material transparente.

El dispositivo se caracterizó determinando el valor de la resistencia en función del tiempo mientras se mantuvo el control de la humedad relativa en el aire. El control de la humedad se hizo empleando un humidificador y un dispositivo comercial de semiconductor de la empresa Honeywell (HIH-4000) cuya curva de calibración estaba disponible en la hoja de características del componente. Estos elementos se alojaron junto al sensor desarrollado en una campana estanca. La resistencia del sensor se monitorizó utilizando un circuito divisor de tensión en el que la resistencia conectada en serie poseía un valor 10 veces superior a la del sensor recién fabricado. El procedimiento permitió calibrar eléctricamente los tiempos de vida de la lámina en función de la dosis de humedad recibida, a partir de los datos registrados por una tarjeta de adquisición conectada a un ordenador. El mismo

procedimiento de medida se realizó en los sensores con un espesor de capa de nitruro de cinc de 200 nm y 630 nm. La Figura 6 muestra los resultados obtenidos para las distintas dosis de humedad en el sensor fabricado de 200 nm de espesor de capa de nitruro de cinc. Se pone de manifiesto que los sensores sometidos a humedades relativas altas aumentan su resistencia hasta el valor umbral más rápidamente que los sometidos a humedades relativas bajas.

Adicionalmente, la resistividad de las muestras fue determinada con un sistema de medida cuatro puntas de la casa Dumas, equipado con una fuente de corriente Keithley 220 y un multímetro Keythley 619. El cambio en las características ópticas se realizó empleando espectroscopía de transmisión en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 1050 que incluyó lámparas de Xe y deuterio. También se realizaron medidas de elipsometría espectroscópica en reflexión externa utilizando un sistema Horiba-Jobin-Yvon Uvisel. La Figura 7 muestra los resultados obtenidos para los parámetros elipsométricos en función de distintas dosis de humedad en el sensor de 630 nm de espesor de capa de nitruro de cinc. El aumento en el número de oscilaciones refleja el cambio de las constantes ópticas del sensor.

REIVINDICACIONES

1. Sensor de humedad para la detección de la humedad acumulada mediante lectura electrónica y óptica, que comprende un soporte sólido y una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 μm , donde la lámina de nitruro de cinc está dispuesta sobre el soporte sólido.
5
2. Sensor de humedad según la reivindicación 1, donde el soporte sólido es rígido o flexible.
- 10 3. Sensor de humedad según las reivindicaciones 1 o 2, donde el soporte sólido se selecciona de vidrio, cuarzo, zafiro, tereftalato de polietileno, poliamida, policarbonato, silicio, nitruro de galio, óxido de cinc, cobre, aluminio y latón.
- 15 4. Sensor de humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el espesor de la lámina de nitruro de cinc está comprendido entre 100 nanómetros y 630 nanómetros.
- 20 5. Sensor de humedad según las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende dos contactos aislados de materiales metálicos dispuestos sobre la lámina de nitruro de cinc.
- 25 6. Sensor de humedad según la reivindicación 5, donde el material metálico de los contactos aislados se selecciona de aluminio, oro, plata, platino, titanio, níquel, estaño, indio, cromo, wolframio, cobre y combinaciones de los mismos.
- 30 7. Sensor de humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que además comprende un detector de voltaje, donde la lámina de nitruro de cinc está conectada eléctricamente al detector de voltaje.
- 35 8. Sensor de humedad según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 7, donde la lámina de nitruro de cinc está conectada eléctricamente al detector de voltaje a través de los contactos dispuestos sobre la lámina de nitruro de cinc.
9. Sensor de humedad según la reivindicación 7 u 8, donde el detector de voltaje es un divisor de voltaje o un lector de identificación por radiofrecuencia.

10. Sensor de humedad según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el detector de voltaje está eléctricamente conectado a un dispositivo emisor de tecnología Bluetooth para comunicación inalámbrica con un receptor externo.
- 5 11. Procedimiento de fabricación del sensor de humedad según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende:
- a) proporcionar un soporte sólido, y
 - b) depositar una lámina de nitruro de cinc con un espesor comprendido entre 10 nm y 100 μm sobre el soporte sólido de la etapa a) a presiones
- 10 comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-8} mbar.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 donde la lámina de nitruro de cinc se deposita sobre el soporte sólido en la etapa b) por pulverización catódica en corriente alterna (RF) o por corriente continua pulsada en presencia de un plasma de
- 15 nitrógeno y gases nobles.
13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, que además comprende una etapa posterior a la etapa b) donde se depositan dos contactos aislados de materiales metálicos sobre la lámina de nitruro de cinc de la etapa b).
- 20 14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde los dos contactos aislados de materiales metálicos se depositan sobre la lámina de nitruro de cinc de la etapa b) por pulverización catódica a presiones comprendidas entre 10^{-1} y 10^{-8} mbar utilizando una máscara mecánica.
- 25 15. Uso del sensor de humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la detección de humedad en alimentos, productos electrónicos, fármacos, armamento, elementos de construcción y obras de arte.
- 30 16. Uso del sensor de humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la detección de la transpiración en seres humanos, animales o plantas.
17. Uso del sensor de humedad según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para detección de vapores de agua exhalados

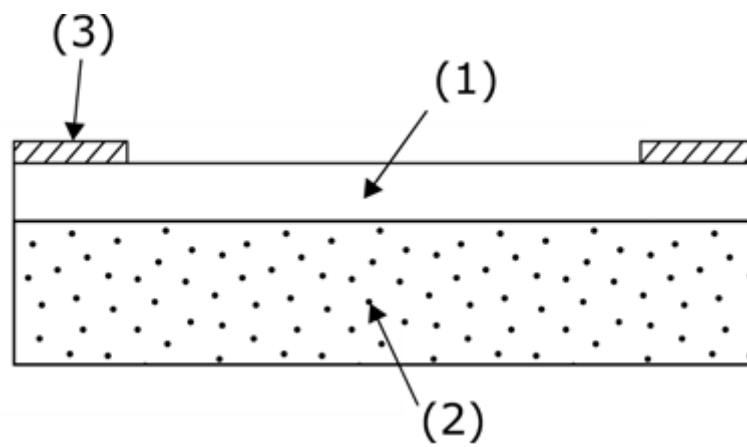


Figura 1

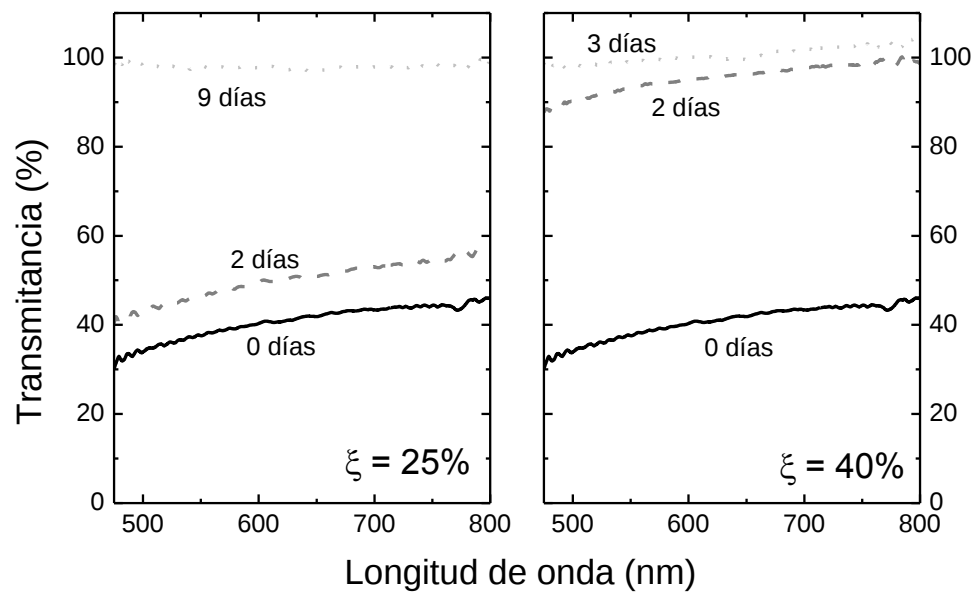


Figura 2

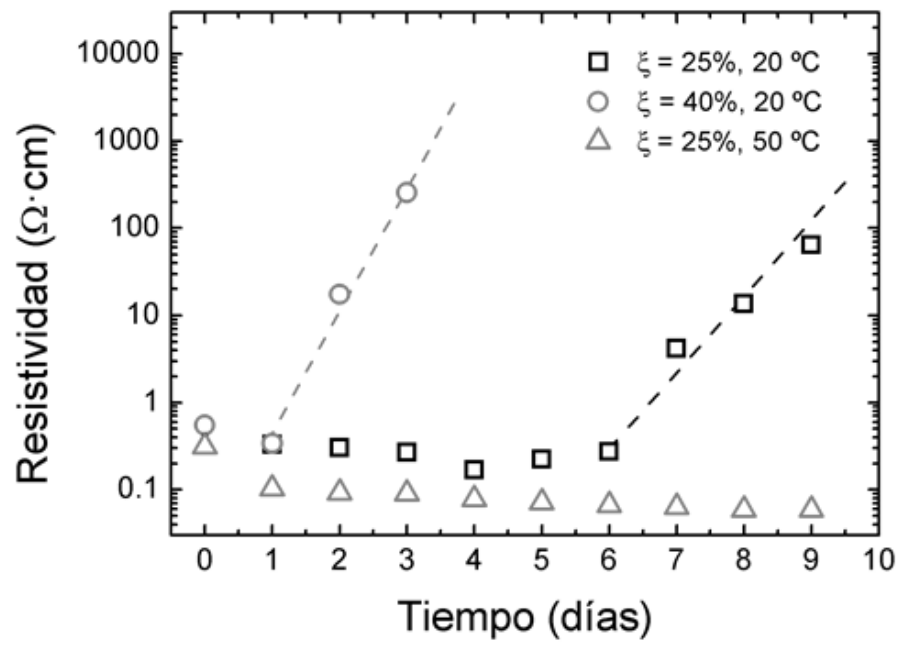


Figura 3

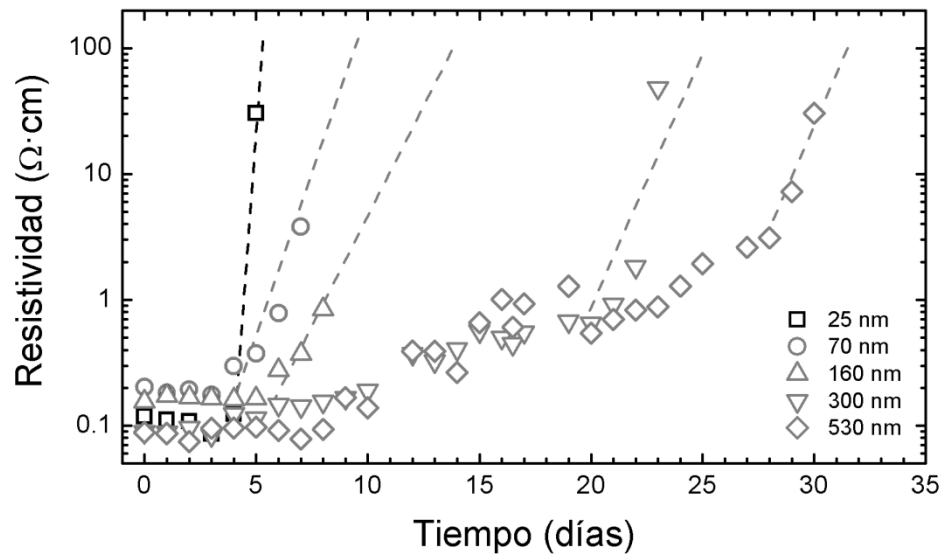


Figura 4

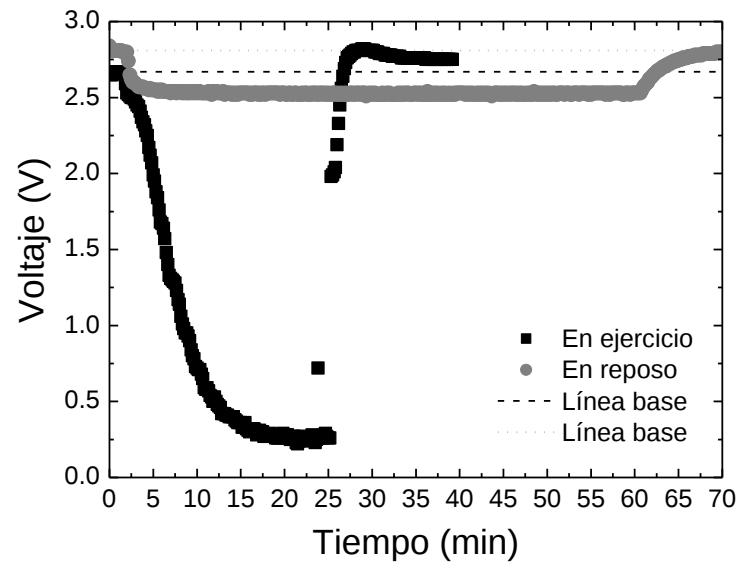


Figura 5

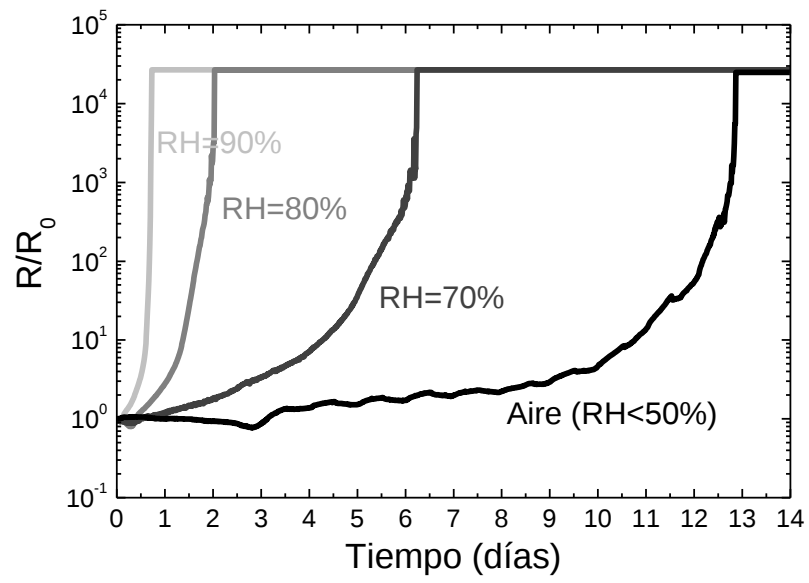


Figura 6

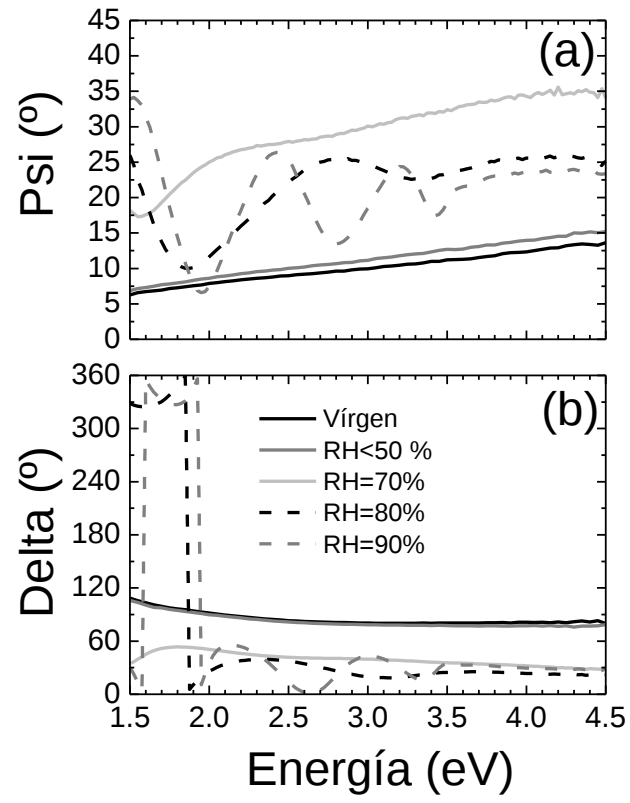


Figura 7