



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 506**

51 Int. Cl.:
H05K 3/12 (2006.01)
B41J 2/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05759794 .0**
96 Fecha de presentación : **04.07.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1767074**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Método para aplicar un material sobre un substrato utilizando una técnica de impresión de gotas pequeñas.**

30 Prioridad: **02.07.2004 EP 04076925**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Nederlandse Organisatie voor
toegepast-natuurwetenschappelijk Onderzoek
TNO
Schoemakerstraat 97
2628 VK Delft, NL**

72 Inventor/es:
Kempen, Antonius, Theodorus, Wilhelmus

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 318 506 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 para aplicar un material sobre un sustrato utilizando una técnica de impresión de gotas pequeñas.

5 La presente invención se refiere a un método para aplicar un material sobre un sustrato utilizando una técnica de impresión de gotas pequeñas.

10 Las técnicas de impresión de gotas pequeñas se aplican hoy en día ampliamente para la formación de cuerpos bidimensionales y tridimensionales utilizando datos de diseño generados por ordenador. En general se utiliza, o bien una técnica de impresión de gotas pequeñas continua, o una técnica de impresión de gotas pequeñas bajo demanda. En la técnica anterior se aplica una contrapresión al depósito del material líquido a utilizar, utilizándose de este modo una vibración mecánica constante para producir un chorro de gotas pequeñas uniformes. Esta técnica se aplica a una frecuencia elevada constante, permitiendo que las gotas pequeñas sean producidas a una velocidad de miles de gotas por segundo. Las técnicas de gotas bajo demanda difieren, sin embargo, de la técnica anterior en que solamente se aplican con bajas frecuencias, y únicamente cuando son necesarias, permitiendo que las gotas sean producidas a velocidades del orden de centenares de gotas pequeñas por segundo.

20 Los cuerpos bidimensionales típicos comprenden películas, tales como aislantes eléctricos y semiconductores, mientras que los cuerpos tridimensionales incluyen una amplia variedad de productos tales como prototipos de funcionamiento, moldes, herramientas y otros artículos. Los materiales que pueden ser utilizados de manera adecuada en estas aplicaciones incluyen polímeros, metales y materiales cerámicos.

25 Un problema asociado con las técnicas de impresión de gotas pequeñas de metal es que la formación de gotas pequeñas de metal requiere la utilización de un tubo pequeño en el generador de las gotas pequeñas, cuyo tubo lamentablemente es sensible al bloqueo producido por las gotas pequeñas de metal. Además, debe tenerse en cuenta que el metal fundido es agresivo, en el sentido de que ocasiona la formación de productos de corrosión, los cuales a su vez contribuyen al problema del bloqueo. Evidentemente, este problema se incrementa cuando se utilizan metales fundidos que tienen un punto de fusión más elevado, dado que dichos metales fundidos se comportan de una forma más agresiva.

30 En una técnica alternativa de impresión mediante gotas pequeñas utilizada en la fabricación de cuerpos bidimensionales, las gotas pequeñas consistentes en un compuesto organometálico seco disuelto en un disolvente orgánico son depositadas en un sustrato y una vez que se ha formado una capa de gotas pequeñas en la superficie del sustrato, la capa es sometida a un tratamiento de calentamiento durante el cual tiene lugar la pirólisis del compuesto organometálico para permitir la formación de una capa metálica en la superficie del sustrato. Dado que se requiere dicho tratamiento térmico para cada capa individual de gotas pequeñas, es evidente que dicha técnica requiere mucho tiempo y asimismo es costosa. No obstante, un inconveniente adicional y más grave es el hecho de que debe calentarse todo el sustrato para conseguir la pirólisis del compuesto organometálico. En consecuencia, es preciso que el sustrato sea resistente al calor, lo que limita esta técnica de manera significativa porque excluye la aplicación de muchas combinaciones de sustratos y de materiales de impresión.

A partir del documento EP-A-0 930 641 se conoce un método de impresión por chorros de tinta.

45 El objetivo de la presente invención es dar a conocer una técnica de impresión de gotas pequeñas que resuelve los problemas anteriores.

De forma sorprendente, se ha descubierto que esto puede ser conseguido cuando se utiliza un método en el cual el material a imprimir sobre un sustrato es aplicado en forma de solución metálica, de la cual se calientan gotas pequeñas antes de ser depositadas en el sustrato.

50 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere a un método para aplicar un material sobre un sustrato, utilizando una técnica de impresión de gotas pequeñas tal como se define en la reivindicación 1.

55 De manera preferente, el precursor comprende una sal metálica o un compuesto organometálico y la suspensión comprende una suspensión metálica, una suspensión de un polímero o una suspensión de un producto cerámico. Más preferentemente, en la fase (a) se dispone una solución de una sal metálica o una suspensión metálica. Más preferentemente, en la fase (a) se dispone una solución de una sal metálica. La sal metálica constituye el precursor del metal correspondiente a obtener.

60 Según la presente invención, puede utilizarse una amplia gama de sales metálicas. Las sales metálicas adecuadas incluyen las derivadas de níquel, cobre, oro, plata, platino, aluminio, hierro o paladio, preferentemente níquel o cobre. Entre los ejemplos de dichas sales metálicas se incluyen nitratos o acetatos metálicos, tales como nitrato de cobre, acetato de cobre, nitrato de níquel y acetato de níquel.

65 Un ejemplo de un compuesto organometálico adecuado es, por ejemplo, (1,5-ciclooctadieno-1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetilacetato) de plata (I), conocido asimismo como Ag (hfa)(COD).

Obviamente, en la solución o en la suspensión a utilizar según la presente invención, se utiliza un medio líquido.

ES 2 318 506 T3

Los ejemplos adecuados de dichos medios líquidos utilizados en las soluciones de sales metálicas incluyen agua, alcohol y acetona, o mezclas de los mismos. Preferentemente, el medio líquido utilizado en una solución de una sal metálica comprende agua. Cuando se utiliza un compuesto organometálico, el medio líquido adecuado incluye tolueno y etanol.

5 Cuando se utiliza una solución de una sal metálica o un compuesto organometálico, las gotas pequeñas de la solución son calentadas de tal manera que se produce la pirólisis de la sal metálica o del compuesto organometálico, y el metal así obtenido se funde en forma de gotas pequeñas de metal fundido. En caso de utilizar una suspensión metálica, las gotas pequeñas de la suspensión metálica se calentarán de tal forma que el medio líquido utilizado en la suspensión metálica se eliminará completamente y el metal obtenido de este modo se fundirá en forma de gotas pequeñas de metal.

10 El polímero del cual está fabricada la suspensión de polímero comprende, de manera adecuada, poliestireno, polipropileno, polietileno, o acrilonitrilo butadieno estireno.

15 Preferentemente, el polímero comprende poliestireno o polietileno.

El medio líquido utilizado en la suspensión de polímero comprende, de manera adecuada, agua, alcohol o acetona. Preferentemente, el medio líquido utilizado en la suspensión de polímero comprende agua. Si se desea, pueden aplicarse mezclas de estos medios líquidos.

20 Cuando se utiliza una suspensión de un polímero, las gotas pequeñas de la solución del polímero son calentadas de tal forma que el medio líquido utilizado en la suspensión de polímero es eliminado completamente y el polímero así obtenido se funde en gotas pequeñas de polímero.

25 La suspensión cerámica puede ser fabricada de manera adecuada a base de un material cerámico seleccionado entre el grupo compuesto por óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, nitruro de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio y carburo de tungsteno.

30 Preferentemente, el material cerámico utilizado en la suspensión cerámica comprende óxido de aluminio u óxido de zirconio. Más preferentemente, se utiliza óxido de zirconio.

El medio líquido utilizado en la suspensión cerámica, comprende de manera adecuada agua, alcohol o acetona. Preferentemente, el medio líquido utilizado en la suspensión cerámica comprende agua. Si se desea, pueden aplicarse mezclas de estos medios líquidos.

35 Cuando se utiliza una suspensión cerámica en el método según la invención, las gotas pequeñas de la suspensión cerámica son calentadas de tal forma que el medio líquido utilizado en la suspensión cerámica es eliminado substancialmente y se deja que las gotas pequeñas restantes de la suspensión cerámica sean depositadas en el sustrato. En el contexto de la presente invención, "substancialmente" significa que, por lo menos se elimina el 50% del medio líquido utilizado en la suspensión cerámica. Preferentemente, se elimina más del 70% del medio líquido, más preferentemente se elimina más del 80% del medio líquido.

40 En la fase (c) las gotas pequeñas pueden ser calentadas de manera adecuada por medio de equipos de calentamiento sin contacto, es decir equipos que calientan las gotas pequeñas sin estar en contacto directo con las gotas pequeñas. Como ejemplos de dichos equipos pueden citarse resistencias espirales de calentamiento, dispositivos de microondas en caso de utilización de soluciones acuosas, dispositivos de calentamiento por láser y de calentamiento por inducción.

45 Debe comprenderse que en la fase (c) las gotas pequeñas están expuestas a una temperatura que es, por lo menos igual a la temperatura de ebullición del medio líquido utilizado en la solución o en la suspensión. Preferentemente, las gotas pequeñas están expuestas a una temperatura en la fase (c) que es más elevada que la temperatura de ebullición del medio líquido utilizado en la solución o en la suspensión.

50 Cuando se utiliza una solución de una sal metálica o un compuesto organometálico, o una suspensión metálica, el medio líquido generalmente se evaporará a una temperatura comprendida dentro de una gama de 50 a 200°C, mientras que la pirólisis de la sal metálica obtenida de la solución tendrá lugar generalmente a una temperatura comprendida dentro de una gama de 100 a 1.000°C, y el metal obtenido a partir de la suspensión se fundirá generalmente a una temperatura comprendida dentro de una gama de 500 a 1.500°C.

55 Cuando se utiliza una suspensión cerámica o una suspensión de un polímero, el medio líquido generalmente se evaporará asimismo a una temperatura comprendida dentro de una gama de 50 a 200°C, mientras que el polímero obtenido de la suspensión de polímero se funde generalmente a una temperatura comprendida dentro de una gama de 80 a 300°C.

60 Debe comprenderse que dichos márgenes de temperatura dependen de la selección del medio líquido aplicado y de la presión utilizada.

ES 2 318 506 T3

Según la presente invención pueden utilizarse de manera adecuada una amplia variedad de sustratos. Los ejemplos de sustratos adecuados incluyen metales, polímeros y materiales cerámicos. Una de las principales ventajas de la presente invención es el hecho de que puede utilizarse asimismo una amplia variedad de sustratos de bajo punto de fusión. Los ejemplos adecuados de sustratos de bajo punto de fusión incluyen polímeros tales como polietileno y poliestireno.

Los expertos en la materia comprenderán que, en la práctica, una vez que las pequeñas gotas han sido calentadas en la fase (c), quedarán cargadas por medio de un electrodo de carga y pasarán a continuación a través de unos medios de desviación convencionales para asegurarse de que llegan a la posición prevista en el sustrato.

La técnica de impresión mediante gotas pequeñas a utilizar de acuerdo con la presente invención, puede ser tanto una técnica de impresión de gotas pequeñas continua, como una técnica de impresión de gotas pequeñas bajo demanda. No obstante, preferentemente, se utiliza una técnica de impresión de gotas pequeñas continua.

En el método según la presente invención pueden utilizarse equipos de impresión de gotas pequeñas conocidos en la técnica, siempre que en el electrodo de carga anterior al flujo estén situados medios de calentamiento para llevar a cabo la fase (c). En el documento WO 2004/018212 A1 se describe un aparato adecuado para llevar a cabo el método según la presente invención.

La presente invención se refiere asimismo a productos que han sido fabricados mediante la utilización del método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 hasta que se consigue la forma deseada del producto.

Los productos que pueden ser fabricados utilizando el método según la presente invención incluyen cuerpos bi-dimensionales y tridimensionales tales como aisladores eléctricos, semiconductores, prototipos de funcionamiento, moldes, herramientas y una gran variedad de artículos tales como joyas a medida, pistas conductoras como, por ejemplo, las de tarjetas de circuitos impresos, implantes médicos a medida y pequeñas piezas complejas de ingeniería tales como rotores de bombas.

ES 2 318 506 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Método para la aplicación de un material sobre un sustrato, utilizando una técnica de impresión de gotas pequeñas, comprendiendo dicho método las fases de:

- (a) disponer una solución de un precursor del material o una suspensión del material;
- (b) generar gotas pequeñas de la solución o de la suspensión y liberar las gotas pequeñas en la dirección del sustrato; y
- (c) calentar las gotas pequeñas antes de que sean depositadas en el sustrato de modo que se consiga:
 - (i) que el medio líquido utilizado en la suspensión haya sido eliminado completamente cuando la solución comprende una suspensión de un metal o un polímero, o que el medio líquido utilizado en la suspensión haya sido eliminado, por lo menos, en un 50% cuando la suspensión comprende una suspensión de un producto cerámico, con lo cual se permite que el material se funda cuando el medio líquido haya sido eliminado completamente; o
 - (ii) que el medio líquido utilizado en la solución haya sido eliminado completamente, con lo cual se consigue de este modo la pirólisis del precursor y la fusión del material así obtenido cuando el precursor comprende una sal metálica.

25 2. Método, según la reivindicación 1, en el que el precursor comprende una sal metálica o un compuesto organometálico y la suspensión comprende una suspensión metálica, una suspensión de un polímero o una suspensión cerámica.

3. Método, según la reivindicación 2, en el que en la fase (a) se dispone una solución de una sal metálica.

30 4. Método, según la reivindicación 2 ó 3, en el que el metal comprende níquel, cobre, oro, plata, platino, hierro, aluminio o paladio.

5. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el metal comprende níquel o cobre.

35 6. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polímero comprende poliestireno, polipropileno, polietileno o acrilonitrilo butadieno estireno.

7. Método, según la reivindicación 6, en el que el polímero comprende poliestireno o polietileno.

40 8. Método, según la reivindicación 1 ó 2, en el que la suspensión cerámica comprende un material cerámico seleccionado entre el grupo consistente en óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, nitruro de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio y carburo de tungsteno.

45 9. Método, según la reivindicación 8, en el que el material cerámico comprende óxido de aluminio u óxido de zirconio.