

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 098**

51 Int. Cl.:

**G01K 7/22** (2006.01)

**H01C 7/04** (2006.01)

**H05K 3/12** (2006.01)

**H01C 7/02** (2006.01)

**H05K 1/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2011 PCT/IB2011/054001**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12035494**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2011 E 11824675 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2616784**

54 Título: **Método de producción de un sensor de temperatura impreso**

30 Prioridad:

**13.09.2010 ZA 201006532**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**11.04.2018**

73 Titular/es:

**PST SENSORS (PTY) LIMITED (100.0%)  
RW James Building, Room 513, Upper Campus,  
University of Cape Town  
7700 Cape Town, ZA**

72 Inventor/es:

**BRITTON, DAVID THOMAS y  
HARTING, MARGIT**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 663 098 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método de producción de un sensor de temperatura impreso

**Antecedentes de la invención**

5 Esta invención se refiere a un método de producción de un dispositivo de detección de temperatura según la reivindicación 1. En particular, la invención se refiere a un termistor de coeficiente de temperatura negativo. La impresión de tintas funcionales tiene una larga tradición en el campo de la electrónica. Por ejemplo, se usan tintas basadas en pigmentos para interconexiones de serigrafía y resistores en placas de circuito impreso. En estas aplicaciones, las tintas de película gruesa usadas consisten en un vehículo y pigmentos de plata y carbono respectivamente, donde las partículas de pigmento pueden tener una dimensión en el intervalo de nanómetros.

10 Tradicionalmente, los materiales más funcionales se han impreso mediante técnicas de impresión convencionales, tales como impresión serigráfica. Desarrollos más recientes se han dirigido a imprimir no sólo los componentes pasivos de un circuito, sino también los componentes activos. Por ejemplo, se dan a conocer componentes de silicio nanoparticulado impreso en la solicitud de patente internacional WO 2004/068536, que da a conocer la impresión de capas semiconductoras en dispositivos activos como células solares y transistores. Sin embargo, un ejemplo conocido comúnmente para la aplicación de pastas de película gruesa semiconductoras es la fabricación de un resistor dependiente de la temperatura, conocido como termistor. Generalmente se considera que tales dispositivos son componentes electrónicos pasivos. De particular relevancia en este caso son los termistores que tienen un coeficiente de temperatura negativo de resistencia, conocido comúnmente como termistores de NTC, lo que significa que su resistencia eléctrica disminuye aproximadamente de manera exponencial con el aumento de la temperatura.

20 Los termistores existentes de este tipo general se componen de pastas compuestas por un polvo de un compuesto de material semiconductor y un material aglutinante, tal como una frita de vidrio. Esta pasta o bien se somete a serigrafía sobre un sustrato de cerámica o bien se somete a colada para formar un cuerpo verde, tras lo cual se sinteriza a alta temperatura para formar una capa o cuerpo masivo de material semiconductor. Invariablemente, debido a la distorsión durante el tratamiento térmico, se requiere el recorte adicional del material para obtener la resistencia correcta antes de la metalización, en el caso de los termistores de película gruesa.

Los procedimientos de fabricación usados plantean limitaciones en los materiales de sustrato que pueden usarse, excluyendo el uso de muchos materiales ligeros, flexibles tales como papel y película de polímero. Tradicionalmente, las tintas de película gruesa usadas para la fabricación de termistores están compuestas por telururos y/o sulfuros metálicos pesados, tales como sulfuro de plomo, y no son compatibles con la legislación actual tal como la European Restriction on Hazardous Substances (ROHS). Los materiales alternativos introducidos recientemente incluyen composiciones de mezclas de óxidos de metales de transición y tierras raras, tales como óxido de manganeso. Los termistores basados en silicio se cortan habitualmente de obleas de silicio fuertemente dopado, y tienen un coeficiente de temperatura positivo de resistencia.

35 El documento US2007/148416A1 se refiere a estructuras estratificadas sobre sustratos finos. Se da a conocer un sensor de temperatura. El documento de Härtling M *et al* "Fully printed silicon field effect transistors", Applied Physics Letters, American Institute of Physics, EE.UU., vol. 94, n.º 19, 15 de mayo de 2009, páginas 193509-193509, XP012121284, ISSN: 0003-6951, DOI: 10. 1063/1.3126958 da a conocer transistores de efecto de campo impreso.

El documento WO2004/068536A2 da a conocer un transistor de efecto de campo de película fina.

40 Los documentos "Influence of nanocrystal size on the transport properties of Si nanocrystals", Xin Zhou *et al.*, Journal of Applied Physics, vol. 104, n.º 2, 30 de julio de 2008, páginas 24518-24518, y "Hopping conduction in size-controlled Si nanocrystals", Rafiq *et al*, Journal of Applied Physics, vol. 100, n.º 1, 7 de julio de 2006, páginas 14303-014303 se refieren al mecanismo de transferencia de carga y a la dependencia de la temperatura de la resistencia en un modelo de percolación de variación por saltos.

45 Un objeto de la invención es proporcionar un método de producción de un dispositivo alternativo de detección de temperatura.

**Sumario de la invención**

Según la invención, se proporciona un método de producción de un dispositivo de detección de temperatura, incluyendo el método formar al menos una capa de silicio y al menos dos electrodos o contactos conductores para definir una estructura de termistor, formándose al menos la capa de silicio mediante impresión, y estando soportado al menos uno de la capa de silicio y los electrodos o contactos conductores por un material de sustrato durante la impresión de los mismos.

El dispositivo de detección de temperatura puede ser un termistor de coeficiente de temperatura negativo (NTC).

55 Para los fines de la invención, "impresión" debe interpretarse en su sentido más amplio como cualquier método para depositar un líquido o mezcla coloidal sobre un sustrato sólido, y por tanto incluye métodos de recubrimiento tales como colada por goteo, recubrimiento por rendija, recubrimiento por centrifugación y pulverización.

Aunque es deseable un modelado directo, imprimiendo un diseño o recubrimiento a través de una plantilla, no es necesario si el material de sustrato tiene el tamaño y la forma correctos.

5 Específicamente, la definición de impresión debe incluir todos los tipos de: impresión en relieve, incluyendo pero sin limitarse a flexografía y tipografía; procedimientos de calcografía tales como impresión en huecograbado; e impresión planográfica, tal como litografía, xerografía y termografía.

Los métodos de impresión planográfica contemplados incluyen todos los procedimientos de impresión offset en los que el diseño se transfiere primero a un rodillo de mantilla, tal como litografía offset e impresión en huecograbado offset, o a un tampón como en la impresión tampográfica.

10 Finalmente, el término impresión debe englobar métodos con plantilla tradicionales que se definen comúnmente como impresión, e impresión serigráfica en particular, así como métodos de impresión sin contacto tales como impresión por chorro de tinta, pulverización por aerosol y pulverización electrohidrodinámica.

Al menos la capa de silicio, y preferiblemente los electrodos o contactos, debe depositarse mediante impresión tal como se definió anteriormente.

15 Dicha al menos una capa de silicio y al menos dos electrodos o contactos conductores pueden aplicarse directamente a un objeto del que va a medirse la temperatura, de modo que el propio objeto forma el sustrato.

Alternativamente, el sustrato puede ser cualquier cuerpo metálico, o en cualquiera caso un cuerpo eléctricamente conductor, de manera que el sustrato forma uno de los contactos para el termistor.

En cualquier caso, el sustrato puede ser cualquier material o combinación de materiales sobre los que pueden depositarse los contactos y la capa de silicio.

20 En una realización preferida, el sustrato comprende una lámina flexible, que puede estar compuesta por ejemplo por una película sólida tal como una hoja metálica o lámina de polímero; un material fibroso tal como papel y materiales afieltrados; o un material textil tejido.

25 En el caso de un sustrato metálico o conductor que no forma uno de los contactos con el dispositivo, la superficie del sustrato puede hacerse no conductora mediante la aplicación de una capa aislante intermedia, o bien en forma de pintura, tinta, barniz o laca, o bien a través de procedimientos de tratamiento de superficie conocidos comúnmente tales como oxidación, carburación, nitrificación o anodización.

30 En otra realización preferida, el sustrato comprende una lámina rígida, que puede estar compuesta por un material sólido tal como una lámina metálica, vidrio o lámina de polímero u oblea semiconductor; un material compuesto que contiene material fibroso o particulado tal como papel y materiales afieltrados; o un material compuesto que contiene material textil tejido.

35 A modo de ejemplo únicamente, los posibles materiales de los que puede estar compuesto el sustrato incluyen cobre, aluminio, oro, plata, aleaciones de los mismos, silicio, germanio, carburo de silicio, vidrio tipo Flint, vidrio corona, vidrio de borosilicato, cuarzo, tarjeta de papel, algodón, fibra de vidrio, poliimida, poliéster y sus derivados, otros plásticos, celulosa, y muchos otros materiales. Cuando el cuerpo para el que va a medirse la temperatura no forma el sustrato, el sustrato puede formar un soporte permanente para la estructura de termistor. Alternativamente, el sustrato puede formar un molde o soporte temporal para la estructura de termistor durante la producción del mismo. En este caso, el sustrato puede ser de sacrificio, y retirarse mediante medios químicos, térmicos o mecánicos tras la impresión de la estructura de termistor, o puede formar un molde reutilizable.

40 La capa de silicio se forma a partir de una tinta que comprende partículas de silicio y un vehículo líquido compuesto por un aglutinante y un disolvente adecuado. En algunos casos, dependiendo del procedimiento de impresión, puede omitirse el disolvente, o pueden añadirse compuestos adicionales usados comúnmente en la formulación de tintas, tales como secantes o estabilizadores.

Las partículas de silicio deben tener un tamaño en el intervalo de 50 nanómetros a 100 micrómetros.

45 Las nanopartículas de silicio deben tener una superficie que permita el transporte de carga eléctrica entre partículas. Esto puede lograrse a través de una terminación adecuada de enlaces libres de superficie mediante especies de oxígeno, hidroxilo o hidrógeno tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2007/004014.

50 Se supone que la conducción eléctrica a través de la red de nanopartículas de silicio formada dentro de la capa de silicio impreso se produce mediante un procedimiento de percolación de variación por saltos, en el que la transferencia de carga entre las partículas individuales o agrupaciones de partículas, o el material semiconductor y el electrodo conductor, está limitada por procedimientos activados térmicamente. Por tanto, el coeficiente de temperatura de la resistencia se determina predominantemente por las características de las partículas, especialmente en sus superficies y superficies de contacto. Por tanto, también puede usarse la modificación de la superficie, o bien mediante la introducción o bien mediante la eliminación de estados atrapados por la adsorción de otras especies, particularmente moléculas pequeñas que se ionizan fácilmente; o la variación del grosor de una

barrera interfacial producida por oxidación parcial o adsorción de otro material, específicamente moléculas orgánicas grandes, para alterar la respuesta a la temperatura del material.

5 Otro mecanismo conocido para contribuir a la dependencia de la resistencia de la temperatura es la generación térmica de portadores en semiconductores intrínsecos o ligeramente dopados. Por tanto, es deseable elegir el nivel de dopaje de las partículas de silicio, o bien fabricándolas a partir de material de tipo n y p dopado de manera convencional o bien adsorbiendo especies iónicas completamente ionizadas sobre la superficie tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2007/023362.

10 Pueden producirse nanopartículas de silicio adecuadas mediante desgaste mecánico de silicio en masa, o mediante cualquier otro método, tal como la pirolisis de cualquier gas de silano, incluyendo monosilano y disilano y sus derivados, en los que se impide la oxidación completa mediante la exclusión de oxígeno, o la reducción de los óxidos sub-estequiométricos tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2009/125370.

15 El transporte global de la corriente eléctrica a través de la capa de silicio sigue un trayecto de percolación entre partículas y agrupaciones de partículas que interconectan. Por tanto, la resistividad nominal o a temperatura ambiente está regida principalmente por la microestructura de la capa de silicio, y particularmente por el número de interconexiones de partículas. Esto puede modificarse, no sólo por la elección del procedimiento de impresión y sus parámetros, sino mediante la modificación de la composición de tinta, a través de la variación de la razón de silicio con respecto a aglutinante o la adición de o bien una fase aislante tal como sílice u otras nanopartículas de cerámica, o nanopartículas metálicas conductoras.

20 El método puede incluir la adición de al menos un trayecto de conducción adicional en la capa de partículas de silicio mediante la modificación de la composición de tinta, variando la razón de silicio con respecto a aglutinante, o la adición de o bien una fase aislante tal como sílice u otras nanopartículas de cerámica, o bien una fase conductora o semiconductor a la tinta, para añadir eficazmente de ese modo una resistencia interna relativamente independiente de la temperatura en paralelo con la resistencia dependiente de la temperatura de la estructura de termistor.

25 La adición de trayectos de conducción extra en la capa de partículas de silicio tiene el efecto de añadir una resistencia interna relativamente independiente de la temperatura en paralelo con el material dependiente de la temperatura de la estructura de termistor. Esta combinación también puede usarse para modificar la sensibilidad a la temperatura del dispositivo.

En una extensión de esta idea, la fase adicional puede comprender nanopartículas de silicio dopado de manera diferente, o de otro material semiconductor.

30 En un enfoque alternativo, un sensor de temperatura impreso puede fabricarse con un resistor interno independiente de la temperatura impreso, usando una tinta conductora, en paralelo con la resistencia dependiente de la temperatura de la estructura de termistor.

35 De manera similar, la resistencia nominal del sensor de temperatura impreso puede aumentarse imprimiendo una resistencia interna independiente de la temperatura en serie con la resistencia dependiente de la temperatura de la estructura de termistor.

La razón de polvo de silicio con respecto a aglutinante en las tintas usadas debe ser suficiente para permitir una conductancia eléctrica medible en el intervalo de funcionamiento nominal del dispositivo, pero suficientemente baja como para mantener la integridad estructural de la capa de silicio.

40 La fracción de nanopartículas en la tinta puede oscilar entre el 5% y el 95%, pero el mejor rendimiento se logra cuando la concentración de nanopartículas es significativamente mayor que los umbrales de percolación inferiores, con un límite práctico de aproximadamente el 25%.

Entre los umbrales de percolación inferior y superior, la resistencia puede ajustarse simplemente mediante la variación de la fracción de nanopolvo de silicio en la tinta. Los resultados muestran que esta región corresponde ampliamente a entre el 25% y el 60% de las partículas de nanopolvo de silicio en la tinta en volumen.

45 La mejor reproducibilidad se obtiene para razones altas de partículas con respecto a aglutinante, por encima del umbral de percolación más alto donde las propiedades del material varían sólo débilmente con la fracción de silicio en la tinta. Esto puede lograrse con una fracción de silicio por encima del 60% y preferiblemente superior al 80%.

El vehículo de tinta puede componerse de cualquier base de tinta usada comúnmente, compuesta por un aglutinante orgánico y su disolvente apropiado.

50 El aglutinante puede ser un polímero soluble tal como poliestireno o acetato-butirato de celulosa, o un monómero de autopolimerización tal como una emulsión acrílica o tal como se describe en el documento WO 2007/072162 un aceite natural, tal como aceite de linaza o caléndula, o un ácido graso.

En una realización y en los ejemplos descritos a continuación, el aglutinante usado fue una base de tinta de impresión serigráfica comercial, que comprende una emulsión acrílica a base de agua, y el disolvente fue

propilenglicol.

Otras combinaciones de aglutinante y disolvente que se ha demostrado que son adecuadas incluyen: aceite de linaza refinado con diluyentes de laca comerciales, acetona o similares; poliestireno con cloroformo; y acetato-butirato de celulosa con cloroformo.

- 5 Con la excepción de dispositivos en los que el sustrato forma uno de los contactos eléctricos, se prefiere producir los contactos eléctricos de manera similar a la capa de silicio, de modo que se modelen directamente mediante impresión. Para este fin, puede usarse cualquier tinta conductora disponible comúnmente, tales como tintas basadas en nanopartículas metálicas o pastas de impresión serigráfica basadas en plata, oro o grafito.

- 10 Alternativamente, los contactos pueden formarse mediante uno de varios procedimientos de deposición de película fina establecidos, tales como pulverización catódica, evaporación o deposición química en fase de vapor. De igual modo, puede aplicarse electrodeposición o deposición sin corriente eléctrica.

En tales casos, los contactos pueden modelarse a la forma correcta mediante ataque químico o electroquímico, trazado con láser o retirando de otro modo material para formar la conformación deseada.

- 15 En una realización preferida, los contactos tienen una geometría circular de modo que el trayecto eléctrico radial de la estructura de termistor garantiza que la resistencia medida está promediada a lo largo de todas las direcciones en relación con la dirección de impresión, eliminando así el efecto de cualquier anisotropía lateral en el procedimiento de impresión.

- 20 En general debido a la alta resistividad del material de silicio impreso, la razón de aspecto del dispositivo de termistor debe ser baja, de modo que la distancia entre dos contactos cualesquiera usados para suministrar la corriente debe ser pequeña en comparación con la anchura de la trayectoria de semiconducción entre los contactos.

Preferiblemente, la razón de aspecto del dispositivo de termistor es menor de 1/30, y más preferiblemente menor de 1/1000.

- 25 En una realización, esto puede lograrse mediante una estructura de múltiples capas, que comprende una capa de material de silicio impreso entre dos capas de material conductor, tal como se ilustra en la figura 1 de los dibujos adjuntos. En un dispositivo de este tipo, la resistencia se mide a través del grosor de la capa de silicio, en una dirección perpendicular al plano de la capa de silicio. Por consiguiente, el área de un sensor de temperatura de este tipo puede ampliarse de manera casi indefinida y puede adoptar cualquier conformación arbitraria.

- 30 En general, sin embargo se prefiere una serie de electrodos o contactos coplanares debido a la simplicidad del procedimiento de fabricación. En este caso, se depositan al menos dos contactos conductores usando cualquier procedimiento adecuado, o bien sobre la capa de silicio o bien en primer lugar sobre el sustrato y posteriormente sobreimpresos con la capa de silicio. Estas dos geometrías pueden denominarse dispositivos de contacto superior o de contacto inferior, respectivamente.

Para los dispositivos con contactos coplanares, pueden aplicarse las geometrías específicas indicadas en las figuras 2 a 8 a continuación para aumentar la razón de anchura con respecto a longitud.

- 35 En una realización, dos contactos paralelos alargados que se extienden uno al lado del otro se depositan en un patrón que define un trayecto en espiral o sinuoso para cubrir un área relativamente grande, para permitir de ese modo que se monitorice la temperatura promedio de un área conformada de manera correspondiente del sustrato.

- 40 En otra realización, dos contactos eléctricos interdigitados, que tienen cada uno una pluralidad de bandas o dedos alargados que se extienden paralelos y adyacentes entre sí para definir un espacio en serpentina, están conectados o unidos por una capa de silicio particulado impreso.

La capa de silicio particulado impreso puede estructurarse para seguir el espacio en serpentina entre los electrodos, o puede formar una capa continua a lo largo del espacio en serpentina entre los electrodos.

- 45 En otra realización, se depositan cuatro contactos eléctricos, dos de los cuales se usan para suministrar corriente eléctrica al dispositivo de detección de temperatura y dos de los cuales se usan para monitorizar la tensión en uso, o bien en una geometría de cuatro puntos lineal convencional o bien en cualquiera de las geometrías de van der Pauw usadas comúnmente para obtener una mayor precisión.

La invención se amplía a un dispositivo de detección de temperatura producido mediante los métodos definidos anteriormente.

#### Breve descripción de los dibujos

- 50 La figura 1 es una vista lateral esquemática de un dispositivo de detección de temperatura de múltiples capas según la presente invención;

- la figura 2 es un diagrama esquemático que muestra la disposición de una primera realización de un termistor impreso según la invención, con una configuración en espiral;
- la figura 3 es un diagrama esquemático que muestra la disposición de una segunda realización de un termistor impreso según la invención, con una configuración interdigitada;
- 5 las figuras 4 y 5 son diagramas esquemáticos que muestran la disposición de las realizaciones tercera y cuarta de un termistor impreso según la invención, con contactos dispuestos concéntricamente;
- la figura 6 es un diagrama esquemático que muestra la disposición de una quinta realización de un termistor impreso según la invención, que tiene una configuración de cuatro electrodos;
- 10 la figura 7 es un diagrama esquemático que muestra la disposición de una sexta realización de un termistor impreso según la invención, que tiene cuatro contactos eléctricos conectados por una capa de silicio particulado impreso para los que puede usarse un método de van der Pauw para determinar la resistencia eléctrica;
- la figura 8 es un diagrama esquemático que muestra la disposición de una sexta realización de un termistor impreso según la invención, similar a la realización de la figura 7 pero que tiene brazos de contacto extendidos;
- 15 la figura 9 es un gráfico que muestra una curva de Arrhenius para un ejemplo de un termistor del diseño mostrado en la figura 6;
- la figura 10 es un gráfico que muestra una curva de Arrhenius para un ejemplo de un termistor de contacto inferior del diseño mostrado en la figura 5;
- 20 la figura 11 es una fotografía de una realización de un termistor de coeficiente de temperatura negativo formado según el método de la invención; y
- la figura 12 es una fotografía de una variación del termistor interdigitado mostrado en la figura 11.

#### Descripción de realizaciones

25 La figura 1 muestra una vista lateral en sección esquemática de una estructura de termistor de múltiples capas básica según una realización de ejemplo de la presente invención.

30 La estructura de termistor está formada sobre un sustrato 10 y comprende una primera capa metálica 12, una capa de silicio particulado 14 impresa sobre la primera capa metálica 14 y una segunda capa metálica 16 depositada sobre la capa de silicio particulado 14. Tal como se indicó anteriormente, el sustrato 10 puede adoptar muchas formas, pero normalmente comprenderá una lámina flexible, que puede componerse, por ejemplo, de una película sólida tal como una hoja metálica o lámina de polímero; un material fibroso tal como papel y materiales afieltrados; o un material textil tejido. Estos ejemplos se proporcionan meramente para fines ilustrativos y no se pretende que sean limitativos. Las capas metálicas y la capa de silicio particulado se depositan preferiblemente mediante impresión tal como se definió anteriormente.

35 En la realización de la figura 1, el sustrato 10 o bien es no conductor o bien, si es conductor, no sirve como contacto eléctrico con la estructura de termistor. En esta realización, las capas metálicas primera y segunda 12 y 16 sirven como electrodos o contactos conductores, con los que pueden conectarse hilos metálicos u otros conductores 18 y 20 respectivos.

Varias realizaciones de ejemplo de termistores producidos mediante los métodos de la invención se describen a continuación con referencia a las figuras 2 a 8.

40 La primera realización, tal como se muestra en la figura 2, es un termistor de dos bornes de contacto inferior. Esta realización incluye dos contactos conductores alargados 22 y 24 formados sobre un sustrato 26, que se extienden uno al lado del otro y que pueden disponerse en un patrón tal como una espiral para cubrir un área relativamente grande. Los contactos están conectados o unidos por una capa 28 de silicio particulado impreso que tiene una conformación en espiral alargada y que se superpone parcialmente a los contactos respectivos, estando soportada toda la estructura por el sustrato. Pueden realizarse, según se requiera, conexiones eléctricas con los contactos 22 y 45 24.

50 En lugar de la conformación en espiral cuadrangular ilustrada, los contactos y la capa de unión de silicio particulado pueden seguir otro trayecto en espiral curvado o sinuoso paralelo. La estructura de termistor puede cubrir un área relativamente grande, para permitir que se monitorice la temperatura promedio de un área conformada posiblemente de manera irregular y grande del sustrato 26 (o un objeto al que está unido el sustrato 26).

Puede fabricarse un dispositivo de contacto superior similar invirtiendo simplemente la secuencia de deposición, imprimiéndose primero la capa de silicio particulado y depositándose los contactos sobre ella. En un enfoque

alternativo, la banda de silicio puede formar una capa continua depositada sobre o por debajo de las bandas de contacto.

La figura 3 es una ilustración de un termistor de dos bornes interdigitados que consiste en dos contactos eléctricos interdigitados 30 y 32, que están conectados o unidos por una capa 34 de silicio particulado impreso. Los contactos 30 y 32 tienen cada uno una pluralidad de bandas o dedos alargados 36 y 38 que se extienden paralelos y adyacentes entre sí para definir un espacio en serpentina sobre el que se imprime una capa de tinta de silicio para formar la capa 34 y para conectar los dos conjuntos de electrodos. El número y la longitud de los contactos o electrodos y sus dedos pueden variarse para cubrir cualquier área deseada. El termistor está impreso sobre un sustrato 40.

Esta capa de silicio 34 puede estar estructurada para seguir los espacios entre los electrodos tal como se muestra, o puede formar una capa continua. El dispositivo puede ser un dispositivo o bien de contacto inferior o bien de contacto superior, dependiendo del orden de deposición de los materiales tal como se describió anteriormente.

La figura 4 muestra una realización en la que el trayecto eléctrico del termistor es en la dirección radial de una estructura circular que tiene un contacto eléctrico interior 42 y un contacto exterior con forma de anillo concéntrico o electrodo 44. Los contactos están conectados mediante una capa anular de silicio particulado impreso 46. El termistor está impreso sobre un sustrato 48

La figura 5 muestra una realización similar a la de la figura 4, en la que los dos contactos comprenden un círculo interior sólido 50 y un anillo exterior concéntrico 52 depositados en una geometría coaxial. Una capa de silicio particulado impreso 54 forma un segundo anillo concéntrico, que une los dos contactos. Sin embargo, en el dispositivo de la figura 5, el contacto de electrodo interior 50 se extiende radialmente hacia el exterior hacia una primera almohadilla de contacto eléctrico a través de un espacio en el contacto exterior 52. El contacto exterior también se extiende hacia el exterior hacia una segunda almohadilla de contacto eléctrico 58. La estructura está impresa sobre un sustrato 60. El anillo concéntrico definido por la capa de silicio impreso 54, que une el espacio anular entre los dos contactos, puede ser o bien completo o bien discontinuo (tal como se ilustra).

Las realizaciones de ejemplo de las figuras 4 y 5, que pueden fabricarse como dispositivos o bien de contacto superior o bien de contacto inferior, están adaptadas específicamente a los procedimientos de impresión. El trayecto eléctrico radial de estas estructuras de termistor garantiza que la resistencia medida está promediada a lo largo de todas las direcciones en relación con la dirección de impresión, eliminando así el efecto de cualquier anisotropía lateral en el procedimiento de deposición.

Para mayor precisión, pueden desearse dispositivos de termistor adaptados para su uso en la técnica de medición de la resistencia de cuatro puntos bien conocida. Esto puede lograrse mediante un dispositivo que tiene cuatro electrodos coplanares tal como se indica en la figura 6. Este dispositivo tiene dos electrodos interiores estructurados finamente 62 y 64 entre los que se determina la diferencia de potencial y dos electrodos 66 y 68 adicionales a través de los cuales se suministra una corriente. Los cuatro electrodos están conectados mediante una capa sobrepuesta 70 de silicio particulado impreso. El dispositivo se forma sobre un sustrato 72. Cada uno de los electrodos interiores 62 y 64 tiene una almohadilla de contacto ampliada en cada extremo de los mismos.

Los dos electrodos interiores 62 y 64 se usan para medir la diferencia de potencial en la capa de silicio particulado, y pueden imprimirse muy finamente. Los electrodos exteriores 66 y 68 se usan para suministrar una corriente de excitación y pueden ser relativamente grandes en comparación con los electrodos interiores. En la variación más simple de esta geometría, tal como se ilustra, la capa de silicio 70 se imprime simplemente como una banda gruesa que une los cuatro electrodos en un área central del dispositivo.

Una alternativa al método de resistencia de cuatro puntos es usar las geometrías de van der Pauw bien conocidas, tal como el diseño circular mostrado en la figura 7 o la geometría en "cruz griega" mostrada en la figura 8.

En el dispositivo de termistor impreso de la figura 7, se proporcionan cuatro contactos eléctricos en forma de cuña separados de manera equidistante 74, 76, 78 y 80, conectados por una capa 82 de silicio particulado impreso que tiene una conformación circular sólida. El dispositivo está impreso sobre un sustrato 84. Los cuatro contactos están dispuestos simétricamente en un patrón circular con un espacio en el centro del patrón que se llena mediante la capa de silicio impreso. Para obtener la mayor precisión, esta última capa debe tener una forma circular y ubicarse centralmente. Sin embargo, esto no es esencial, y pueden producirse dispositivos adecuados imprimiendo una capa de silicio continua sobre o por debajo de los electrodos.

En el dispositivo de la figura 8, cuatro electrodos 86, 88, 90 y 92 están depositados simétricamente sobre un sustrato 94. Una capa 96 de silicio particulado está depositada en una región central del dispositivo entre los contactos. La capa 96 tiene una geometría de cruz griega, superponiéndose las puntas de los brazos de la cruz parcialmente a los electrodos respectivos y definiendo dos trayectos de silicio perpendiculares entre los electrodos.

Las variaciones adicionales bien conocidas de la geometría de van der Pauw que pueden definirse por los termistores de la invención incluyen estructuras que combinan las características geométricas de estas dos formas básicas, tal como una hoja de trébol o cruz de Malta.

Un método novedoso de determinación de la resistencia dependiente de la temperatura, que se hace posible mediante el uso de impresión para fabricar los dispositivos, es ampliar los principios de la técnica de van der Pauw teniendo la misma estructura de electrodo simétrica que forma los contactos superior e inferior. Puede usarse cualquiera de los diseños de dos contactos presentados anteriormente para determinar la resistencia a través del volumen de la capa de silicio en un método análogo a la técnica de van der Pauw de cuatro puntos convencional. De manera similar, las configuraciones de cuatro electrodos aplicadas como contacto tanto superior como inferior darán una precisión y una estabilidad incluso mayores de la medición de la resistencia.

Además, cualquiera de los diseños anteriores, o disposiciones similares de electrodos, pueden disponerse en una matriz a lo largo de un gran área sobre el sustrato para formar un sensor pixelado que permitirá que se mapee la distribución de temperatura a lo largo de un área dada.

#### Ejemplo 1

En un primer ejemplo, se produjo un termistor de coeficiente de temperatura negativo según el diseño mostrado en la figura 6. Se depositaron cuatro electrodos o contactos de plata sobre sustrato de lámina de papel libre de madera de 80 g/m<sup>2</sup> mediante impresión serigráfica usando un conductor de plata Du Pont 5000. La separación entre dos electrodos adyacentes cualesquiera era de 2 mm. Tras dejar que se secase la tinta de plata durante aproximadamente un día en condiciones ambientales, se sometió a colada por goteo tinta silicio para formar una conexión entre los cuatro electrodos del dispositivo. Las nanopartículas de silicio usadas en la tinta se molieron a partir de una oblea de silicio de tipo p dopada con boro, según el método dado a conocer en el documento WO 2009/125370. Estas partículas se mezclaron con una base de impresión serigráfica acrílica disponible comercialmente en una razón del 95% en silicio en peso, y se ajustó la consistencia de la tinta diluyendo con propilenglicol.

Se cortó el dispositivo completado de la lámina de papel más grande para formar un dispositivo flexible pequeño de tamaño aproximadamente de 15 mm por 10 mm. En pruebas preliminares, se determinaron las características de corriente/tensión a temperatura ambiente mediante técnicas de cuatro puntos y de dos puntos. Para someter a prueba su respuesta a la temperatura, se fijó este dispositivo con cinta adhesiva al exterior de un vaso de precipitado de vidrio de 65 mm de diámetro, de manera que el sustrato de papel estaba entre el dispositivo de termistor impreso y el vidrio, y de modo que el eje del dispositivo seguía la circunferencia del vidrio.

Para calibrar la dependencia de la temperatura de la resistencia, se llenó el vaso de precipitados con agua helada y se calentó sobre una placa caliente eléctrica, mientras que se medía la temperatura del agua con un termómetro digital. Por motivos de conveniencia, la resistencia se midió simplemente con un multímetro digital. La figura 9 muestra la respuesta de la resistencia a la temperatura del termistor en una escala de Arrhenius. En el intervalo de temperatura indicado, el dispositivo muestra un coeficiente de temperatura logarítmico, denominado comúnmente valor de beta, de 2210 ± 30°K.

#### Ejemplo 2

En un segundo ejemplo, se produjo un termistor de coeficiente de temperatura negativo, también según el diseño mostrado en la figura 5. Se depositaron contactos de plata sobre un sustrato que comprendía una lámina de papel libre de madera de 80 g/m<sup>2</sup> mediante impresión serigráfica usando un conductor de plata Du Pont 5000. El diámetro del electrodo interno era de 5 mm, y la separación entre los dos electrodos era de 0,5 mm. Tras dejar que se secase la tinta de plata durante aproximadamente un día en condiciones ambientales, se sometió a impresión serigráfica una capa de silicio sobre el espacio entre los electrodos, usando nanopartículas de silicio molidas a partir de silicio metalúrgico de calidad 2503 según el método dado a conocer en el documento WO 2009/125370. Se mezclaron estas nanopartículas con una base de impresión serigráfica acrílica disponible comercialmente en una razón del 88% de silicio en peso, y se ajustó la consistencia de la tinta diluyendo con propilenglicol.

Se cortó el dispositivo completado de la lámina de papel más grande para formar un dispositivo flexible pequeño de tamaño aproximadamente 20 mm por 15 mm. Se soldaron hilos metálicos de plata con las almohadillas de contacto para formar conexiones permanentes seguras. Se midieron las características de corriente/tensión para el dispositivo, en el intervalo de temperatura de 50°K a 350°K, usando un sistema de medición Lake Shore 7700 Hall, y un criostato asociado, en condiciones de campo magnético cero. Se determinaron las características de resistencia/temperatura mostradas como ejemplo en la figura 10 a partir de la pendiente de las características de tensión/corriente a corriente de excitación baja. A lo largo de un intervalo de temperatura ampliado, hay al menos dos coeficiente de Arrhenius, normalmente de 1000°K a las temperaturas del nitrógeno líquido y de 2000°K aproximadamente a temperatura ambiente. Estudios adicionales de dispositivos similares indican un tercer valor de beta de aproximadamente 10000°K que es evidente a temperaturas por encima de 350°K. La combinación de estos valores beta diferentes en intervalos diferentes permite que los termistores de silicio impreso se apliquen a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas.

#### Ejemplo 3

La figura 11 es una fotografía de un termistor de coeficiente de temperatura negativo según el diseño mostrado en la figura 3. En este caso, el silicio se imprime como un bloque sólido sobre los contactos de plata interdigitados, pero

sólo el área de silicio depositado entre los contactos contribuye a la resistencia dependiente de la temperatura. Para una resistencia baja, la razón de aspecto de longitud con respecto a anchura del semiconductor de silicio debe ser baja, de manera ideal menor de 1/1000. En este ejemplo, los contactos de plata comprenden 25 electrodos individuales, con 24 espacios entre electrodos adyacentes, teniendo cada espacio una longitud de 16 mm y siendo la anchura de cada espacio (la separación entre electrodos adyacentes) de 0,25 mm.

A diferencia del dispositivo del ejemplo 2, que es un dispositivo de alta resistencia y tiene una razón de aspecto de longitud con respecto a anchura de aproximadamente 1/30 (dada por la razón del espacio transversal entre los conductores con respecto a la circunferencia de un círculo que define el espacio entre los conductores en la figura 5), el diseño del presente ejemplo tiene una razón de aspecto de 1/1600, y una resistencia correspondientemente menor para el mismo grosor de la capa de silicio.

Se depositaron los contactos de plata mediante impresión serigráfica sobre sustratos de cartón de 160 gsm usando un conductor de plata Du Pont 5000. Tras dejar que se secase la tinta de plata durante aproximadamente un día en condiciones ambientales, se sometió a impresión serigráfica una capa de silicio sobre el espacio entre los electrodos, usando nanopartículas de silicio molidas a partir de silicio metalúrgico de calidad 2503 según el método dado a conocer en el documento WO 2009/125370. Se mezclaron estas nanopartículas con una base de impresión serigráfica acrílica disponible comercialmente en una razón del 80% de silicio en peso, y se ajustó la consistencia de la tinta diluyendo con propilenglicol.

Se envasó entonces el termistor final como un componente diferenciado según el método dado a conocer en la memoria descriptiva de la patente provisional sudafricana 2010/06533, permitiéndose que los contactos de plata sobresalieran de la laminación de plástico. Se realizaron pruebas de muchos dispositivos de este tipo en un horno de caja, en un intervalo de temperatura de desde 20°C hasta 60°C, produciendo un valor de beta coherente de 2000°K con una variación estadística de  $\pm 100^\circ\text{K}$ . Las resistencias típicas, dependiendo del grosor de la capa de silicio, son de 100 k $\Omega$ . El análisis detallado de la conductancia a partir de mediciones a temperatura baja usando un sistema Lake Shore 7700, en un intervalo de temperatura ampliado de desde 15°K hasta 350°K, mostró tres valores de beta característicos de aproximadamente 20°K, 650°K y 1900°K.

#### Ejemplo 4

La figura 12 es una fotografía de variación del termistor interdigitado descrito en el ejemplo 3, según el diseño básico de la figura 3, que se extiende a lo largo de un área mayor, y que adopta su forma como un diseño gráfico. Como ejemplo, se eligió una impresión de mano humana a tamaño natural como diseño, pero podría haberse seleccionado cualquier otro diseño abstracto representativo sin restricción.

Se sometieron a impresión serigráfica una pluralidad de pistas de plata, formando sus conexiones comunes el contorno de la mano, usando un conductor de plata Du Pont 5000 en diversos colores de cartón de 180 gsm, para formar los electrodos interdigitados. Se ajustan los espacios entre los electrodos para adaptarse a la conformación del diseño, y oscilan entre 0,5 mm y 1 mm. Se imprime tinta de silicio, que comprende el 80% en peso de nanopartículas molidas a partir de silicio de calidad 2503 según el método dado a conocer en el documento WO 2009/125370, en diferentes posiciones para formar tanto el diseño gráfico como un conjunto de termistores conectados en paralelo. De igual modo, toda el área de la mano podría haberse impreso en silicio, pero esto no se hizo para permitir una ilustración de los principios de construcción y funcionamiento del termistor. Tras la impresión, se envasó el termistor como un componente diferenciado según el método dado a conocer en la memoria descriptiva de la patente provisional sudafricana 2010/06533, permitiéndose que los contactos de plata sobresalieran de la laminación de plástico. Las resistencias típicas para este diseño, dependiendo del grosor de la capa de silicio, son de entre 20 y 40 k $\Omega$ , y el valor de beta es coherente a  $2000 \pm 100^\circ\text{K}$ .

**REIVINDICACIONES**

1. Método de producción de un dispositivo de detección de temperatura, incluyendo el método formar al menos una capa de silicio (14, 28, 34, 46, 54, 70, 82, 96) y al menos dos electrodos o contactos (12, 16, 22, 24, 30, 32, 42, 44, 50, 52, 62, 64, 74, 76, 78, 80, 86, 88, 90, 92) para definir una estructura de termistor, caracterizado porque al menos la capa de silicio está formada mediante impresión, y al menos uno de la capa de silicio y los electrodos o contactos están soportados por un sustrato (10, 26, 40, 48, 60, 72, 84, 94) durante la formación del dispositivo, en el que la capa de silicio se forma a partir de una tinta que comprende partículas de silicio y un vehículo líquido compuesto por un aglutinante y un disolvente adecuado, teniendo las partículas de silicio una superficie que permite el transporte de carga eléctrica entre las partículas en que la transferencia de carga entre las partículas individuales o agrupaciones de partículas, o el material semiconductor y el electrodo conductor, está limitada por procedimientos activados térmicamente, y en la que el transporte global de la corriente eléctrica a través de la capa de silicio sigue un trayecto de percolación entre partículas y agrupaciones de partículas que interconectan de manera que la resistividad nominal a temperatura ambiente está regida principalmente por la microestructura de la capa de silicio, y particularmente por el número de interconexiones de partículas en el que las partículas de silicio tienen un tamaño en el intervalo de 50 nanómetros a 100 micrómetros.
2. Método según la reivindicación 1, en el que al menos un electrodo o contacto se forma mediante impresión.
3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicha al menos una capa de silicio y al menos dos electrodos o contactos conductores se aplican directamente a un objeto del que va a medirse la temperatura, de modo que el propio objeto forma el sustrato para la estructura de termistor.
4. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el sustrato comprende un cuerpo eléctricamente conductor, de modo que el sustrato forma al menos un electrodo o contacto de la estructura de termistor.
5. Método según la reivindicación 1, que incluye la adición de al menos un trayecto de conducción adicional en la capa de partículas de silicio mediante la modificación de la composición de tinta, variando la razón de silicio con respecto a aglutinante, o la adición de o bien una fase aislante tal como sílice u otras nanopartículas de cerámica, o bien una fase conductora o semiconductor a la tinta, para añadir eficazmente de ese modo una resistencia interna relativamente independiente de la temperatura en paralelo con la resistencia dependiente de la temperatura de la estructura de termistor.
6. Método según la reivindicación 1, que incluye imprimir un resistor interno sustancialmente independiente de la temperatura, usando una tinta conductora, en paralelo con la resistencia dependiente de la temperatura de la estructura de termistor, para disminuir la resistencia nominal del sensor de temperatura impreso.
7. Método según la reivindicación 1, que incluye imprimir un resistor interno sustancialmente independiente de la temperatura, usando una tinta conductora, en serie con la resistencia dependiente de la temperatura de la estructura de termistor, para aumentar la resistencia nominal del sensor de temperatura impreso.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la fracción de partículas de silicio en la tinta está en el intervalo de desde el 5% hasta el 95%.
9. Método según la reivindicación 8, que incluye ajustar la resistencia del sensor de temperatura impreso variando la fracción de partículas de silicio en la tinta dentro del intervalo del 25% al 60% de partículas de silicio en volumen.
10. Método según la reivindicación 8, en el que la tinta tiene una fracción de partículas de silicio por encima del 60%.
11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que los contactos tienen una geometría circular de modo que el trayecto eléctrico radial de la estructura de termistor garantiza que la resistencia medida está promediada a lo largo de todas las direcciones en relación con la dirección de impresión, eliminando así el efecto de cualquier anisotropía lateral en el procedimiento de impresión.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la razón de aspecto del dispositivo de termistor es menor de 1/30, de modo que la distancia entre dos contactos cualesquiera usados para suministrar corriente al dispositivo de termistor es pequeña en comparación con la anchura de una trayectoria de semiconducción entre los contactos.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dos contactos paralelos alargados que se extienden uno al lado del otro se depositan en un patrón que define un trayecto en espiral o sinuoso para cubrir un área relativamente grande, para permitir de ese modo que se monitorice la temperatura promedio de un área del sustrato conformada de manera correspondiente.

14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dos contactos eléctricos interdigitados, que tienen cada uno una pluralidad de bandas o dedos alargados (36, 38) que se extienden paralelos y adyacentes entre sí para definir un espacio en serpentina, están conectados o unidos por una capa de silicio particulado impreso.

5

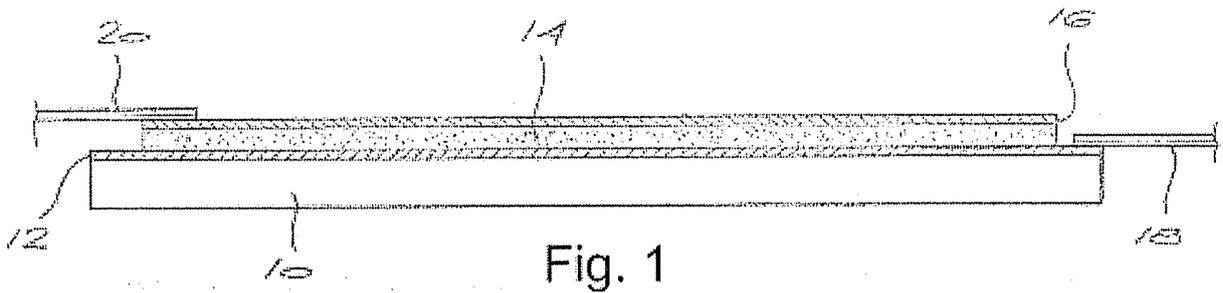


Fig. 1

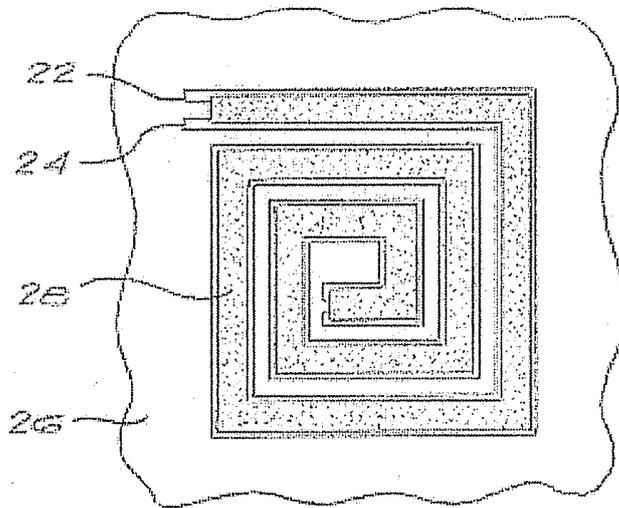


Fig. 2

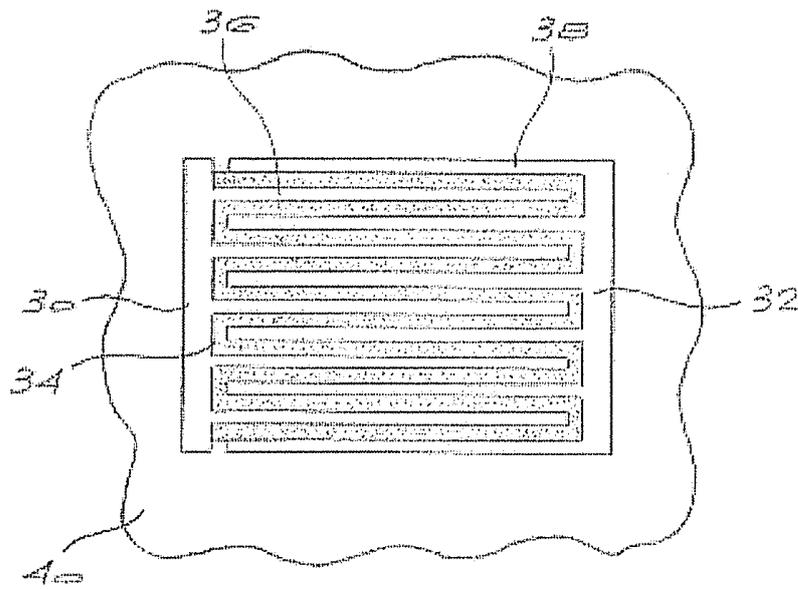


Fig. 3

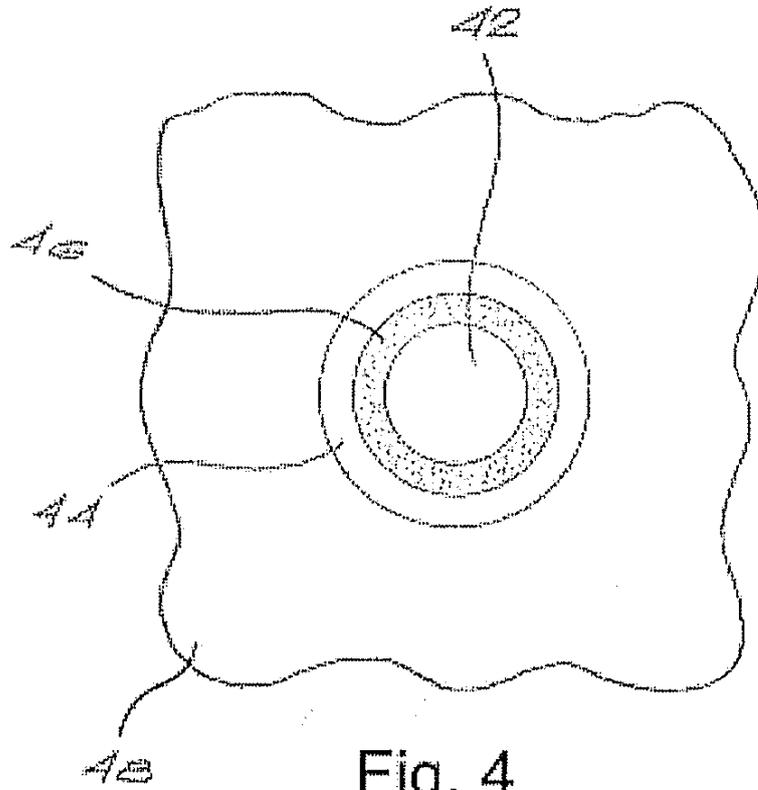


Fig. 4

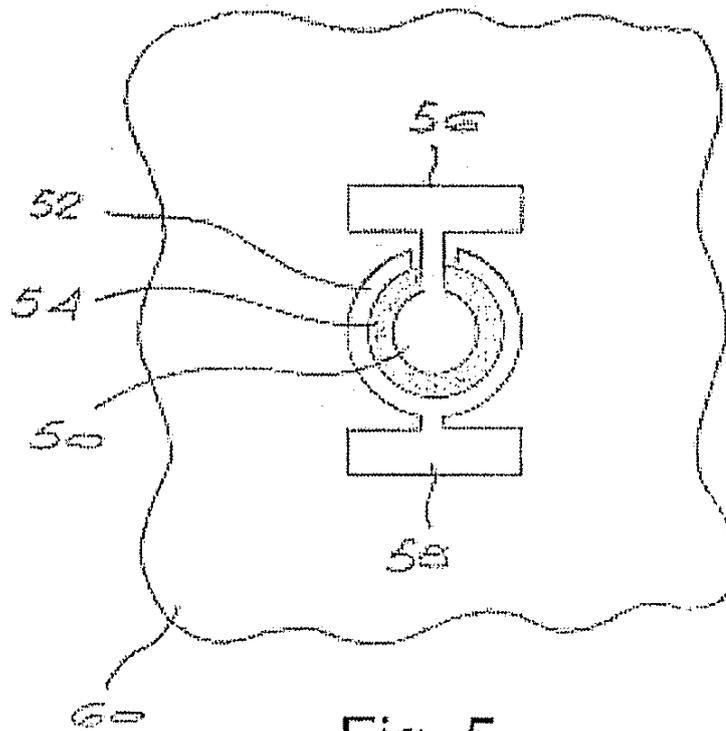


Fig. 5

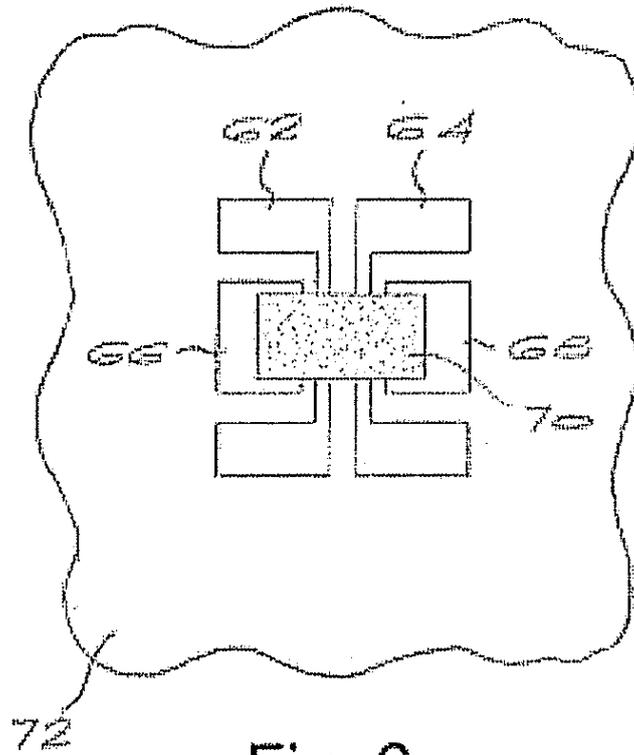


Fig. 6

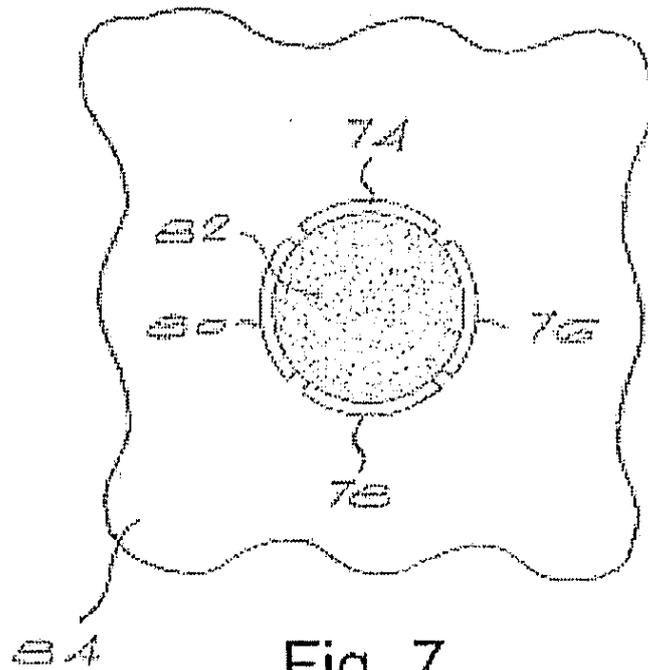


Fig. 7

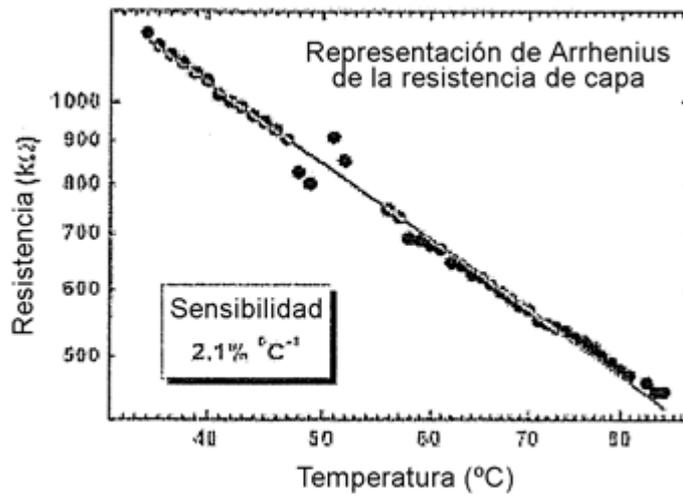
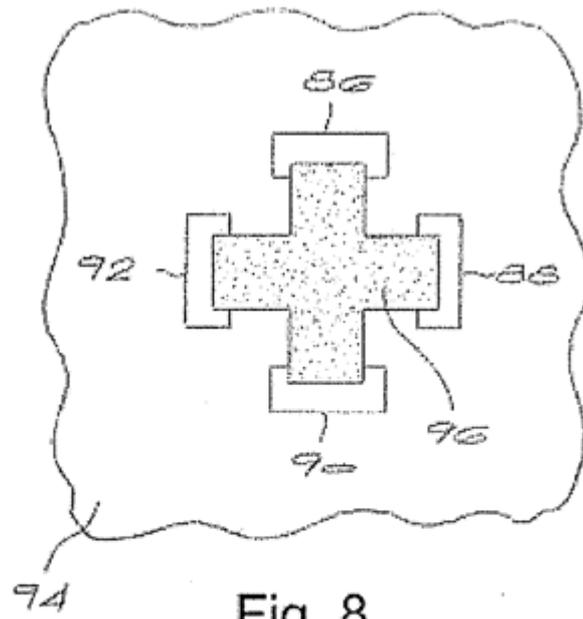


Fig. 9

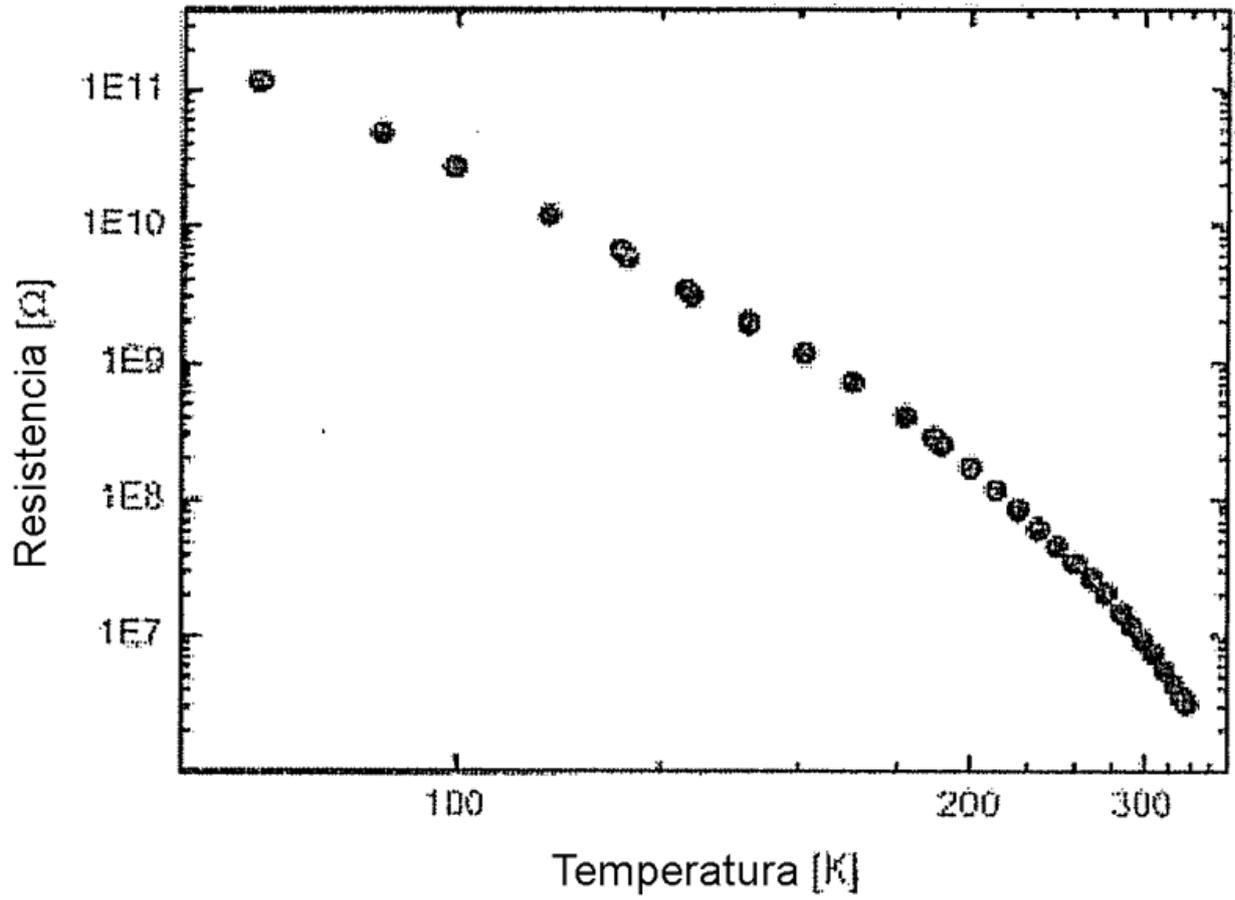


Fig. 10

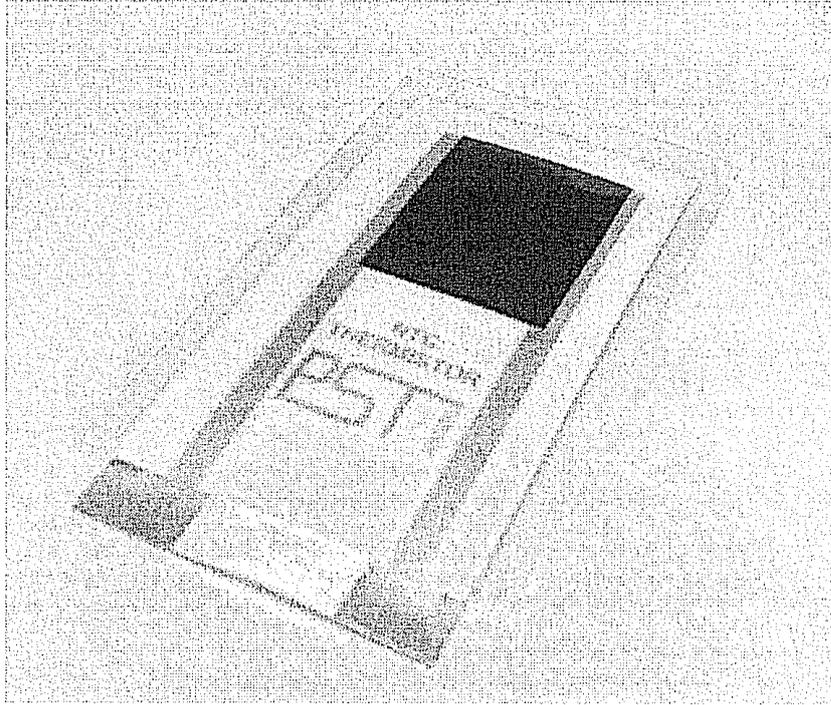


Fig. 11

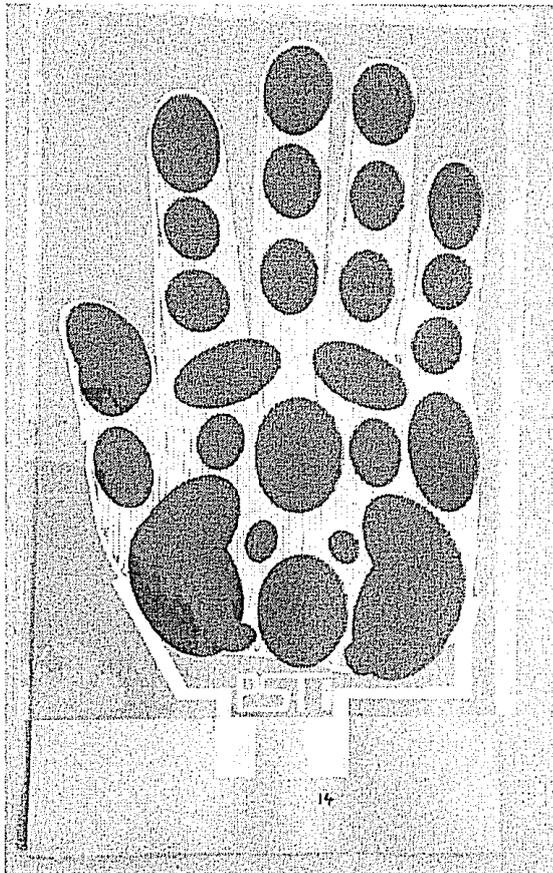


Fig. 12