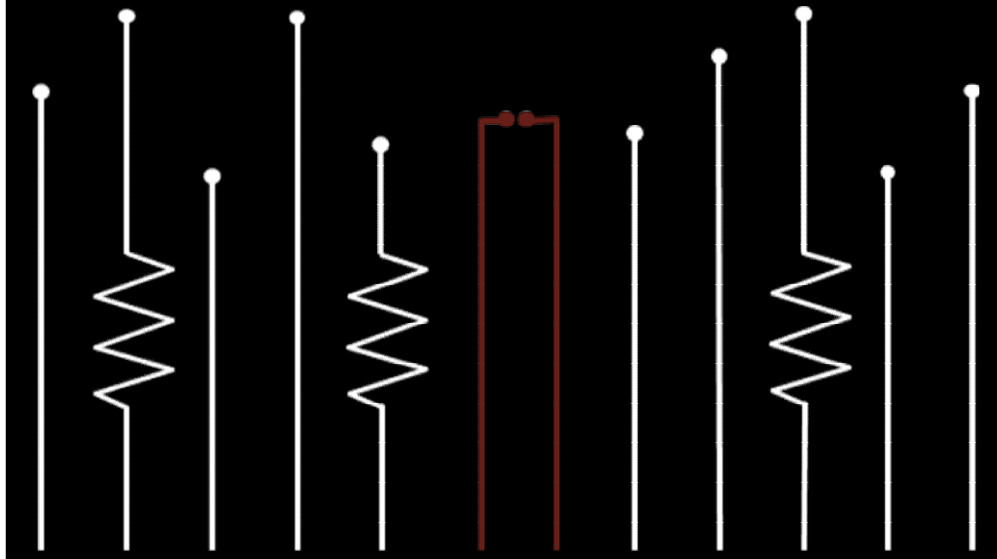


**MATERIALES FUNCIONALES
IMPRIMIBLES PARA
APLICACIONES ELECTRÓNICAS**

TESIS DOCTORAL

MAITE ARESTI BARTOLOMÉ

UNIVERSIDAD PÚBLICA DE NAVARRA, 2017



MATERIALES FUNCIONALES IMPRIMIBLES PARA APLICACIONES ELECTRÓNICAS

TESIS DOCTORAL

MAITE ARESTI BARTOLOMÉ

DIRECTORES

LUIS M[^] GANDÍA

M[^] CRUZ ARZAMENDI

IÑAKI MAIZA

M[^] ARANZAZU ODRIOZOLA



A mi querida familia

AGRADECIMIENTOS

Soy consciente de que esta parte es la que suele generar un mayor interés entre amigos y conocidos, así que espero no decepcionar.

He empezado tarde en esto del doctorado. Al acabar la carrera no pensé en ello, a pesar de que era la continuación natural y ha sido, con el paso de los años, al empezar a indagar en el mundo de la electrónica impresa, cuando he encontrado un tema que realmente me apasiona y que ha hecho que me embarque en este trabajo, tarea nada sencilla. Pero aquí estoy, por fin, redactando los agradecimientos dedicados a todas esas personas que me han acompañado, voluntaria o involuntariamente, en este camino.

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de tesis su inestimable ayuda y buenos consejos. Durante estos años de trabajo ha habido momentos duros pero gracias a vuestra experiencia y apoyo hemos conseguido superarlos, haciendo que hoy este trabajo sea una realidad.

A Fernando Varela por introducirme en este maravilloso mundo de la electrónica impresa.

A mis queridos compañeros de Materiales, mi segunda familia, por todos vuestros ánimos e incondicional apoyo. Por compartir conmigo momentos tanto de alegría como de frustración. En particular a María Lasheras, por tantas horas de laboratorio y manualidades imposibles.

A mi buen amigo y compañero Gorka, por tantas tardes de merienda compartiendo nuestras penas y animándonos a no tirar la toalla. ¡Finalmente, lo hemos conseguido!

Agradecer, por supuesto, a mis compañeros de Deposición las horas pasadas en la inkjet conteniendo la respiración, esperando que la máquina no nos jugase una mala pasada.

A David, sin ti esta tesis estaría incompleta. Gracias por resolverme mil dudas, dedicarme tu tiempo y, sobre todo, por convertir las locas ideas en una realidad.

Por último, a mi familia. A mis queridos padres porque sin ellos nada de esto sería posible. A mi hermana, que me ha ganado en la carrera hacia el doctorado, por entender a la perfección mis lamentos durante todo este proceso. A losu,

por aguantar mis momentos de histeria y mala leche... ¡creo que te ha tocado la peor parte! Gracias por estar ahí.

CAPÍTULO 1 | INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

| | |
|--|----|
| 1.1 Métodos de fabricación en la industria electrónica | 3 |
| 1.2 Electrónica impresa | 7 |
| 1.3 Tecnología y tintas para impresión inkjet | 9 |
| 1.3.1 Formulación de una tinta funcional | 15 |
| 1.4 Materiales funcionales en electrónica impresa | 18 |
| 1.4.1 Tintas basadas en óxido de indio y estaño (ITO) | 18 |
| 1.4.2 Tintas basadas en NPs metálicas | 21 |
| 1.4.3 Tintas basadas en materiales aislantes | 24 |
| 1.5 Normativa para la caracterización de tintas | 27 |
| 1.6 Fabricación aditiva digital | 28 |
| 1.7 Dispositivos | 33 |
| 1.8 Objetivos y estructura de la memoria | 35 |
| REFERENCIAS | 37 |

CAPÍTULO 2 | BASES DE LA FORMULACIÓN DE UNA TINTA INKJET BASADA EN NPs DE ITO

| | |
|---|----|
| 2.1 Materiales empleados | 48 |
| 2.2 Métodos experimentales | 49 |
| 2.2.1 Preparación de las dispersiones | 49 |
| 2.2.2 Técnicas de caracterización de las dispersiones | 50 |
| 2.3 Determinación del medio de dispersión | 56 |
| 2.3.1. Selección del vehículo | 56 |
| 2.3.2. Selección del dispersante | 59 |

| | |
|--|----|
| 2.4 Estudio del contenido del dispersante | 64 |
| 2.4.1 Evaluación de la viscosidad | 64 |
| 2.4.2. Evaluación de la estabilidad por DLS | 65 |
| 2.4.3 Evaluación de la estabilidad evaluada por FE-SEM | 66 |
| 2.5. Efecto de la dispersión mediante molino de bolas | 71 |
| 2.6 Conclusiones | 74 |
| REFERENCIAS | 76 |

CAPÍTULO 3 | DESARROLLO DE UNA TINTA INKJET FUNCIONAL BASADA EN NPS DE ITO

| | |
|--|-----|
| 3.1 Metodología de trabajo | 82 |
| 3.1.1. Sistemas de aplicación de la tinta | 82 |
| 3.1.2 Curado de la tinta y caracterización de las películas impresas | 85 |
| 3.2 Efecto del contenido en ITO de las tintas | 91 |
| 3.2.1 Caracterización físico-química de las tintas | 92 |
| 3.2.2 Caracterización de las propiedades funcionales de las tintas | 94 |
| 3.2.3 Caracterización de la tinta seleccionada | 96 |
| 3.3 Efecto de las condiciones de dispersión | 106 |
| 3.3.1 Efecto de la energía aplicada en el molino de bolas | 107 |
| 3.3.2 Reproducibilidad de la síntesis de tintas | 112 |
| 3.3.3 Efecto del incremento del contenido en ITO | 113 |
| 3.4 Ensayos de impresión y calidad de las películas impresas | 114 |
| 3.4.1 Ensayos de impresión | 114 |
| 3.4.2 Adherencia de las películas impresas | 122 |
| 3.5 Propiedades funcionales de las películas impresas | 124 |
| 3.5.1 Efecto de la temperatura de curado en la resistencia de capa | 124 |

| | |
|---|-----|
| 3.5.2 Efecto del contenido en sólidos en la resistencia de capa | 136 |
| 3.5.3 Efecto del espesor de la película en la resistencia de capa | 137 |
| 3.5.4 Homogeneidad eléctrica de las pistas impresas | 142 |
| 3.5.5 Transparencia de las películas de ITO impresas | 144 |
| 3.6 Conclusiones | 148 |
| REFERENCIAS | 150 |

CAPÍTULO 4 | TINTAS BASADAS EN OTRAS NPs DE ITO

| | |
|---|-----|
| 4.1 Nuevas nanopartículas de ITO comerciales (EVONIK) | 156 |
| 4.2. Formulación de la tinta | 157 |
| 4.3. Ensayos de impresión | 160 |
| 4.3.1 Impresión sobre Kapton® | 160 |
| 4.3.2 Adherencia de las películas impresas | 161 |
| 4.4 Propiedades eléctricas | 162 |
| 4.4.1 Efecto de la temperatura de curado en la resistencia de capa | 162 |
| 4.4.2 Efecto del espesor de la película lograda en las propiedades eléctricas | 166 |
| 4.5 Propiedades ópticas | 173 |
| 4.6 Conclusiones | 175 |
| REFERENCIAS | 178 |

CAPÍTULO 5 | DESARROLLO DE UNA TINTA INKJET FUNCIONAL BASADA EN NPs DE COBRE

| | |
|--|-----|
| 5.1 Bases de la formulación de tintas de Cu para aplicaciones inkjet | 182 |
| 5.2 Desarrollo de la formulación de tintas de Cu para inkjet | 186 |
| 5.2.1 Tinta Cu18_1 | 187 |
| 5.2.2 Tinta Cu18_2 | 188 |
| 5.2.3 Tinta Cu18_3 | 189 |

| | |
|--|-----|
| 5.3 Ensayos de impresión | 190 |
| 5.4 Curado de las tintas de cobre | 195 |
| 5.5 Evaluación de la funcionalidad de las películas impresas | 200 |
| 5.6 Conclusiones | 205 |
| REFERENCIAS | 207 |

CAPÍTULO 6 | DESARROLLO DE TINTAS INKJET AISLANTES BASADAS EN NPs DE MATERIALES CERÁMICOS

| | |
|---|-----|
| 6.1 Formulación de tintas aislantes | 212 |
| 6.1.1 Bases de la formulación | 212 |
| 6.1.2 Desarrollo de una tinta para inkjet con NPs de nitruro de silicio (Si_3N_4) | 216 |
| 6.1.3 Desarrollo de tintas para inkjet con NPs de zirconia | 217 |
| 6.2 Ensayos de impresión | 220 |
| 6.3 Caracterización de las propiedades funcionales | 227 |
| 6.3.1 Propiedades dieléctricas de las películas impresas | 227 |
| 6.3.2 Constante dieléctrica en condensadores tipo sándwich | 236 |
| 6.4 Reproducibilidad de la síntesis | 238 |
| 6.5 Conclusiones | 239 |
| REFERENCIAS | 241 |

CAPÍTULO 7 | VALIDACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE LAS TINTAS INKJET EN DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS

| | |
|--|-----|
| 7.1 Fabricación de un sensor capacitivo | 245 |
| 7.2 Fabricación de una pantalla táctil resistiva | 250 |
| 7.3 Fabricación de un dispositivo musical | 256 |
| 7.4 Conclusiones | 260 |
| REFERENCIAS | 262 |

ANEXO I

Contribuciones derivadas de este trabajo de investigación

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

CAPÍTULO

1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Métodos de fabricación en la industria electrónica

La creciente demanda de productos electrónicos de altas prestaciones y bajo coste provoca que la industria de la electrónica deba buscar alternativas de fabricación que puedan responder a las nuevas necesidades.

Las tecnologías tradicionales para la fabricación de dispositivos electrónicos en base silicio, tales como la deposición física de vapor (PVD) y deposición química de vapor (CVD) están basadas en el depósito de películas delgadas de materiales conductores y semiconductores sobre soportes inertes. El espesor de película requerido puede variar desde unos nanómetros hasta cientos de micrómetros, siendo muy importante el control de este parámetro, ya sea debido a la

funcionalidad de la aplicación, el precio, peso, propiedades ópticas, entre otras razones.

Bajo el acrónimo PVD (del inglés *Physical Vapor Deposition*) se recoge una variedad de métodos que permiten depositar películas de un material sólido por condensación de su vapor sobre diferentes sustratos [1],[2]. Estas técnicas se basan en la extracción de los átomos (o moléculas) del componente a depositar desde un material base (blanco), la proyección de estos átomos en estado vapor sobre el sustrato a recubrir, así como su posterior condensación sobre la superficie del sustrato a través de procesos de nucleación y crecimiento de la película. Dentro del PVD [3–9], se distinguen diversas técnicas que se diferencian en la forma de extraer los átomos o moléculas aunque tienen en común la necesidad de trabajar en condiciones de alto vacío:

- Evaporación térmica por calentamiento del material base.
- Evaporación mediante haz de electrones (EB-PVD, del inglés *electron beam*): el calentamiento y evaporación se producen por acción del bombardeo del blanco con un haz de electrones de alta energía.
- Pulverización catódica (*sputtering*): el blanco es erosionado con un gas ionizado que es producido y acelerado mediante una elevada diferencia de potencial entre dos electrodos.
- Evaporación y depósito por arco catódico (Arc-PVD): consiste en la evaporación del blanco tras aplicar una descarga en arco (alta intensidad de corriente y baja diferencia de potencial) entre el material base que actúa de cátodo y el sustrato que recibe el depósito (ánodo).
- Ablación con láser: la extracción se efectúa por acción de radiación láser.

También existen métodos híbridos que combinan algunas de las mejores características de estas técnicas [10].

La CVD (del inglés *Chemical Vapor Deposition*) [1, 2], [11] se distingue del PVD por el hecho de que, además de vaporizar el material base, en el proceso de formación de la película sólida se emplean gases reactivos. Por ejemplo, para depositar tungsteno se lleva a cabo la reacción en fase gaseosa de WF_6 con H_2 , obteniéndose W, que se deposita como una capa fina.

En la Figura 1.1 se muestra, a modo de ejemplo, las ocho etapas que serían necesarias para realizar el depósito de una película metálica, con un diseño o patrón concreto, sobre una oblea de silicio mediante estas técnicas. El proceso comienza con el depósito del material sobre la oblea mediante alguna de estas técnicas, como por ejemplo, PVD. Una vez que la película está formada, se debe conseguir el patrón deseado para lo que se aplica una capa de resina, por ejemplo, mediante *spin coating*. Tras el secado de la misma, se coloca una máscara con el diseño y se somete a radiación UV para que el diseño quede copiado sobre la resina. A continuación se realiza un revelado y secado. Finalmente se realiza un ataque químico para eliminar el material sobrante y, tras un aclarado, se logra la película con el patrón o diseño que sea preciso.

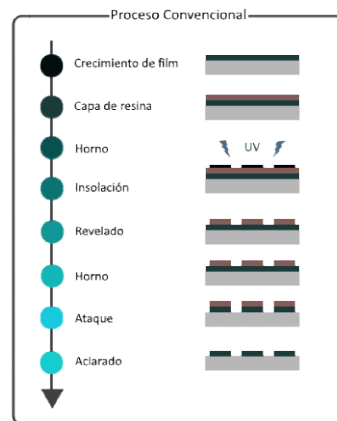


Figura 1.1. Etapas típicas implicadas en el proceso de obtención de una película funcional por una técnica tradicional no imprimible.

De forma general, se puede afirmar que tanto el PVD como el CVD son técnicas complejas, poco accesibles y muy costosas [12]. A lo largo de la memoria, se hará referencia a estas técnicas como convencionales o no imprimibles.

Con los métodos de fabricación no imprimibles se consiguen altos grados de resolución sobre áreas muy pequeñas. Por ello, se aplican en el sector de la microelectrónica para fabricar, por ejemplo, microprocesadores. Sin embargo, estas técnicas tienen grandes limitaciones para trabajar sobre áreas grandes, lo

cual es necesario para fabricar dispositivos, como por ejemplo las pantallas, que requieren montajes de varias unidades de dispositivos microelectrónicos.

Existen otras técnicas para depositar películas sobre un sustrato basadas en técnicas de impresión, a las que en esta memoria se va a hacer referencia como técnicas imprimibles [13],[14],[15]. Destacan las siguientes:

- **Offset:** utiliza distintos rodillos para aplicar una tinta funcional sobre el sustrato. La tinta, tras pasar por una serie de rodillos, se transfiere a una plancha metálica que contiene la imagen grabada. La imagen se copia en un rodillo de caucho y, por último, se transfiere al sustrato.
- **Serigrafía:** utiliza una herramienta (pantalla) para copiar la imagen. La capa impresa se obtiene al pasar la tinta a través de la pantalla que incluye el diseño, depositándose sobre el sustrato.
- **Inyección de tinta, o inkjet:** utiliza un cabezal de impresión. La capa impresa se obtiene mediante el depósito de gotas que se inyectan desde el cabezal que contiene la tinta transfiriendo, de forma directa y sin contacto con el sustrato, la información digital que constituye el patrón previamente diseñado.

El número de etapas implicadas en estas técnicas es inferior al necesario en el caso de las técnicas no imprimibles. Para la impresión inkjet, por ejemplo, bastan dos etapas: la impresión y el secado y/o curado.

Existen ventajas adicionales con respecto a las técnicas no imprimibles: i) son baratas y rápidas; ii) no requieren de la aplicación de alto vacío ni de otros sistemas sofisticados; iii) permiten trabajar sobre sustratos flexibles y rígidos, y de gran formato.

En la Figura 1.2 se incluyen los ámbitos de aplicación de los métodos imprimibles y no imprimibles. Las técnicas no imprimibles, en general, se aplican sobre áreas pequeñas y permiten una alta resolución. Si se desea conseguir grandes áreas con estas técnicas se deben realizar ensamblajes de unidades individuales más pequeñas. En cambio, cuando la resolución no es un factor crítico, se pueden emplear técnicas imprimibles que, además, permiten trabajar en grandes superficies. De entre estas últimas, el mayor potencial corresponde a la

tecnología inkjet, si bien aún son precisos avances en cuanto a la disposición de cabezales así como de materiales adaptados para esta tecnología.

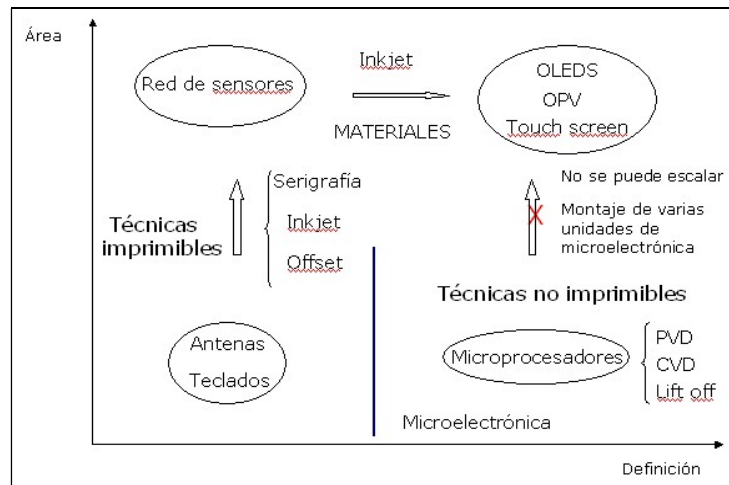


Figura 1.2. Representación de los métodos de fabricación para electrónica.

1.2 Electrónica impresa

La electrónica impresa, como su nombre indica, es un sector en el que los dispositivos o componentes electrónicos están fabricados mediante tecnologías de impresión [16]. La sustitución de las complejas técnicas de PVD y CVD por sistemas de impresión convencionales da lugar al desarrollo de métodos de fabricación más accesibles, sencillos y económicos. No obstante, no hay que olvidar que las impresoras convencionales tienen un diseño y parámetros de funcionamiento optimizados para su uso en el campo de las artes gráficas, empleando como soporte papel.

La principal desventaja de estas técnicas, por lo general, es su dificultad para proporcionar la alta resolución que se requiere en microelectrónica, por lo que el campo de aplicación de este tipo de técnicas está orientado, actualmente, a la electrónica de gran formato y no a la de alta resolución.

Dentro de las técnicas imprimibles, la tecnología inkjet [12], [17] es la que presenta más ventajas, y la que, además, tiene capacidad para alcanzar altas

resoluciones con la ayuda de cabezales más sofisticados y tintas de mayor calidad. Las grandes compañías de cabezales están trabajando en este aspecto.

La tecnología inkjet consiste en la impresión mediante el depósito preciso de muy pequeñas gotas de tinta sobre un sustrato. La localización de cada gota de tinta se predetermina de acuerdo a un proceso digital sobre una red bidimensional. Como es un proceso digital, se puede modificar fácilmente el diseño resultando que cada producto sea diferente al anteriormente fabricado, ya que no se requiere de una herramienta o pantalla para reproducir el diseño. El diseño puede modificarse en tiempo real para corregir, por ejemplo, pequeñas distorsiones. Además, la tecnología inkjet no requiere contacto con el sustrato. La única fuerza que entra en juego es la del impacto de pequeñas gotas de tinta sobre el sustrato. Esta característica permite imprimir en una gran variedad de materiales, incluso sobre sustratos frágiles que no podrían soportar otros procesos como la serigrafía, en la que la herramienta entra en contacto con el sustrato. Es una tecnología escalable, ya que la colocación de varios cabezales de impresión en serie permite que se puedan imprimir diferentes tipos de tintas a la vez.

Por todo ello, esta tecnología ofrece una gran flexibilidad y lleva asociado un importante ahorro económico en comparación con las técnicas que requieren elementos adicionales (planchas, máscaras, etc.) para reproducir una imagen. Por otra parte, dado que sólo utiliza tinta en las áreas de impresión predeterminadas, el ahorro de material es importante y, además, la generación de residuos es muy inferior a la de los sistemas de impresión offset y serigrafía.

No obstante es una técnica que, para su uso en electrónica impresa, presenta dos puntos críticos: i) la generación de microgotas de una tinta funcional, ya que depende acusadamente de las propiedades físico-químicas de ésta, en especial de su viscosidad y tensión superficial; ii) la formulación química de las tintas, que debe garantizar que las películas creadas presenten una funcionalidad en electrónica competitiva con los procesos tradicionales. Esta cuestión se abordará en mayor profundidad a continuación.

1.3 Tecnología y tintas para impresión inkjet

La tecnología inkjet se ha empleado, de manera general, en aplicaciones de codificación y artes gráficas. Se desarrolló comercialmente en la década de los 70, para impresiones de baja resolución que precisaban altas velocidades de operación, como es el caso de la impresión de códigos y/o fechas en cadenas de producción [12], [18], [19], [20]. Este tipo de impresiones se llevan a cabo en sistema de inyección de gotas en continuo, o CIJ (del inglés *Continuous Ink Jet*), con una velocidad de 10 a 30 m·s⁻¹. En estos sistemas, el inyector dispone de un electrodo que carga eléctricamente las gotas para que sean transportadas hasta la superficie del material que se desea imprimir mediante un campo eléctrico. Al tratarse de un chorro continuo de tinta, las gotas que no se requieren para la impresión no impactan sobre el sustrato y se recogen en un colector para su reutilización.

El siguiente impulso importante en el desarrollo de la tecnología inkjet tuvo lugar a mediados de los años 80, con la aparición de la inyección de gotas de tinta mediante un impulso de presión lo que permite la inyección sólo cuando hace falta. Este sistema se conoce como DoD (del inglés *Drop on Demand*) y permite impresiones con una definición mucho más elevada. Es el que se empleará a lo largo de este trabajo.

Los cabezales DoD, que en sus comienzos presentaban unos pocos inyectores, en la actualidad pueden llegar a disponer de hasta mil de ellos, dispuestos en una o varias hileras. Cada inyector dispara cuando la imagen lo requiere, por lo que pueden permanecer inactivos durante bastante tiempo, corriendo el riesgo de que la tinta contenida se seque y los bloquee. Para evitar este tipo de problemas existen operaciones de purgado de los cabezales, en las que todos los inyectores eyectan a la vez, recogándose las gotas en un colector.

Existen dos tipos de cabezales DoD:

- a) Los cabezales térmicos, en los que se aplica una corriente eléctrica a una serie de elementos resistivos que calientan la tinta formando diminutas gotas gracias a la ruptura de burbujas del disolvente evaporado. Una vez que la gota se ha formado es expulsada con precisión hasta la superficie de impresión.

b) Los cabezales piezoeléctricos, en los que las gotas surgen por la acción de ondas de presión generadas al aplicar un voltaje sobre un elemento piezoeléctrico, el cual responde a la acción eléctrica deformándose. Este tipo de cabezales es el empleado en este trabajo por ser el más frecuente en aplicaciones industriales.

La formación de las gotas empleando un cabezal piezoeléctrico es un proceso complejo que incluye la eyección de la tinta y el estirado y estrangulamiento de la columna líquida hasta su ruptura dando lugar a la formación de la gota primaria. Si la columna rompe por varios puntos se pueden producir gotas satélite y/o la recombinación de estos satélites con la gota primaria. Todo este proceso se ve afectado por la tensión superficial, densidad y viscosidad de la tinta, así como por el tamaño del orificio del inyector y el voltaje aplicado, que influye sobre la velocidad del fluido.

En la Figura 1.3 se muestran dos películas impresas con dos tintas diferentes donde se puede observar la presencia, en uno de los casos (a), de gotas satélites que están ausentes en el caso de una correcta impresión (b).

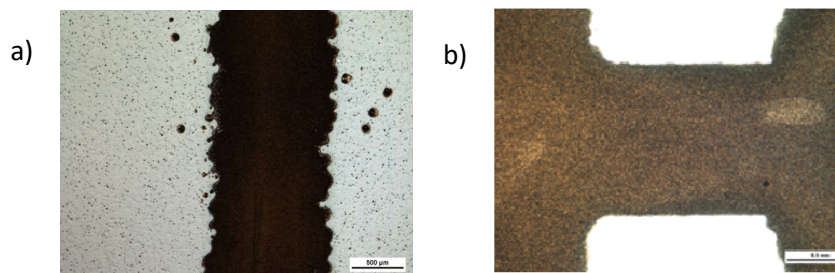


Figura 1.3. Detalles de impresión: a) Con presencia de satélites; b) Impresión correcta sin satélites.

En la práctica se encuentra que la viscosidad de la tinta en un cabezal inkjet debe encontrarse entre 8 y 15 mPa·s y la tensión superficial entre 29 y 31 mN/m [21]. Estas características permitirán que la gota pueda formarse con el pulso del piezoeléctrico, que haya una buena formación de menisco y que la gota al llegar al sustrato pueda formar una buena imagen culminando con éxito el proceso de impresión [17].

La tensión superficial participa en dos momentos claves: i) tras la actuación del pulso eléctrico (voltaje), la membrana piezoeléctrica se deforma y empuja la tinta a través de la boquilla del inyector; una vez que la gota sale, el elemento piezoeléctrico vuelve a su posición y el líquido se recoge, formando un menisco en la cánula de salida que cierra la boquilla. Si la tensión superficial es baja, la tinta seguirá fluyendo por la boquilla; ii) en el proceso de formación de la imagen, si la tensión superficial de la gota es muy elevada con respecto al sustrato sobre el que se deposita, la gota se recoge, de manera que entre gota y gota no existe unión; se obtendrá una imagen con mucha resolución, pero sin contacto entre las gotas ni adherencia. Si, por ejemplo, la capa impresa debe tener una funcionalidad de conductora eléctrica, no será capaz de conducir la electricidad. Si, por el contrario, la tensión superficial de la gota es muy baja, al llegar al sustrato la gota se esparcirá demasiado, de manera que el diseño no quedará bien definido.

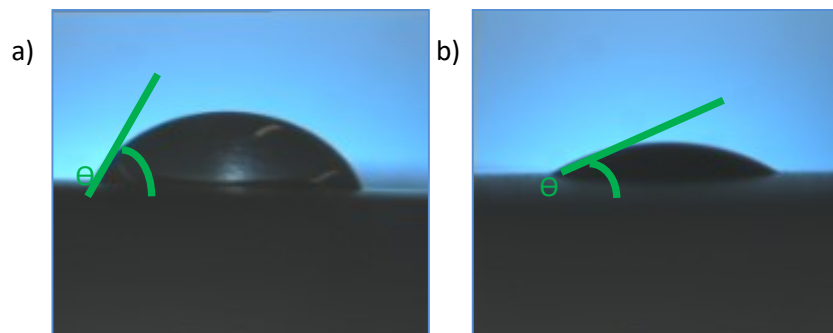


Figura 1.4. Detalle de gotas sobre sustratos con ángulo de contacto alto (a) y bajo (b).

En la Figura 1.4 se muestra la formación de dos gotas a partir de dos tintas con diferente tensión superficial sobre un mismo sustrato. En el primer caso (Figura 1.4 a), se observa un alto ángulo de contacto, θ (ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido), por lo que la definición será elevada pero sin continuidad ni adherencia. En el segundo caso (Figura 1.4 b), se observa un ángulo de contacto más reducido que dará lugar a una menor definición pero con continuidad y buena adherencia.

El sustrato sobre el que se imprime también juega un papel importante en la formación de la película. La Figura 1.5 muestra el efecto de una impresión de una tinta decorativa comercial de Agfa en dos sustratos plásticos con diferente energía superficial. La Figura 1.5 (a) corresponde a un sustrato con una energía superficial inferior a la tensión superficial de la tinta, lo que dificulta la continuidad. En la Figura 1.5 (b), el sustrato presenta una energía superficial más elevada que la tinta, por lo que favorece la asociación de las gotas y contribuye a dar continuidad a la película impresa.

Por tanto, la adherencia está relacionada con el área de contacto entre la gota y el sustrato, es decir, la mojabilidad. A mayor ángulo de contacto, la gota tendrá menos puntos de contacto con el sustrato y se desprenderá más fácilmente, la mojabilidad entre sustrato y gota no será buena. En cambio, para un ángulo de contacto bajo, habrá más puntos de contacto con el sustrato, y por tanto, mayor adherencia, así que la mojabilidad será mayor. Para obtener una impresión de calidad, se debe alcanzar un compromiso entre adherencia y definición. Además de emplear una buena tinta, se pueden aplicar al sustrato tratamientos térmicos, químicos, o de otro tipo para modificar su energía superficial y mejorar los resultados.

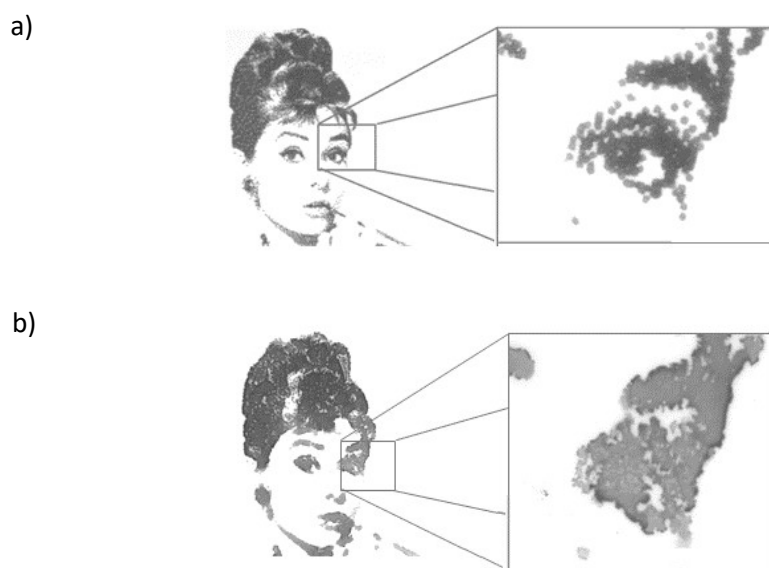


Figura 1.5. Detalle de impresión DoD sobre sustratos con energía superficial baja (a) y elevada (b).

En cuanto a la viscosidad, es la propiedad que controla el flujo de la tinta por el cabezal de impresión y también participa en la formación de menisco [22].

A continuación se muestra una clasificación genérica de las tintas que se emplean en impresión inkjet [12],[23]:

- I En base agua o acuosas: no contienen en su formulación más de un 20 % de componentes orgánicos. Por tanto, cuentan con la ventaja de tener un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (COVs) contaminantes. Son frecuentes en aplicaciones de artes gráficas y no son aptas para cualquier tipo de cabezal de impresión.
- I En base de disolvente (u orgánicas): contienen disolventes orgánicos con puntos de ebullición moderados como metil-etil-cetona (MEK), glicoles de cadena corta, lactatos, alcoholes, etc. Son usadas en procesos de marcaje y etiquetado con sistema CIJ. En electrónica impresa, las más empleadas están basadas en disolventes aromáticos, como el tolueno o la tetralina, que aunque presentan toxicidad aportan buenas propiedades de impresión. Estas tintas suelen presentar un comportamiento newtoniano, pero para aplicaciones de electrónica impresa, la incorporación de polímeros conductores da lugar a un cierto grado de viscoelasticidad.
- I En base aceite: están basadas en hidrocarburos y glicoles de cadena larga con elevados puntos de ebullición. Los pigmentos que contienen se presentan con tamaños de partícula por debajo de $1\mu\text{m}$ para mantener la estabilidad de los coloides. La viscosidad de estas tintas suele rondar los $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ y la tensión superficial sobre los 30 mN/m por lo que se comportan de forma excelente en la mayoría de los cabezales de impresión. Se emplean en artes gráficas para imprimir sobre sustratos porosos como el papel.
- I De cambio de fase: presentan una base consistente en un material céreo de forma que permanecen sólidas a temperatura ambiente y fluyen cuando se calientan por encima de una temperatura ($\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$). Con la tinta en estado líquido, la gota es eyectada a través del orificio del cabezal de impresión y solidifica al entrar en contacto con el sustrato tras enfriarse.
- I De curado UV: en su formulación contienen componentes tales como acrilatos o resinas epoxi que polimerizan por acción de radiación ultravioleta. La viscosidad y la tensión superficial de estas tintas están en

torno a los 10 mPa·s y 23-29 mN/m, respectivamente. Estas tintas ofrecen un resultado excelente sobre sustratos no porosos, como metal o plástico. Se utilizan, por ejemplo, para impresión sobre tarjetas de crédito o para depositar capas dieléctricas en electrónica impresa.

En la actualidad, muchos desarrollos e investigaciones están dirigidos a la formación de películas delgadas de materiales conductores, semiconductores o aislantes mediante impresión inkjet para aplicaciones electrónicas, siendo la principal dificultad el disponer de tintas adecuadas para estas aplicaciones.

Las tintas para electrónica impresa tienen que proporcionar al sustrato sobre el que se imprimen una funcionalidad adicional, por ejemplo, conductividad eléctrica. En el caso de las tintas conductoras, éstas pueden contener polímeros conductores, o precursores que una vez depositados pasan a ser un material conductor tras un proceso de reducción. Sin embargo, la mayoría de las tintas conductoras están basadas en nanopartículas (NPs) [21].

Aún no se dispone de una amplia gama de tintas que cubran las necesidades del sector electrónico. En la Figura 1.6 se muestran los valores típicos de resistividad (inverso de la conductividad) que se obtienen empleando diferentes técnicas y materiales. Se puede observar que, dentro de las técnicas imprimibles, las tintas basadas en NPs metálicas son las que mejores prestaciones ofrecen con respecto a los valores proporcionados por las técnicas no imprimibles.

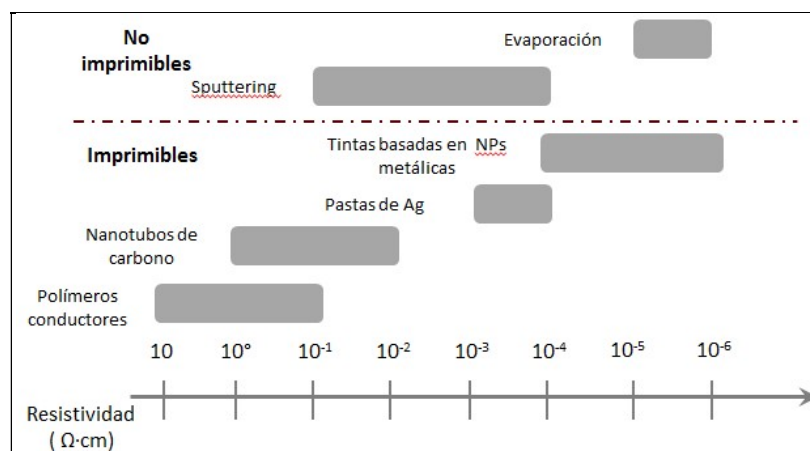


Figura 1.6. Resistividad eléctrica típica resultante en función de la técnica de fabricación y el material que constituye la película [24].

La mayoría de las tintas conductoras disponibles en el mercado y a las que se refiere la literatura abierta están basadas en NPs de plata [25-29]. No obstante, también existen otras tintas basadas en compuestos de carbono, como el negro de carbono (carbon black), nanotubos, etc. [30, 31]. Estas tintas están suscitando un interés creciente, por lo que cada vez más empresas están trabajando en este sector. En la Tabla 1.1 se recogen algunas de las compañías que comercializan tintas funcionales para tecnología inkjet.

Tabla 1.1. Compañías suministradoras de tintas inkjet basadas en NPs [24, 32–41].

| Compañía | Producto desarrollado | Ubicación |
|---------------------|---|-------------|
| Novacentrix | Tintas de plata y cobre(luz pulsada) | EEUU |
| Nanomas | Tintas de plata y oro | EEUU |
| Poly Ink | Tintas de nanotubos carbono | Francia |
| Ink Tec | Tintas de plata | Corea |
| Applied Nanotech | Tintas de plata, cobre y níquel | EEUU |
| <u>Dicotec</u> | Tintas resistivas | Reino Unido |
| Intrinsiq | Tintas de cobre y níquel | Reino Unido |
| <u>Sun Chemical</u> | Tintas de plata y dieléctricas | EEUU |
| <u>Cambrios</u> | Tintas conductoras transparentes | EEUU |
| <u>Henkel</u> | Tintas conductoras, dieléctricas y resistivas | EEUU |
| <u>Ulvac</u> | Tintas plata, oro e ITO | Japón |
| <u>Harima</u> | Tintas plata y oro | Japón |

1.3.1 Formulación de una tinta funcional

Para la obtención de una tinta inkjet basada en NPs con un buen comportamiento funcional se requiere tanto de la selección de NPs de materiales funcionales acordes con la aplicación final, como de su dispersión óptima en un medio de dispersión que será necesario formular adecuadamente [42]. El medio de dispersión está compuesto por un vehículo o medio líquido así como dispersantes, ligantes y otros aditivos, donde las NPs están en suspensión.

El vehículo es un disolvente o mezcla de disolventes que resulta determinante para la viscosidad y tensión superficial final de la tinta [17], [43], [44]. Aunque en la tecnología inkjet se recomienda una viscosidad y tensión superficial de 8 a 15 mPa·s y 29 a 31 mN/m, respectivamente, estos intervalos se puede ampliar a 4-25 mPa·s y 25-35 mN/m empleando cabezales específicos.

En la bibliografía se han publicado diferentes estudios sobre el comportamiento de líquidos en cabezales piezoeléctricos cuando se aplican determinados voltajes. Destaca el trabajo de Ming-Hsiu Tsai y col. [45] en el que se determinan los voltajes óptimos para inyección piezoeléctrica de etanol y etilenglicol. Para eyectar etanol, que presenta una viscosidad de 1,07 mPa·s y una tensión superficial de 21,9 mN/m, se encuentra que el intervalo de operación óptimo es 28 a 29 V. Por debajo de los 28 V no se produce emisión de gotas (voltaje crítico mínimo), mientras que con un voltaje superior a 40 V, las gotas se eyectan de manera caótica. Para el etilenglicol, que presenta una viscosidad y tensión superficial bastante mayores (13,35 mPa·s y 47,9 mN/m, respectivamente), el intervalo de trabajo óptimo se encuentra en valores de voltaje superiores, entre 30 y 43 V. No obstante, aunque el etanol podría ser seleccionado como vehículo en base a su tensión superficial, su temperatura normal de ebullición es relativamente baja (78,3 °C) por lo que se corre el riesgo de que la tinta se seque en los inyectores obturándolos. Además, posee una viscosidad demasiado baja lo que provocaría problemas de impresión en el proceso de formación de la gota. Por otro lado, el etilenglicol podría ser empleado por sí solo como vehículo, pero su elevada tensión superficial podría dar lugar a un mojado deficiente durante la interacción de la gota con determinados sustratos. Una mezcla de ambos disolventes en la proporción adecuada podría resolver estos problemas. Otros líquidos extensamente investigados son el agua y la glicerina, y mezclas de ambos [22]. La glicerina presenta una viscosidad demasiado elevada como para emplearla sola. Cuando se mezcla con otros líquidos en la proporción adecuada se obtienen buenos resultados. También se han estudiado líquidos como el terpineol y el limoneno [46].

En la formulación de las tintas es frecuente emplear aditivos tales como dispersantes y ligantes. Los dispersantes permiten mantener una dispersión estable de las NPs funcionales. Consisten normalmente en polímeros que actúan conforme a diferentes mecanismos (acción electrostática, impedimento estérico,

o ambos) para estabilizar las NPs [47, 48] como se ilustra en la Figura 1.7. Se estudiarán con más detalle en el Capítulo 2.

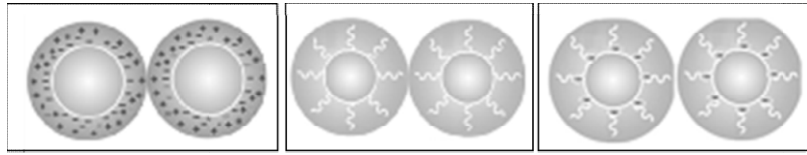


Figura 1.7. Mecanismos de actuación de los dispersantes. De izquierda a derecha: Electrostática; Estérica; Combinada.

Los ligantes se emplean para mejorar la adherencia entre la tinta y el sustrato. También suelen ser de naturaleza polimérica. En ocasiones es necesario incorporar algún aditivo para regular la viscosidad, la tensión superficial del conjunto o evitar la oxidación o alguna otra transformación no deseada de los componentes de la tinta.

En cuanto a las NPs, hay que tener presente que en la escala nanométrica, las propiedades de los materiales pueden variar en función del tamaño y forma. Por ejemplo, gracias al tamaño nanométrico, las tintas pueden contener entre un 20 y un 40 % en peso de NPs sin que su viscosidad aumente excesivamente. La principal dificultad que presenta el uso de NPs es mantener su dispersión, ya que al presentar una superficie específica alta tienden a aglomerarse. Por ello, se necesita una buena selección del dispersante y del proceso de dispersión. Hay que tener en cuenta que, muy frecuentemente, es preciso eliminar el medio de dispersión tras la impresión para que la película adquiera la funcionalidad deseada (por ejemplo, conductividad eléctrica), lo que supone una complicación adicional.

Por otra parte, gracias a su reducido tamaño, los materiales de tamaño nanométrico se pueden emplear en la tecnología inkjet sin que la tinta obture los inyectores a su paso. Pero, sin duda, la principal ventaja que ofrecen estos materiales es que, al presentar una elevada área específica, el número de átomos en la superficie es muy elevado por lo que pueden fundirse y/o sinterizarse a temperaturas mucho menores que las del material a escala macro [49-52]. Por ejemplo, una tinta basada en NPs de plata sinteriza típicamente a 150-200 °C, mientras que la plata presenta un punto de fusión de 961,8 °C.

Una vez realizada la impresión se debe eliminar el medio de dispersión para que las NPs constituyan una película con suficiente coherencia para que sea funcional. Para lograr que las NPs se unan dando lugar a una capa continua es necesario aplicar energía, generalmente térmica, aunque también se emplean otras técnicas como láser o microondas, etc. [53]. Una vez más, gracias al reducido tamaño de estas partículas se pueden emplear temperaturas de sinterizado relativamente bajas, lo que permite utilizar ciertos sustratos plásticos.

1.4 Materiales funcionales en electrónica impresa

1.4.1 Tintas basadas en óxido de indio y estaño (ITO)

El óxido de indio y estaño (ITO) es un material muy utilizado en los dispositivos electrónicos (Figura 1.8). Se caracteriza por ser un óxido transparente y conductor, muy útil para fabricar materiales optoelectrónicos [54, 55]. Las películas de este material son químicamente inertes y presentan una adecuada resistencia mecánica y térmica lo que permite su empleo en numerosas aplicaciones electrónicas como cristales líquidos, células solares y sensores para gases.



Figura 1.8. Ejemplos de filmes de ITO en pantallas táctiles.

El método tradicional de fabricación del ITO es mediante PVD sobre el sustrato deseado, ya sea vidrio o plástico. De esta manera se obtienen filmes con muy

altas prestaciones [56], [57]. Por ejemplo, George y col. [58] lograron películas de ITO por e-beam de 150 nm de espesor con una resistividad de 0,3 mΩ·cm; Yu Xiao y col. [59] consiguieron mediante sputtering, películas de ITO de 248 y 236 nm de espesor con una resistividad de 0,43 y 1,7 mΩ·cm, respectivamente. Se puede observar cómo al aumentar el espesor disminuye la resistividad eléctrica. En el mercado se comercializan láminas de ITO sobre PET o vidrio, como los de la empresa alemana Precision Glass & Optics (PG&O®) [60], que presentan una resistividad de, tan solo, 0,13 mΩ·cm y gran transparencia.

Los fabricantes de productos electrónicos adquieren los filmes ya depositados y, en función de la aplicación final, los someten a diferentes manipulaciones. En el caso de las pantallas táctiles, sobre el filme se dibuja un patrón geométrico y se elimina el ITO con láser de las zonas en las que no es necesario. Este procedimiento resulta costoso por el trabajo adicional necesario y el desaprovechamiento del material sobrante.

La investigación en el campo de las aplicaciones optoelectrónicas busca nuevas alternativas de fabricación: i) desarrollando nuevos materiales que sustituyan al ITO, ya que este material es caro por la limitada disponibilidad de indio; ii) sustituyendo el proceso convencional de obtención de la película de ITO por procesos más económicos, como la tecnología inkjet con tintas funcionales.

En cuanto a los materiales alternativos, se han investigado nanohilos de plata [61], [62], polímeros conductores transparentes, como el PEDOT:PSS (*Poly(2,3-dihydrothieno-1,4-dioxin)-poly(styrenesulfonate)*) [63], [64] y, más recientemente, grafeno [65], aunque actualmente su proceso de obtención es costoso y no es una alternativa viable.

Con respecto al empleo de la tecnología inkjet, en el mercado existen tintas transparentes basadas en polímeros conductores, como es el Orgacon® de Agfa [66], pero sus prestaciones no son satisfactorias porque presentan resistividades más altas que el ITO y propiedades mecánicas inadecuadas. La tinta que comercializa ULVAC® [40] está basada en NPs de ITO pero contiene como vehículo un hidrocarburo cíclico (ciclododeceno) que es tóxico y peligroso para el medio ambiente. Además, este tipo de disolvente suele presentar problemas de resolución debido a su baja tensión superficial. Por otro lado, esta tinta presenta un precio prohibitivo, alcanzando 1.800 € para 5 g de tinta.

A continuación se indican algunos trabajos sobre tintas o dispersiones de ITO sintéticas, haciendo especial hincapié en los vehículos, contenido en sólidos, técnicas de impresión y resistividad eléctrica alcanzada (véase la Tabla 1.2).

- Hwang y col. [67] formularon una dispersión con un contenido en sólidos del 15 % basada en etanol. Tras su impresión por inkjet, y después de aplicar un tratamiento por microondas, se alcanzaban películas con una resistividad mínima de 30 m Ω ·cm.
- Jeong y col. [68] también emplearon etanol con un contenido en sólidos del 30 %. Emplearon un cabezal con un orificio de 50 μ m de diámetro para depositar la tinta. Estas tintas fueron sinterizadas a 450 °C en una atmósfera formada por una mezcla de N₂/O₂, logrando unos valores de resistividad de tan solo 15 m Ω ·cm.
- Cho y col. [69] prepararon una dispersión al 15 % con una mezcla de etanol/N-dimetilformamida/2-isopropoxietanol. Lograron una película de 88 nm de espesor mediante spin coating con una resistividad de 325 m Ω ·cm. En este caso, las dispersiones no estaban optimizadas para tecnología inkjet.
- Wegener y col. [70] formularon una tinta con hasta un 40 % de sólidos, tanto en agua como en etanol, ensayando con distintos ligantes. Estas tintas se depositaron en continuo mediante un sistema de rodillos. Los valores de resistividad fueron muy altos, entre 17·10³ m Ω ·cm y 4·10³ m Ω ·cm.
- Köninger y col. [71] formularon suspensiones en etanol con un alto contenido en PVP alcanzando una alta resistividad de 6·10³ m Ω ·cm. Esta formulación no presentó buen comportamiento en inkjet ya que el alto contenido en PVP proporcionó dispersiones muy estables pero dio lugar a problemas de impresión durante la formación de la gota.
- Al-Dahoud y col. [72] emplearon etanol y diversos dispersantes con un contenido en sólidos del 25 % en peso. Estas dispersiones se depositaron por spin coating alcanzando resistividades moderadas de 100 m Ω ·cm.

Tabla 1.2. Recopilación de la información de diferentes estudios con dispersiones de ITO.

| Referencia | % ITO | Medio líquido | Resistividad (mΩ·cm) | Técnica |
|------------|-------|---------------|----------------------|--------------|
| 67 | 15 | Etanol | 30 | Inkjet |
| 68 | 30 | Etanol | 15 | Dispensador |
| 69 | 15 | Mezcla | 325 | Spin coating |
| 70 | 40 | Etanol o agua | $4 \cdot 10^3$ | Rodillos |
| 71 | 35,5 | Etanol | $6 \cdot 10^3$ | Cuchilla |
| 72 | 25 | Etanol | 100 | Spin coating |
| 40 | 20 | Decalin | 10 | Inkjet |

Hay que tener presente que el agua y el etanol no presentan un buen comportamiento en impresión inkjet: el etanol se evapora fácilmente en los cabezales dando problemas de obstrucción de los inyectores, mientras que el agua presenta una elevada tensión superficial por lo que no forma una capa continua.

Como se puede observar, los mejores valores de resistividad logrados mediante dispersiones de ITO con técnicas imprimibles están alejados de los obtenidos con PVD ($< 1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$). Esto, en principio, relega el empleo de tintas de ITO con técnicas imprimibles a aquellas aplicaciones que no son excesivamente exigentes en cuanto a las propiedades eléctricas finales.

1.4.2 Tintas basadas en NPs metálicas

Las tintas conductoras más abundantes en el mercado son las basadas en NPs de Ag, las cuales fueron las primeras tintas conductoras que se desarrollaron hace unos 10 años. La primera tinta comercial corresponde a la multinacional CABOT en cuya patente WO 2006/076613A2 se describe la formulación de una tinta basada en glicoles donde las NPs de Ag son sintetizadas por vía húmeda. Las tintas de Ag son muy costosas y su precio fluctúa en función del precio de

mercado del metal. Suntronic [37] comercializa una tinta con un contenido en plata del 40 % con un precio en torno a los 20.000 €/kg. Harima [41] oferta también tintas con un 40 % de plata en base hidrocarburo que presenta resultados con baja definición.

Hay que tener en cuenta que las NPs de Ag alcanzan un valor de unos 500 € por 100 g de material. Si la tinta está formulada con un 40 % de contenido en sólidos, sólo en plata ya se invierten 200 € para 100 g de tinta, de manera que el precio de mercado de la tinta llega a alcanzar los 2.000 €/100 g. Incluso teniendo en cuenta la amortización de equipos, el coste de personal y el propio proceso de producción, el margen sigue siendo elevado.

Una manera de hacer frente a este elevado coste y encontrar un hueco en el mercado, es formular tintas con otro tipo de metal más económico, como es el caso del cobre. El cobre es un material de conductividad eléctrica elevada, $5,96 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, que puede proporcionar prestaciones equivalentes a las de la plata, con $6,30 \cdot 10^7 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, pero a un coste mucho más bajo. El cobre presenta además una adecuada ductilidad y maleabilidad, lo que le convierte en el material más utilizado en la fabricación de cables y otros componentes eléctricos y electrónicos. Aunque presenta un punto de fusión muy elevado, $1.084,62^\circ\text{C}$, en forma de NPs puede sinterizarse a una temperatura mucho menor. El principal inconveniente del empleo de NPs de cobre frente a la plata es la facilidad con la que se oxida en contacto con el aire, con lo que pierde su capacidad conductora.

La oferta de tintas de cobre en el mercado es escasa: Novacentrix [32] comercializa una tinta de CuO (ICI-002HV[®]) que requiere de un sinterizado láser posterior comercializado como “PulseForge”. Intrinsic Materials [36] también comercializa una tinta de cobre que se cura/sinteriza mediante un sistema láser.

A continuación se hace referencia a trabajos de investigación sobre distintas tintas o dispersiones de cobre sintéticas, haciendo especial hincapié en los vehículos, contenido en sólidos, las técnicas de impresión, secado/sinterizado y resistividad eléctrica alcanzada (véase la Tabla 1.3).

- Jin Sung Kang y col. [73] emplearon una tinta de cobre preparada por un grupo de Samsung (Inkjet Business Group). Las NPs estaban recubiertas de moléculas orgánicas y dispersas en un disolvente apolar al 40 % en peso. Se empleó impresión inkjet con un cabezal piezoeléctrico de 128

inyectores. Tras sinterizado a 200 °C se obtuvieron resistividades de 61,3-98,9 nΩ·m, para diferentes espesores de capa.

- I Gysling [74] hace referencia al empleo de precursores metálicos. En concreto, para conseguir patrones de cobre empleó una solución de hexanoato de cobre-isopropanol que permitía obtener Cu metálico tras un tratamiento a 200 °C con una atmósfera reductora, dando lugar a películas con resistividad de 10 μΩ·cm con una impresora piezoeléctrica marca Epson. También se emplearon soluciones acuosas de citrato de cobre que se redujeron con borohidruro de sodio.
- I Polino y col. [75] trabajaron con tres tintas comerciales de NPs de cobre. Las películas se obtuvieron con una impresora Dimatix con cartuchos de 10 pl de volumen de gota aplicando un secado a 80 °C-100 °C durante 10-5 min seguido de un sinterizado mediante un flash fotónico con un PulseForge de Novacentrix. Los sustratos se activaron antes de la impresión con un plasma de nitrógeno. La tinta 1 (ANI IJ-070[®] de Applied Nanotechnologies) fue descartada porque presentaba colas muy largas con formación de satélites y mojado defectuoso de las superficies. La tinta 2 (C2140723D1[®] de Gwent Electronic Materials) y, en especial, la tinta 3 (CI-002[®] de Intrinsic Materials) se contraían rápidamente tras la eyección. En cuanto a las propiedades eléctricas, la tinta 2 presentó una resistividad muy buena de, solamente, 8,1·10⁻⁸-1,6·10⁻⁷ Ω·m, esto es, tan solo 10 veces la del cobre másico, mientras que la tinta 3 proporcionó películas con una resistividad mayor, de 6,35·10⁻⁶ Ω·m.
- I Araki y col. [76] formularon distintas tintas basadas en sales de cobre como precursores, que se sometieron a reducción y sinterizado mediante irradiación con luz pulsada de alta intensidad (PulseForge). La capacidad de absorción dependió de la longitud de las cadenas de carbono que contenían los aniones de las sales precursoras. Los mejores resultados se obtuvieron con los precursores con menor contenido en carbono, aunque con valores de resistividad relativamente altos, de 5,6·10⁻⁵ Ω·cm.
- I Ryu y col. [77] emplearon NPs de cobre que presentaban cierto grado de oxidación con las que se preparó una tinta en un medio consistente en PVP disuelto en dietilenglicol y 2-(2-butoxi)etanol. La tinta se aplicó con una impresora inkjet de oficina (Epson) sobre un sustrato de

poliimida. A continuación se secó a 85 °C durante 5 min y se irradió con una luz pulsada intensa para sinterizar las NPs recubiertas de PVP. Se encontró que la PVP favorecía la reducción del cobre durante el tratamiento. La resistividad fue de 5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, tan solo 3 veces superior al cobre másico.

Tabla 1.3. Recopilación de la información sobre diferentes estudios con tintas de cobre.

| Referencia | Tipo de tinta | Sinterizado | Resistividad ($\Omega\cdot\text{m}$) | Impresora |
|------------|-------------------------------|--|--|-----------|
| 73 | Cu recubierto | Térmico (200 °C) | $61,3-98,9\cdot 10^{-9}$ | Inkjet |
| 74 | Precursores metálicos | 200 °C con vapor orgánico | $10\cdot 10^{-8}$ | Epson |
| 75 | Comercial | Secado térmico y tratamiento con luz pulsada | $8,1\cdot 10^{-8}-6,3\cdot 10^{-6}$ | Dimatix |
| 76 | Diversas sales de Cu | Luz pulsada | $5,5\cdot 10^{-7}$ | --- |
| 77 | NPs de Cu recubiertas con PVP | 5 min a 85 °C y luz pulsada | $5\cdot 10^{-8}$ | Epson |

1.4.3 Tintas basadas en materiales aislantes

Los dispositivos electrónicos también requieren a menudo de elementos basados en materiales aislantes y/o dieléctricos; este es el caso, por ejemplo, de los transistores de capa fina (TFT). En la electrónica impresa, la fabricación de este tipo de transistores aún no se ha resuelto satisfactoriamente. A pesar de existir tintas semiconductoras y tintas para los electrodos, aún no ha habido éxito en el material dieléctrico, que es un elemento clave del transistor. Muchos de los dieléctricos existentes se basan en materiales poliméricos, pero no suelen tener un buen comportamiento para esta aplicación. Se está considerando,

como posible alternativa, el ZrO_2 ya que posee una alta permitividad y estabilidad a altas frecuencias [78].

En la literatura se han publicado diferentes trabajos donde se aborda esta cuestión; a continuación se relacionan algunos de los más relevantes (véase la Tabla 1.4 a modo de resumen).

- Xiang Ding y col. [79] prepararon una tinta dieléctrica basada en poliácido acrílico con un 8 % de NPs de $BaTiO_3$. Las pruebas llevadas a cabo con un cabezal inkjet de EPSON se centraron en la calidad de la capa impresa y la formación de la película.
- Xingwei Ding y col. [80] emplearon alúmina y sílice-alúmina para depositar una capa aislante con una elevada constante dieléctrica. Por lo que respecta a la fabricación de los componentes conductores del TFT, se emplearon técnicas convencionales (*sputtering*). Los resultados mostraron que, al poner estas dos capas de material como capa aislante, había una mejora en el funcionamiento del TFT.
- Jongwoo Lim y col. [81] desarrollaron una tinta de $BaTiO_3$ para fabricar un condensador empleando NPs de 500 nm y N,N-dimetilformamida como dispersante. La dispersión se preparó empleando un molino de bolas seguido de una homogenización mediante ultrasonidos. La tinta se imprimió empleando un cabezal piezoeléctrico con volumen de gota de 180 pl. Se empleó una resina para rellenar los huecos que pudieran quedar tras la impresión y mejorar así el comportamiento aislante.
- Sooman Lim y col. [82] desarrollaron una tinta aislante con NPs de titanato de estroncio y bario con N-metil-2-pirrolidona como disolvente y poli(4-vinilfenol) como dispersante. Se comprobó que al aumentar el contenido en NPs aumentaba la constante dieléctrica y la capacidad del TFT obtenido por *spin coating*, demostrando que la capa aislante formada por mezcla de partículas y polímero era efectiva.
- Mengel y col. [83] ensayaron una tinta dieléctrica como parte de un dispositivo semiconductor basada en distintos materiales poliméricos disueltos con concentraciones lo bastante reducidas para poder ser impresos por inkjet. El mejor comportamiento fue el de las poliimidas.
- Kang y col. [84] compararon una tinta preparada con poli(4-vinilfenol) junto con una resina reticulante de melanina-formaldehído con una

segunda tinta basada en la anterior pero incluyendo además NPs de titanato de bario. Se observó que las partículas de titanato mejoraban el carácter dieléctrico de la película.

Como se puede observar, el polímero más empleado como aislante/dieléctrico para aplicaciones inkjet es el poli(4-vinilfenol), al que también se suele hacer referencia como PVPhOH [84]. Este material termoplástico se incorpora en formulaciones parcialmente polimerizadas de melamina-formaldehido, disuelto o suspendido en un disolvente, de forma que la formulación presente una viscosidad apropiada para su impresión inkjet. Este requisito implica que el contenido en sólidos sea muy bajo, lo que puede comprometer la funcionalidad de la tinta. También existen estudios con poliimidas, resinas epoxi e incluso acrilatos bifuncionales [83], aunque con todos ellos se ha de respetar el mismo compromiso entre viscosidad y contenido en sólidos para poder ser aplicados por inkjet.

Tabla 1.4. Recopilación de la información sobre diferentes estudios con tintas aislantes.

| Referencia | Tipo de tinta | Polímero | Dispositivo | Técnica |
|------------|--|--------------------------------|-------------|--------------|
| 79 | BaTiO ₃ en agua | --- | --- | Inkjet |
| 80 | Alúmina y sílice-alúmina | --- | TFT | Sputter |
| 81 | BaTiO ₃ en N,N-dimetilformamida | Resina infiltrada | Condensador | Inkjet |
| 82 | Titanato de Estroncio y Bario | PVPhOH | TFT | Spin coating |
| 83 | --- | Poliimidas, epoxis y acrilatos | --- | Dimatix |
| 84 | BaTiO ₃ | PVPhOH | Condensador | Inkjet |

Por lo que respecta a los materiales cerámicos, a los más habitualmente empleados en electrónica son los óxidos de silicio, zirconio y aluminio, hay que

sumar los nitruros y titanatos de bario y/o estroncio [80]. También es posible conseguir una capa de material aislante combinando las dos estrategias anteriores, es decir, dispersando nanopartículas cerámicas sobre una matriz/resina polimérica que aporte también carácter aislante [82]. En estos casos, las resinas suelen variar entre PVPhOH y poliácido acrílico (PAA).

1.5 Normativa para la caracterización de tintas

Actualmente, no existe una normativa general para la caracterización de tintas para inkjet de manera que puedan ser validadas con protocolos estandarizados. Por ello, se ha detectado la necesidad de desarrollar una normativa específica que incluya diferentes aspectos de la electrónica impresa, desde el sustrato sobre el que se imprime hasta el dispositivo final obtenido mediante impresión.

El TC-119 es un comité de normalización perteneciente al IEC (*International Electrotechnical Commission*) que se encarga de la estandarización de la terminología, los materiales, los procesos, los equipamientos y los productos en el campo de la electrónica impresa. Este comité técnico fue creado por el IEC en junio de 2011, si bien con anterioridad ya existía el grupo TC-110 que trabajaba en el campo de las pantallas electrónicas, se detectó la necesidad de crear un comité técnico que abarcara la fabricación del resto de dispositivos relacionados con la electrónica impresa. Dentro del TC-119 se han constituido 5 grupos de trabajo que se encargan de la definición de estándares aplicables a cada uno de los distintos campos de la electrónica impresa:

- i) *WG-1 Terminology*: se encarga de definir la terminología para la electrónica impresa.
- ii) *WG-2 Materials*: su encarga de desarrollar métodos de medida y evaluación de los materiales empleados en electrónica impresa, principalmente sustratos y tintas.
- iii) *WG-3. Equipment*: se encarga de estandarizar los equipos de impresión y de recubrimientos, las herramientas y sub-unidades para la producción de electrónica impresa.
- iv) *WG-4 Printability*: se encarga de estandarizar las mediciones o requisitos tanto de los patrones como de la reproducibilidad de los diseños impresos.

v) *WG-5 Quality assessment*: se encarga de definir métodos de ensayo y procedimientos para las medidas de parámetros específicos en diversos productos.

En noviembre de 2015 el comité estaba formado por 13 miembros permanentes y 8 miembros observadores. España participa como miembro permanente. Más concretamente, CEMITEC (organismo en el que se ha desarrollado esta Tesis Doctoral), participa como experto en los grupos de trabajo WG-2, WG-4 y WG-5.

En la Tabla 1.5 se muestra la lista de documentos en la que se está trabajando actualmente.

Tabla 1.5. Lista de los documentos en vía de ser estandarizados.

| | | |
|--|--|--|
| IEC 62899 Printed Electronics- Material | Parte 201 Sustrato | |
| | | Sección 1 Papel |
| | | Sección 2 Método de evaluación de sustrato deformable |
| | Parte 202 Tinta conductora | |
| | | Sección 1 Método de medida de propiedades de dispersión de una tinta de plata |
| | | Sección 3 Medida de la resistencia de capa de un film conductor (no contacto) |
| | | Sección 4 Método de evaluación de la deformación de tintas funcionales (tintas conductoras y capas aislantes) |
| | | Sección 5 Test mecánicos de filmes conductores impresos |
| | | Sección 6 Medida para la fiabilidad atmosférica de filmes conductores y transparentes |
| | Parte 203 Tinta semiconductora | |
| | Parte 204 Tinta aislante | |
| | Parte 250 Nuevos materiales para dispositivos inteligentes Wearable | |

1.6 Fabricación aditiva digital

La impresión inkjet es una metodología de fabricación digital aditiva que mediante el depósito de gotas de un material funcional permite la fabricación de diversos productos, en especial para aplicaciones electrónicas. Es posible fabricar productos muy elaborados formados por varias capas de diferentes materiales y con geometrías complejas. No obstante, el proceso más habitual corresponde al

recubrimiento bidimensional (2D) de una superficie, como corresponde al presente trabajo.

El proceso comienza con la concepción del diseño que se debe imprimir mediante la adición de gotas discretas de una tinta funcional. Sobre el diseño se aplica una malla o patrón digital con celdas distribuidas de forma uniforme de modo que en el centro de cada celda se depositará una gota. El proceso RIP (*Raster Image Processing*), o de pixelado [85], [86], emplea patrones uniformes como los que se muestran en la Figura 1.9. La distancia entre los centros de dos celdas adyacentes (periodo de la malla) corresponde a la resolución de la impresión digital. Un patrón 2D puede contar con resoluciones diferentes en cada eje.

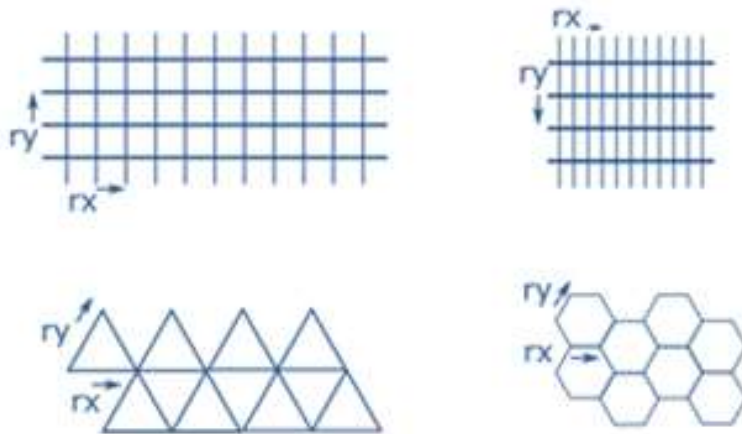


Figura 1.9. Ejemplos de patrones o mallas regulares para procesado RIP.

Una vez definida la malla, el sistema RIP decide si en cada coordenada debe haber o no depósito de gota. Los criterios numéricos de decisión pueden ser de varios tipos: fracción de área cubierta, distancia al centroide de la malla, etc. Como resultado, se dispondrá de una imagen de 'mapa de bits' que representa qué puntos de la malla van a ser impresos y cuáles no, tal y como se ilustra en la Figura 1.10.



Figura 1.10. Proceso RIP.

Otro aspecto muy importante es el tamaño de la gota que se utilizará en el proceso de fabricación. En aquellos casos en que se desee una capa uniforme con un determinado espesor, la resolución y el tamaño de gota deben garantizar que éstas se solapen en el sustrato por coalescencia. En el caso de mallas uniformes, el espesor en húmedo (e) de la capa impresa se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$e = \frac{\Omega}{r_x \cdot r_y}$$

donde Ω , es el volumen de la gota, y r_x y r_y son el periodo de la malla o resolución en cada dirección.

La resolución es, por tanto, una medida objetiva para formar una imagen por depósito digital de gotas. En el campo de las artes gráficas la resolución se define como el número de gotas que caben en una longitud determinada. Por ejemplo, una resolución de 400 gotas en 1 cm equivale a una malla con un espaciado, r_x , de 25 μm ($10.000 \mu\text{m}/400$ gotas). Habitualmente se emplean las DPI (del inglés *dots per inch*) o gotas por pulgada. En impresión es habitual encontrar resoluciones de 360 o 540 dpi, que corresponden a espaciados de 70,5 μm ($25400 \mu\text{m}/360$ gotas) y 47,0 μm , respectivamente.

En el caso de impresoras de inyección de tinta, se emplean cabezales con múltiples inyectores, tal y como recoge la Tabla 1.6. La distancia entre inyectores se conoce como resolución nativa, r_n , y puede especificarse también en unidades dpi. La resolución nativa no tiene por qué coincidir con la resolución de la imagen, como se observa en la Figura 1.11, ya que la imagen se construye mediante pasos sucesivos del cabezal sobre la misma zona.

Tabla 1.6. Características de diversos cabezales comerciales.

| Cabezal | Número de inyectores | DPI | Distancia entre inyectores (μm) |
|----------------|----------------------|-----|--|
| Dimatix Nova | 256 | 91 | 279 |
| Dimatix Galaxy | 256 | 100 | 255 |
| Xaar 128 | 128 | 185 | 141 |
| Xaar 1002 | 1000 | 360 | 70,6 |
| Kyocera KJ-4 | 2560 | 600 | 42,5 |

La distancia entre los inyectores define la estrategia de impresión que se va a seguir.

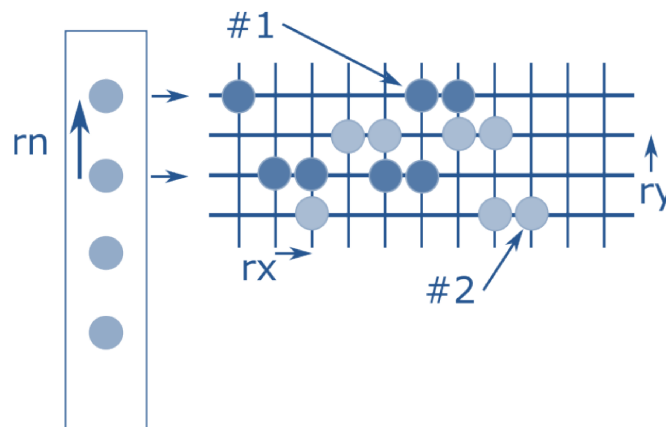
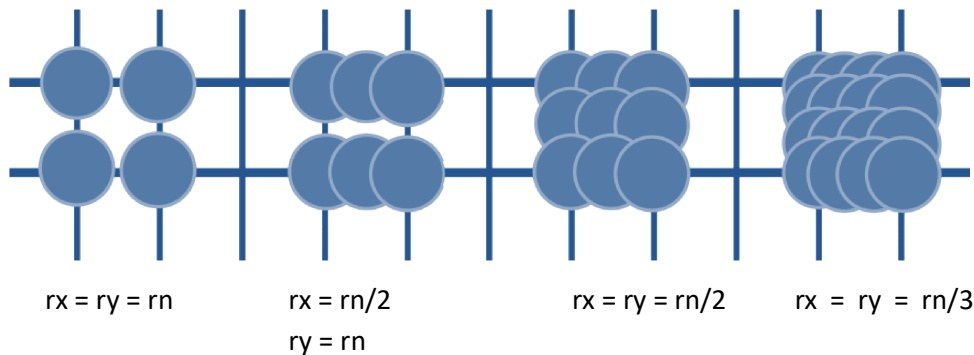


Figura 1.11. Esquema de formación de una imagen con inyectores separados una distancia r_n mediante 2 pasos sucesivos del cabezal (indicados por #).

Con el objetivo de optimizar el depósito de múltiples gotas, el proceso RIP se realiza empleando múltiplos enteros de la resolución nativa. Así, tomando como ejemplo un cabezal de la marca XAAR modelo 128, con un tamaño de gota de 40 picolitros ($40 \cdot 10^{-12}$ l) y una resolución nativa de 185 dpi se obtienen diferentes opciones como se muestra en la Tabla 1.7 y la Figura 1.11.

Tabla 1.7. Diferentes espesores húmedos (e) logrados variando las resoluciones del cabezal.

| RIP (r_x) | RIP (r_y) | e (μm) |
|---------------|---------------|-----------------------|
| 185 DPI | 185 DPI | 2 |
| 370 DPI (x2) | 370 DPI (x2) | 8 (2x4) |
| 185 DPI | 370 DPI (x2) | 4 (2x2) |
| 555 DPI (x3) | 555 DPI (x3) | 18 (2x9) |
| 185 DPI | 555 DPI (x3) | 6 (2x3) |

Figura 1.12. Diferentes resoluciones de imagen para un mismo cabezal con resolución nativa r_n .

En la Figura 1.12 se puede observar la formación de la película en función de la resolución para un mismo cabezal. Si se emplea la resolución nativa del cabezal las gotas estarán separadas una distancia que viene dada por la distancia entre inyectores y por las propiedades de la gota al depositarse en el sustrato, siendo el espesor de capa logrado en húmedo el más bajo. Si para una misma área se aumenta la resolución, habrá más gotas depositadas, el espesor aumentará, y la capa será más homogénea.

En este trabajo se han empleado principalmente las resoluciones nativas, siendo éstas las más exigentes a la hora de formar la imagen ya que requiere unas tintas con unas propiedades físico-químicas apropiadas para poder formar una capa homogénea sobre el sustrato. Además, si se consigue formar la capa en un único

paso del cabezal se conseguirá el espesor más bajo. Si con un único paso no se logra una capa homogénea, se realizarán múltiples pasadas hasta conseguir la imagen. Hay que tener en cuenta que la formación de la imagen también depende de factores al margen de la tinta, como son la energía superficial del sustrato o el estado del cabezal.

1.7 Dispositivos

En los últimos años ha tenido lugar un aumento muy importante en la oferta de dispositivos electrónicos, encabezado por el auge del mercado de la telefonía móvil/inteligente. La tecnología basada en el silicio se está expandiendo intentando hacer frente a la nueva demanda pero, en paralelo, la electrónica impresa está desarrollando sensores y dispositivos inteligentes con nuevas propiedades como flexibilidad, transparencia, y presentar superficies útiles cada vez más amplias. Entre los dispositivos que se están fabricando con técnicas de impresión, principalmente serigrafía, se encuentran:

- i) Sensores de humedad y temperatura.
- ii) Sensores de infrarrojo y de luz.
- iii) Sensores mecánicos basados en sensores capacitivos de presión.
- iv) Sensores químicos, que detectan cambios en un gas, ion o biomolécula.

En la Tabla 1.8 se resume información relevante disponible en la literatura de los distintos tipos de sensores que se están fabricando. Se resalta el tipo de sensor, la técnica de fabricación y el sustrato empleado [87]–[93].

Tabla 1.8. Diferentes dispositivos electrónicos fabricados con técnicas de impresión

| TIPO DE SENSORES | TINTAS | SUSTRATO | TÉCNICAS |
|----------------------------|---|--------------------|------------|
| Sensor de humedad | - Tintas basadas en Ag | Papel, PET, cartón | Serigrafía |
| Sensor de Temperatura | - Tintas basadas en Ag | PET | Inkjet |
| | - Au para electrodos, ATO para sensor y una capa protectora de fluoropolímero | PET y PEN | Serigrafía |
| | - Tinta basada en Si sobre electrodos de Ag | Papel | Serigrafía |
| Infrarrojo y sensor de luz | - Capa fotoactiva (componente orgánico) y electrodos transparentes | Papel | Inkjet |
| | - Ag como electrodo+capa activa+ PEDOT:PSS | PEN | Inkjet |
| | - Ag como electrodos + nanotubos de carbono (MWCNT) | Kapton | Inkjet |
| Sensor mecánico | - Sensor de presión capacitivo: dos electrodos fijos y el que mide flexible (Ag para los electrodos y PDMS como material flexible) | PET | Serigrafía |
| | - Piezoelectrico: Electrodos de Ag, carbon, etc. + capa activa | PET | Serigrafía |
| Sensor químico | - Antioxidante (ácido ascórbico). Electrodo de Ag, tinta de nanotubos de carbono y capa aislante | Kapton | Inkjet |
| Sensor de pH | - Electrodo de trabajo y contra electrodo de Au, el de referencia de Sobre electrodo de trabajo se usa polianilina como capa sensora | Papel | Inkjet |
| Sensor de gas | - Interdigitos de plata que se cubren con nanofibras de carbono y nanopartículas de metal | Kapton | Inkjet |

1.8 Objetivos y estructura de la memoria

Como se ha expuesto en esta introducción, existe un gran interés en fabricar componentes electrónicos de altas prestaciones y bajo coste mediante técnicas de alta capacidad, sencillas y económicas; este es el caso de la tecnología inkjet. Esta técnica aditiva y sin contacto permite la impresión sobre sustratos frágiles, como vidrio de grado electrónico para pantallas táctiles, o sustratos flexibles, como ciertas poliimidas. Sin embargo, hay que superar retos para que esta tecnología se pueda expandir, siendo uno de los principales la escasa disponibilidad y alto precio de las tintas comerciales.

En este contexto, el objetivo principal de este trabajo es la formulación de tintas funcionales basadas en nanopartículas (NPs), que sean imprimibles mediante tecnología inkjet y que permitan la fabricación íntegra de un dispositivo electrónico funcional con el fin de demostrar la eficiencia de las tintas y la capacidad de la técnica de impresión.

Para la consecución de este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Desarrollo de una tinta transparente y conductora basada en nanopartículas de ITO (óxido de indio y estaño).
- Desarrollo de una tinta conductora basada en nanopartículas de cobre.
- Desarrollo de una tinta aislante basada en materiales cerámicos.
- Integración de las tintas desarrolladas en la fabricación de un dispositivo electrónico basado en sensores capacitivos empleando tecnología inkjet.

A la vista de estos objetivos, en el capítulo 2 se describe la base de la formulación de una tinta basada en NPs de ITO, seleccionando el medio de dispersión para constituir una tinta inkjet funcional, así como las técnicas y procedimientos experimentales empleados.

A continuación se describe el desarrollo de la formulación de una tinta basada en NPs de ITO, profundizando en la caracterización físico-química, la calidad de la impresión y las propiedades funcionales (capítulos 3 y 4). Como resultado se ha conseguido alcanzar una tinta industrializable.

Posteriormente, en el capítulo 5 se aborda el desarrollo y caracterización de una tinta conductora basada en NPs de Cobre, con énfasis en los retos que han sido necesarios superar para poder trabajar con este material. Aunque el desarrollo en este caso no es tan robusto como para la tinta de ITO, se ha logrado desarrollar un prototipo de fabricación. En este caso, el desarrollo se ha protegido mediante una patente [94].

En el capítulo 6 se presenta el proceso seguido para desarrollar una tinta aislante basada en materiales cerámicos. El principal reto en este caso ha sido la caracterización de la tinta como material dieléctrico. Se ha solicitado una patente europea para esta tinta [95], siendo de momento el examen previo favorable.

Finalmente, en el capítulo 7 se describe la fabricación de dispositivos electrónicos impresos incluyendo electrónica de control para demostrar la validez de las tintas formuladas en esta Tesis Doctoral.

REFERENCIAS

- [1] K. Seshan, *Handbook Of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. 2007.
- [2] G. R. Maissel Leon I, *Handbook of thin film technology*. New York, 1970.
- [3] N. Schneider, D. Lincot, and F. Donsanti, "Atomic layer deposition of copper sulfide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 600, pp. 103–108, 2016.
- [4] H. Sun, X. Zhu, D. Yang, X. Gao, and H. Tian, "An economical method for amorphous selenium thick films preparation: e-beam evaporation," *Mater. Lett.*, vol. 183, pp. 94–96, 2016.
- [5] Y.-Y. Chang, S.-J. Yang, Y.-H. Liu, and D.-Y. Wang, "Plasma properties of CrOx films synthesized by a cathodic arc evaporation process," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5536–5540, 2008.
- [6] D. Bhatia, S. Roy, S. Nawaz, R. S. Meena, and V. R. Palkar, "Room temperature electrical properties of Bi_{0.7}Dy_{0.3}FeO₃ thin films deposited by PLD on ZnO films for potential applications," *Microelectron. Eng.*, vol. 163, pp. 60–66, 2016.
- [7] J. Kuang and E. F. Y. Young, "Row-structure stencil planning approaches for E-beam lithography with overlapped characters," *Integr. VLSI J.*, vol. 55, pp. 232–245, 2016.
- [8] J. L. Hodgkinson, D. Massey, and D. W. Sheel, "The deposition of copper-based thin films via atmospheric pressure plasma-enhanced CVD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 230, pp. 260–265, 2013.
- [9] O. Nane, B. Özçelik, and D. Abukay, "The effects of the post-annealing time on the growth mechanism of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈+ thin films produced on MgO (100) single crystal substrates by pulsed laser deposition (PLD)," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 5, pp. 5778–5784, 2016.
- [10] A. Behera, S. Aich, A. Behera, and A. Sahu, "Processing and Characterization of Magnetron Sputtered Ni/Ti Thin Film and their Annealing Behaviour to Induce Shape Memory Effect," *Mater. Today Proc.*, vol. 2, no. 4–5, pp. 1183–1192, 2015.
- [11] R. K. de Castro, J. R. Araujo, R. Valaski, L. O. O. Costa, B. S. Archanjo, B. Fagneaud, M. Cremona, and C. A. Achete, "New transfer method of CVD-grown graphene using a flexible, transparent and conductive polyaniline-rubber thin film for organic electronic applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 273, pp. 509–518, 2015.
- [12] G. D. M. Ian M. Hutchings, Ed., *Inkjet Technology for Digital Fabrication*. 2012.
- [13] Jonh Dawson, *Guía completa de grabado e impresión*. Madrid, 1996.
- [14] P. D. Llanos, *Manual práctico de impresión offset en pliego y bobina*. NULL, 2012.
- [15] Dr Sharig Ahmed, "Polymer Science," 2007.

- [16] U. Caglar, *Studies of Inkjet Printing Technology with Focus on Electronic Materials*.
- [17] P. Andersson, "Development of an Inkjet Ink to Produce Touch Sensing Surfaces," University of Leeds, 2010.
- [18] S. Ford and M. Routley, "The Emergence of Commercial Inkjet Barriers and enablers in the development of new technologies and markets" June, 2011.
- [19] Konica, "www.Konicaminolta.com".
- [20] EPSON, "Next-Generation Inkjet Technology," 2013.
- [21] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, "Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics," *Appl. Phys.*, vol. 4, no. 8, pp. 19–36, 2011.
- [22] I. Raman, M. Syaifiq, N. Saude, M. Ibrahim, and M. S. Wahab, "Viscosity Effect on Piezoelectric Actuated Nozzle in Generating Micro Droplet," *Adv. Mater. Res.*, vol. 626, pp. 415–419, 2013.
- [23] I. Each and J. Guttenberg, "Printing ink technology and manufacture," pp. 1–13.
- [24] Nanomas, "<http://www.nanoparticles.org/pdf/YangZ.pdf>," (*Última visita 19/09/2016*).
- [25] A. Ghosale, R. Shanka, V. Ganesan, and K. Shrivasa, "Direct-Writing of Paper Based Conductive Track using Silver Nano-ink for Electroanalytical application," *Electrochim. Acta*, vol. 209, pp. 511–520, 2016.
- [26] D.-G. Lee, D. K. Kim, Y.-J. Moon, and S.-J. Moon, "Effect of temperature on electrical conductance of inkjet-printed silver nanoparticle ink during continuous wave laser sintering," *Thin Solid Films*, vol. 546, pp. 443–447, 2013.
- [27] R. Bollström, D. Tobjörk, P. Dolietis, P. Salminen, J. Preston, R. Österbacka, and M. Toivakka, "Printability of functional inks on multilayer curtain coated paper," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 68, pp. 13–20, 2013.
- [28] A. Kosmala, R. Wright, Q. Zhang, and P. Kirby, "Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 1075–1080, 2011.
- [29] S. Mun, S. Yun, H. Jung, and J. Kim, "Sintering condition effect on the characteristics of ink-jet printed silver pattern on flexible cellulose paper," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. SUPPL. 1, pp. 10–13, 2012.
- [30] X. Zhou, C. Fang, Y. Li, N. An, and W. Lei, "Preparation and characterization of Fe₃O₄-CNTs magnetic nanocomposites for potential application in functional magnetic printing ink," *Compos. Part B Eng.*, vol. 89, pp. 295–302, 2016.
- [31] Y. Qin, H. J. Kwon, A. Subrahmanyam, M. M. R. Howlader, P. R. Selvaganapathy, A. Adronov, and M. J. Deen, "Inkjet-printed bifunctional carbon nanotubes for pH sensing," *Mater. Lett.*, vol. 176, pp. 68–70, 2016.

- [32] Novacentrix, “<http://www.novacentrix.com/products/metalon-inks/>,” (Última visita 16/09/2016).
- [33] Polyink, “<http://www.poly-ink.fr/index.php/en/our-products/polysilver-ink.html>,” (Última visita 19/09/2016).
- [34] Inktec, “http://www.inktec.com/product/pe_material.do,” (Última visita 19/09/2016).
- [35] AppliedNanotech, “<http://www.appliednanotech.net/Products/nanoelectronics.php>,” (Última visita 19/09/2016).
- [36] Intrinsic Materials, “<http://intrinsicmaterials.com/our-products/>,” (Última visita 16/09/2016).
- [37] Sun Chemical, “<http://www.sunchemical.com/suntronic-eclipse-2/>,” (Última visita 16/09/2016).
- [38] Cambrios, “<http://www.cambrios.com/technology/>,” (Última visita 19/09/2016).
- [39] Henkel, “<http://www.henkel-adhesives.com/conductive-inks-coatings-27433.htm>,” (Última visita 19/09/2016).
- [40] ULVAC, “<http://www.ulvac.eu/en/products/materials-targets/nano-particles-technology/>,” (Última visita 16/09/2016).
- [41] Harima, “<http://www.harima.co.jp/en/products/electronics/index.html>,” (Última visita 16/09/2016).
- [42] Shlomo Magdassi, *The Chemistry of Inkjet Inks*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2010.
- [43] K. Woo, D. Jang, Y. Kim, and J. Moon, “Relationship between printability and rheological behavior of ink-jet conductive inks,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 7015–7021, 2013.
- [44] Dr. Stephen D. Hoath, Ed., *Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets*. 2015.
- [45] M.-H. Tsai and W.-S. Hwang, “Effects of Pulse Voltage on the Droplet Formation of Alcohol and Ethylene Glycol in a Piezoelectric Inkjet Printing Process with Bipolar Pulse,” *Mater. Trans.*, vol. 49, no. 2, pp. 331–338, 2008.
- [46] D. Cibis and K. Krüger, “DoD-Printing of Conductive Silver Tracks,” *Proc. Int. Conf. Ceram. Interconnect Ceram. Microsystems Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 361–368, 2005.
- [47] Lubrizol, “<https://lubrizol.com/Coatings/Technology-Patforms/Hyperdispersants/>,” (Última visita 20/09/2016).
- [48] Disperbyk, “<http://www.byk.com/es/aditivos/aditivos-por>

nombre/disperbyk.html," (Última visita 20/09/2016).

- [49] P. Antoniammal and D. Arivuoli, "Size and shape dependence on melting temperature of gallium nitride nanoparticles," *J. Nanomater.*, vol. 2012, no. 3, pp. 1–11, 2012.
- [50] D. Feng, Y. Feng, S. Yuan, X. Zhang, and G. Wang, "Melting behavior of Ag nanoparticles and their clusters," *Appl. Therm. Eng.*, 2016.
- [51] A. Zolriasatein and A. Shokuhfar, "Size effect on the melting temperature depression of Al₁₂Mg₁₇ complex metallic alloy nanoparticles prepared by planetary ball milling," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 74, pp. 101–107, 2015.
- [52] J. Perelaer, P. J. Smith, D. Mager, D. Soltman, S. K. Volkman, V. Subramanian, J. G. Korvink, and U. S. Schubert, "Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 39, p. 8446, 2010.
- [53] J. Perelaer and U. S. Schubert, "Reviews Novel approaches for low temperature sintering of inkjet-printed inorganic nanoparticles for roll-to-roll (R2R) applications," 2013.
- [54] J. Ederth, P. Heszler, A. Hultaker, G. . Niklasson, and C. . Granqvist, "Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties," *Thin Solid Films*, vol. 445, no. 2, pp. 199–206, 2003.
- [55] S.-J. Hong, J.-W. Kim, and J. I. Han, "Improvement of electrical properties of printed ITO thin films by heat-treatment conditions," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. S202–S205, Jan. 2011.
- [56] M. J. V.S. Vidhyaa, V. Malathyb, T. Balasubramanianb, V. Saaminathanc, C. Sanjeevirajad, "Influence of RF power on the growth mechanism, preferential orientation and optoelectronic properties of nanocrystalline ITO films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 286–294.
- [57] A. Eshaghi and A. Graeli, "Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO) nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates 'thickness effect,'" *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 125, no. 3, pp. 1478–1481, 2014.
- [58] J. George and C. . Menon, "Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 132, no. 1, pp. 45–48, 2000.
- [59] Y. Xiao, F. Gao, G. Dong, T. Guo, Q. Liu, D. Ye, and X. Diao, "Amorphous indium tin oxide films deposited on flexible substrates by facing target sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 556, no. 2, pp. 155–159, 2014.
- [60] PGO, "<https://www.pgo-online.com/intl/katalog/ito.html>," (Última visita 20/09/2016).

- [61] Q. Zhang, W. Wei, J. Li, J. Wei, and J. Guo, "Insertion of a biocompatible polymer between graphene and silver nanowires for novel flexible transparent electrode," *Synth. Met.*, 2016.
- [62] M. Cann, M. J. Large, S. J. Henley, D. Milne, T. Sato, H. Chan, I. Jurewicz, and A. B. Dalton, "High performance transparent multi-touch sensors based on silver nanowires," *Mater. Today Commun.*, vol. 7, pp. 42–50, 2016.
- [63] N. Perinka, C. H. Kim, M. Kaplanova, and Y. Bonnassieux, "Preparation and characterization of thin conductive polymer films on the base of PEDOT:PSS by ink-jet printing," *Phys. Procedia*, vol. 44, pp. 120–129, 2013.
- [64] C. Bali, A. Brandlmaier, A. Ganster, O. Raab, J. Zapf, and A. Hübler, "Fully Inkjet-Printed Flexible Temperature Sensors Based on Carbon and PEDOT:PSS1," *Mater. Today Proc.*, vol. 3, no. 3, pp. 739–745, 2016.
- [65] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, 2011.
- [66] Agfa,
"http://www.agfa.com/sp/global/en/internet/main/solutions/orgacon_electronic_materials/index.jsp," (Última visita 16/09/2016).
- [67] M. Hwang, B. Jeong, J. Moon, S.-K. Chun, and J. Kim, "Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 14, pp. 1128–1131, 2011.
- [68] J. A. Jeong, J. Lee, H. Kim, H. K. Kim, and S. I. Na, "Ink-jet printed transparent electrode using nano-size indium tin oxide particles for organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1840–1844, 2010.
- [69] Y. S. Cho, G. R. Yi, J. J. Hong, S. H. Jang, and S. M. Yang, "Colloidal indium tin oxide nanoparticles for transparent and conductive films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1864–1871, 2006.
- [70] M. Wegener, D. Eckert, and A. Roosen, "Manufacture of sub- μm thin, particulate-based ITO layers by roller coating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 8, pp. 2321–2332, 2015.
- [71] T. Königer and H. Münstedt, "Influence of polyvinylpyrrolidone on properties of flexible electrically conducting indium tin oxide nanoparticle coatings," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 11, pp. 2736–2742, 2009.
- [72] M. Science, "Redispersible nanopowders for wet chemical coating processes . Application to transparent conducting coatings *," vol. 20, no. 1, 2002.
- [73] J. Sung, K. Hak, S. Kim, and J. Ryu, "Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink," pp. 1213–1220, 2010.
- [74] H. J. Gysling, "Current Opinion in Colloid & Interface Science Nanoinks in inkjet

- metallization - Evolution of simple additive-type metal patterning," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 155–162, 2014.
- [75] G. Polino, R. Abbel, S. Shanmugam, G. J. P. Bex, R. Hendriks, F. Brunetti, A. Di, R. Andriessen, and Y. Galagan, "A benchmark study of commercially available copper nanoparticle inks for application in organic electronic devices," *Org. Electron.*, vol. 34, pp. 130–138, 2016.
- [76] T. Araki, T. Sugahara, J. Jiu, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, H. Uchida, K. Shinozaki, and K. Suganuma, "Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering," 2013.
- [77] J. Ryu, H. Kim, and H. T. Hahn, "Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronics," *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 1, pp. 42–50, 2011.
- [78] X. Wu, F. Fei, Z. Chen, W. Su, and Z. Cui, "A new nanocomposite dielectric ink and its application in printed thin-film transistors," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 94, pp. 117–122, 2014.
- [79] X. Ding, Y. Li, D. Wang, and Q. Yin, "Fabrication of BaTiO₃ dielectric films by direct ink-jet printing," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1885–1887, 2004.
- [80] X. Ding, J. Zhang, J. Li, W. Shi, H. Zhang, X. Jiang, and Z. Zhang, "The Al₂O₃ gate insulator modified by SiO₂ film to improve the performance of IGZO TFTs," *Superlattices Microstruct.*, vol. 69, pp. 204–211, May 2014.
- [81] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S.-N. Lee, and J. Kim, "All-inkjet-printed Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitor," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 2012, pp. 14–17, 2012.
- [82] S. Lim, K. H. Lee, H. Kim, and S. H. Kim, "Optimization of nanocomposite gate insulators for organic thin film transistors," *Org. Electron.*, vol. 17, no. 2015, pp. 144–150, 2015.
- [83] M. Mengel and I. Nikitin, "Inkjet printed dielectrics for electronic packaging of chip embedding modules," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 4, pp. 593–596, 2010.
- [84] B. J. Kang, C. K. Lee, and J. H. Oh, "All-inkjet-printed electrical components and circuit fabrication on a plastic substrate," *Microelectron. Eng.*, vol. 97, pp. 251–254, 2012.
- [85] HP,
"http://h20565.www2.hp.com/hpsc/doc/public/display?sp4ts.oid=28020&docId=emr_na-bpp02219&docLocale=en_US," (Última visita 16/09/2016).
- [86] Hidefcolor, "<http://hidefcolor.com/blog/file-prep/rip-raster-image-processor/>," (Última visita 16/09/2016).
- [87] N. Komuro, S. Takaki, K. Suzuki, and D. Citterio, "Inkjet printed (bio)chemical sensing devices," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 405, no. 17, pp. 5785–5805, 2013.

- [88] G. Mattana and D. Briand, "Recent advances in printed sensors on foil," *Mater. Today*, vol. 19, no. 2, pp. 88–99, 2016.
- [89] M. Mraović, T. Muck, M. Pivar, J. Trontelj, and A. Pleteršek, "Humidity sensors printed on recycled paper and cardboard," *Sensors (Basel)*, vol. 14, no. 8, pp. 13628–13643, 2014.
- [90] A. Rivadeneyra, J. Fernández-Salmerón, M. Agudo-Acemel, J. A. López-Villanueva, A. J. Palma, and L. F. Capitan-Vallvey, "A printed capacitive-resistive double sensor for toluene and moisture sensing," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 210, pp. 542–549, 2015.
- [91] K. Schroeter, "Printed sensors: enabling new applications," *Sens. Rev.*, vol. 28, no. 1, pp. 6–11, 2008.
- [92] M. Ugliano, "Rapid fingerprinting of white wine oxidizable fraction and classification of white wines using disposable screen printed sensors and derivative voltammetry," *Food Chem.*, vol. 212, no. 2016, pp. 837–843, 2016.
- [93] Y. Wei, R. Torah, Y. Li, and J. Tudor, "Dispenser printed capacitive proximity sensor on fabric for applications in the creative industries," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 247, no. 2016, pp. 239–246, 2016.
- [94] M. Aresti, D. Galbarra, "*Procedimiento de obtención de una tinta en atmósfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir (ES2538042)*". Solicitada en 2013, aprobada en 2016.
- [95] M. Aresti, M. Lasheras, "*Inkjet, printing ink, method of obtaining said ink and using it for making an insulating film (EP 16382385.9)*". Solicitada en 2016.

CAPÍTULO 2

BASES DE LA FORMULACIÓN DE UNA TINTA INKJET BASADA EN NPS DE ITO

CAPÍTULO

BASES DE LA FORMULACIÓN DE UNA TINTA INKJET BASADA EN NPs DE ITO

2

En el presente capítulo se describe el trabajo realizado para desarrollar un medio de dispersión adecuado para la preparación de una tinta basada en nanopartículas (NPs), en este caso, de óxido de indio y estaño (ITO) para su aplicación sobre distintos sustratos mediante tecnología de impresión inkjet. La información obtenida en este capítulo será extrapolable a otro tipo de NPs. El laboratorio en el que se realizó el trabajo está preparado para la manipulación de NPs tanto en estado sólido (su forma más peligrosa) como suspendidas en un líquido (Figura 2.1). Consta de una sala anexa que se encuentra bajo sobrepresión, de manera que el laboratorio de trabajo siempre se encuentra en depresión quedando las NPs confinadas en el espacio de manipulación. Es necesario llevar un equipamiento de protección individual específico que consiste en un traje Tybek de plástico, mascarilla, doble guante, gafas y zapatos

de seguridad. De esta manera, se garantiza una correcta protección de los investigadores frente a las NPs. Tanto este laboratorio como el resto de los empleados para la realización de esta tesis están climatizados, con una temperatura de 23 ± 2 °C y una humedad relativa del 50 ± 10 %.



Figura 2.1. Laboratorio en CEMITEC de manipulación de NPs y formulación de tintas.

2.1 Materiales empleados

En este trabajo se han empleado NPs de ITO comerciales, con un tamaño de partícula primario nominal de 40 nm, suministradas por IOLITEC (Alemania).

La investigación se inició con la selección del medio de dispersión para lo que se consideraron diferentes disolventes orgánicos de naturaleza polar como vehículo, así como una serie de dispersantes comerciales con distintas composiciones y pesos moleculares. Los disolventes fueron el etanol (EtOH), etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), glicerol (o glicerina) y butilglicol, todos ellos

suministrados por PANREAC (España). También se emplearon diversas mezclas de estos disolventes.

Con respecto a los dispersantes, la polivinilpirrolidona 10000 (PVP 10) de Sigma Aldrich, se adoptó como referencia debido a su frecuente uso en este campo [1],[2]. Además, se emplearon tres dispersantes suministrados por KADION (España): Solperse 20000 que es de naturaleza catiónica y Solperse 41000 y D540 que son dispersantes aniónicos. También se emplearon dos dispersantes que la empresa Disperbyk (Alemania) recomienda para la dispersión de compuestos inorgánicos (pigmentos): Byk 111, que es de tipo aniónico y Byk 106 de naturaleza anfótera.

Por último, se incorporó al estudio el compuesto N-[3-(Trimetoxisilil)propil]etilendiamina de Sigma-Aldrich, atendiendo a los buenos resultados de estabilidad obtenidos por Sang y col. con este material para controlar la sedimentación en dispersiones de ITO [3].

2.2 Métodos experimentales

2.2.1 Preparación de las dispersiones

La obtención de una tinta inkjet precisa de una dispersión óptima de NPs funcionales con un tamaño compatible con los cabezales de impresión disponibles. En el presente trabajo, la dispersión de las NPs se logró empleando los siguientes equipos:

- **Agitador-Dispersador de alta potencia:** en primer lugar se emplea un agitador Dispermat LC-2 (Figura 2.2) de la serie VMA (montura vertical) en el que la dispersión de los sólidos se realiza por cizallamiento mecánico. Está dotado de unos discos de 10 a 60 mm de diámetro que alcanzan velocidades de hasta 20.000 rpm.
- **Sonda de Ultrasonidos:** a continuación se emplea una sonda Sonic VCX 750 (Figura 2.3) con el que la dispersión de las partículas nanométricas se efectúa por acción de ultrasonidos. Este equipo, de 750 W de potencia, dispone de una sonda de 13 mm que emite ondas ultrasónicas con una frecuencia de 20 kHz. Se debe trabajar con baño de hielo y alternando

periodos de funcionamiento y reposo para evitar que las muestras se calienten en exceso.

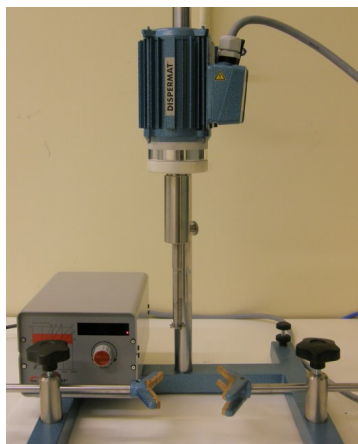


Figura 2.2. Equipo Dispermat LC-2.



Figura 2.3. Sonda de ultrasonidos Sonic VCX 750.

2.2.2 Técnicas de caracterización de las dispersiones

Para caracterizar las dispersiones se trabajó de forma secuencial. En primer lugar se midió la viscosidad y la tensión superficial de los vehículos formulados, para determinar qué disolvente o mezcla de disolventes presentaban propiedades más adecuadas para la tecnología inkjet. A continuación, tras añadir las partículas de ITO, encargadas de aportar la funcionalidad a la tinta, se evaluó la viscosidad, que de forma general aumenta con el contenido en sólidos.

Es importante determinar el tipo de dispersante y su contenido para garantizar una buena dispersión de las NPs sin que la viscosidad de la formulación sea elevada. Durante la preparación de la dispersión, las nanopartículas primarias suelen formar partículas o agregados cuyo tamaño medio y morfología es preciso conocer como medida de la calidad de la dispersión y también para poder tener una primera idea de si la tinta será compatible con la tecnología inkjet. Para completar la caracterización de las dispersiones se determinaron otras propiedades relevantes como el potencial zeta, tensión superficial y el contenido en sólidos, el cual se estudiará en el Capítulo 3.

Viscosidad

La medida de la viscosidad del vehículo y, posteriormente, la de las dispersiones se realizó con un microviscosímetro capilar automático de caída de bola (Modelo AMVn) de Anton Paar (Figura 2.4). Este equipo requiere muy poco volumen de muestra, tan sólo 510 μl , por lo que es de gran interés para investigaciones sobre el desarrollo de formulaciones de las tintas, donde los materiales empleados son costosos. La viscosidad se determinó mediante la medida del tiempo de caída por gravedad de una bola entre dos posiciones dentro de un tubo capilar que presenta un ángulo de inclinación ajustable (α). El cronometraje es automático mediante dos sensores inductivos. Se empleó un tubo capilar de 1,8 mm de diámetro, con una bola recubierta de oro de 1,5 mm de diámetro, como se recomienda para líquidos con viscosidades dentro del intervalo de 2,5-70 mPa·s. En general, se realizaron varias medidas a 70 °, 60 ° y 50 ° de inclinación. De esta manera se obtiene el valor de la viscosidad cinemática, y dada la densidad (medida por picnometría), se obtiene la viscosidad dinámica.

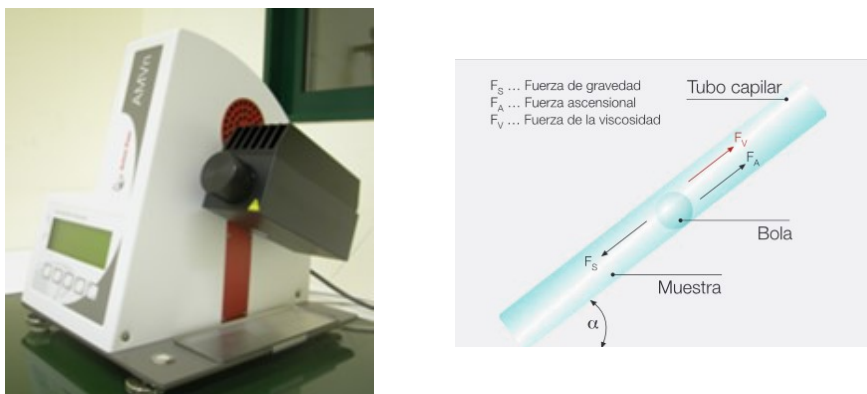


Figura 2.4. Microviscosímetro y esquema del principio de su funcionamiento.

Tensión superficial

Para la medida de esta propiedad se empleó un tensiómetro Sensadyne modelo QC 6000 (Figura 2.5). Este equipo se basa en la medida de la diferencia de presión requerida para burbujear un gas, en este caso nitrógeno, a través de dos tubos de diferente radio sumergidos hasta la misma profundidad en el líquido

que se desea caracterizar. Permite medir tanto la tensión estática como la dinámica y está indicado para medios que puedan llegar a contener surfactantes. Si la velocidad de formación de las burbujas es muy alta, la tensión superficial medida corresponde al valor dinámico. Si la velocidad de burbujeo es más lenta y permite que el surfactante migre a la interfase gas/líquido se determinará la tensión estática.

Para realizar las medidas se tomaron entre 25 y 50 ml de muestra para, a continuación, sumergir los tubos de burbujeo en el líquido de forma que queden nivelados. Se abrió la llave de paso del nitrógeno y se ajustó la frecuencia de burbujeo. Cuando el sistema se estabilizó, se tomó el valor de tensión superficial expresado en mN/m. La medida se realizó por triplicado y se calculó la media aritmética. El tensiómetro fue calibrado previamente con agua y etanol.



Figura 2.5. Equipo de tensión superficial Sensadyne.

Tamaño medio de partícula

El tamaño de las partículas es un parámetro clave para las propiedades reológicas y la estabilidad de las tintas, como se ha indicado en el capítulo precedente. Por otro lado, como resultado de la dispersión de los agregados en que se suelen presentar las NPs comerciales, es normal que las partículas resultantes tengan una distribución de tamaños diferente a la nominal.

La caracterización del tamaño de partícula se llevó a cabo por dos métodos: 1) Dispersión dinámica de luz (DLS, *Dynamic Light Scattering*) con un equipo Zetasizer Nano ZS90 de Malvern (Figura 2.6) equipado con un láser rojo de 632,8 nm de longitud de onda; 2) Microscopía electrónica de barrido con un microscopio Carl Zeiss tipo ULTRA Plus. La microscopía permite determinar, además, la morfología de las partículas.

Mediante DLS se determina el denominado Z average o diámetro promedio $(\overline{D_z})$ de las partículas a partir de la medida de la intensidad de luz dispersada debida al movimiento browniano. Se trata de un parámetro de referencia que emplea tanto la norma ISO 13321 como la ISO 22412. El equipo utilizado cuenta con un intervalo de medida de tamaños comprendidos entre 0,6 nm y 1 μm .

Suponiendo que las partículas son esféricas y que presentan una distribución de tamaños monomodal y gaussiana, se puede construir la distribución de tamaños completa y con ella, determinar los siguientes parámetros:

- d_{N50} y d_{V50} : son los valores de la mediana de la distribución acumulada de diámetros de partícula expresada en número y volumen, respectivamente. El 50 % de las partículas tienen un diámetro inferior a este valor.
- $\overline{D_N}$ y $\overline{D_V}$: son los valores promedio de la distribución expresados en número y volumen, respectivamente. Se pueden calcular como $\overline{D_N} = \sum N_i \cdot D_i / \sum N_i$ y $\overline{D_V} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$. Hay que tener en cuenta que el promedio z, se puede calcular como $\overline{D_z} \approx \sum N_i \cdot D_i^6 / \sum N_i \cdot D_i^5$ por lo que su valor suele ser mayor que los promedios en número y en volumen.
- Índice de polidispersidad, Pdl: indica la anchura de la distribución. Cuando este índice se determina por medidas de DLS, se considera que una distribución es monodispersa si $Pdl < 0,1$. Por el contrario, valores por encima de 0,1 corresponden a distribuciones polidispersas, de anchura moderada si $0,1 < Pdl < 0,4$ y distribución polidispersa ancha si el índice es mayor que 0,4.

Las medidas se llevaron a cabo con cubetas estándar de vidrio y dispersiones suficientemente diluidas (1:1.000) siguiendo el siguiente protocolo:

1. Sobre 100 μl de dispersión o tinta se añaden 20 ml del vehículo que compone el medio en cada caso bajo agitación magnética durante 30 min.
2. Se aplica la sonda de ultrasonidos con una amplitud del 30 % durante 1 min.
3. Se cubre la dispersión y se mantiene durante 30 min bajo agitación magnética.

Se realizaron 3 medidas de cada muestra y se presentó la media aritmética de los valores obtenidos de acuerdo con la norma ISO 22412.

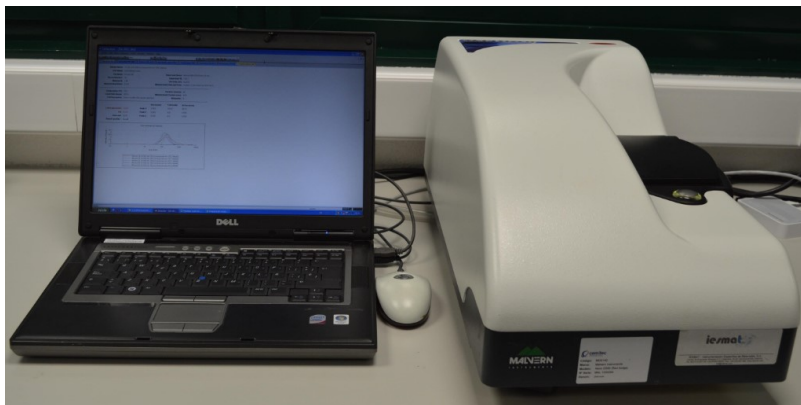


Figura 2.6. Equipo Zetasizer Nano ZS90 de Malvern.

Morfología

La caracterización de la morfología se realizó mediante microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (*Field Emission SEM, FE-SEM*), empleando un microscopio Carl Zeiss ULTRA Plus (Figura 2.7). Este equipo tiene una resolución nominal de 1 nm cuando opera a 15 kV, si bien puede trabajar hasta a 30 kV alcanzando mejores resoluciones. Dispone de 3 detectores de electrones: secundarios, secundarios *in-lens* y retrodispersados *in-lens*. Además cuenta con un detector de rayos X (EDX) que permite la caracterización de la composición de la muestra *in situ*. También dispone de una aguja de inyección de gas para la compensación de las cargas superficiales.

En este caso, las muestras se diluyeron en etanol en una relación 1:5.000 (20 μl de la dispersión en 100 ml de etanol). Tras su homogeneización se colocó una

gota sobre una rejilla de oro soportada sobre una cinta de carbono y se secó en una estufa de convección a 80 °C para eliminar el disolvente. Las muestras se colocaron sobre un porta-muestras y se metalizaron con una capa de Au/Pd durante 15 s.



Figura 2.7. Microscopio electrónico de barrido Carl Zeiss ULTRA Plus.

Potencial zeta

El potencial zeta (ζ) proporciona información muy valiosa sobre la estabilidad de las tintas [4]. Esta magnitud no se puede medir directamente sino que se determina a partir de otras propiedades como la movilidad electroforética.

En este trabajo, el potencial zeta se determinó con el equipo Zetasizer Nano ZS90 de Malvern por electroforesis Doppler con láser (ELS, *Electrophoretic Light Scattering*). Con este método se determina el movimiento de las partículas en un líquido cuando se aplica un campo eléctrico. Una vez que se conoce la velocidad de la partícula y el campo eléctrico aplicado se puede obtener el potencial zeta, conociendo la viscosidad y la constante dieléctrica de la muestra.

Los modelos teóricos son elementos esenciales para determinar el potencial zeta. No existe un modelo universalmente válido para todos los sistemas reales. Destaca el modelo de Smoluchowski [5] para sistemas acuosos y polares, y el de Hückel-Onsager [6] para líquidos no polares. En este trabajo, al emplear

disolventes o mezclas de disolventes polares, se ha aplicado el modelo de Smoluchowski.

El protocolo de preparación de la muestra es similar al descrito para la medida del tamaño de partícula por DLS, aunque en este caso se requiere una celda adecuada con los electrodos correspondientes (véase la Figura 2.8). Se realizaron 3 medidas de cada muestra y se calculó la media aritmética. En general, se considera que una dispersión presenta una buena estabilidad cuando ζ es inferior a -30 mV o superior a 30 mV.

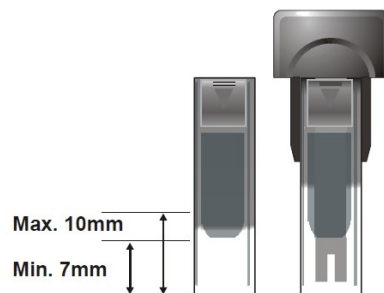


Figura 2.8. Celda para medida del potencial zeta.

2.3 Determinación del medio de dispersión

El desarrollo de la formulación de una tinta inkjet se puede dividir en dos etapas principales. Por un lado, la determinación del medio líquido en el que se basará la tinta y, a continuación, la consecución de una dispersión óptima de las NPs o el agente funcional que sea necesario en el medio líquido.

El medio líquido, también conocido como vehículo, es un elemento clave [7]. Tiene que contar con unas características físico-químico (principalmente viscosidad y tensión superficial) adecuadas para poder ser usado en tecnología inkjet [8], como se ha comentado en el capítulo introductorio.

2.3.1. Selección del vehículo

En este trabajo se han considerado diferentes disolventes orgánicos y sus mezclas en diferentes proporciones como vehículos para las tintas de ITO. Se han

determinado sus propiedades (viscosidad y tensión superficial) para tener una primera idea de su idoneidad para la tecnología inkjet.

Como se ha indicado en el Capítulo 1, la formación de la gota pasa por diferentes fases como la eyección y estirado del líquido, el estrangulamiento de la columna líquida y su posterior ruptura para formar la gota primaria y sus posibles satélites y la recombinación total o parcial de las gotas satélite con la gota primaria [9]. La tensión superficial debe ser adecuada para garantizar la ruptura de la columna y la formación de una gota primaria. En la Figura 2.9 se ilustran dos posibles situaciones tras la eyección del líquido. En la Figura 2.9 (a) se muestra una situación que se puede considerar ideal, en la que tras romperse la columna se forma una única gota mientras que la cola se contrae hacia el inyector dando lugar a un menisco de líquido. Se puede producir otra situación como la mostrada en la Figura 2.9 (b), de tal manera que si la cola de la columna líquida se vuelve a desprender antes de llegar a contraerse, se forma una nueva gota más pequeña que constituirá una gota satélite que acompaña a la gota principal.

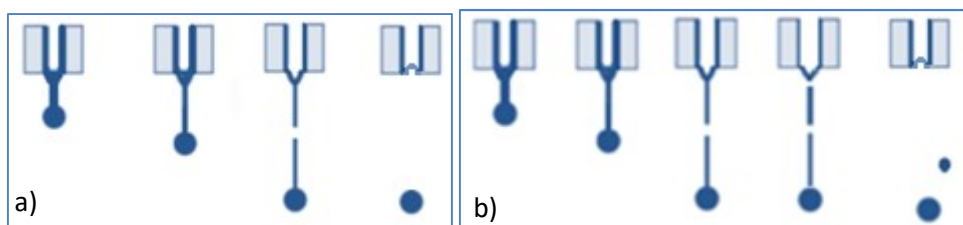


Figura 2.9. a) Formación perfecta de una gota; b) Formación de una gota con satélite.

En la literatura existen diversos estudios sobre el comportamiento de distintos líquidos con diferente tensión superficial que son sometidos a varios voltajes dentro de un cabezal de impresión piezoeléctrico para estudiar la formación de la gota. Los disolventes más investigados han sido el etanol y el etilenglicol, [10] así como el agua y el glicerol [11].

La Tabla 2.1 recoge los disolventes y mezclas considerados en este trabajo así como los valores de sus propiedades determinadas a la temperatura del laboratorio (23 ± 2 °C). Las mezclas presentaron unas viscosidades y tensiones superficiales dentro de los valores adecuados para su uso en impresión inkjet. El etanol puro se descartó por sus bajas viscosidad y tensión superficial así como su

elevada volatilidad, con lo que se corre el riesgo de que se produzca un secado en el inyector y una obstrucción del orificio por parte de las NPs que contiene la tinta. Por otro lado, la mezcla etanol/etilenglicol/glicerol también se descartó por presentar los valores más elevados de viscosidad y tensión superficial. El resto de mezclas presentaron propiedades bastante similares. Se decidió continuar el estudio con la mezcla etanol/etilenglicol con una proporción en peso 45/55 (%) por ser más sencilla (binaria) y contar con líquidos de diferente punto de ebullición, uno de ellos bastante volátil (etanol). Una combinación de estas características propicia un mejor secado de la gota al dificultar la formación del efecto conocido como “gota de café” por el que los constituyentes (NPs) de la tinta tienden a acumularse en la periferia debido al transporte de materia originado por gradientes internos de tensión superficial. Además, este sistema es el más respetuoso con el medio ambiente ya que los disolventes que lo constituyen presentan menor toxicidad.

Tabla 2.1. Viscosidad y tensión superficial de los vehículos analizados.

| Vehículos | Proporciones % p/p | Propiedades | |
|---------------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| | | η (mPa·s) | σ (mN/m) |
| EtOH | 100 | 1,1 | 22,9 |
| EtOH/EG | 40/60 | 5,4 | 29,9 |
| | 45/55 | 5,4 | 30,4 |
| EtOH/EG/DEG | 40/50/10 | 6,2 | 31,6 |
| | 45/50/5 | 5,4 | 30,0 |
| EtOH/EG/Butilglicol | 40/50/10 | 5,4 | 29,6 |
| | 45/50/5 | 6,0 | 30,4 |
| EtOH/EG/Glicerol | 35/40/25 | 10,0 | 31,0 |

2.3.2. Selección del dispersante

El objetivo de incorporar un agente dispersante a la formulación de la tinta es, evidentemente, facilitar la dispersión de las NPs responsables de su funcionalidad y evitar que se aglomeren. Además, se reducen las interacciones entre las partículas con lo que la viscosidad del sistema disminuye. Por ello, empleando dispersantes se pueden alcanzar formulaciones con un mayor contenido de NPs sin que la viscosidad de la dispersión aumente.

Se dispone de muy variados dispersantes comerciales que aportan soluciones para las necesidades más habituales en diferentes campos de aplicación como las pinturas [12], medicina, cosmética, limpieza, etc. Existen, por un lado, los polímeros que se emplean como dispersantes o estabilizantes, como el polivinilalcohol (PVA) o la polivinilpirrolidona (PVP). En este trabajo se ha empleado esta última, que es un polímero sintético, higroscópico y soluble en agua. Debido a su hidrofilia, no toxicidad y facilidad para establecer interacciones se utiliza en variadas áreas como la medicina, alimentación, textil y farmacia. Se le suele denominar estabilizante primario pero en realidad es un dispersante. El nombre de estabilizante primario se debe a que se emplea durante la síntesis química de NPs para recubrirlas y protegerlas de la oxidación y aglomeración, lo que se consigue gracias a la afinidad del grupo pirrolidona por los metales [2], [13]–[16].

Además de los polímeros con propiedades estabilizantes, existen dispersantes específicamente diseñados como son los productos comerciales de las firmas Disperbyk y Solsperse [17], [18]. Se pueden encontrar de diferentes tipos: los dispersantes poliméricos y los surfactantes. Las principales diferencias radican en el peso molecular y en el mecanismo de estabilización ya sea electrostático, por impedimento estérico o por combinación de ambos [19].

Estabilización electrostática

Se logra empleando surfactantes con grupos funcionales con carácter iónico. La estabilización se basa en la formación de una doble capa eléctrica alrededor de las partículas. La superficie de la partícula puede presentar cargas que provocan que en sus proximidades se forme una capa difusa de iones con carga opuesta. Cuando dos partículas se aproximan la carga superficial y la capa difusa

constituyen una barrera electrostática que dificulta la aglomeración; de hecho, la estabilización es más efectiva al aumentar el espesor de la capa (Figura 2.10). Los dispersantes usados para conseguir este tipo de estabilización son polielectrolitos de alto peso molecular y múltiples cargas en sus cadenas. Esta estrategia es muy adecuada para sistemas con constante dieléctrica muy alta, como los acuosos.

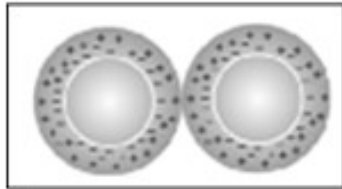


Figura 2.10. Esquema de mecanismo de actuación de dispersantes: electrostática.

Estabilización estérica

En los medios que presentan una constante dieléctrica baja resulta más efectiva una estabilización por impedimento estérico, propiciada por la adsorción del dispersante a la superficie de la partícula (Figura 2.11). Cuando dos partículas se aproximan, las cadenas poliméricas de ambas se entremezclan, perdiendo gran parte de su capacidad de movimiento. Esto se traduce en una disminución de la entropía que desfavorece una mayor aproximación que pudiera dar lugar a la aglomeración, resultando en una estabilización de la dispersión.

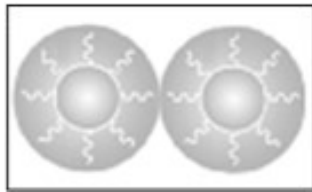


Figura 2.11. Esquema de mecanismo de actuación de dispersantes: estérica.

Estabilización mediante combinación de efectos

Es la más empleada y la que se ha considerado en este trabajo (Figura 2.12). Los dispersantes suelen consistir en polímeros de relativamente bajo peso molecular con un grupo iónico en su estructura. La elección del dispersante es crítica y

depende en parte de la naturaleza de la partícula a recubrir. La superficie de la partícula puede variar desde poco polar (partículas orgánicas) a muy polar (pigmentos inorgánicos), de ahí que resulte muy importante la naturaleza del grupo que se ancla a la partícula. Normalmente, sobre las partículas inorgánicas se anclan mejor los dispersantes de naturaleza aniónica, mientras que los catiónicos suelen dar mejores resultados con las partículas orgánicas.

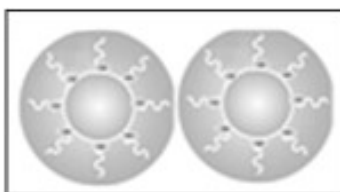
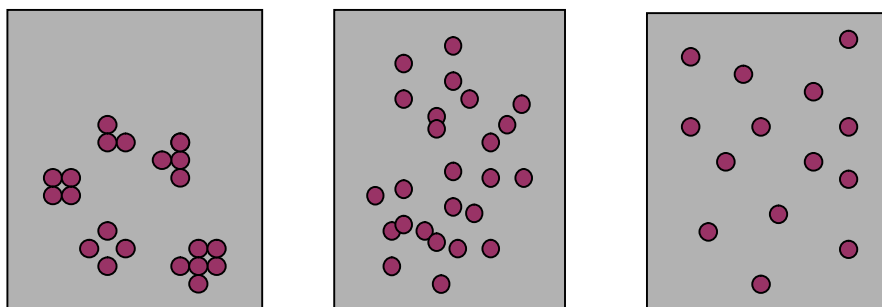


Figura 2.12. Esquema de mecanismo de actuación de dispersantes: combinada.

La dosis de dispersante que debe incluir la formulación también es importante ya que si se emplea un exceso se corre el riesgo de solvatar el sistema y desestabilizarlo. Por otro lado, si el contenido de dispersante es insuficiente, las NPs no quedan bien protegidas y existe riesgo de aglomeración (Figura 2.13). La dosis de dispersante adecuada depende de la superficie específica de las NPs y, en general, aumenta con ésta. Por todo ello, es necesario llevar a cabo un estudio del tipo de dispersante más adecuado para las NPs de ITO, así como del contenido del mismo para lograr una buena dispersión.



Aglomerados

Atracción débil

Bien disperso





Figura 2.13. Esquemas de grados de dispersión.

En este trabajo las dispersiones se prepararon añadiendo 50 g del vehículo EtOH/EG (45/55 %) y un 10 % de dispersante con respecto al peso de las NPs, que se mezclaron con una agitación magnética durante 15 min. Una vez homogeneizado el medio, se añadió un 8 % en peso de NPs comerciales de ITO. La dispersión se agitó mecánicamente (Dispermat) durante 15 min a 500 rpm. Después, se sometió a ultrasonidos durante 6 min con la sonda de alta potencia, aplicando un ciclo de 1 min de ultrasonidos y 30 s de reposo. Los recipientes se sumergieron en un baño de hielo para evitar el sobrecalentamiento de las muestras.

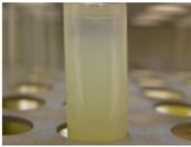
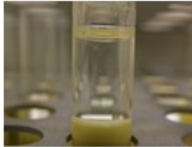
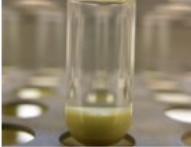
Una vez preparadas las dispersiones se realizaron diversos ensayos. La Tabla 2.2 resume una primera evaluación de la estabilidad basada en el aspecto visual.

Tabla.2.2. Evaluación visual de la estabilidad de dispersiones preparadas en EtOH/EG (45/55 %) con 8 % de NPs de ITO y 10 % de dispersante: (a) dispersiones estables; (b) dispersiones inestables.

a)

| Interacción Dispersantes+ITO | | | |
|---|---|---|--|
| PVP 10 | S. Aniónicos | | Disperbyk |
| | S. 41000 | D540 | BYK111 |
| Estable | Estable | Estable | Estable |
|  |  |  |  |
| 15 días | 5 días | 5 días | 5 días |

b)

| Interacción Dispersantes+ITO | | |
|---|---|--|
| Trimetoxisilylpropil etilendiamine | Disperbyk | S. Catiónico |
| | BYK106 | S. 20000 |
| 2 Fases | 2 Fases | 2 Fases |
|  |  |  |
| 2 días | 1 día | 1 día |

Las dispersiones preparadas con PVP 10 y con los dispersantes Solsperse aniónicos y el dispersante aniónico BYK 111 presentaron una buena estabilidad, de, al menos, 5 días. Sin embargo, al emplear el dispersante catiónico Solsperse o el BYK 106, que es de tipo salino, las dispersiones no fueron estables, dando origen a 2 fases rápidamente (1 día). Con la N-[3-(Trimetoxisilil)propil] etilenediamina se observó el desarrollo de una capa superior turbia sin dar lugar a dos fases diferenciadas. Sin embargo, este dispersante fue descartado por su elevado precio y no dar resultados plenamente satisfactorios, al igual que los dispersantes incluidos en la Tabla 2.2 (b). Las dispersiones estables se caracterizaron adicionalmente, dando unos resultados que se recogen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Caracterización de las dispersiones estables.

| Dispersante | (%p) | Estabilidad | ρ (g/cm ³) | η (mPa*s) | Tamaño partícula (nm) |
|-------------|------|-------------|-----------------------------|----------------|-----------------------|
| PVP 10 | 10 | OK | 1,06 | 10,5 | 174,8 |
| S.41000 | 10 | OK | 0,98 | 5,7 | 168,7 |
| D540 | 10 | OK | 0,99 | 6,4 | 189,6 |
| BYK 111 | 10 | OK | 1,02 | 8,2 | 181,6 |

El mejor comportamiento correspondió al dispersante aniónico Solsperse S.41000. Con este dispersante se consigue una viscosidad baja y el menor

tamaño medio de partícula (169 nm), aunque sobre este aspecto no se observan grandes diferencias entre los productos que proporcionan dispersiones estables. Debido a estos resultados, el dispersante S.41000 resultó finalmente seleccionado para la preparación de la tinta.

2.4 Estudio del contenido del dispersante

Para realizar este estudio se fijó el contenido en NPs de ITO en un 4 % en peso y se varió el contenido de S.41000 desde 0 al 5 % referido al peso de las NPs. Se prepararon 6 formulaciones con 50 ml de EtOH/EG (45/55 %) y el dispersante correspondiente. Tras añadir las NPs se llevó a cabo la homogeneización por agitación mecánica y posterior dispersión por sonda de ultrasonidos, tal y como se ha descrito en apartados anteriores. Tras preparar las muestras se procedió a su caracterización inmediata. Los ensayos llevados a cabo en este estudio fueron:

- Evaluación de la viscosidad.
- Evaluación de estabilidad por DLS.
- Evaluación de la estabilidad por FE-SEM.

2.4.1 Evaluación de la viscosidad

La viscosidad de las dispersiones se midió con un microviscosímetro a partir de 2 ml de muestra; los resultados se incluyen en la Figura 2.14.

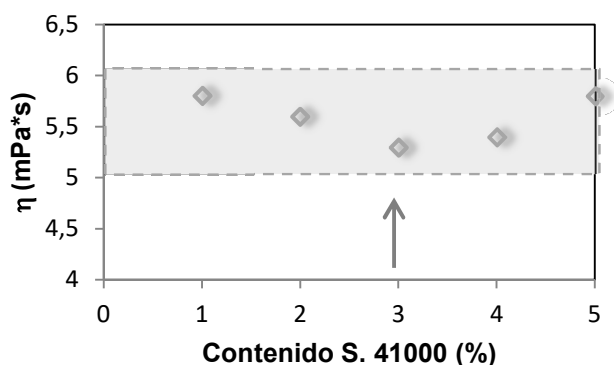


Figura 2.14. Efecto del contenido de dispersante en la viscosidad de las muestras.

Como puede observarse, la viscosidad de las dispersiones se encontró entre 5 y 6 mPa·s. Las variaciones no fueron muy importantes, probablemente debido a la baja carga de NPs (4 %). También se midió la viscosidad de un medio sin dispersante, que mostró una baja viscosidad (5,5 mPa·s) tras su inmediata preparación, pero no resultó estable, dando lugar a la sedimentación de las NPs. A medida que aumenta el contenido de dispersante, la viscosidad de las muestras disminuye ligeramente hasta alcanzar el valor más bajo (5,2 mPa·s) con un 3 %. Es importante recordar que para alterar lo menos posible la funcionalidad de la tinta conviene emplear la menor cantidad posible de aditivos, por lo que este contenido de dispersante se considera el más adecuado.

2.4.2. Evaluación de la estabilidad por DLS

Las Figura 2.15 (a) y 2.15 (b) muestran el efecto del contenido en dispersante en el tamaño medio de partícula y el potencial zeta, respectivamente, ambos medidos por DLS. Se puede observar que el valor más alto de potencial zeta corresponde a sistema con un 3 % de dispersante. No obstante se aprecia una variabilidad importante en esta magnitud, que en principio indica que contenidos entre 1 y 3 % de S.41000 podrían resultar adecuados.

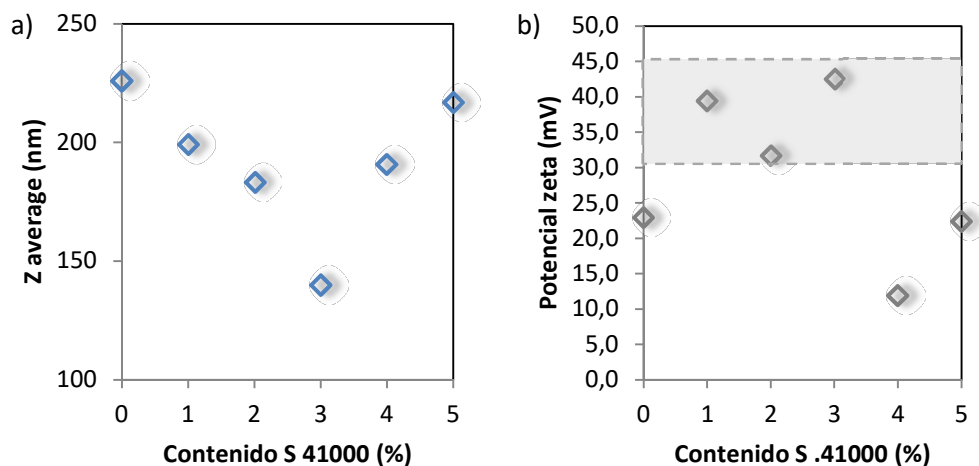


Figura 2.15. Efecto del contenido de dispersante en: a) el tamaño medio de partícula; b) el potencial zeta.

Sin embargo, el efecto sobre el tamaño medio de partícula es más acusado, de forma que se aprecia con claridad que el menor tamaño medio (unos 130 nm) se obtiene con un 3 % en peso del dispersante. Tanto por debajo como por encima de este contenido, los agregados formados por partículas primarias presentaron un tamaño significativamente mayor, de en torno a los 200 nm. Conviene recordar que el tamaño nominal de las partículas primarias es de 40 nm, pero la difícilmente evitable formación de agregados da lugar a entidades de mayor tamaño medio.

Para la determinación del potencia zeta se aplicó el modelo de Smoluchowski debido a la naturaleza polar de los compuestos que constituyen el vehículo. Se considera que líquidos con constantes dieléctricas mayores que 20 son polares. El etanol posee una constante dieléctrica de 24, y el etilenglicol de 37,4, en ambos casos a 25 °C. Por tanto, la mezcla es considerada un líquido polar aunque los valores de la constante dieléctrica están lejos de los del agua (78,5 a 25 °C).

2.4.3 Evaluación de la estabilidad evaluada por FE-SEM

En primer lugar se examinaron las NPs originales (Figura 2.16), sin ser sometidas a ningún tipo de tratamiento para disponer de una referencia.

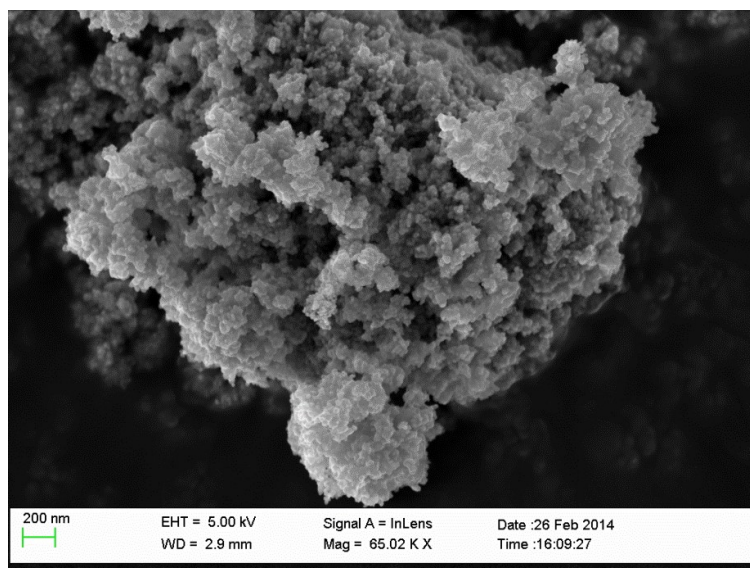


Figura 2.16. Micrografía FE-SEM de las NPs de ITO comerciales tal y como son recibidas.

Las NPs comerciales se presentan en forma de un producto con alto grado de aglomeración. Puede intuirse la presencia de pequeñas entidades cuyo tamaño se acerca al nominal (40 nm), pero la intensa aglomeración en forma de agregados de unos 3 μm no permite su examen individual. Se puede concluir que será necesario romper los agregados para liberar las partículas primarias, o al menos reducir sensiblemente el tamaño de estos para tratar de evitar problemas de inestabilidad de las tintas así como de obturación del orificio del inyector. También se realizó un análisis elemental por EDX de la muestra comercial que confirmaron la presencia de indio y estaño (Figura 2.17) y la ausencia de impurezas.

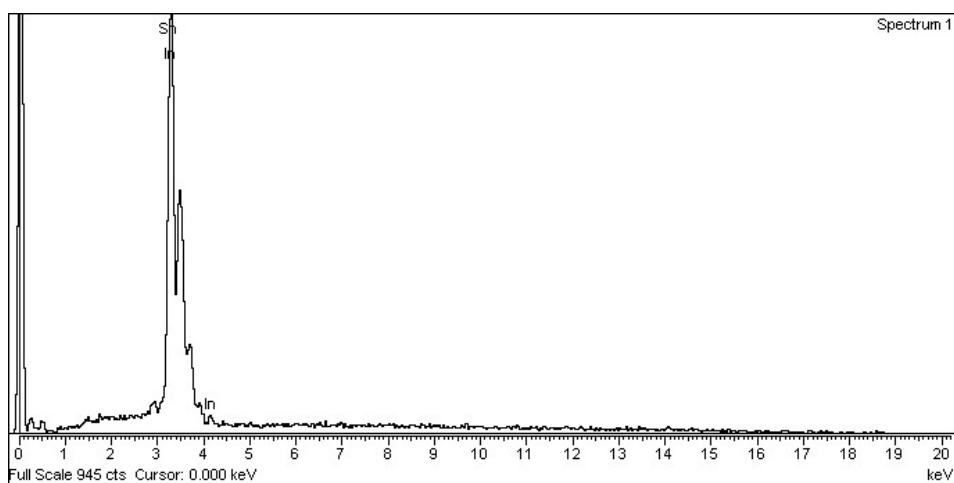


Figura 2.17. Espectro EDX de las NPs de ITO comerciales.

A continuación se presentan micrografías FE-SEM de las dispersiones preparadas sin dispersante y con dispersante conforme al procedimiento descrito en el apartado 2.3.2.

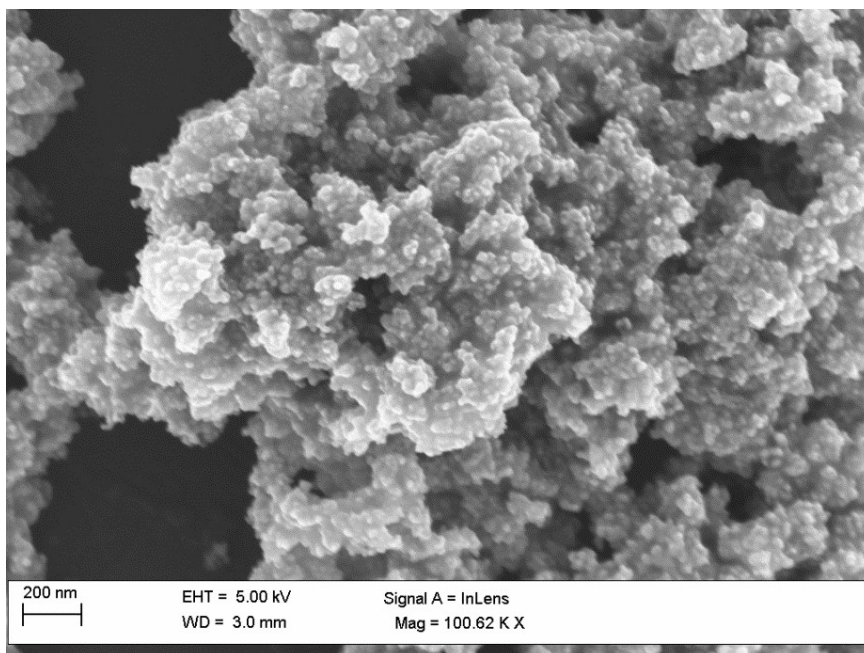


Figura 2.18. Micrografía FE-SEM de la dispersión preparada sin dispersante.

En ausencia de dispersante (Figura 2.18) se aprecian aglomerados como en el caso de las NPs originales. Las Figura 2.19 y Figura 2.20 corresponden a micrografías de las formulaciones con un 1% y 2% de dispersante, respectivamente. Aunque también se observan aglomeraciones, los agregados son de un tamaño menor que cuando no se emplea dispersante.

En las muestras preparadas con un 3% y 4% de dispersante, Figura 2.21 y Figura 2.22, respectivamente, se observa una mayor disgregación. Los aglomerados muestran un menor tamaño y mayor distancia entre ellos. En algunas regiones se llegan a apreciar algunas NPs primarias aisladas, lo que pone en evidencia el efecto positivo del aditivo.

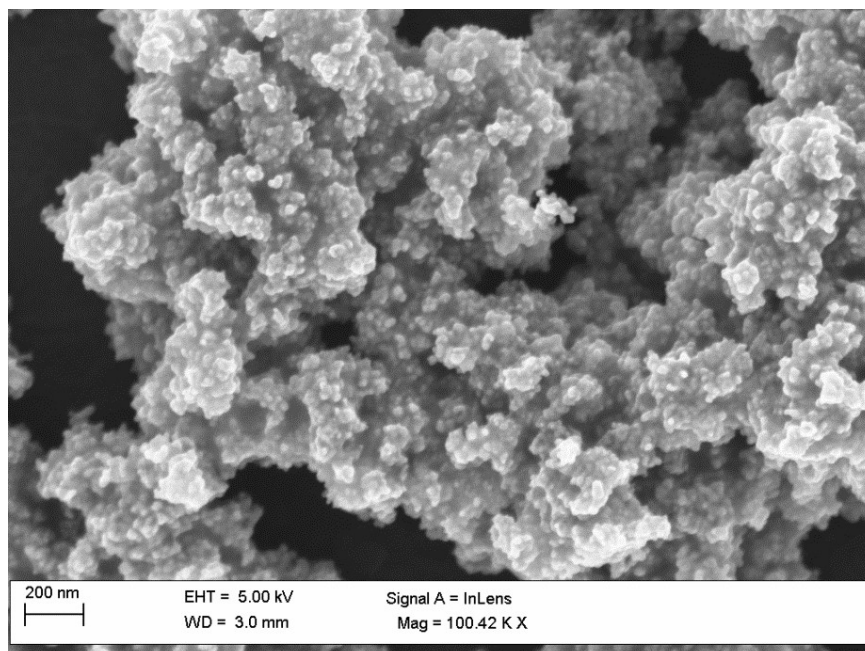


Figura 2.19. Micrografía FE-SEM de la dispersión preparada con 1 % de S.41000.

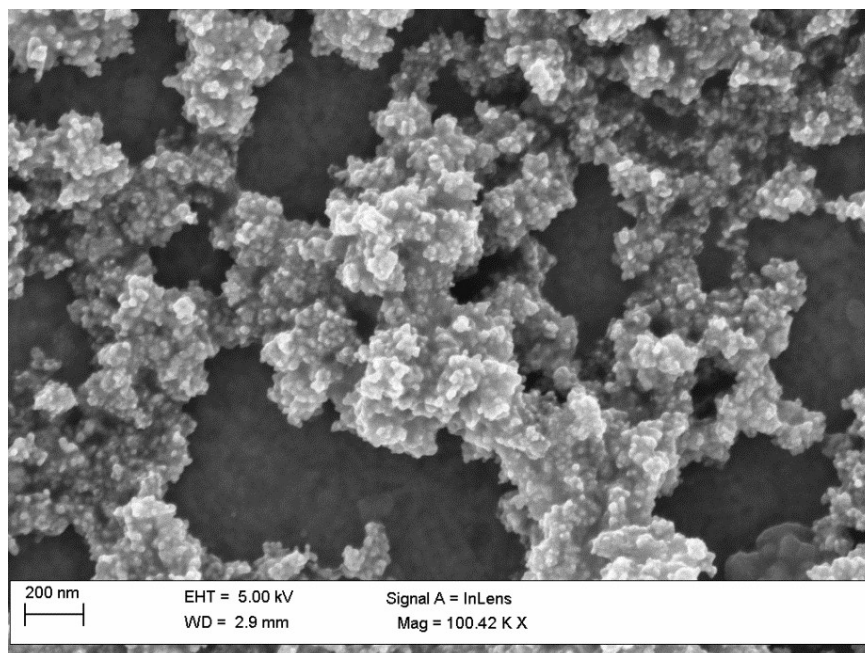


Figura 2.20. Micrografía FE-SEM de la dispersión preparada con 2 % de S.41000.

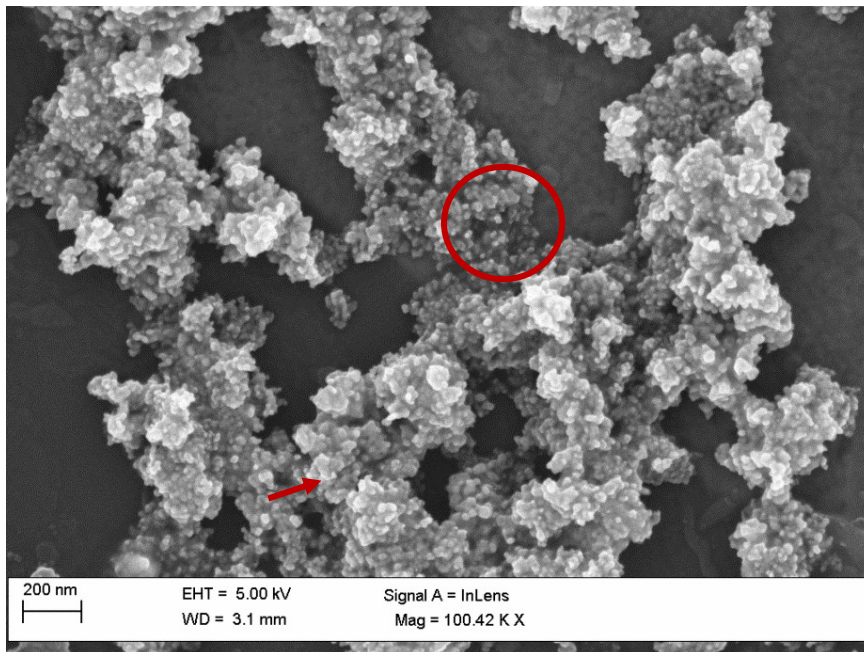


Figura 2.21. Micrografía FE-SEM de la dispersión preparada con 3 % de S.41000.

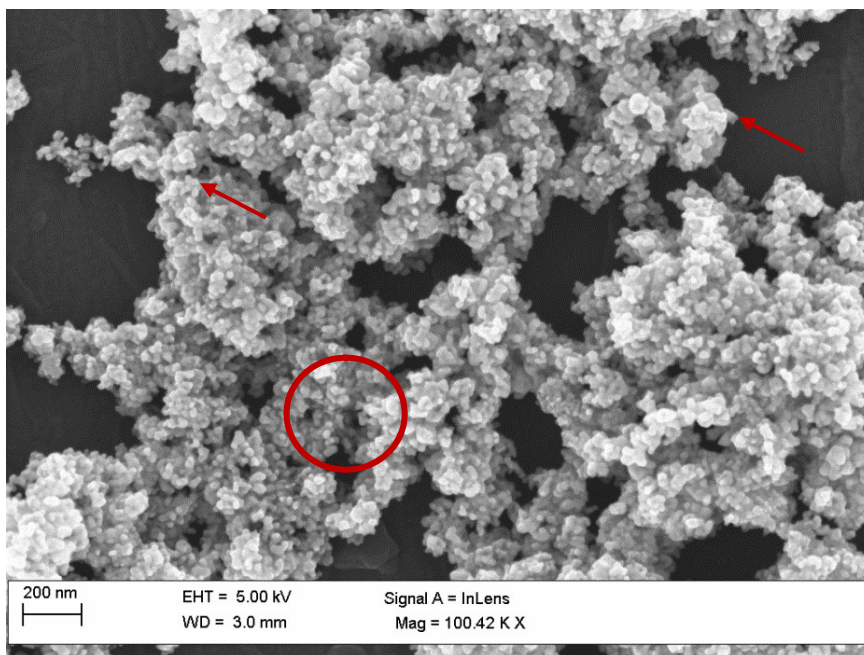


Figura 2.22. Micrografía FE-SEM de la dispersión preparada con 4 % de S.41000.

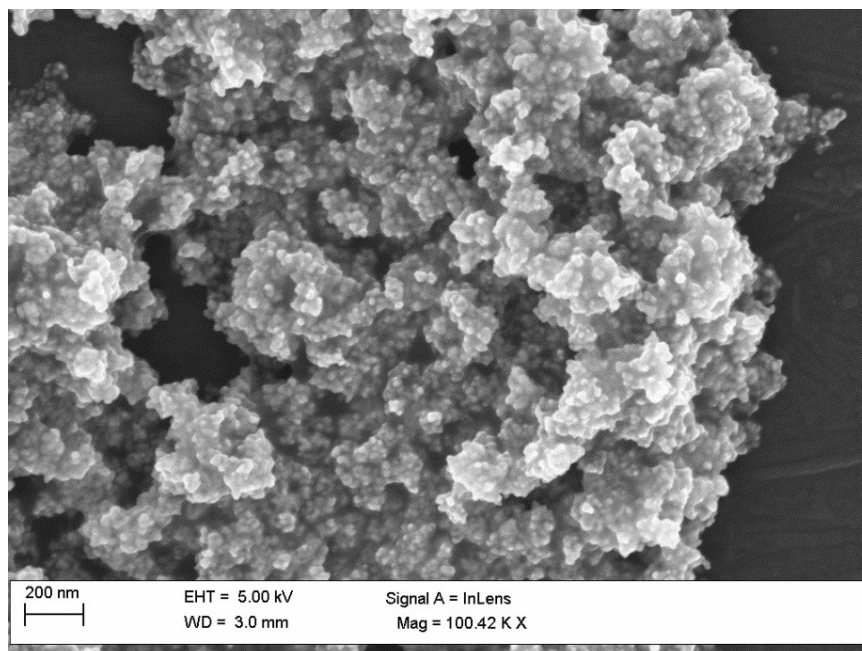


Figura 2.23. Micrografía FE-SEM de la dispersión preparada con 5 % de S.41000.

Por último, con un 5 % de dispersante los resultados dejaron de mejorar al volver a apreciarse grandes aglomerados (Figura 2.23). Es difícil decidir a la vista de estas imágenes qué contenido de dispersante es más adecuado, que en todo caso podría situarse en torno al 3-4 %, en consonancia con los resultados obtenidos con las otras técnicas de caracterización.

2.5. Efecto de la dispersión mediante molino de bolas

Los resultados obtenidos muestran las dificultades existentes para dispersar en forma de entidades individuales las NPs comerciales de ITO. Dada la gran importancia que supone alcanzar la máxima disgregación de los aglomerados y evitar la posterior formación de nuevos agregados de partículas [20], [21], se decidió incorporar al procedimiento experimental la técnica de dispersión mediante molino de bolas (Figura 2.24).

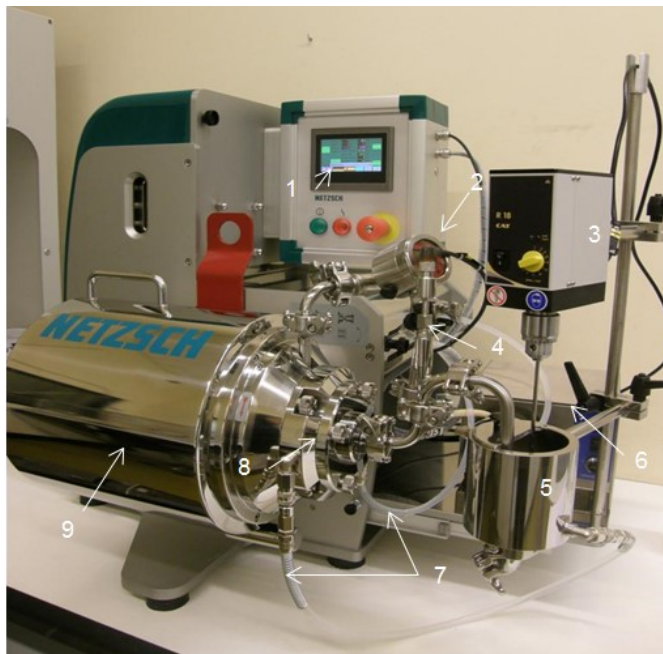


Figura 2.24. Molino de bolas Netzsch: 1) Panel de control; 2) Sensor de presión; 3) Agitador; 4) Sensor de temperatura; 5) Depósito para la dispersión; 6) Bomba de recirculación; 7) Refrigeración; 8) Cámara de molienda; 9) Rotor.

Se trata de un equipo que permite trabajar con volúmenes de muestra relativamente elevados, lo que permite aumentar sensiblemente la escala, además de contribuir a unos resultados más reproducibles y fiables [22], [23]. El medio que se va a procesar se recircula de forma continua desde un depósito de 300 ml a una cámara de molienda de 50 ml de capacidad mediante una bomba peristáltica. En la cámara de molienda se incorporan unas bolas de óxido de circonio estabilizado con ytrio de 200-300 μm de tamaño. La dispersión se produce gracias al giro de la cámara a muy alta velocidad mediante choque de las bolas. El molino cuenta con un sistema de control de temperatura y con un sensor de presión.

En primer lugar se llevó a cabo un estudio para comparar la eficacia de la sonda de ultrasonidos de alta potencia y del molino de bolas. Se prepararon dos dispersiones de ITO con un contenido de NPs de 10 % en el vehículo de EtOH/EG (45/55 %) habitual. Una de las muestras se dispersó empleando la sonda de

ultrasonidos y la otra empleando el molino de bolas. Los tiempos programados en cada equipo fueron diferentes debido a su diferente funcionamiento. La sonda de ultrasonidos se emplea habitualmente con tiempos bajos; en cambio, con el molino es necesario emplear tiempos más prolongados para poder hacer circular todo el volumen de muestra. Por ello, la sonda de ultrasonidos se aplicó durante 2, 4, 6, 8 y 10 min con una parada de 30 s por cada minuto transcurrido para evitar el sobrecalentamiento. Con el molino se aplicaron los siguientes tiempos de dispersión: 60, 120, 180, 300 y 360 min.

La Figura 2.25 recoge los resultados obtenidos. Se puede observar que con ambas técnicas se consigue reducir el tamaño medio, si bien los resultados son mucho mejores cuando se emplea el molino de bolas. No obstante, en ningún caso se pudo alcanzar el tamaño de las NPs primarias.

Al emplear sonicación, se alcanza un tamaño promedio mínimo de unos 180 nm tras 6 min de operación. Con la molienda, y tras 60 min, lo que implica que las partículas han podido pasar hasta dos veces por la cámara se alcanza un tamaño muy similar al mínimo logrado con la sonda de ultrasonidos. Si se aplican tiempos prolongados (360 min) es posible reducir el tamaño medio de partícula hasta los 110 nm.

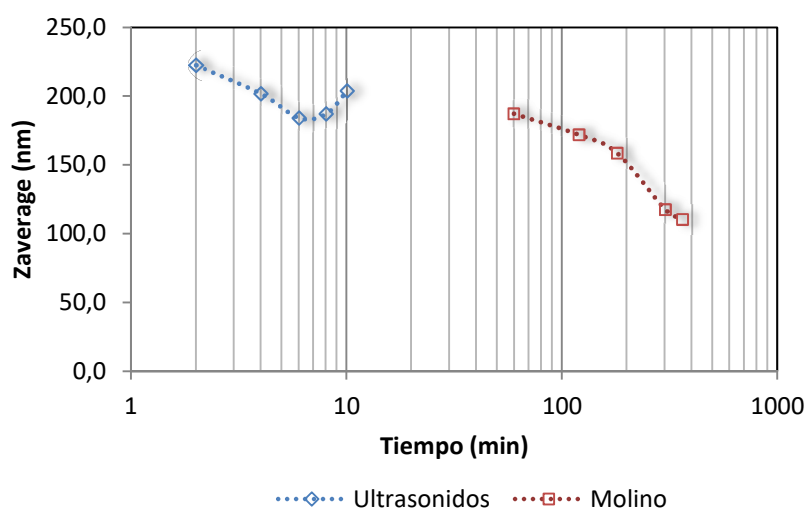


Figura 2.25. Tamaño medio de partícula obtenido con las técnicas de disgregación indicadas.

Es evidente que a la vista de estos resultados es preciso incluir este tipo de dispersión mediante molino de bolas dentro del procedimiento de preparación de las tintas basadas en NPs comerciales de ITO.

2.6 Conclusiones

En este capítulo se han presentado los materiales y métodos experimentales que se han empleado para iniciar el trabajo de formulación de una tinta funcional inkjet basada en NPs de ITO comerciales. La formulación viene marcada en este caso por las dificultades que plantea el hecho de que el producto comercial se presenta en forma de grandes aglomerados a pesar de que el tamaño nominal de las NPs es de 40 nm. Si únicamente se dispersan en un medio líquido y se aplica una técnica de dispersión mediante ultrasonidos, se ha comprobado, por un lado, que no son estables en el tiempo y decantan y, por otro, que los tamaños de partícula alcanzados no son los de la partícula primaria. Con esta información, se puede hacer una idea de la dificultad que supone alcanzar los 40 nm de partícula primaria. Se puede aventurar que, si no se aplica otro sistema de dispersión, no se alcanzarán estos valores. En el capítulo siguiente se introducirá la nueva técnica de dispersión mediante molino de bolas para poder alcanzar este objetivo, y, aunque probablemente se reduzcan los tamaños, puede que no se logre ese valor.

Los principales aspectos que constituyen la base de la formulación de la tinta se pueden resumir como sigue:

1. El vehículo seleccionado fue una mezcla de etanol/etilenglicol por cumplir con los requisitos de viscosidad y tensión superficial necesarios para su utilización en inkjet. Además se trata de compuestos relativamente inocuos desde los puntos de vista medioambiental y de peligrosidad.
2. La incorporación de un dispersante a la formulación de la tinta resulta imprescindible para garantizar la estabilidad requerida. El dispersante más adecuado ha resultado ser de tipo aniónico, habiéndose seleccionado un producto comercial suministrado por Solsperse.
3. Una vez seleccionado el dispersante, se estudió el efecto del contenido del mismo, resultando que un 3 % (referido al peso de NPs) era el más

adecuado al obtener agregados de menor tamaño y un mayor potencial zeta.

4. La disgregación aplicando sonicación no consigue una dispersión estable probablemente debido a una modesta reducción del tamaño medio de los agregados. Sin embargo, el empleo de dispersión en húmedo mediante molino de bolas, sí que se ha mostrado efectivo a la hora de reducir el tamaño, lo que combinado con el efecto positivo del dispersante ha permitido obtener dispersiones de las NPs de ITO considerablemente estables.

En el siguiente capítulo se aplicarán estas conclusiones al desarrollo de la tinta funcional para inkjet.

REFERENCIAS

- [1] A. S. Karel Vanheusden, K. Kunze, H. Kim, "Metal Nanoparticles composition," Patent nº: W02006/076613 A2. 2006.
- [2] M. Omastová, P. Bober, Z. Morávková, N. Peř, M. Trchová, and J. Stejskal, "Towards conducting inks : Polypyrrole -silver colloids", *Electrochimica Acta* ,vol. 122, pp. 296–302, 2014.
- [3] Y. S. Cho, G. R. Yi, J. J. Hong, S. H. Jang, and S. M. Yang, "Colloidal indium tin oxide nanoparticles for transparent and conductive films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 1864–1871, 2006.
- [4] B. Salopek, D. Krasic, and S. Filipovic, "Measurement and application of zeta-potential," *Rud. Zb.*, vol. 4, pp. 147–151, 1992.
- [5] P. Somasundaran, Ed., *Surface and Colloid Science*. 2006.
- [6] Per Chr Hemmer, Ed., *The Collected Works of Lars Onsager*. 1996.
- [7] Shlomo Magdassi, *The Chemistry of Inkjet Inks*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2010.
- [8] K. Woo, D. Jang, Y. Kim, and J. Moon, "Relationship between printability and rheological behavior of ink-jet conductive inks," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 7015–7021, 2013.
- [9] W. L. Zhang, H. J. Choi, H.-S. Ko, and K.-S. Kwon, "Ink-jetting and rheological behavior of a silica particle suspension," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 22, pp. 120–126, 2015.
- [10] M.-H. Tsai and W.-S. Hwang, "Effects of Pulse Voltage on the Droplet Formation of Alcohol and Ethylene Glycol in a Piezoelectric Inkjet Printing Process with Bipolar Pulse," *Mater. Trans.*, vol. 49, no. 2, pp. 331–338, 2008.
- [11] I. Raman, M. Syafiq, N. Saude, M. Ibrahim, and M. S. Wahab, "Viscosity Effect on Piezoelectric Actuated Nozzle in Generating Micro Droplet," *Adv. Mater. Res.*, vol. 626, pp. 415–419, 2013.
- [12] Alberto Cruz, "Optimización de pinturas decorativas." .
- [13] P. S. Fernández, D. S. Ferreira, C. a. Martins, H. E. Troiani, G. a. Camara, and M. E. Martins, "Platinum nanoparticles produced by EG/PVP method: The effect of cleaning on the electro-oxidation of glycerol," *Electrochim. Acta*, vol. 98, no. 2, pp. 25–31, 2013.
- [14] S. Giuffrida, L. L. Costanzo, G. Ventimiglia, and C. Bongiorno, "Photochemical synthesis of copper nanoparticles incorporated in poly(vinyl pyrrolidone)," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. 7, pp. 1183–1192, 2008.
- [15] A. Soleimani-Gorgani, E. Bakhshandeh, and F. Najafi, "Effect of dispersant agents on morphology and optical-electrical properties of nano indium tin oxide ink-jet

- ink," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 12, pp. 2959–2966, 2014.
- [16] A. Sarkar, T. Mukherjee, and S. Kapoor, "PVP-Stabilized Copper Nanoparticles: A Reusable Catalyst for 'Click' Reaction between Terminal Alkynes and Azides in Nonaqueous Solvents," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 9, pp. 3334–3340, 2008.
- [17] Lubrizol, "Technology & Benefits: Hyperdispersants." .
- [18] "DISPERBYK-111," no. 10, 2012.
- [19] A. Kamyshny, J. Steinke, and S. Magdassi, "Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics," *Appl. Phys.*, vol. 4, no. 8, pp. 19–36, 2011.
- [20] K. Anand, S. Varghese, and T. Kurian, "Preparation of ultra-fine dispersions of zinc oxide by simple ball-milling: Optimization of process parameters," *Powder Technol.*, vol. 271, no. 2015, pp. 187–192, 2015.
- [21] U. Curre, R. Moebius, and K. Krueger, "Characterisation of the Dispersion Process of Functional Inkjet Inks," *Ceram. Interconnect Ceram. Microsystems Technol.*, pp. 652–659, 2008.
- [22] M. Inkyo, T. Tahara, T. Iwaki, F. Iskandar, C. J. Hogan, and K. Okuyama, "Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 304, no. 2, pp. 535–540, 2006.
- [23] F. M. M. Suki, A. R. Azura, and B. Azahari, "Effect of Ball Milled and Ultrasonic Sago Starch Dispersion on Sago Starch Filled Natural Rubber Latex (SSNRL) Films," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 782–787, 2016.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO DE UNA TINTA INKJET FUNCIONAL BASADA EN NPs DE ITO

CAPÍTULO

3

DESARROLLO DE UNA TINTA INKJET FUNCIONAL BASADA EN NPs DE ITO

El presente capítulo tiene como objetivo describir el desarrollo de la formulación de una tinta basada en NPs de ITO con prestaciones adecuadas para ser usada en aplicaciones para impresión inkjet como, por ejemplo, la fabricación de pantallas táctiles. Sobre la base de los fundamentos de la formulación establecidos en el capítulo anterior, se profundizará en los aspectos clave del desarrollo, como son el contenido en NPs y las condiciones de dispersión dado el alto grado de agregación en el que se encuentra el material comercial de partida. Para evaluar la calidad de la tinta se determinarán propiedades eléctricas y ópticas relevantes de las películas obtenidas tras su impresión y curado. La robustez del método de preparación de la tinta se evaluará mediante ensayos de reproducibilidad.

3.1 Metodología de trabajo

En primer lugar se describen los métodos experimentales empleados durante el desarrollo y proceso de fabricación de la tinta funcional.

3.1.1. Sistemas de aplicación de la tinta

La formación de película húmeda mediante aplicación de la tinta se llevó a cabo por dos procedimientos. Por un lado, y durante las primeras fases del trabajo, la tinta se aplicó mediante barras de extendido, por su sencillez, sobre diferentes sustratos (portas de vidrio y Kapton® (poliimida) suministrado por ISOVOLTA). Tras la aplicación, las películas se sometieron a un proceso de curado. Las barras utilizadas fueron de acero inoxidable y de diferentes micrajes, permitiendo depositar películas con espesores en húmedo de 4 o de 25 μm . Estas barras de extendido fueron suministradas por Neurtek.

En una fase más avanzada del trabajo, la aplicación de la tinta se realizó mediante impresión inkjet. Se trabajó con una plataforma de impresión desarrollada en CEMITEC (Figura 3.1) que permite desplazamientos bidireccionales (XY) del cabezal y/o sustrato, lo que posibilita realizar impresiones digitales de patrones bidimensionales complejos. Cuenta con un carrusel mecánico donde se encuentra un soporte de acero inoxidable para colocar el cabezal. En ese soporte tienen cabida hasta cuatro cabezales colocados en paralelo. El desplazamiento del cabezal se hace de izquierda a derecha (según indica la flecha en verde en la Figura). La mesa donde se coloca el soporte sobre el que se realizará la impresión dispone de unas guías mecánicas que permiten el desplazamiento en la dirección perpendicular a la del cabezal (según indica la flecha en rojo en la Figura). El sustrato se coloca sobre la mesa y se sujeta mediante succión realizada a través de unos orificios. El sistema cuenta con una torre donde se encuentran los controles del cabezal y el dispositivo de vacío que llega hasta el cabezal para evitar el goteo de tinta. Además, en la torre se encuentra la electrónica de accionamiento del cabezal marca XAAR y el software de control así como una interfaz para controlar los cabezales de la marca DIMATIX.

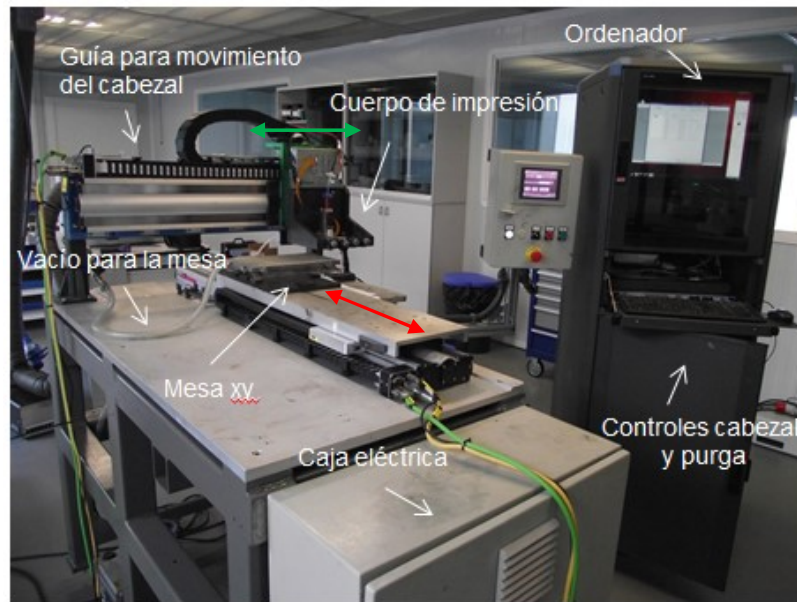


Figura 3.1. Plataforma de impresión desarrollada en CEMITEC.

Se emplearon dos tipos de cabezales, ambos piezoeléctricos:

- DIMATIX GALAXY (Figura 3.2a) que dispone de una resolución nativa de 100 dpi (*dots per inch* o puntos por pulgada). Este cabezal está compuesto por 254 inyectores, que a su vez dispensan un volumen de gota de 80 pl. Este cabezal se empleó para imprimir diseños más complejos ya que cuenta con un ancho de imagen mayor (10 cm).
- XAAR 128 (Figura 3.2b.) dispone de una resolución nativa de 185 dpi gracias a 128 inyectores con un volumen de 40 pl de gota. El ancho de imagen de este cabezal es de 17,4 mm.



Figura 3.2. Cabezales piezoeléctricos: a) Dimatix Galaxy; b) Cabezal XAAR 128.

En la Figura 3.3 se muestra el cuerpo de impresión dispuesto con un cabezal XAAR 128. Se puede observar la caja de control (indicada con el nº 1 en la Figura) que está conectada al cabezal (nº 4) mediante un cable flexible. La tinta se alimenta por medio de una jeringa (nº 3) conectada al cabezal y que está sometida a vacío (nº 2).

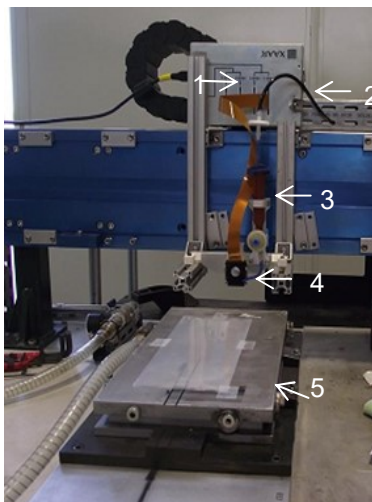


Figura 3.3. Cuerpo de impresión con un cabezal XAAR 128. 1) Control XUSB; 2) Conducción de vacío; 3) Jeringa de alimentación de tinta; 4) Cabezal; 5) Mesa XY.

Para realizar la impresión, tras conectar las conexiones eléctricas y la línea de vacío, se llena el cabezal con etanol como disolvente de limpieza. Se realizan varias purgas hasta conseguir que todos los inyectores expulsen líquido. Una vez limpio el cabezal se introduce la tinta en la jeringa tras pasar por un filtro de $1,2\ \mu\text{m}$. Se realizan varias purgas para eliminar los posibles restos de disolvente y se seca el plato de impresión del cabezal con un paño libre de polvo.

Una vez preparado el cabezal se realizaron diferentes ensayos de impresión. En primer lugar se comprobó que la tinta era estable, es decir que las NPs no se agregan significativamente al encontrarse en reposo dentro del cabezal. Para ello se mantuvo la tinta en el cabezal entre 5 y 30 min para realizar, a continuación, la impresión. Si transcurrido este tiempo no se obturan los inyectores se considera que no se produce una agregación importante de las NPs de ITO. A continuación, el cabezal inkjet se mantuvo funcionando en continuo

durante 30 min imprimiendo un test de líneas para testar el comportamiento de la tinta en una situación real, emulando así su posible uso industrial.

Una vez que la tinta supera estos dos test básicos se procede a imprimir pequeños circuitos para valorar la calidad de la definición alcanzada sobre distintos sustratos. Para ello, se diseñaron diferentes circuitos con el programa informático de edición de gráficos de vectores *inkscape* (véase la Figura 3.4). El archivo editado se exportó al programa que controla el cabezal de impresión XAAR como un archivo de mapa de bits (extensión .bmp) con la resolución deseada, de acuerdo a la resolución final que se quiera lograr: 185 x 185 dpi con el cabezal XAAR 128 y 600 x 600 dpi con el cabezal Galaxy.



Figura 3.4. Diseños considerados para la impresión de pequeños circuitos. Las dimensiones totales del son 18 mm x 100 mm.

3.1.2 Curado de la tinta y caracterización de las películas impresas

Las NPs aportan la funcionalidad a la tinta mientras que el resto de componentes básicamente permiten que las NPs puedan aplicarse a un sustrato mediante tecnología digital formando el patrón preestablecido. En el campo de las aplicaciones electrónicas es de gran importancia que, tras su aplicación, las NPs entren en contacto y formen uniones para conseguir la funcionalidad de las películas impresas. Para ello, es preciso eliminar el resto de componentes de la tinta que, dada su naturaleza química, en muchos casos pueden interferir afectando negativamente a la funcionalidad, por ejemplo reduciendo la conductividad eléctrica. La forma más habitual de eliminar el resto de componentes es mediante la aplicación de tratamientos térmicos (curado) que, por un lado, aseguren la eliminación de los componentes orgánicos (vehículo, dispersantes, etc.), y por el otro, den lugar al sinterizado de las NPs dando lugar a una película funcional homogénea y bien definida conforme al patrón de impresión empleado.

En este trabajo, el curado de las películas se efectuó en un horno-mufla de la marca EMISON que permite introducir N_2 en su interior para poder conseguir

una atmósfera inerte, en caso necesario. El horno puede trabajar desde 100 °C hasta 1.000 °C. La temperatura de curado viene limitada fundamentalmente por dos aspectos: las propiedades del sustrato, que normalmente imponen un valor límite superior que corresponde a la máxima temperatura que es capaz de soportar; y la temperatura mínima necesaria que permite eliminar los componentes orgánicos indeseados en la película impresa. Este límite se puede establecer en primera instancia mediante análisis termogravimétricos (TGA). En la Figura 3.5 se muestran unos resultados representativos que revelan la existencia de dos procesos de pérdida de peso importantes. La primera, en torno a 110 °C, con una pérdida de peso de 26,7 %, y la segunda a 204 °C con un 53,2 %. Finalmente, a 350 °C se pierde un 1,0 % adicional. La pérdida acumulada es del 80,9 % y es coherente con el hecho de que el contenido nominal de NPs de ITO en la tinta ensayada fue del 20 % en peso. Por tanto, es necesario emplear una temperatura de curado de, al menos, 350 °C para eliminar los componentes orgánicos de la tinta. Además con esta temperatura de curado se debe asegurar la sinterización de las NPs para que éstas formen capa continua y sean funcionales.

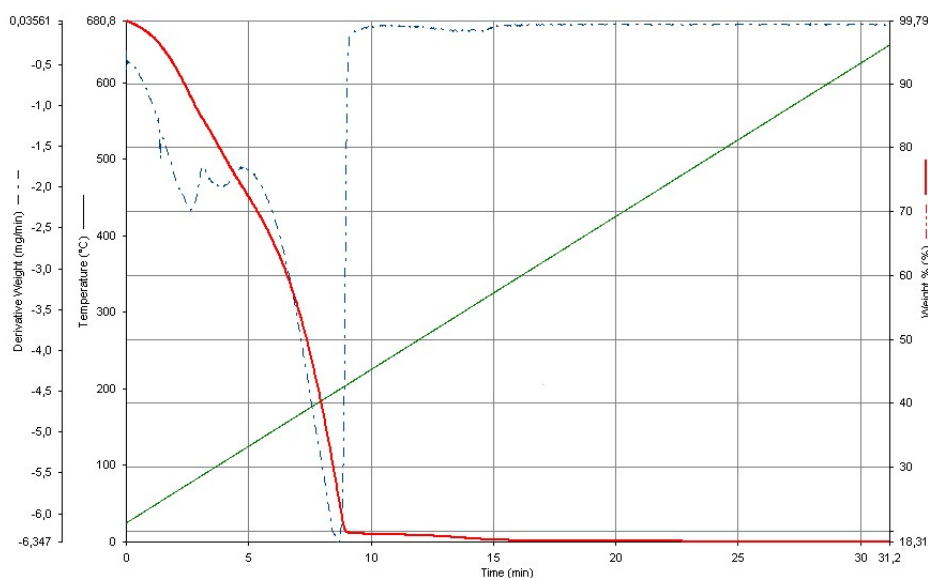


Figura 3.5. Análisis TGA de una tinta formulada con un 20 % nominal de NPs de ITO.

Tras el curado, resultan unas películas impresas que es preciso caracterizar para evaluar sus propiedades. En este trabajo se han determinado propiedades superficiales y funcionales, en especial propiedades eléctricas y ópticas.

PROPIEDADES SUPERFICIALES

En primer lugar se realizó una inspección óptica de las películas impresas y curadas usando un microscopio-lupa de NIKON (Figura 3.6) que permite efectuar 5, 10 y 50 aumentos, alcanzando una resolución del orden de las micras. Esta evaluación óptica a un nivel macroscópico se complementó con una evaluación a nivel microscópico mediante microscopía electrónica de barrido ya descrita en el Capítulo 2.



Figura 3.6. Microscopio óptico NIKON.

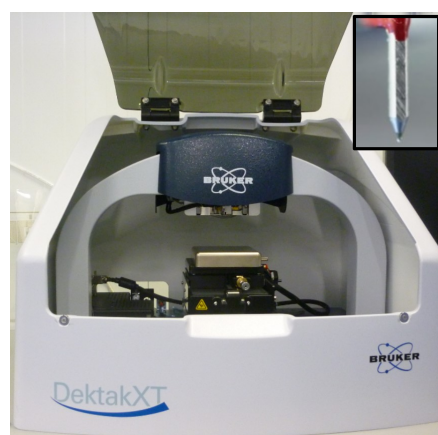


Figura 3.7. Perfilómetro Bruker y detalle del estilete.

También se estudiaron el espesor y la rugosidad superficial de las películas por perfilometría de contacto empleando un Perfilómetro Bruker DektakXT (Figura 3.7). Esta técnica se basa en el registro del desplazamiento vertical que se produce en un estilete cuando éste realiza un barrido lineal sobre la superficie de la muestra a la vez que se mantiene constante la presión que éste realiza sobre la superficie de la muestra. El estilete utilizado fue de diamante con 50 nm de radio. Además, la topografía de las muestras se estudió mediante FESEM.

PROPIEDADES ÓPTICAS

El espectrofotómetro es un instrumento para la caracterización de las propiedades de reflexión o transmisión de la luz por parte de un material en función de la longitud de onda de la radiación con la que es iluminado. En este trabajo se empleó un equipo JASCO V-670 (Figura 3.8) que permite registrar el espectro de absorción de una muestra para longitudes de onda de entre 190 y 2.700 nm. El sistema óptico se muestra en la Figura 3.9. Básicamente consiste en dos fuentes de luz diferentes (una para las regiones del ultravioleta y el visible y otra para la región del infrarrojo cercano) así como elementos ópticos para dirigir y focalizar la luz.



Figura 3.8. Espectrofotómetro JASCO V-670.

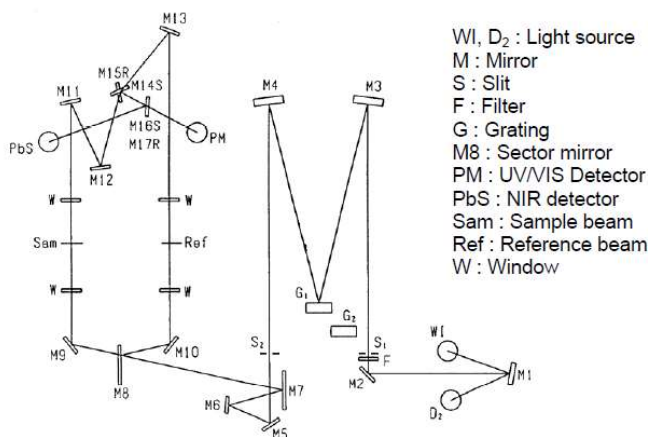


Figura 3.9. Sistema óptico del espectrofotómetro Jasco V-670.

El espectrofotómetro se usó junto con una esfera integradora (JASCO ISN-723) que consiste en una cavidad esférica hueca con un material reflectivo con un efecto dispersivo uniforme. De esta forma, la luz incidente se distribuye de manera homogénea gracias a múltiples reflexiones.

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

La caracterización de las propiedades eléctricas se basó en la determinación de la resistencia superficial o de capa (R_s , del inglés *sheet resistance*) de acuerdo a la norma ASTM 1711, recomendada para semiconductores de capa fina. Se empleó un equipo sencillo desarrollado por CEMITEC que consta de dos multímetros de banco de la marca Agilent, 34411A y 34420A, y de un dispositivo de cuatro puntas alineadas y separadas por una distancia de 1 mm (Figura 3.10). Para efectuar la medida se aplica una corriente eléctrica continua (I) desde una de las puntas exteriores, cerrando el circuito la punta situada en el otro extremo, tal y como se ilustra en el esquema incluido en la Figura 3.10. Como resultado se registra la diferencia de potencial (V) que se establece entre las dos puntas interiores. Teniendo en cuenta la disposición geométrica y asumiendo que la superficie es plana, infinita y de espesor reducido, se obtiene la siguiente expresión para la resistencia superficial [1]:

$$R_s = \pi / \ln 2 \cdot (V/I) \cdot k \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo R_s la resistencia superficial expresada en ohmios/cuadro (Ω/sq), V el voltaje expresado en voltios; I la intensidad de corriente expresada en amperios, y k un factor de corrección. Conforme a la norma ASTM 1711, se prepararon películas de ITO de 100 mm x 50 mm sobre vidrio mediante las barras de extendido. Tras el curado se colocó el sistema de medida en la parte central de la muestra. Con estas dimensiones, el factor de corrección es prácticamente igual a 1.

Para la validación del equipo se adquirió una película comercial de ITO depositado por PVD sobre polietilentereftalato (ITOPET 200®, Visiontek Systems) que presenta una resistencia superficial de 170-230 Ω/sq . Se tomaron 5 probetas y se midió la resistencia superficial tanto con un equipo comercial de Jandel (*Multi Height Probe Test Unit-Four point probes*) como con el equipo desarrollado en nuestro laboratorio. Los resultados obtenidos se presentan en la

Tabla 3.1. Como se puede apreciar, ambos equipos proporcionaron unos resultados muy similares; el factor de corrección aplicado fue de 0,98.

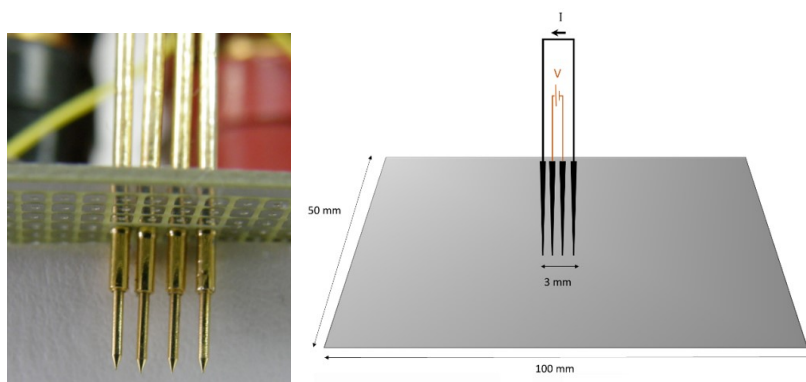


Figura 3.10. Detalle de las cuatro puntas y esquema del dispositivo de medida.

Tabla 3.1. Resistencia superficial de películas de ITOPET 200®.

| Nº medidas | Medida equipo comercial (Ω /cuadro) | Medida montaje (Ω /cuadro) |
|------------|---|------------------------------------|
| 1 | 161,8 | 168,7 |
| 2 | 161,6 | 165,6 |
| 3 | 162,7 | 164,5 |
| 4 | 161,7 | 164,1 |
| 5 | 162,1 | 163,6 |
| Media | 162,0 | 165,3 |
| Desviación | 0,4 | 2,0 |

Otra propiedad interesante es la homogeneidad eléctrica de las películas, especialmente para aplicaciones del ITO en pantallas táctiles. Para su determinación se imprimió mediante inkjet un rectángulo de 90 mm x 20 mm (XY). A continuación, en los lados verticales se imprimieron unas pistas finas de plata, a modo de electrodos, a los que se soldaron cables eléctricos (véase la Figura 3.11). Con ayuda de unos conectores y una fuente de alimentación (HP 6236B) se aplicó una diferencia de potencial de 9 V, registrando la tensión a lo

largo de los electrodos para evaluar la linealidad de la respuesta eléctrica de la película usando un multímetro digital (Fluke 117).

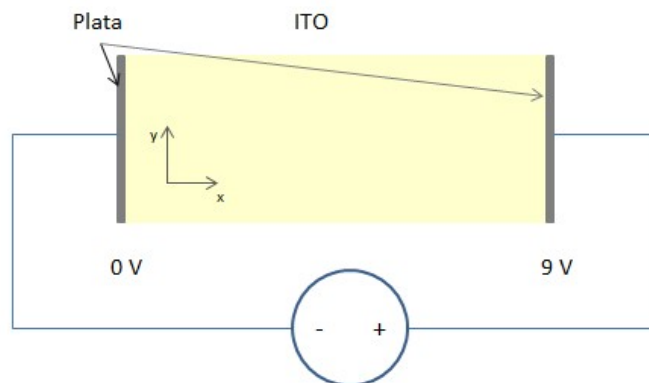


Figura 3.11. Dispositivo para evaluar la homogeneidad eléctrica de una película de ITO impresa.

3.2 Efecto del contenido en ITO de las tintas

Una vez definido el medio de dispersión de la tinta tal y como se ha descrito en capítulo anterior, se pasa a estudiar el contenido en NPs de ITO necesario para que la tinta presente una funcionalidad adecuada en aplicaciones electrónicas. Para ello se han preparado tintas con diferentes contenidos en sólidos y se han evaluado sus propiedades físicas así como las propiedades funcionales de las películas obtenidas tras la impresión y curado.

Para la preparación de las tintas se partió de 200 g del vehículo EtOH/EG (45/55 % en peso). Tras añadir el dispersante (S.41000) se homogeneizó la mezcla durante 15 min con agitación mecánica. Por otra parte, las NPs de ITO se pesaron en una vitrina de contención y se introdujeron en un recipiente cerrado para evitar la exposición del operador. Una vez homogeneizado, el medio de dispersión se introdujo en el depósito del molino de bolas y se puso en marcha la recirculación hacia la cámara de molienda, asegurando que el líquido retornaba al depósito con una presión adecuada. Las NPs de ITO se fueron añadiendo paulatinamente al depósito mientras se mantenía agitación mecánica (100 rpm). Al realizar la adición del ITO se puso en funcionamiento el rotor del molino, comenzando el estudio con un tiempo de dispersión elevado, 700 min, y

aplicando una energía de 0,20 kW·h para garantizar un buen resultado. Finalmente, la tinta así obtenida se almacenó en un bote de cristal.

En principio, se prepararon 4 tintas con una composición de entre el 10 y 20 % de NPs, tal y como se indica en la Tabla 3.2; el contenido en dispersante (S. 41000) se refiere al contenido en peso de NPs de ITO. A continuación se caracterizaron las tintas determinando los valores de los principales parámetros que permiten evaluar la calidad y grado de adecuación de las tintas: estabilidad, viscosidad, tensión superficial y tamaño medio de agregados, así como sus propiedades funcionales: resistencia eléctrica superficial, transmitancia y homogeneidad eléctrica.

Tabla 3.2. Composición de las tintas de ITO preparadas.

| Muestra | S. 41000 (%) | NPs (%) |
|----------|--------------|---------|
| Tinta 01 | 3 | 10 |
| Tinta 02 | 2,5 | 17 |
| Tinta 03 | 3 | 18 |
| Tinta 04 | 3 | 20 |

3.2.1 Caracterización físico-química de las tintas

En la Tabla 3.3 se incluyen fotografías que muestran el aspecto de las tintas tras un periodo de tiempo considerable desde su preparación. En el caso de la Tinta 01, la fotografía corresponde a los 15 días tras su formulación, momento en que se comenzó a detectar una zona más clara en la parte superior lo que resulta característico de sistemas que pierden estabilidad. Esta tinta cuenta con una relación dispersante/NPs que es aproximadamente el doble que la de las restantes. Un exceso de dispersante también puede resultar negativo y terminar provocando la floculación de las NPs. Sin embargo, las formulaciones restantes presentaron una buena estabilidad, como demuestran las imágenes tomadas una vez transcurridos 2 meses desde la preparación. Los resultados fueron igualmente satisfactorios con un 2,5 % y un 3 % de dispersante referido al contenido de NPs. A la vista de los problemas de estabilidad que también pueden surgir si el contenido en dispersante es excesivo, con la tinta con un 17 % de NPs se decidió reducir el contenido en dispersante del 3 % al 2,5 %.

La viscosidad y tensión superficial de las tintas se incluyen en la Tabla 3.4. Se puede observar con claridad cómo la viscosidad aumenta con el contenido en sólidos, como cabía esperar. Así, se pasa de 6,5 mPa·s para la Tinta 01 (10 % ITO) a prácticamente el doble (12,7 mPa·s) al duplicar el contenido en sólidos (Tinta 04). La Tinta 02, con 17 % de ITO presenta una viscosidad de 11,4 mPa·s que también resulta óptima para aplicaciones inkjet.

Tabla 3.3. Aspecto de las tintas de ITO preparadas tras el periodo de tiempo indicado.

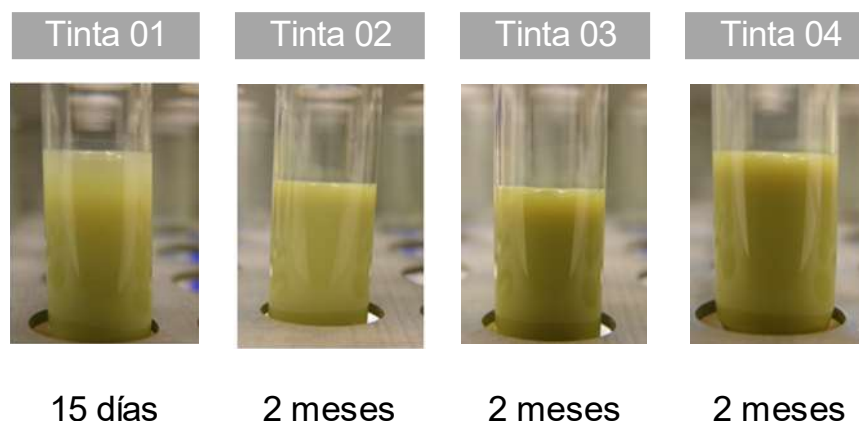


Tabla 3.4. Viscosidad y tensión superficial de las tintas formuladas.

| Muestra | η (mPa·s) | σ_s (mN/m) |
|----------------|----------------|-------------------|
| Tinta 01 (10%) | 6,5 | 29,6 |
| Tinta 02 (17%) | 11,4 | 34,1 |
| Tinta 03 (18%) | 9,9 | 28,2 |
| Tinta 04 (20%) | 12,7 | 30,0 |

La tensión superficial de las tintas se encuentra entre 28,2 mN/m (Tinta 03) y 34,1 mN/m (Tinta 02). Dado que es común considerar como adecuados valores dentro del intervalo 28-32 mN/m, la Tinta 02 quedó descartada a pesar de su buen valor de viscosidad, por presentar una tensión superficial demasiado elevada que puede afectar negativamente a la calidad de la gota. Esto es especialmente relevante cuando la impresión se realiza sobre sustratos de baja

energía superficial como los materiales plásticos, ya que la gota adopta un ángulo de contacto muy alto que da lugar a una mala adherencia.

Se realizó un estudio del tamaño de aglomerado logrado en estas tintas tras los 700 min de molienda. Los valores se encuentran en el intervalo 91-105 nm por lo que, sin haber podido alcanzar el tamaño de las NPs nativas (40 nm), los agregados son suficientemente pequeños como para no presentar las tintas problemas al ser aplicadas mediante impresión inkjet. En un apartado posterior se presentarán los resultados de un estudio realizado con la intención de determinar si es posible obtener tamaños de aglomerados similares a estos con tiempos de molienda más cortos, aumentando la energía aplicada.

3.2.2 Caracterización de las propiedades funcionales de las tintas

Además de determinar las propiedades físicas de las tintas, se realizó el estudio de la funcionalidad de los respectivos filmes obtenidos en función del contenido en sólidos.

Para obtener una película uniforme y continua se realizaron extendidos de 25 μm de espesor en húmedo con cada tinta empleando una barra extensora sobre vidrio. Las muestras se curaron en la mufla durante 30 min a 350 °C, conforme a los resultados de TGA ya presentados.

En la Figura 3.12 se muestra el efecto del contenido en NPs en la tinta sobre la resistencia de capa (R_s). La tinta con el menor contenido en ITO (10 %) da lugar a una película con una resistencia eléctrica muy elevada, $2 \cdot 10^4 \Omega/\text{sq}$, inadecuada para aplicaciones en dispositivos electrónicos. A medida que el contenido de NPs aumenta la resistencia de capa disminuye, alcanzándose $3,5 \cdot 10^3 \Omega/\text{sq}$ para una tinta con un 20 % de NPs de ITO. Evidentemente, al aumentar el contenido en NPs debe mejorar la densidad y continuidad de los contactos entre partículas y, por tanto, de la resistencia de capa. Jong-Woong Kim y col. [2] observaron que con un 10 % de NPs de ITO se conseguían películas con una distribución homogénea de partículas individuales, pero éstas no establecían suficientes interacciones entre ellas dando lugar a una resistencia de eléctrica elevada (superior a 8.000 Ω). En cambio, al aumentar la concentración de NPs al 30 % se conseguía una reducción notable de la resistencia eléctrica (inferior a 1.000 Ω).

Los resultados proporcionados por la Tinta 04 son prometedores ya que con un 20 % de NPs de ITO comercial se consigue una buena funcionalidad eléctrica que, no obstante, conviene mejorar. Hay que tener presente que el contenido en NPs es preferible que no sea muy elevado para no encarecer la tinta por lo que se deben considerar, además, otras estrategias orientadas bien a la mejora de otros aspectos de la formulación de la tinta, o bien del curado tras la impresión.

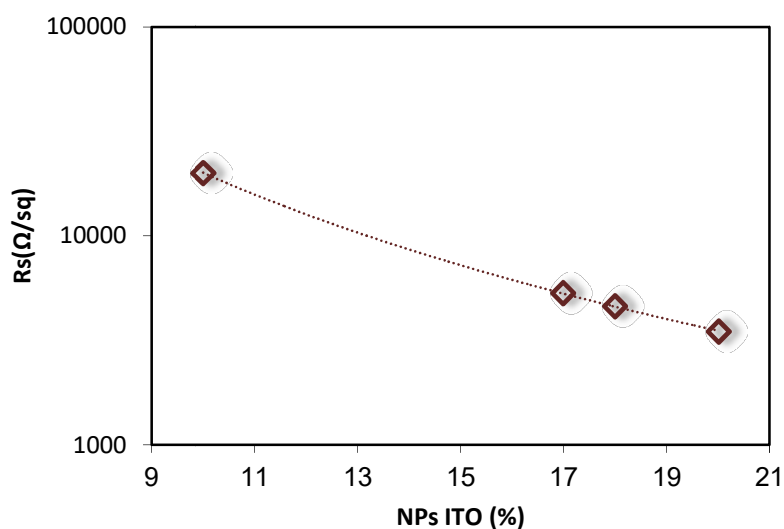


Figura 3.12. Efecto del contenido de ITO en la resistencia de capa de los filmes.

Por lo que respecta a las propiedades ópticas, en la Figura 3.13 se muestra el efecto del contenido en NPs de ITO sobre la transmitancia directa a la radiación con longitud de onda de 580 nm de las películas obtenidas tras aplicar y curar las diferentes tintas.

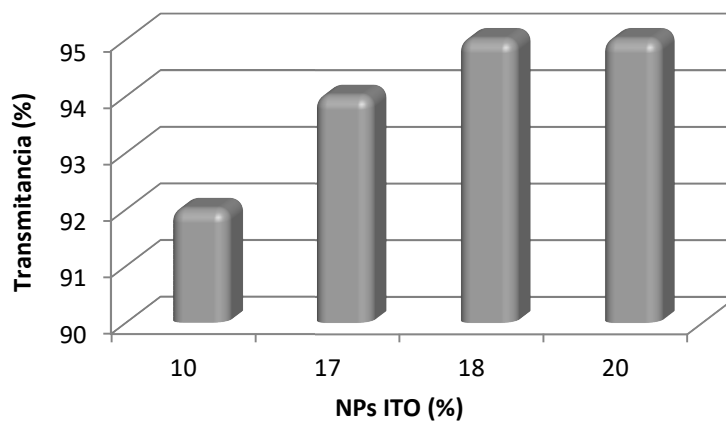


Figura 3.13. Efecto del contenido en ITO en la transmittancia directa de las películas curadas a la radiación con longitud de onda de 580 nm.

Los valores de transmittancia directa obtenidos son claramente superiores al 90 % por lo que los resultados se pueden calificar como buenos, ya que son indicativos de una muy elevada transparencia de las películas. La transmittancia aumenta ligeramente con el contenido en ITO desde prácticamente el 92 % con un 10 % de NPs hasta casi alcanzar el 95 % cuando el contenido pasa al 20 %. De forma similar a como sucede con el comportamiento eléctrico, al aumentar el contenido en NPs mejora la homogeneidad de la película y aumenta la transparencia, a un mismo espesor.

3.2.3 Caracterización de la tinta seleccionada

A la vista de los resultados obtenidos, la Tinta 04, con un 20 % en peso de NPs de ITO, resultó ser la más adecuada para continuar el estudio por lo que se decidió profundizar en su caracterización.

Durante el proceso de dispersión se observó que, al ir transcurriendo el tiempo, el color amarillo claro de la tinta iba adquiriendo una tonalidad más verdosa. Al concluir la dispersión, tras 700 min aplicando una energía de 0,20 kW·h, se alcanzó un tamaño medio de agregado de 97 nm y un índice de polidispersidad de 0,146 que corresponde a una distribución polidispersa pero con una anchura muy moderada. Con estos tamaños de los agregados no cabe esperar problemas de obstrucción en el cabezal durante la impresión.

Se realizó, además, un estudio sobre el efecto en la tensión superficial de la tinta en función de la frecuencia de burbujeo de N_2 aplicada en los tubos del tensiómetro, para emular los disparos o eyecciones que realiza el cabezal piezoeléctrico cuando imprime a alta velocidad. El estudio consistió en ir variando la velocidad de burbujeo e ir midiendo la tensión que marcaba el sistema en el equilibrio. Como se observa en la Figura 3.14, a frecuencias bajas la tinta presentó una tensión superficial de 28 mN/m, muy adecuada para su uso en tecnología inkjet. Pero a medida que la frecuencia fue aumentando, la tensión también aumentó hasta casi alcanzar los 33 mN/m, valor que se encuentra en el límite del intervalo de operatividad, si bien vuelve a disminuir adoptando valores incluso por debajo del original a velocidades de burbujeo muy altas. Este comportamiento está relacionado con las dificultades que surgen para que los componentes de la tinta establezcan la nueva superficie entre fases generada rápidamente cuando la velocidad de burbujeo es muy elevada. El descenso observado a muy altas frecuencias de burbujeo se debe a la incapacidad del sistema para adaptarse a la rapidísima perturbación a la que es sometido. Este comportamiento también se ha encontrado en tintas comerciales.

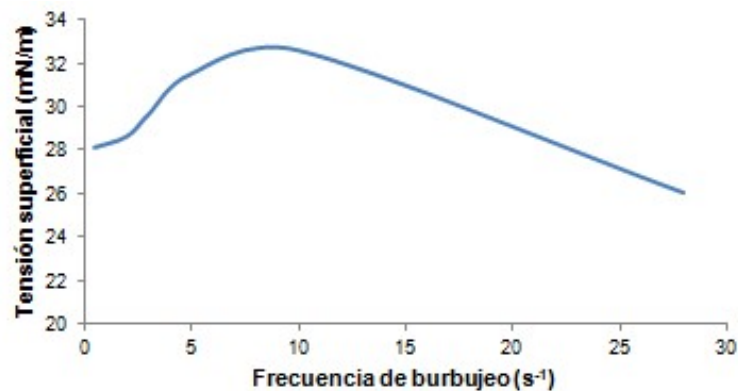


Figura 3.14. Efecto de la frecuencia de burbujeo de N_2 en el tensiómetro sobre la tensión superficial de la Tinta 04.

El estudio del comportamiento reológico de la tinta se completó determinando el efecto de la velocidad de cizalla sobre la viscosidad. El fluido presentó un comportamiento newtoniano en la zona de interés, tal y como se puede observar en la Figura 3.15. La región de trabajo habitual corresponde a altas

velocidades de cizalla (por encima de 1.500 s^{-1}) y la viscosidad se mantuvo virtualmente constante en torno a $9,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, lo que constituye un comportamiento apropiado para aplicaciones de impresión inkjet [3].

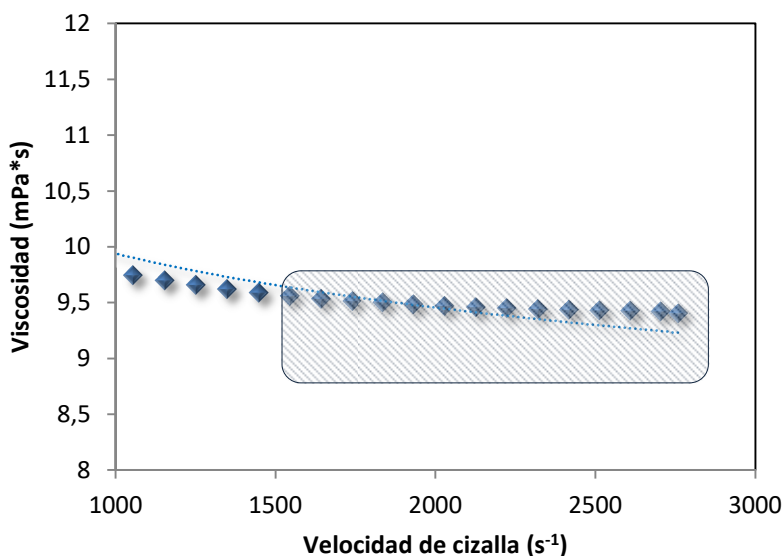


Figura 3.15. Comportamiento reológico de la Tinta 04.

Por lo que respecta a las propiedades funcionales, se realizaron mediciones de la resistencia de capa y de la transparencia de las películas resultantes al emplear diferentes temperaturas de curado. Para ello, se prepararon varios extendidos de la tinta de $25 \mu\text{m}$ de espesor en húmedo con una barra extensora sobre un sustrato de vidrio. Las muestras se sometieron a diferentes temperaturas de curado durante 30 min en el horno-mufla. La temperatura máxima considerada fue de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, que se encuentra en el límite de la que puede soportar el Kapton®, sustrato flexible de poliimida fabricado por DuPont™ que también se empleará a lo largo de este trabajo.

Como se observa en la Figura 3.16, la temperatura de curado tiene un efecto acusado sobre las propiedades eléctricas. A temperaturas relativamente bajas ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) la resistencia de capa de la película fue muy elevada, alcanzando los $1.187 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ que, claramente, es valor inadecuado. A medida que se aumentó la temperatura de curado, la resistencia superficial fue disminuyendo llegando a los

800 Ω /sq tras un curado a 450 °C (se asume que el espesor seco teórico alcanzado es el mismo en todos los casos para poder comparar estos datos). Sung-Jei Hong y col. [4] también observaron que la resistencia de capa de películas obtenidas a partir de una tinta de ITO disminuía al aumentar la temperatura de curado. La resistencia pasó de 24,2 k Ω /sq a 350 °C a 2,2 k Ω /sq a 600 °C.

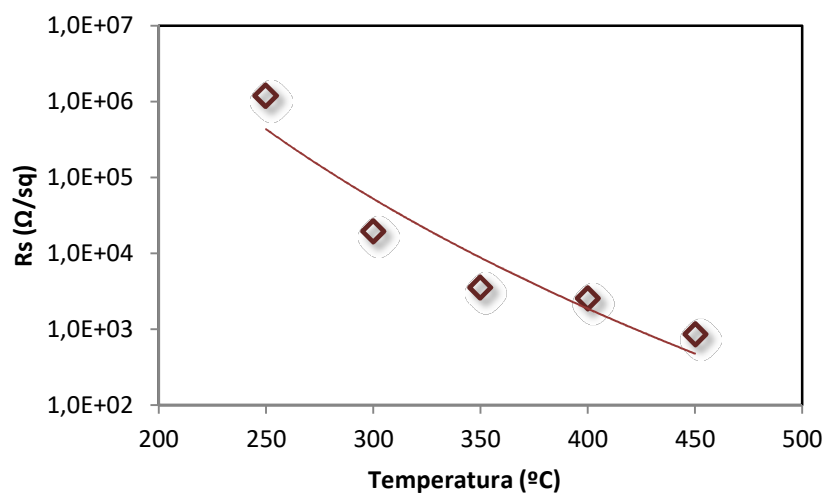


Figura 3.16. Efecto de la temperatura de curado en la resistencia eléctrica de capa para películas obtenidas a partir de la Tinta 04 (téngase en cuenta la escala logarítmica del eje de abcisas).

El valor de 800 Ω /sq obtenido a 450 °C es muy interesante dado que las tintas comerciales proporcionan valores entre 100 y 800 Ω /sq. Por ejemplo, la ficha técnica de la tinta comercial IJ-1005 de Agfa® señala una resistencia de capa de aproximadamente 800 Ω /sq. Se trata de una tinta con aplicaciones equivalentes a las de ITO pero que contiene polímeros orgánicos conductores (PEDOT/PSS), en vez de óxidos de metales de transición.

Por lo que respecta a las propiedades ópticas, el efecto de la temperatura de curado sobre la transmitancia directa a una radiación monocromática con longitud de onda de 580 nm es menos uniforme. Como se puede observar en la

Figura 3.17, la transparencia aumenta de forma sensible al pasar del 90 % cuando el curado se realiza a 250 °C al 97 % cuando la temperatura se eleva a 300 °C. Sin embargo, aumentos adicionales de la temperatura no se traducen en una mejora clara de la transmitancia. Este resultado no deja de ser positivo dado que es posible obtener altas transparencias con temperaturas de curado muy moderadas, lo que permite imprimir sobre sustratos poliméricos como los empleados en la electrónica impresa.

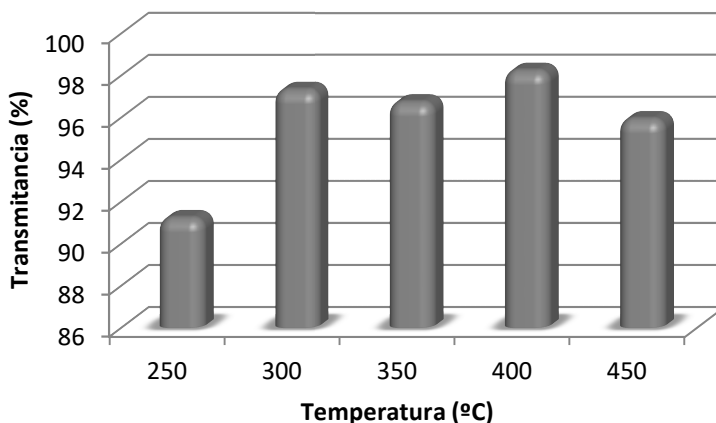


Figura 3.17. Efecto de la temperatura de curado en la transparencia de películas obtenidas a partir de la Tinta 04.

Por último, se llevó a cabo un estudio mediante FE-SEM de la topografía de las películas curadas para comprender más adecuadamente la mejora en el comportamiento eléctrico. En este caso, las películas húmedas se depositaron sobre vidrio mediante impresión inkjet y, posteriormente, se curaron a diferentes temperaturas. Entre la Figura 3.18 y la Figura 3.22 se recogen las micrografías de películas curadas entre de 250 °C y 450 °C. Las microfotografías que se muestran a continuación están obtenidas con dos magnificaciones diferentes: a) 50 K o 50.000 X, que ofrece una vista general de la superficie; y b) 150 K X que proporciona un análisis más detallado.

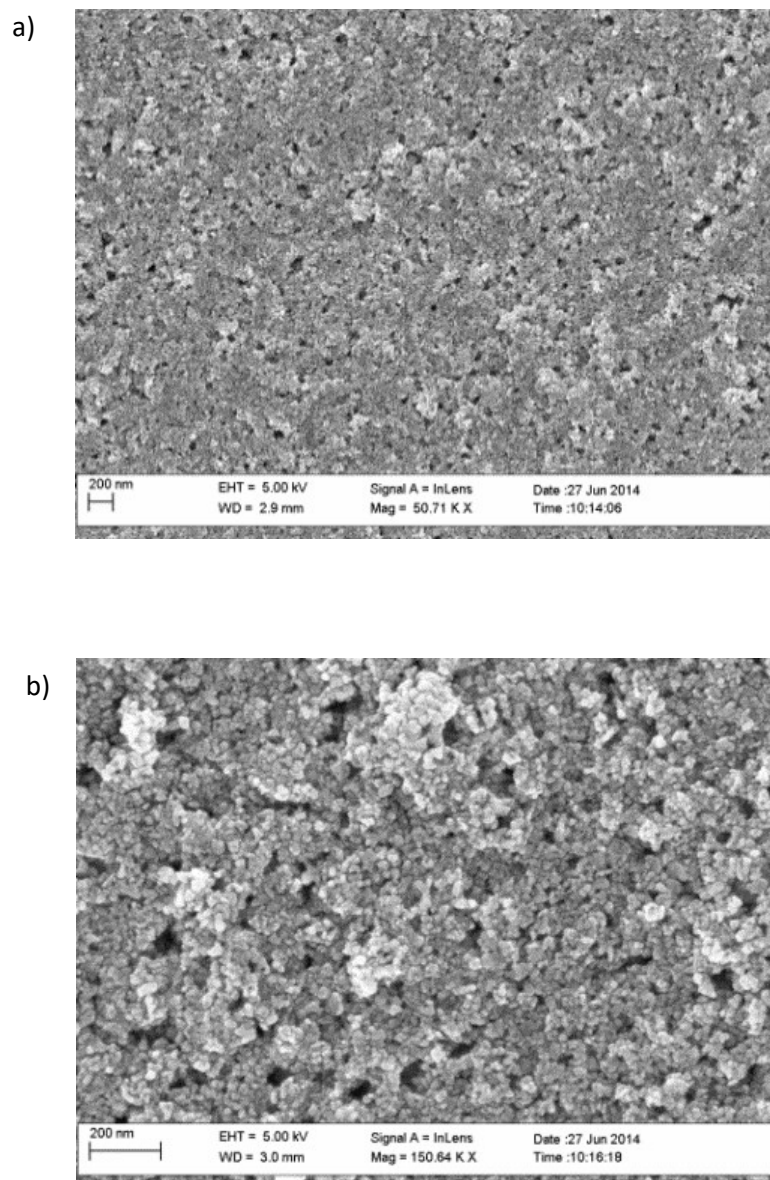


Figura 3.18. Micrografías FE-SEM de películas obtenidas con la Tinta 04 tras curado a 250 °C.

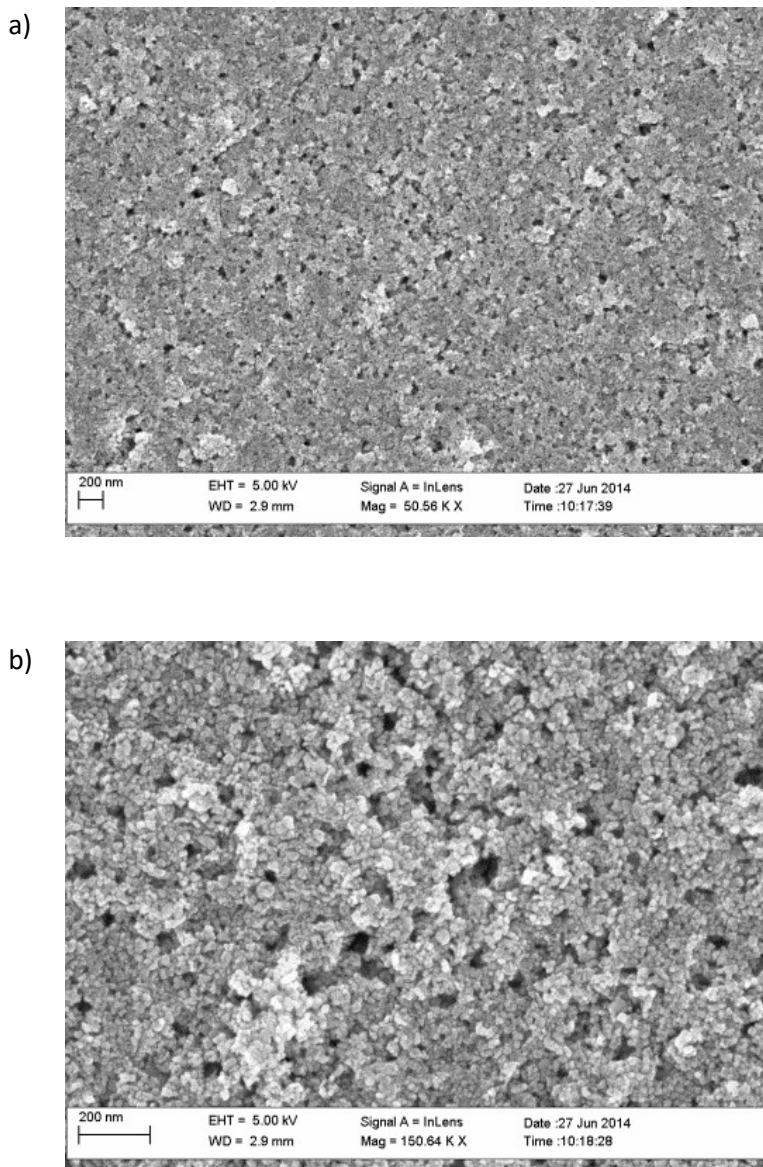


Figura 3.19. Micrografías FE-SEM de películas obtenidas con la Tinta 04 tras curado a 300 °C.

Las micrografías correspondientes a los curados a 250 °C y 300 °C, en especial las de mayor detalle (b), permiten intuir las partículas primarias y también cierta

porosidad que afecta negativamente a las propiedades eléctricas de las películas, con valores de R_s de fueron $1.187 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ a 250°C y $19,6 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ a 300°C .

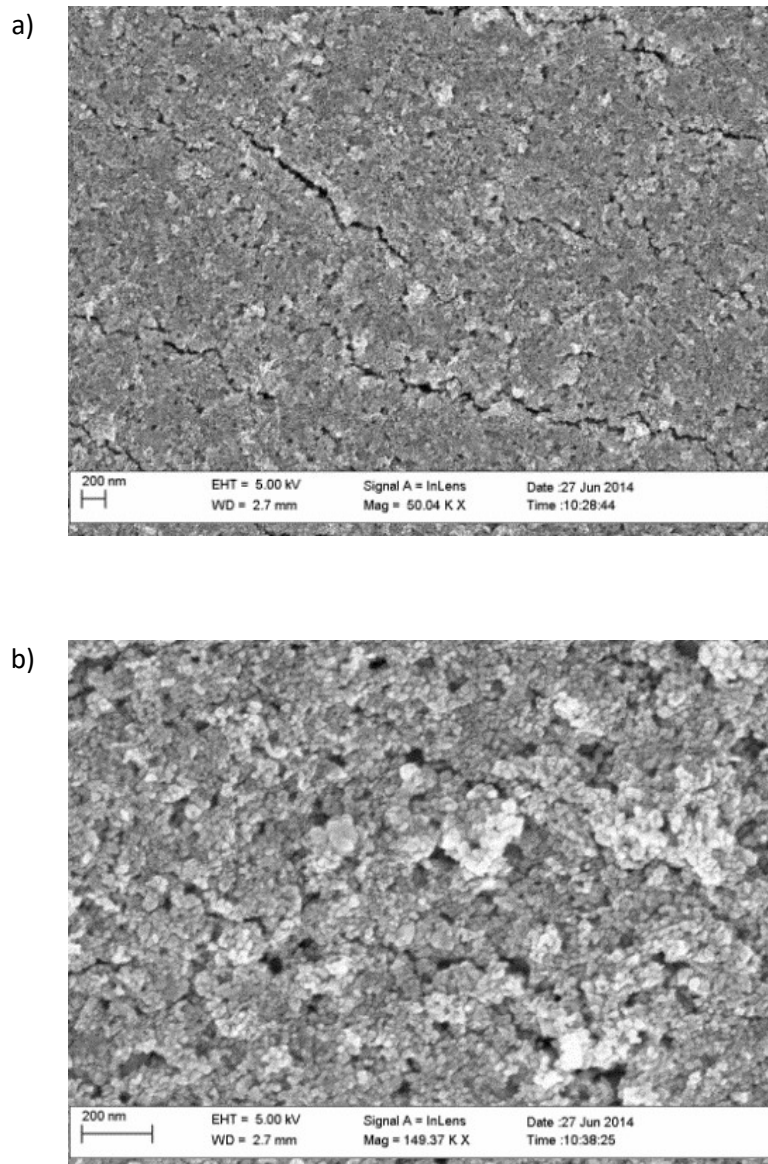


Figura 3.20. Micrografías FE-SEM de películas obtenidas con la Tinta 04 tras curado a 350°C .

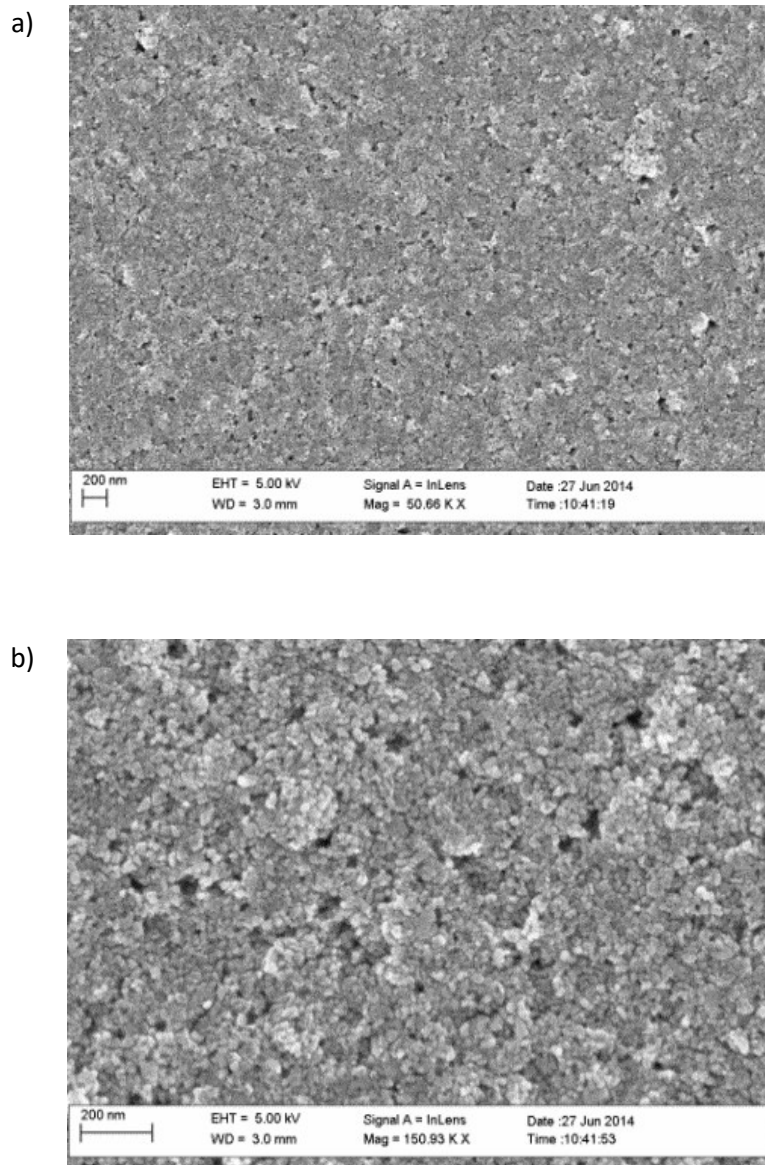


Figura 3.21. Micrografías FE-SEM de películas obtenidas con la Tinta 04 tras curado a 400 °C.

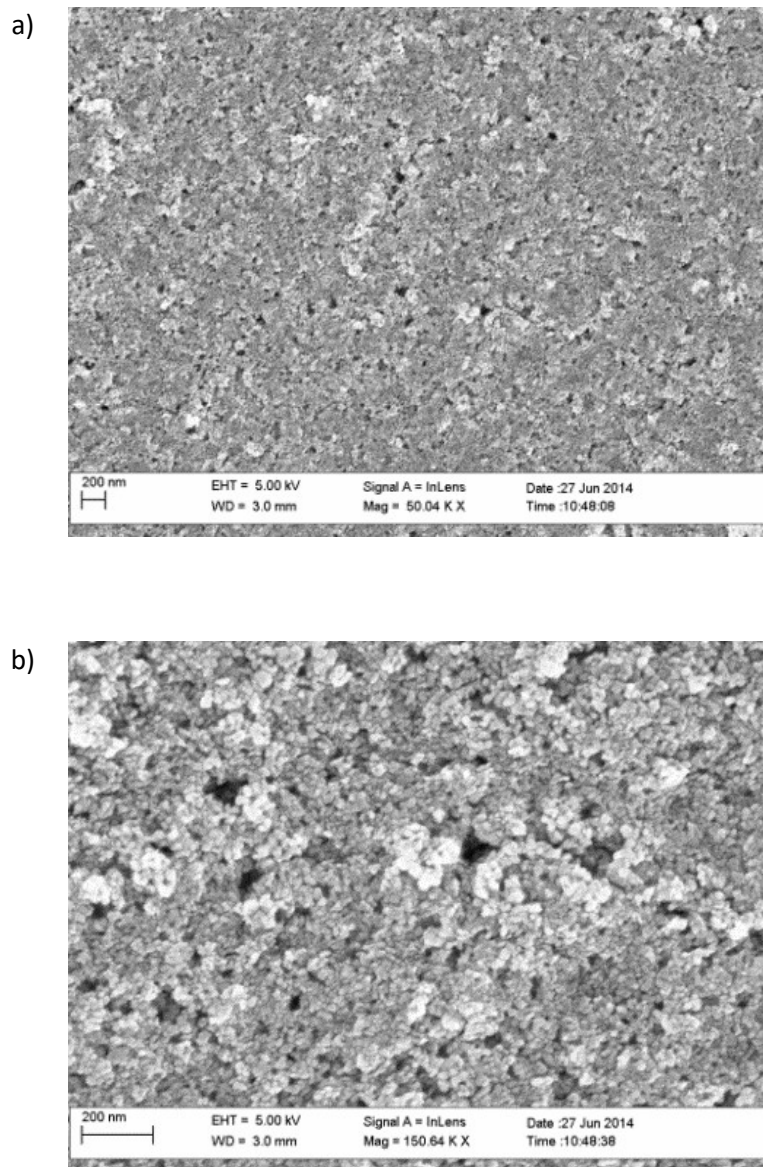


Figura 3.22. Micrografías FE-SEM de películas obtenidas con la Tinta 04 tras curado a 450 °C.

En la Figura 3.21 y la Figura 3.22 se muestran las micrografías de las películas curadas a 400 °C y 450 °C, respectivamente, que presentaron una conductividad eléctrica aceptable, especialmente la obtenida a la temperatura más elevada, como se ha indicado anteriormente. Sin embargo, aunque parece que la

densidad de poros es algo menor, el aspecto general es bastante similar al de las películas menos conductoras. No obstante, puede intuirse cierta deformación de las NPs con la formación de uniones que mejoran la conductividad de las mismas.

Las películas obtenidas presentaron cierta fragilidad, como puede observarse en la Figura 3.20, en la que se aprecia cierto resquebrajamiento. La incorporación de ligantes a la formulación de la tinta aportaría flexibilidad. El uso de ligantes, normalmente compuestos poliméricos, es una práctica habitual en el campo de los recubrimientos superficiales, siendo la polivinilpirrolidona (PVP) uno de los más frecuentemente empleados. La PVP es un compuesto muy utilizado en la síntesis de las NPs de ITO por vía húmeda (sol-gel) ya que actúa como dispersante por un mecanismo basado en impedimento estérico [5]. No obstante, en este trabajo se ha mostrado más eficaz el dispersante S.41000, que ha sido el finalmente seleccionado para la formulación de las tintas.

Hay que tener presente que la incorporación de un polímero no conductor a la formulación puede afectar a la funcionalidad de las muestras. Aunque existe algún estudio que afirma lo contrario [6] al encontrar que la incorporación de PVP crea redes entre las NPs de manera que al aumentar la temperatura el polímero se contrae propiciando un acercamiento entre las NPs que mejora la conductividad, además de la adherencia de las películas.

Con todas estas consideraciones se decidió incorporar un ligante a la formulación base de la tinta (EtOH/EG 45/55; 20 % de NPs de ITO; 3 % de S.41000 referido al peso de las NPs) para evitar la formación de películas frágiles, lo que resulta clave cuando se emplean sustratos flexibles. En este caso la cantidad de ligante estará referido al peso de las NPs, al igual que el dispersante.

3.3 Efecto de las condiciones de dispersión

La etapa limitante del proceso de preparación de las tintas desarrollado hasta el momento es la dispersión que da origen a la ruptura de los agregados formados por las NPs, ya que se requieren más de 11 h (700 min) para reducir significativamente el tamaño de los mismos. Esto resulta poco práctico si se pretende aumentar la escala de la producción, por lo que se decidió estudiar más a fondo esta etapa. El trabajo se realizó sobre una formulación de la tinta

modificada con la incorporación de un ligante, dados los resultados obtenidos sobre el efecto de las condiciones de curado, y con el fin de reducir la fragilidad de las películas de ITO resultantes. Se comenzó incorporando un 0,7 % de PVP 10 como ligante con respecto al peso de las NPs (Tinta 05) empleando las mismas condiciones que para la Tinta 04. Se trata de una concentración deliberadamente baja para no alterar sensiblemente las propiedades reológicas y funcionales de la tinta. La nueva tinta presentó un tamaño medio de partícula de 94,7 nm y un índice de polidispersidad de 0,189; estos resultados son equiparables a los obtenidos con la Tinta 04 (97,0 nm, Pdl = 0,146). Tras el curado de la tinta a 450 °C, se examinó visualmente la fragilidad de la película, sin observarse ninguna mejoría con respecto a la tinta preparada sin ligante. Por lo tanto, se aumentó el contenido en PVP 10 al 2 % y se redujo ligeramente el del dispersante al 2,5 % (un contenido que proporcionó buenos resultados con la Tinta 02) para tratar de compensar, en parte, el contenido en materia orgánica. Esta nueva formulación corresponde a la Tinta 06 (EtOH/EG 45/55 % en peso al que se añaden 20 % de NPs comerciales de ITO; 2 % de PVP 10 y 2,5 % de S.41000, referido al contenido en NPs en ambos casos) que es la que se tomó como base para continuar con el estudio de la influencia de las condiciones de molienda.

3.3.1 Efecto de la energía aplicada en el molino de bolas

El medio de dispersión, incluyendo el vehículo, dispersante y ligante que componen la Tinta 06, se mezcló y homogeneizó con agitación mecánica durante 15 min para almacenarse a continuación en el depósito del molino de bolas. Tras la puesta en marcha de la bomba de recirculación, se fueron añadiendo las NPs de ITO paulatinamente hasta completar la formulación, momento en el que se comenzó a computar el tiempo de dispersión.

Se fueron extrayendo alícuotas de la dispersión para estudiar la evolución del tamaño medio de partícula y del índice de polidispersidad obtenidos. La Tabla 3.5 recoge los resultados tras aplicar una energía de 0,20 kW·h. Como puede observarse, el tamaño medio de los aglomerados fue disminuyendo al aumentar el tiempo de dispersión como resultado de la disgregación de los agregados de NPs primarias, pasando de los 187,0 nm tras 60 min a 110,7 nm tras 6 h (360 min) de dispersión, tamaño adecuado para asegurar una buena

imprimabilidad y que supone una mejora sustancial tanto de tiempo como de consumo de energía si se compara con los 700 min de molienda que dieron lugar a un tamaño medio de aglomerado de 97,0 nm. En cuanto al índice de polidispersidad, éste se redujo de 0,182 a valores en torno a 0,140 si bien el efecto fue menos claro que con el tamaño promedio. Hay que tener en cuenta que a pesar de la polidispersidad que presentan los aglomerados de las tintas, la anchura de la distribución era ya de por sí moderada inicialmente por lo que el margen de mejora existente también es más modesto.

Tabla 3.5. Tamaño medio de partícula e índice de polidispersidad de la Tinta 06 al aplicar 0,20 kW·h.

| t molino (min) | Zaverage (nm) | | | | Pdl | | | |
|-------------------|---------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | Media | 1 | 2 | 3 | Media |
| 60 | 190,3 | 187,4 | 183,2 | 187,0 | 0,186 | 0,179 | 0,189 | 0,182 |
| 120 | 171,5 | 172,0 | 172,0 | 171,8 | 0,173 | 0,171 | 0,171 | 0,172 |
| 180 | 156,5 | 159,3 | 158,0 | 158,6 | 0,133 | 0,114 | 0,117 | 0,125 |
| 240 | 141,2 | 136,6 | 140,1 | 139,3 | 0,150 | 0,146 | 0,146 | 0,147 |
| 300 | 119,2 | 117,2 | 118,5 | 118,3 | 0,121 | 0,159 | 0,137 | 0,139 |
| 360 | 110,3 | 111,6 | 110,3 | 110,7 | 0,143 | 0,149 | 0,170 | 0,154 |

La Tabla 3.6 recoge los resultados alcanzados cuando la energía se aumenta hasta 0,30 kW·h. En este caso, a los 360 min se logró reducir el tamaño medio de los aglomerados hasta los 102 nm, alcanzando un índice de polidispersidad de 0,152. Los resultados muestran que la energía aplicada tiene un efecto significativo en el tamaño medio de los agregados, que se ha visto reducido en aproximadamente un 10 % cuando la energía aplicada se ha visto incrementada en un 50 %. Parece razonable, por tanto, seguir explorando el efecto de esta variable.

Tabla 3.6. Tamaño medio de partícula e índice de polidispersidad de la Tinta 06 al aplicar 0,30 kW·h.

| t molino (min) | Zaverage (nm) | | | | Pdl | | | |
|-------------------|---------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | Media | 1 | 2 | 3 | Media |
| 60 | 179,9 | 183,2 | 178,0 | 180,4 | 0,170 | 0,183 | 0,188 | 0,180 |
| 120 | 151,4 | 147,9 | 147,1 | 148,8 | 0,143 | 0,139 | 0,130 | 0,137 |
| 180 | 130,7 | 127,0 | 123,6 | 127,1 | 0,127 | 0,174 | 0,170 | 0,157 |
| 240 | 117,8 | 122,1 | 116,0 | 118,6 | 0,166 | 0,120 | 0,155 | 0,147 |
| 300 | 106,8 | 107,7 | 110,9 | 108,5 | 0,156 | 0,209 | 0,136 | 0,146 |
| 360 | 101,6 | 101,3 | 103,5 | 102,1 | 0,151 | 0,153 | 0,152 | 0,152 |

En este preciso momento del desarrollo de las investigaciones, el proveedor de las NPs de ITO comunica que deja de producir el material que se venía empleando que contaba con partículas primarias de 40 nm y distribución estrecha, pasando a suministrar un producto en el que el tamaño de las NPs de ITO se encuentra en el intervalo entre 20 y 70 nm. Por tal motivo, las NPs empleadas inicialmente pasan a denominarse en esta memoria como Lote 1 mientras que las nuevas NPs (20-70 nm) pasan a denominarse Lote 2. La Figura 3.23 muestra una micrografía de las nuevas NPs del Lote 2. Se observa que también presentan un grado de aglomeración importante y que los tamaños son menos uniformes.

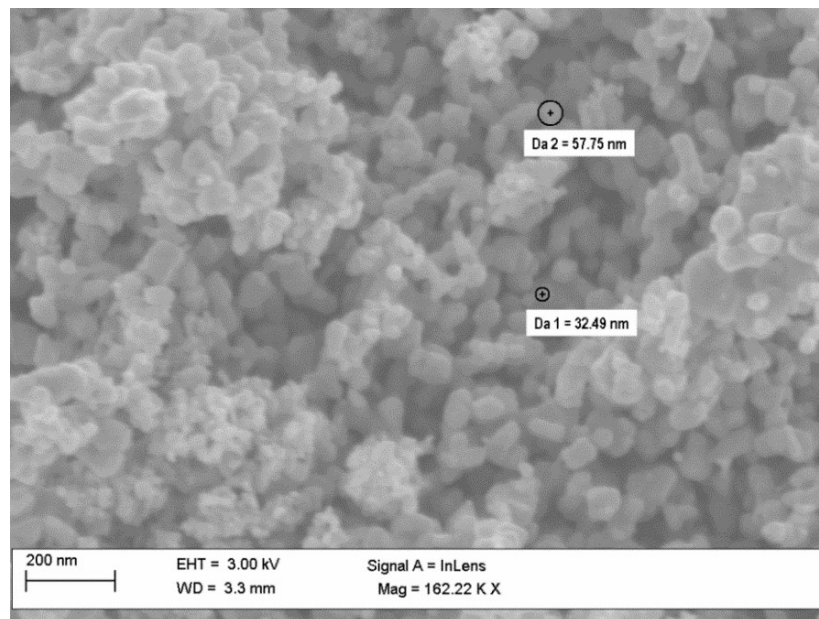


Figura 3.23. Micrografía SEM de las NPs de ITO del Lote 2 tal y como son recibidas.

Se preparó una nueva tinta (Tinta 07) que sólo se diferenciaba de la Tinta 06 en el lote del que procedían las NPs comerciales, y en cuya preparación se empleó una energía de 0,40 kW·h. La Tabla 3.7 recoge los resultados obtenidos al emplear dispersión dinámica de luz para determinar el tamaño medio de los agregados y el índice de polidispersidad.

Tabla 3.7. Tamaño medio de partícula e índice de polidispersidad de la Tinta 07 al aplicar 0,40 kW·h.

| t molino (min) | Zaverage (nm) | | | | Pdl | | | |
|-------------------|---------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | Media | 1 | 2 | 3 | Media |
| 60 | 150,4 | 146,9 | 148,3 | 148,5 | 0,162 | 0,169 | 0,166 | 0,166 |
| 120 | 118,6 | 119,6 | 121,9 | 120,0 | 0,176 | 0,157 | 0,183 | 0,172 |
| 180 | 118,1 | 117,2 | 118,7 | 118,0 | 0,170 | 0,186 | 0,174 | 0,177 |
| 240 | 115,8 | 116,6 | 118,8 | 117,1 | 0,096 | 0,128 | 0,100 | 0,108 |
| 300 | 109,8 | 112,4 | 112,8 | 111,7 | 0,135 | 0,160 | 0,135 | 0,143 |
| 360 | 108,0 | 110,0 | 113,3 | 110,4 | 0,133 | 0,122 | 0,140 | 0,132 |

En la Figura 3.24 se compara la evolución con el tiempo de dispersión del tamaño medio de partícula para los ensayos realizados aplicando 0,20 y 0,30 kW·h (Lote 1, Tinta 06) y 0,40 kW·h (Lote 2, Tinta 07).

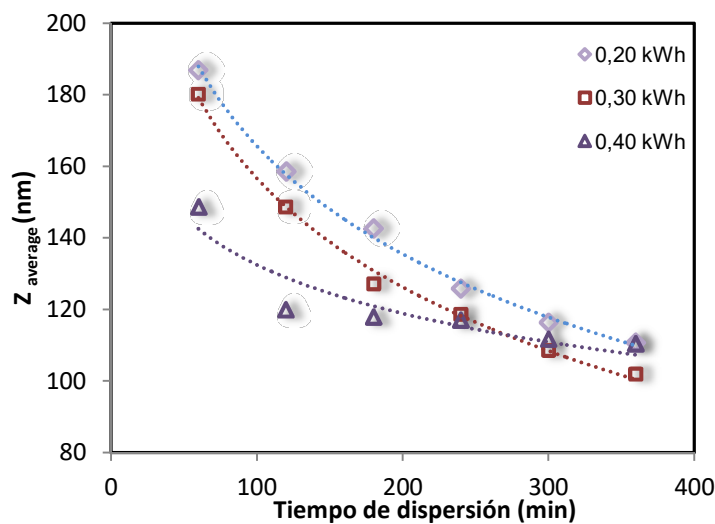


Figura 3.24. Evolución del tamaño medio de partícula con el tiempo de dispersión al aplicar 0,20 kW·h y 0,30 kW·h (Lote 1, Tinta 06) y 0,40 kW·h (Lote 2, Tinta 07).

Se observa que los agregados formulados con el Lote 2 presentaron un tamaño mayor a pesar de aplicar mayor energía. La forma de la curva de evolución de tamaños con el tiempo no es tan pronunciada como con el Lote 1, siendo el tamaño alcanzado tras 300 min y 360 min, similar (prácticamente en el intervalo de error de la medida del equipo).

Por lo que se refiere a la polidispersidad, los valores obtenidos con ambos lotes son similares, aunque ligeramente inferiores en el caso del Lote 2 lo que indica que se obtiene una distribución de tamaños más estrecha. De hecho, el índice Pdl de la Tinta 07 parece pasar por un valor mínimo (0,108) tras 240 nm de dispersión para luego volver a aumentar hasta alcanzar valores finales comparables a los de la Tinta 06.

A la vista de los resultados, se estableció para el futuro trabajo con las NPs de ITO del Lote 2 un tiempo de dispersión de 300 min aplicando 0,40 kW·h. La tinta resultante (Tinta 07) presentó una tonalidad menos verdosa que las preparadas con las NPs del Lote 1, tal y como se aprecia en la Figura 3.25. Es posible que estas diferencias de aspecto se deban a las diferentes características de la distribución de tamaños de partícula finales en las tintas preparadas con NPs de ITO procedentes de dos lotes distintos.

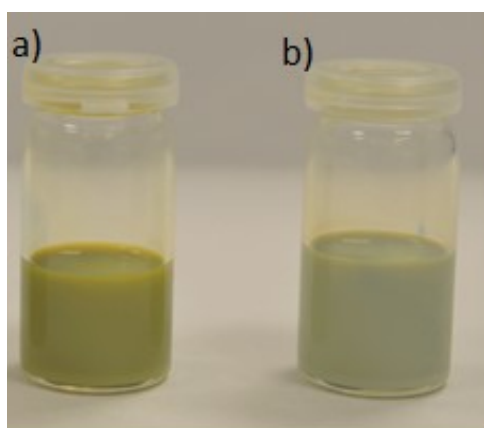


Figura 3.25. Aspecto de las tintas formuladas: a) Tinta 06 (Lote 1); b) Tinta 07 (Lote 2).

No hay que olvidar que el hecho de tener NPs con una distribución de tamaños de partícula primaria más ancha, además de conducir a cambios en el tamaño y distribución final alcanzados y en el aspecto de la tinta, afecte a otras propiedades finales como la transparencia o la conductividad de las muestras.

También se examinó la estabilidad de las 3 tintas obtenidas aplicando diferentes energías durante la dispersión y 360 min, para lo que se conservaron durante 3 meses en reposo desde su preparación. Transcurrido ese tiempo se volvieron a

caracterizar por dispersión de luz dinámica, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Tamaño medio de partícula y Pdl de las tintas tras 3 meses de conservación en reposo.

| Muestra | Tras salir del molino | | Tras 3 meses en reposo | |
|----------------------------|-----------------------|-------|------------------------|-------|
| | Z average(nm) | Pdl | Z average(nm) | Pdl |
| Tinta 06 (0,20 kWh) | 110,7 | 0,154 | 100,4 | 0,149 |
| Tinta 06 (0,30 kWh) | 102,1 | 0,152 | 95,4 | 0,178 |
| Tinta 07 (0,40 kWh) | 110,4 | 0,132 | 106,6 | 0,139 |

Como puede observarse las características de la distribución de tamaños de las NPs no sufrieron cambios significativos tras 3 meses de conservación, y en ningún caso mostraron síntomas de desestabilización.

Estos resultados son, evidentemente, muy positivos, y ponen de manifiesto la efectividad de la formulación desarrollada a partir de las NPs de ITO comerciales.

3.3.2 Reproducibilidad de la síntesis de tintas

Al igual que la estabilidad de la dispersión, también es muy importante comprobar si el resultado de la síntesis es reproducible para poder considerar el procedimiento suficientemente fiable y reproducible como para poder pasar en un futuro a una fase más próxima a la aplicación industrial. Con esta motivación, se procedió a preparar 3 réplicas de la Tinta 07 conforme a las condiciones de síntesis que se recuerdan a continuación:

- Tinta preparada empleando como disolvente EtOH/EG con una proporción de 45/55 % en peso, añadiendo 20 % en peso de NPs comerciales de ITO del Lote 2, un 2 % de PVP 10 como ligante (referido al contenido en peso de NPs) y 2,5 % de S.41000 como dispersante (referido al contenido en peso de NPs).
- Condiciones de fabricación: 300 min y 0,40 kW·h.

Estas tres nuevas tintas se denominarán Tinta 07_1, Tinta 07_2 y Tinta 07_3. La última de ellas (Tinta 07_3) fue preparada por otra persona para comprobar la robustez del procedimiento. Durante la preparación de la dispersión en el molino

de bolas se extrajeron alícuotas a diferentes tiempos para determinar el tamaño medio de partícula y el índice de polidispersidad por dispersión de luz dinámica.

Como puede observarse en la Tabla 3.9, los resultados fueron muy similares por lo que el método es reproducible y robusto, si se tiene en cuenta que han intervenido dos técnicos diferentes en las síntesis. Los tamaños medios finales de los agregados se encontraron entre los 110 y 112 nm en los tres casos, lo que es indicativo de un grado de dispersión bueno que, de hecho, se encuentra dentro del margen de error del equipo empleado.

Tabla 3.9. Tamaño medio de partícula y Pdl de 3 réplicas de la Tinta 07.

| Min | Tinta 07_1 | | Tinta 07_2 | | Tinta 07_3 | |
|-----|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| | Z _{ave-media} (nm) | Pdl | Z _{ave-media} (nm) | Pdl | Z _{ave-media} (nm) | Pdl |
| 60 | 148,6 | 0,104 | 145,1 | 0,138 | 144,2 | 0,129 |
| 120 | 120,0 | 0,125 | 131,8 | 0,118 | 122,4 | 0,120 |
| 180 | 118,0 | 0,078 | 119,0 | 0,115 | 118,0 | 0,102 |
| 240 | 117,1 | 0,111 | 115,0 | 0,116 | 110,1 | 0,116 |
| 300 | 111,7 | 0,111 | 110,1 | 0,090 | 109,7 | 0,094 |

3.3.3 Efecto del incremento del contenido en ITO

Es interesante comprobar el potencial de la formulación desarrollada para poder soportar una carga de NPs más elevada. Un contenido del 20 % de ITO puede ser suficiente para las necesidades actuales pero conviene tener capacidad para ofrecer propiedades eléctricas (en especial conductividad) superiores.

Sobre una Tinta 07 preparada previamente sin llegar a ser extraída del depósito del molino, se añadieron nuevas NPs del Lote 2 de ITO hasta alcanzar un contenido final del 25 % en peso. Se aplicaron 160 min de dispersión adicionales (0,40 kW·h) hasta un total de 460 min, extrayendo alícuotas en los minutos 420 y 460 que fueron sometidas a caracterización por dispersión dinámica de luz (véase la Tabla 3.10). La tinta finalmente obtenida se denominó Tinta 08.

Tabla 3.10. Tamaño medio de partícula y Pdl de la Tinta 08 (25 % en peso de NPs de ITO del Lote 2).

| Muestra | Zaverage (nm) | | | Pdl | | | | |
|---------|---------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | Media | 1 | 2 | 3 | Media |
| Min 420 | 105,9 | 101,0 | 114,2 | 107,0 | 0,144 | 0,131 | 0,152 | 0,142 |
| Min 480 | 103,9 | 103,2 | 103,1 | 103,4 | 0,087 | 0,104 | 0,140 | 0,110 |

Como puede observarse, los resultados son satisfactorios en cuanto a la distribución de tamaños de partícula ya que los resultados se encuentran en la línea de los obtenidos con las diversas réplicas de la Tinta 07. De hecho, se aprecian un menor tamaño promedio y una distribución de tamaños más estrecha a pesar del mayor contenido en ITO, posiblemente como consecuencia de una dispersión más prolongada. Este resultado demuestra que se puede dispersar adecuadamente un mayor contenido de NPs sin necesidad de modificar el contenido de dispersante. La Tinta 08 se mantuvo estable, al menos durante tres meses, proporcionando un tamaño medio de partícula de 102,9 nm.

Como resultado del aumento del contenido en sólidos, la viscosidad de la Tinta 08 pasó a 10,7 mPa·s frente a 7,1 mPa·s de la Tinta 07, por lo que es preciso verificar el adecuado comportamiento de la tinta durante la impresión con los cabezales inkjet.

3.4 Ensayos de impresión y calidad de las películas impresas

3.4.1 Ensayos de impresión

Los ensayos de impresión se realizaron en paralelo con el trabajo de desarrollo de la formulación de la tinta de ITO tomando como base la Tinta 04 y formulaciones derivadas. Hay que tener en cuenta que las modificaciones que se han ido introduciendo (aumento del contenido en sólidos, incorporación de ligante, cambios en las condiciones de dispersión y en el contenido de dispersante) pueden afectar a las propiedades reológicas de la tinta, y por tanto a su comportamiento durante la impresión, por lo que estos ensayos son imprescindibles.

Los ensayos se realizaron en la plataforma de impresión con el cabezal piezoeléctrico XAAR 128 (185 dpi y 40 pl) conforme al procedimiento descrito en el apartado 3.1.1. Normalmente, la tinta se somete a homogeneización en un baño de ultrasonidos antes de introducirla en el cabezal por precaución. No obstante, ensayos realizados con muestras no sometidas a sonicación previa no dieron problemas de obstrucción de inyectores.

En primer lugar se procedió a la impresión sobre papel para poner a punto los parámetros de la impresora, comprobar que todos los inyectores del cabezal estaban operativos y observar el comportamiento de la tinta dentro del mismo.

Se ajustó la presión de menisco variando la presión que llegaba al cabezal dentro de los valores recomendados por el fabricante del cabezal; la frecuencia de disparo se estableció en 8,3 kHz. Para comprobar la estabilidad de la tinta se realizaron ensayos a distintos tiempos de permanencia de la tinta dentro del cabezal. En primer lugar, la tinta se dejó en reposo dentro del cabezal durante 5 min y, sin realizar ni limpieza ni purga, se logró que todos los inyectores eyectaran correctamente, no produciéndose bloqueo por aglomeraciones. En una segunda serie de ensayos, la tinta se mantuvo en reposo dentro del cabezal durante 30 min y, tras ese tiempo, se realizó una impresión sin purga previa; sólo uno de los inyectores dejó de funcionar. Se procedió a limpiar el plato de impresión con un paño de limpieza con etanol lo que permitió imprimir con éxito, sin necesidad de realizar purgas.

Estos ensayos previos permiten calificar de excelente el comportamiento de la tinta de ITO en el cabezal. La calidad de los resultados es comparable a la obtenida imprimiendo tintas comerciales, como la de la gama Eclipse® con nanopartículas de plata comercializada por Suntronic.

A continuación se procedió a la impresión sobre sustratos de 125 µm de espesor de polietilentereftalato (PET, Hostaphan CT01B® de Mitsubishi Polyester Films) y poliimida (Kapton® de DuPont). El PET presenta una temperatura máxima de operación de 130-140 °C, por lo que no es adecuado para este tipo de tintas que requieren temperaturas de curado más elevadas. No obstante, permitirá evaluar la influencia de la tensión superficial de la tinta sobre sustratos plásticos con diferentes energías superficiales. El PET presenta una energía superficial baja por lo que la impresión sobre este sustrato suele ser difícil ya que las tintas tienen tensiones superficiales superiores y no mojan bien la superficie. En este caso los resultados no fueron buenos, como se ilustra en la Figura 3.26 para una prueba realizada con la Tinta 06.

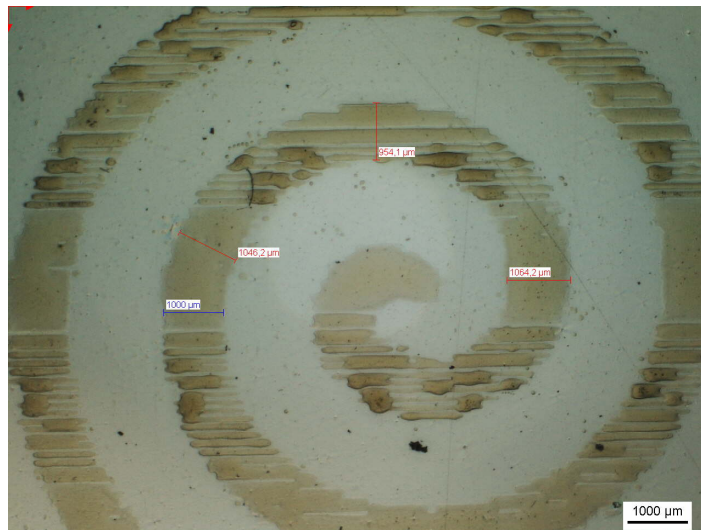


Figura 3.26. Resultado de la impresión de la Tinta 06 sobre PET. El diseño original contaba con un ancho de pista de 1 mm y la impresión presentó valores de entre 1 mm y 1,05 mm, pero no continuidad.

Debido a la elevada diferencia entre la tensión superficial de la tinta y la energía superficial del sustrato, las gotas de tinta se contrajeron sobre sí, provocando que las líneas de impresión se diferenciasen resultando un acabado no homogéneo. Para imprimir estas tintas de ITO sobre PET sería necesario modificar la formulación para reducir la tensión superficial, o aplicar al sustrato un tratamiento superficial, como puede ser un tratamiento corona y aumentar así la energía del sustrato.

Por lo que respecta al Kapton[®], sustrato flexible que sí soporta las temperaturas de curado necesarias, en primer lugar se procedió a la limpieza de los sustratos con isopropanol, resultando muy importante asegurarse de que estuvieran bien secos antes de su uso. La Figura 3.27 y Figura 3.28 muestran algunos de los resultados obtenidos al imprimir la Tinta 06.

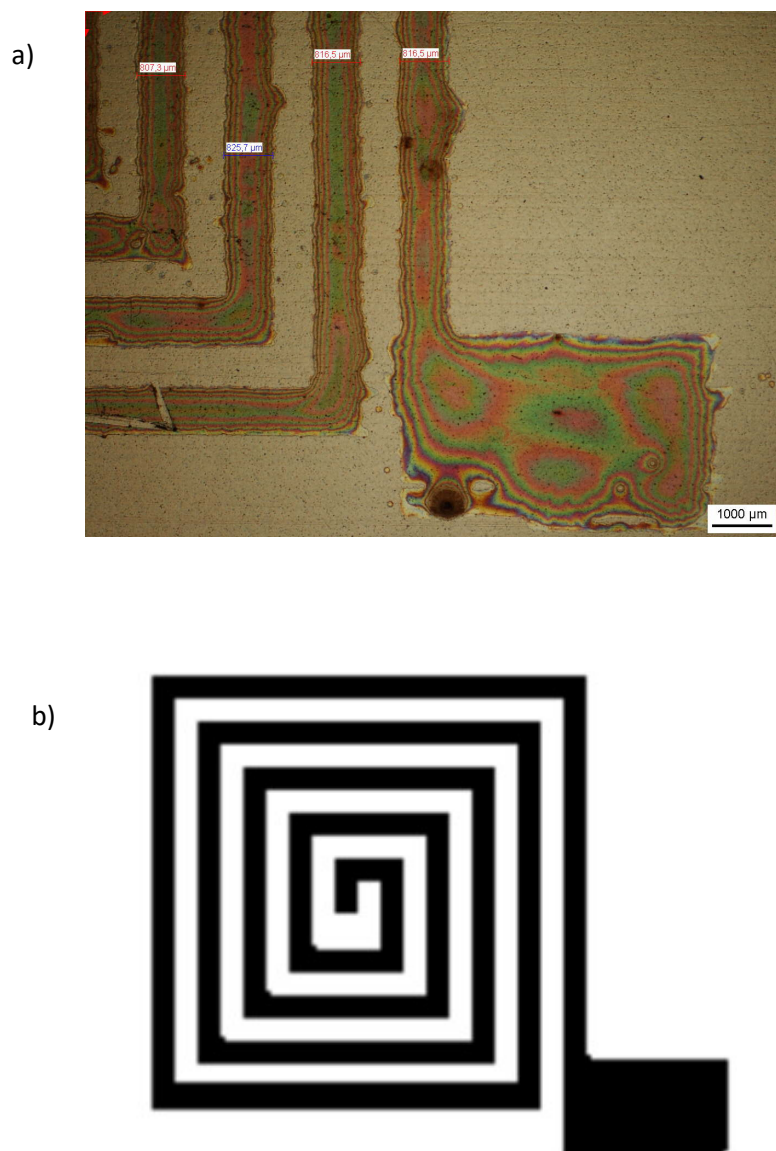


Figura 3.27. Resultados de la impresión con la Tinta 06 sobre Kapton®: a) Imagen superior: película obtenida con anchos de pistas de 816 μm; b) Imagen inferior: patrón original con pistas de 800 μm.

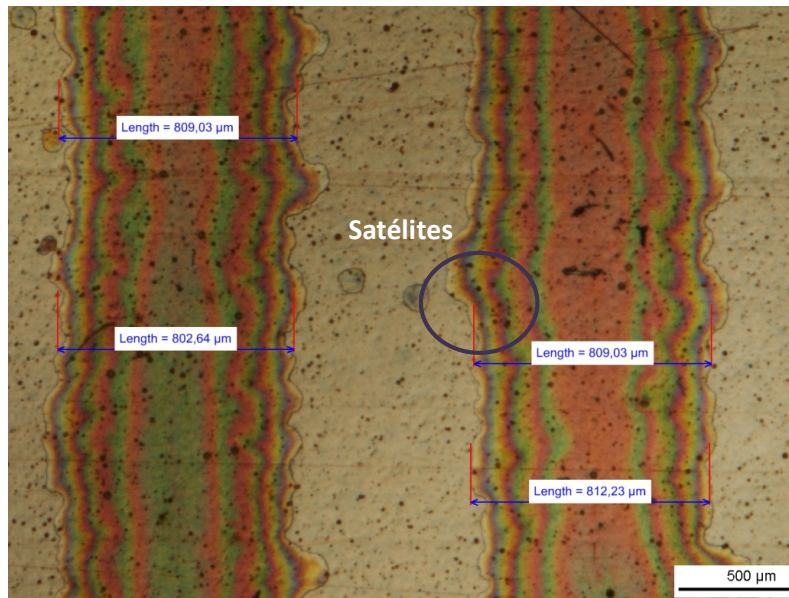


Figura 3.28. Resultados de la impresión con la Tinta 06 sobre Kapton®.

Se puede observar que la tinta forma una imagen de capas continuas sin mostrar grandes defectos. El dibujo quedó definido como se muestra en la Figura 3.28. Las pistas en el patrón eran de 800 μm de ancho, mientras que la muestra impresa mostró un ancho de pista aproximado de 810 μm , lo que supuso una desviación del 1,5 % que resulta aceptable. No obstante, se aprecian algunas gotas satélite que estropearon, levemente, la calidad de la impresión. Acercando el cabezal al sustrato se consiguió reducir la formación de satélites y definir mejor los bordes de impresión. El Kapton® presenta una energía superficial mayor que la del PET por lo que la contracción de la gota sobre el sustrato es menos acusada permitiendo una mejor coalescencia de las mismas y consiguiendo capas homogéneas y continuas de los patrones diseñados lo que resulta muy adecuado en aplicaciones de electrónica impresa.

Se realizaron nuevas pruebas, en esta ocasión con la Tinta 07, y los resultados también fueron satisfactorios. Tampoco se apreciaron diferencias significativas al pasar de una tinta con un 20 % de sólidos (Tinta 07) y otra con un 25 % (Tinta 08). El aspecto más relevante es que debido a su mayor viscosidad, en el caso de la Tinta 08 fue preciso limpiar el cabezal con un paño impregnado en etanol con

mayor asiduidad para facilitar la impresión. Otra posibilidad sería calentar el cabezal para disminuir levemente la viscosidad de la muestra.

Con la Tinta 07 se realizó un estudio del ancho de línea mínimo que se podía llegar a imprimir. Para ello se preparó un patrón de líneas de manera que cada una de ellas correspondiese a un inyector. El cabezal XAAR 128 dispone de 128 inyectores colocados en paralelo. Se repetía un patrón consistente en una línea impresa para un inyector y una línea en blanco para el inyector adyacente, con objeto de que no eyectase tinta, y así, sucesivamente, hasta completar los 128 inyectores.

Como se observa en la Figura 3.29, la impresión de las líneas fue correcta, manteniendo la identidad de las impresiones de los inyectores alternos. Los inyectores del XAAR 128 depositan una gota de aproximadamente $140\ \mu\text{m}$, mientras que las líneas obtenidas presentan un ancho de unos $150\ \mu\text{m}$. La información obtenida a raíz de este ensayo fue que la tinta proporcionaba una buena definición ya que el *dot gain* [7], es decir, el tamaño de la gota que deja la tinta cuando entra en contacto con el sustrato, era de anchura similar al diámetro del cabezal.

En la Figura 3.30 se muestra una visión ampliada donde puede observarse que las líneas no fueron completamente homogéneas, presentando algunas zonas mayor anchura. Además del gran número de factores que influyen en la formación de la gota, hay que tener presente que la superficie del Kapton® no es perfectamente regular, presentando zonas de diferente rugosidad. En estas “montañas y valles” microscópicos el comportamiento de la gota será diferente.

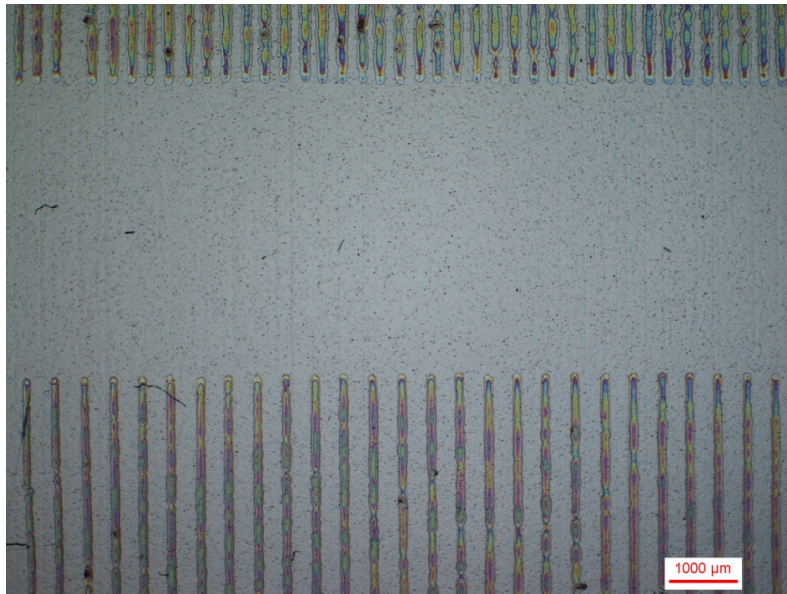


Figura 3.29. Resultado del estudio de ancho de línea realizado con la Tinta 07 y el cabezal XAAR 128 sobre Kapton®.

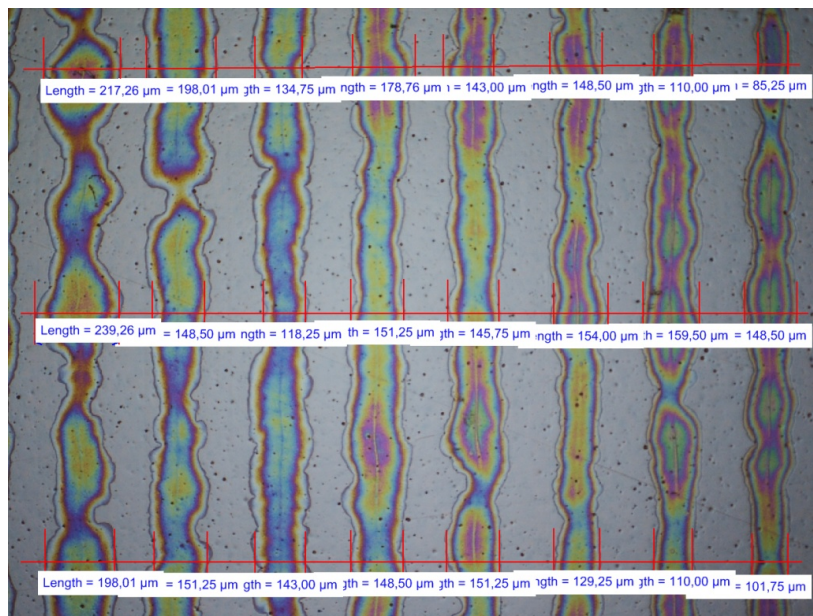


Figura 3.30. Ampliación de la imagen de líneas impresas de la Figura 3.29 incluyendo medidas.

A continuación se muestran otros ejemplos de los resultados de impresión, como en la Figura 3.31 que incluye un cuadrado impreso sobre Kapton® con la Tinta 07, donde se puede observar que la definición de los bordes fue muy buena y no se formaron satélites; esta impresión se realizó con tres pasadas del cabezal.

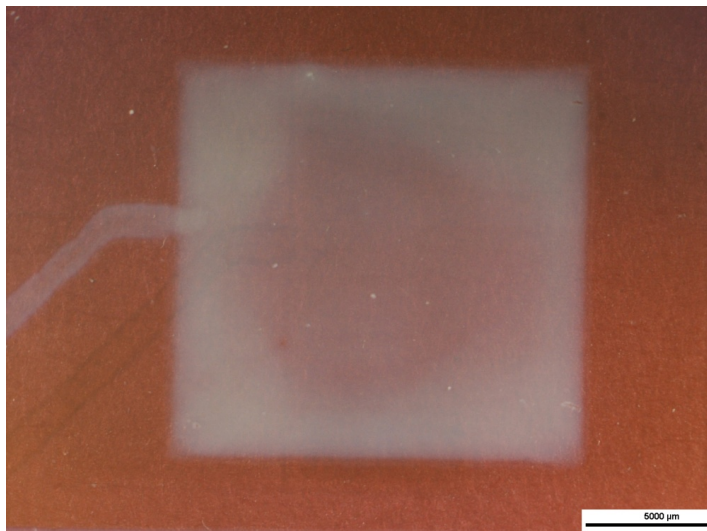


Figura 3.31. Imagen de un cuadrado de 1 mm de lado impreso con la Tinta 07 sobre Kapton®.

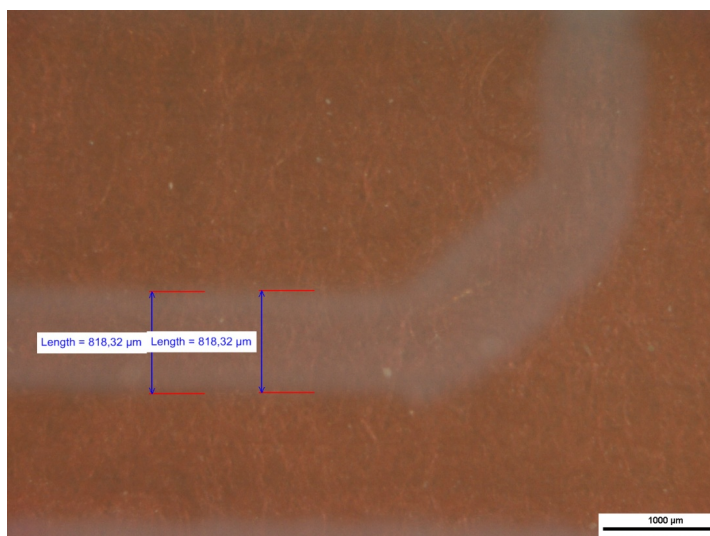


Figura 3.32. Imagen de una pista de 800 μm impresa con la Tinta 08 sobre Kapton®.

En la Figura 3.32 se muestra la impresión de una pista de 800 μm de ancho con la Tinta 08 realizando tres pasadas del cabezal. El ancho medio de pista impresa logrado fue de 818 μm . Es normal que las impresiones realizadas con más de una pasada den lugar a acabados con tamaños ligeramente superiores a los de los patrones originales. Este es un efecto que hay que tener en cuenta a la hora de diseñar los diseños que se van a imprimir en el programa vectorial.

Estos resultados permiten afirmar que todas las tintas formuladas con el nuevo lote de NPs comerciales (Lote 2) tienen propiedades adecuadas para su empleo con la tecnología de impresión inkjet. Se comportaron correctamente dentro del cabezal de impresión sin provocar obstrucción de los inyectores y la calidad de la gota fue buena. Además, interaccionaron bien con el sustrato (Kapton®) dando lugar a acabados suficientemente bien definidos, en general.

3.4.2 Adherencia de las películas impresas

Además de las propiedades funcionales, la adherencia es otra característica muy importante de las películas impresas. Se realizaron ensayos de adherencia conforme a la norma UNE-EN ISO 2409:2013 con las tintas 04, 06 y 07 empleando 5 pasadas del cabezal sobre vidrio y un curado a 450 °C. El espaciado empleado del peine de adherencia fue de 1 mm ya que los espesores depositados fueron inferiores a 60 μm . Se trazó el enrejado con el peine sobre las películas conforme a la norma, asegurándose que las cuchillas entrasen en contacto con el sustrato. A continuación se colocó una cinta adhesiva sobre el enrejado y se procedió a despegarla. En la Figura 3.33 se muestra, a modo de ejemplo, el resultado obtenido con la Tinta 07. Se observó cómo los bordes de las incisiones eran perfectamente lisos, y ningún cuadrado del enrejado se desprendió con la cinta, lo que permite decir que la adherencia al sustrato fue buena. De hecho, este resultado se ajusta a una clasificación 0 según la norma UNE-EN ISO 2409:2013 que corresponde a la adherencia de mayor calidad. No obstante, al despegar la cinta, se observaron restos de material impreso por lo que existe cierta falta de cohesión entre las capas, que fue más notable en las impresiones realizadas con mayor número de pasadas. Hay que recordar que la impresión inkjet es una técnica aditiva en la que para cada pasada del cabezal se van añadiendo capas de material. Si la cohesión entre las capas no es buena se puede producir delaminación y pérdida de adherencia.

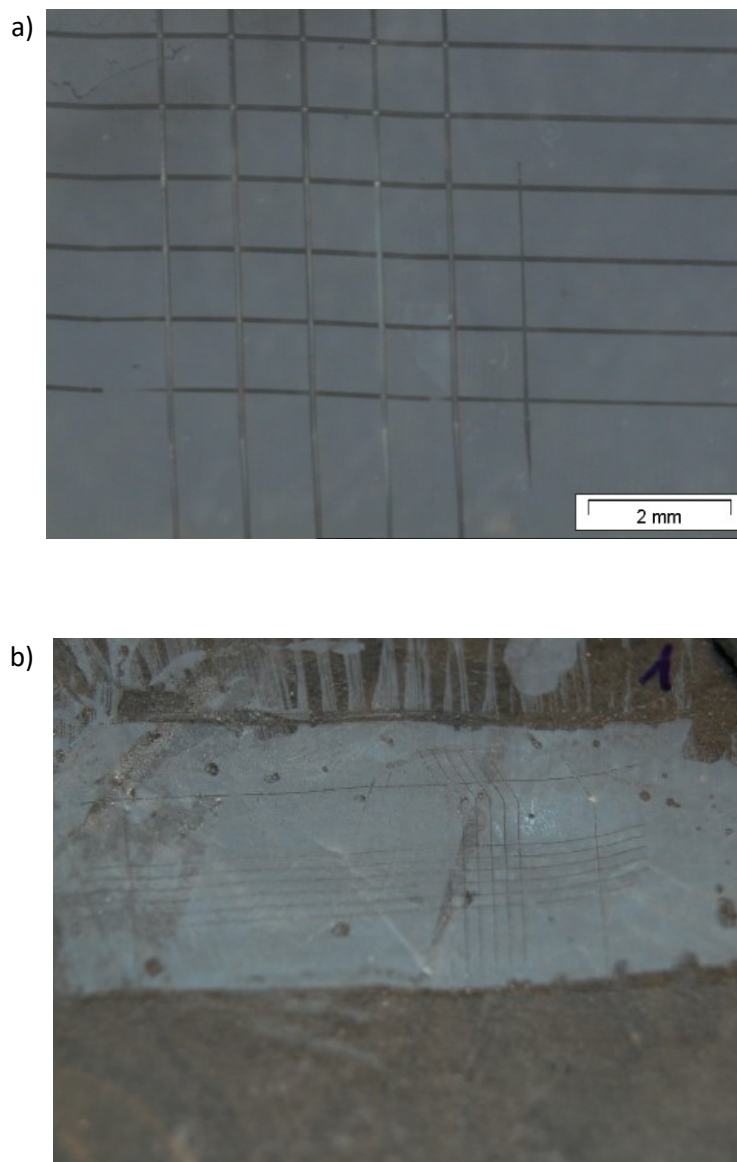


Figura 3.33. Imágenes del ensayo de adherencia realizado tras imprimir y curar la Tinta 07 sobre vidrio. a) Enrejado sobre el filme según UNE-EN ISO 2409:2013; b) cinta adhesiva tras el ensayo.

3.5 Propiedades funcionales de las películas impresas

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la funcionalidad tanto eléctrica como óptica de las películas obtenidas a partir de las tintas preparadas. El estudio se realizó sobre la Tinta 06 y la Tinta 07, que se distinguen por el lote del que proceden las NPs de ITO. La Tinta 06 contiene un 20 % en peso de las NPs del Lote 1 con 40 nm de tamaño medio nominal, mientras en el caso de la Tinta 07, la formulación consiste en un 20 % en peso de NPs del nuevo lote, o Lote 2, cuyo tamaño nominal se encuentra en el intervalo 20-70 nm. El resto de la composición es el mismo: EtOH/EG como disolvente o vehículo en proporción 45/55 % en peso; 2 % de PVP 10 como ligante, referido al peso de NPs y 2,5 % de S.41000 como dispersante, referido al contenido en peso de NPs.

3.5.1 Efecto de la temperatura de curado en la resistencia de capa

Para realizar las medidas eléctricas se prepararon extendidos de las tintas sobre portaobjetos de vidrio con la barra extensora depositando películas con un espesor en húmedo de 25 μm . Los extendidos se sometieron a diferentes temperaturas de curado comprendidas entre 250 °C y 450 °C en aire durante 30 min para evaluar posteriormente sus propiedades eléctricas midiendo la resistencia de capa.

En la literatura, algunos autores [8], [9], [10] destacan la importancia de la composición de la atmósfera bajo la que se lleva a cabo el curado, que puede incluir atmósferas abiertas, aire, en atmósferas inertes, como por ejemplo, en N_2 , etc. Así por ejemplo, se han logrado mejoras de la resistencia de capa de una película de ITO con plata que se vio reducida de 890 Ω/sq a 500 °C aplicando una atmósfera de aire/ N_2 a 202,7 Ω/sq cuando se aplicaron 450 °C bajo una atmósfera de N_2/O_2 . En este trabajo no se pretende estudiar en profundidad el efecto de la atmósfera de curado por lo que se empleó aire en todos los casos al no ser incompatible con el ITO y suponer la opción de mayor interés ante una eventual industrialización del proceso.

En la Figura 3.34 se comparan los valores de resistencia de capa obtenidos al aplicar ambas tintas. Se observa que a medida que aumentó la temperatura de curado la resistencia de capa fue mejorando, reduciéndose en ambos casos, tal y como cabe esperar de una eliminación cada vez más efectiva de los

componentes orgánicos que tienen propiedades aislantes, así como de cierto contacto entre NPs. De hecho, la película obtenida con la Tinta 07 tras el curado a 250 °C se comportó como un aislante, siendo preciso al menos 300 °C durante el curado para que la resistencia fuera medible.

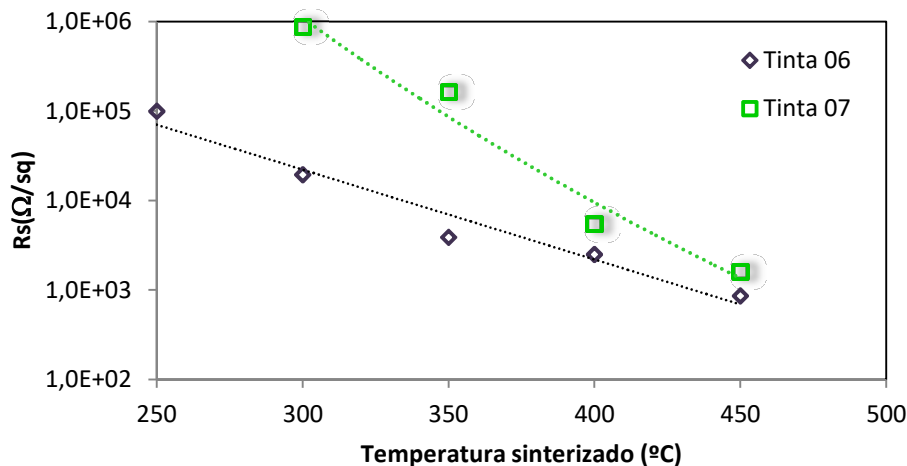


Figura 3.34. Resistencias de capa obtenidas con extendidos sobre vidrio de la Tinta 06 y la Tinta 07 tras el curado en aire a diferentes temperaturas.

Se aprecian diferencias claras entre ambas tintas, asumiendo que el espesor conseguido con los extendidos sea el mismo. Los resultados obtenidos con la Tinta 06 son los más interesantes dado que, tras el curado a 450 °C, se obtuvo una resistencia de capa de 861 Ω/sq. Este valor es comparable al obtenido (800 Ω/sq) con la tinta comercial para inkjet Orgacon® de AGFA (IJ-1005) basada en polímeros conductores. Si la comparación se realiza con una tinta comercial basada en NPs de ITO suministrada por ULVAC (con NPs de ITO de 2 nm de diámetro nominal), los resultados aquí logrados son muy prometedores ya que la tinta comercial presentó una resistividad de 10 mΩ·cm (curada con temperatura y presión) frente a los 86 mΩ·cm de la película obtenida con la Tinta 06 curada a 450 °C.

Los resultados proporcionados por la Tinta 07 no fueron tan satisfactorios ya que las resistencias de capa fueron sensiblemente superiores con independencia de la temperatura de curado. A la temperatura más elevada la resistencia de capa resultante fue de unos $1,6 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ frente a los $861 \Omega/\text{sq}$ conseguido con la Tinta 06. En principio, cabe atribuir este comportamiento a la principal diferencia entre ambas tintas, el lote de NPs comerciales del que proceden. El Lote 2, con una distribución ancha de tamaños de partícula entre 20 nm y 70 nm conduce a peores resultados que los de una distribución más estrecha y con menores valores de tamaños como es el caso del Lote 1 (Tinta 06). Es posible que la continuidad y homogeneidad de las películas sea mayor cuando el tamaño y la distribución de las NPs es más estrecho lo que explicaría las mejores propiedades para la conducción de la electricidad de la Tinta 06.

A la vista de estos resultados, se decidió aumentar la temperatura de curado hasta $550 \text{ }^\circ\text{C}$ para determinar si la Tinta 07 podía llegar a los resultados obtenidos con la Tinta 06, y si aún era posible mejorar los resultados de esta última tras el curado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 3.35 se observa que, tras el curado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $550 \text{ }^\circ\text{C}$, las resistencias de capa de las películas obtenidas con la Tinta 07 disminuyeron hasta $1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ y $820 \Omega/\text{sq}$, respectivamente. Por su parte, la Tinta 06 curada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ también proporcionó películas con propiedades eléctricas mejoradas, al reducirse la resistencia de capa hasta los $450 \Omega/\text{sq}$.

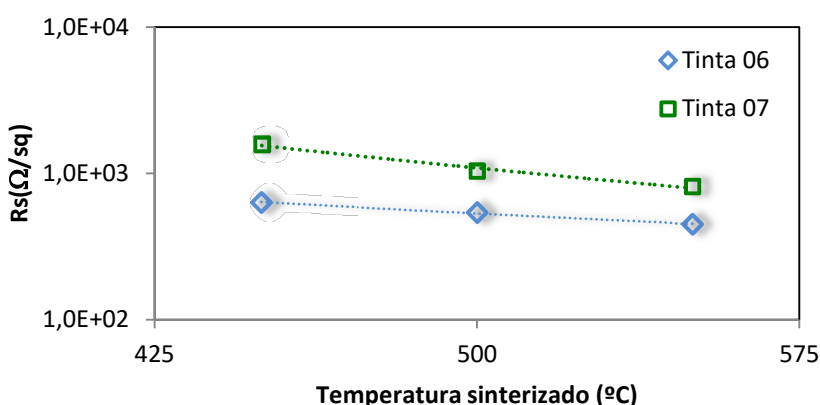


Figura 3.35. Resistencias de capa obtenidas con extendidos sobre vidrio de la Tinta 06 y la Tinta 07.

Por tanto, a medida que el tamaño de partícula disminuye, la temperatura de sinterizado también disminuye ya que las partículas presentan más área específica y son más reactivas. En cambio, a medida que el tamaño aumenta, la temperatura se ve drásticamente afectada, incrementándose de manera exponencial aún con variaciones de tamaño muy leves. De este modo, a partir de cierto valor de tamaño de partícula, la temperatura de sinterizado es la misma que la del material en bulk [11].

Así que el hecho de trabajar con unas NPs con tamaños superiores a los 40 nm, además de afectar al grado de dispersión de las partículas, ya que el tamaño medio que se alcanzó fue superior, afectó a la sinterización de las mismas, necesitando una temperatura mayor (500-550°C) para alcanzar los valores de resistencia de capa que se conseguían con las NPs de tamaño inferior.

Es evidente que el sinterizado que propicia una temperatura de curado cada vez más elevada reduce la resistencia eléctrica; sin embargo, esta estrategia limita los sustratos sobre los que se pueden imprimir las tintas, hasta el punto de que no sería posible emplear el Kapton® que es típico en la electrónica impresa.

Por último, para mejorar la caracterización, se realizaron cortes transversales en tres películas obtenidas con la Tinta 07 sobre vidrio (2 µm de espesor en húmedo) tras un curado en aire a 250 °C, 450 °C y 550 °C para realizar observaciones con el microscopio electrónico. Las siguientes figuras muestran las micrografías obtenidas con 200.000 aumentos.

En la Figura 3.36 se puede observar que la capa resultante a 250 °C no es uniforme, apreciándose agregados sin sinterizar. En principio, no se ven grandes cambios en las micrografías al aumentar la temperatura de curado (Figura 3.37). Se podría esperar que, al aumentar la temperatura se llegara a producir un sinterizado masivo de las NPs llegando a formar una capa más o menos continua. A la vista de estas imágenes se debe descartar esta idea, al menos dentro del intervalo de temperaturas de curado en el que se ha trabajado.

No obstante, en la Figura 3.38 sí que se observa que cuando el curado se realiza a 550 °C se aprecian menos huecos. Es posible que la mejora de la conductividad se deba a una mayor compactación de la capa (eliminación de huecos y defectos) además de a una cierta cristalización.

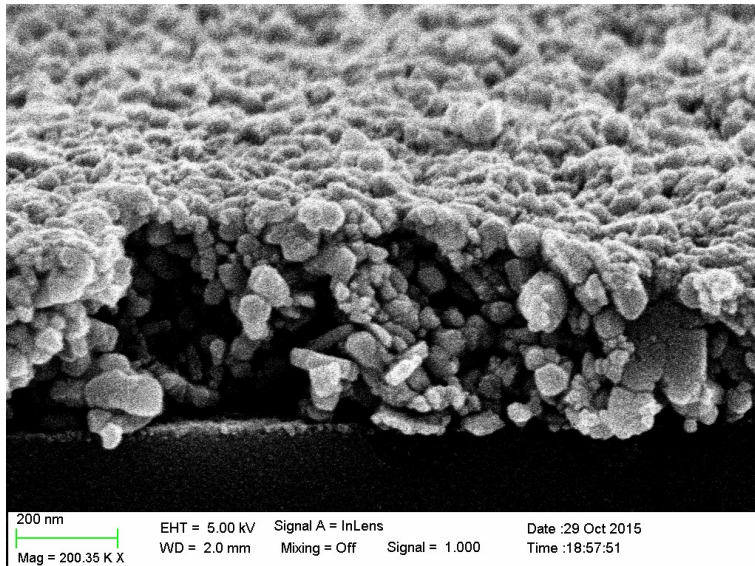


Figura 3.36. Corte transversal de una película de la Tinta 07 curada a 250 °C.

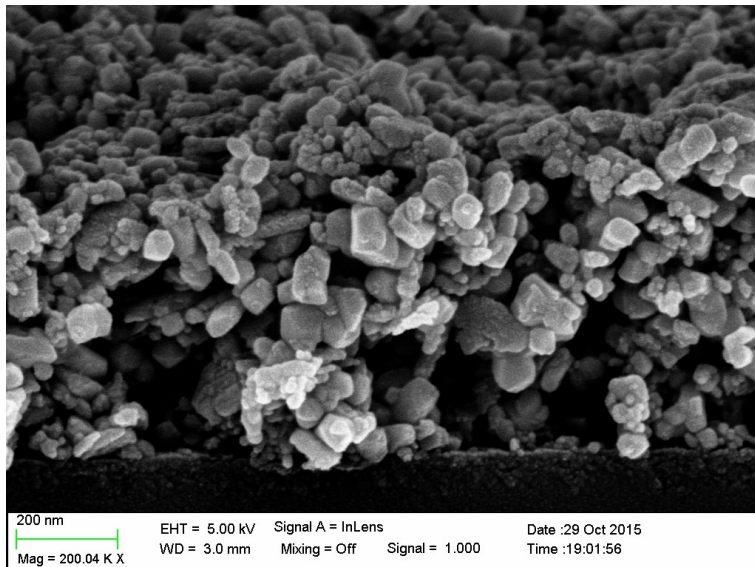


Figura 3.37. Corte transversal de una película de la Tinta 07 curada a 450 °C.

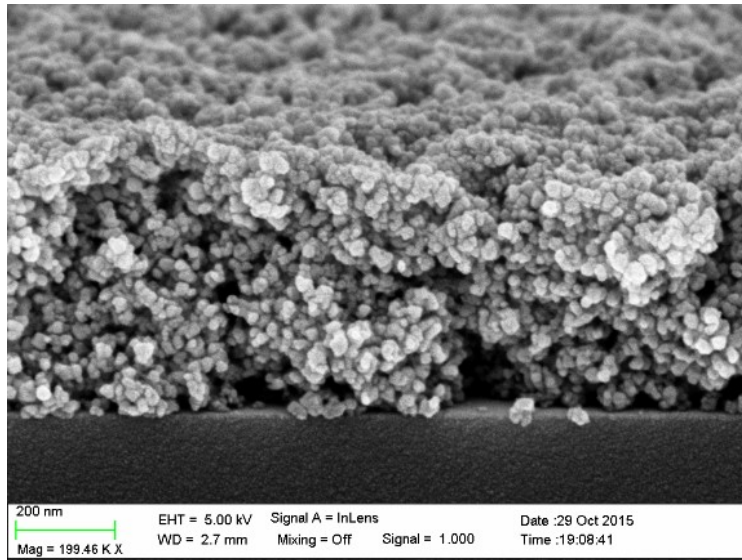


Figura 3.38. Corte transversal de una película de la Tinta 07 curada a 550 °C.

En la Figura 3.39 se muestra una micrografía de la película curada a 550 °C con hasta 470.000 aumentos. Se observan regiones donde la unión entre las NPs es más clara, aumentando su tamaño de partida y presentando cierta continuidad.

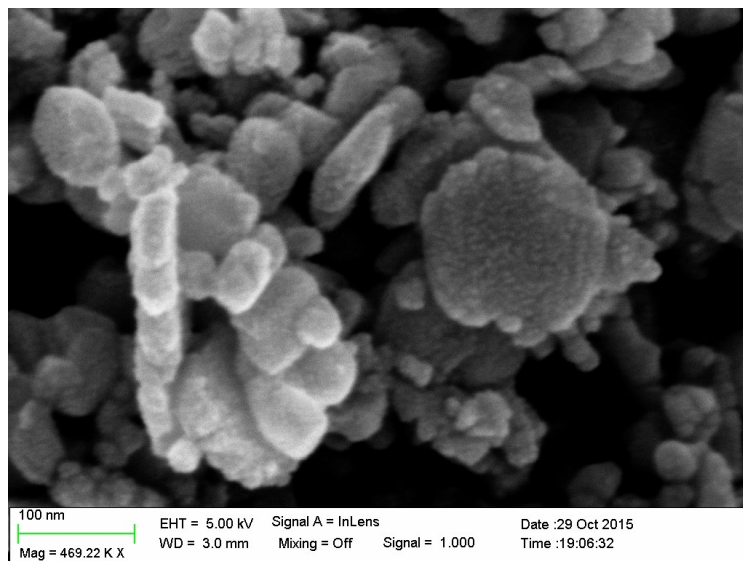


Figura 3.39. Corte transversal de una película de la Tinta 07 curada a 550°C.

El hecho es que, aunque no se formó una capa totalmente uniforme y libre de defectos, la película depositada condujo mejor cuando se sometió a temperaturas mayores. Quizás el aumento de conductividad sea debida a una mayor compactación cuando se aplica mayor temperatura que a una fusión propiamente dicha.

Para comprobar si la mejora de las propiedades eléctricas con la temperatura de curado se debe a una compactación de la película se realizaron medidas de su espesor por perfilometría y microscopía. El estudio se realizó con muestras impresas mediante inkjet con la Tinta 07, empleando vidrio como sustrato y dos pasadas del cabezal a 185 x 185 dpi, logrando un espesor en húmedo de 4 μm . Se midió el espesor en tres zonas diferentes de la muestra y se calculó la media aritmética. Para lograr medidas correctas se eliminaron los bordes de impresión porque debido a la evaporación preferente del disolvente en esta región los sólidos tienden a acumularse [7]. Cuanto mayor es el espesor depositado en húmedo más importante es el efecto de acumulación en los bordes. La medida mediante FESEM se realizó sobre la zona central de la muestra.

En la Tabla 3.11 se recogen los resultados de los espesores de las películas en función de la temperatura de curado.

Tabla 3.11. Espesor de las películas curadas conforme a medidas de perfilometría y microscopía.

| T^{a} sinterizado ($^{\circ}\text{C}$) | Espesor seco (nm) | |
|---|-------------------|-------|
| | Perfilometría | FESEM |
| 250 | 847 | 850 |
| 300 | 790 | 802 |
| 350 | 807 | 800 |
| 400 | 750 | 764 |
| 450 | 743 | 880 |
| 500 | 603 | 749 |
| 550 | 593 | 603 |

Como se puede apreciar, los espesores de las películas disminuyen de forma apreciable al aumentar la temperatura de curado, pasando de unos 0,85 μm a

250 °C a unos 0,6 μm a 550°C. Cuando se considera qué espesor ocuparían los sólidos en una disposición cristalina con una compactación perfecta, éste sería de unos 0,45 μm . Como se observa en las imágenes de microscopía (Figuras 3.40 a 3.42) la compactación no es completa, aunque aumenta con la temperatura, por lo que es lógico encontrar espesores superiores a este valor teórico.

A temperaturas menores que 350 °C pueden quedar restos orgánicos en la película que contribuyen al espesor más elevado. A partir de 350 °C cabe esperar que la materia orgánica se haya eliminado conforme a los análisis termogravimétricos. Por tanto, la compactación adicional observada tiene que deberse a una reordenación y homogeneización de las NPs que da lugar a una mejora de las propiedades eléctricas.

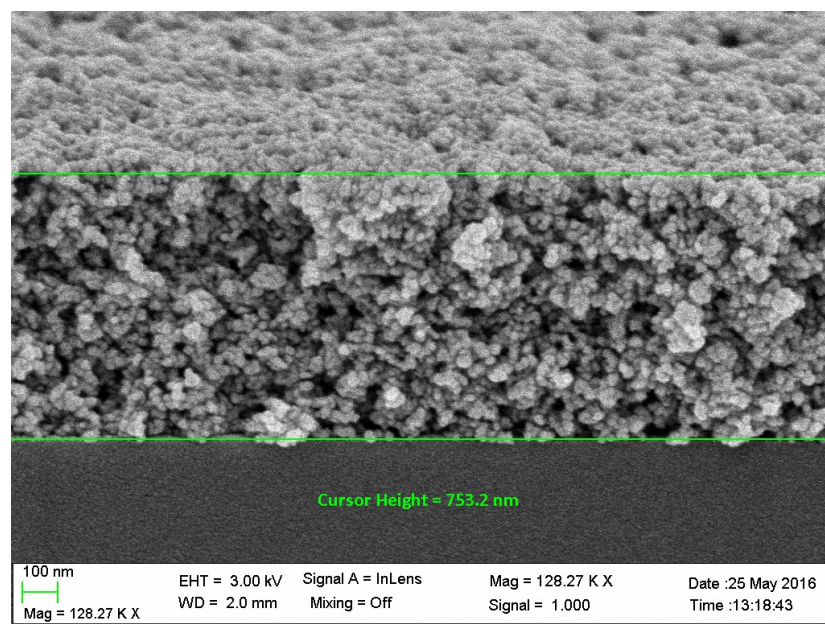


Figura 3.40. Corte transversal de una película curada a 300 °C.

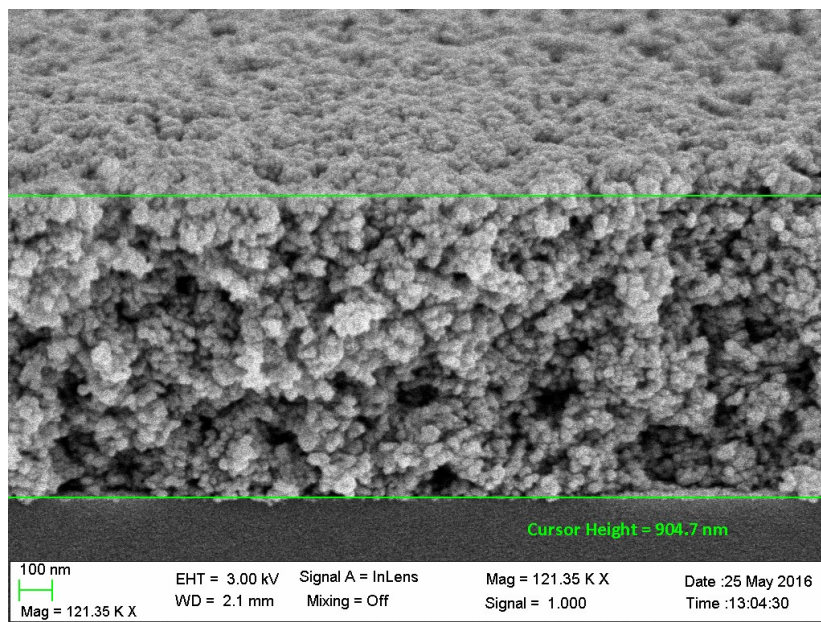


Figura 3.41. Corte transversal de una película curada a 450 °C.

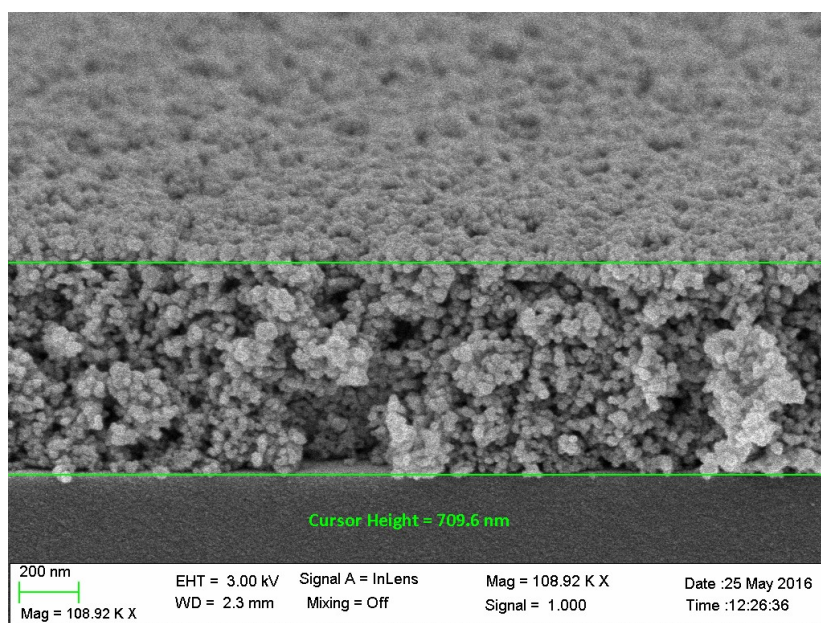


Figura 3.42. Corte transversal de una película curada a 550 °C.

La Figura 3.43 se muestran los resultados de la perfilometría realizada a una de las muestras curadas a 300 °C. La parte inicial más plana corresponde al sustrato, mientras que el escalón que se aprecia es producido por la película que presenta un espesor medio de unos 0,79 μm .

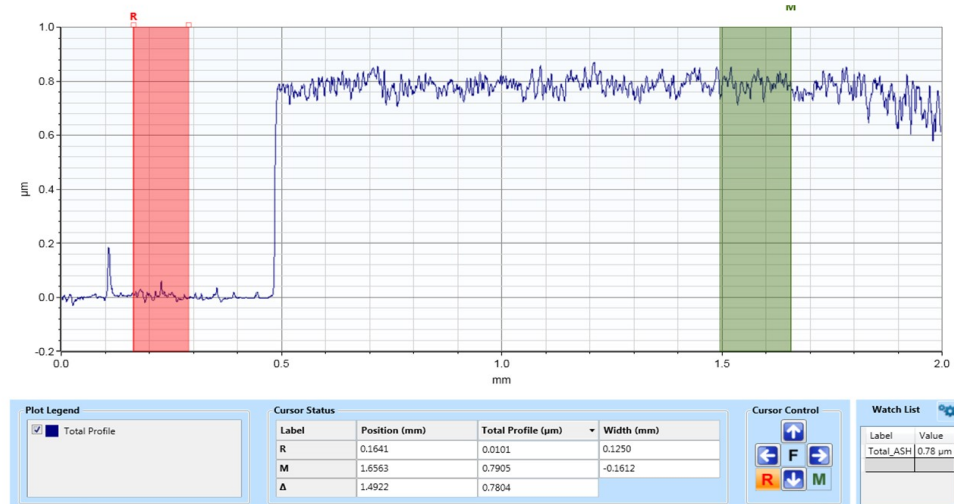


Figura 3.43. Resultados de la perfilometría de una película de ITO curada a 300 °C.

Para poder realizar una comparación se estudió por microscopía electrónica una muestra comercial consistente en una película de ITO obtenida por PVD. Como puede observarse en la Figura 3.44, la película es completamente compacta y bastante homogénea, en realidad es un sólido.

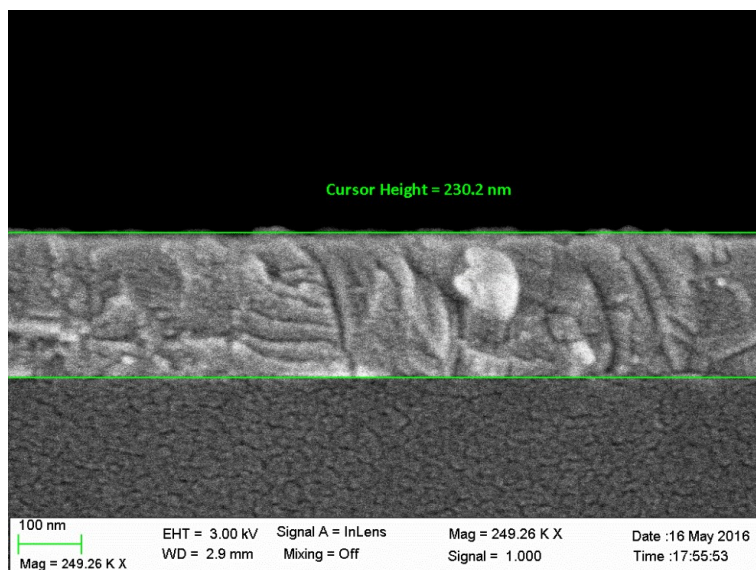


Figura 3.44. Corte transversal de una película comercial de ITO obtenida por PVD.

Para comprobar si era posible conseguir un aspecto similar con las tintas preparadas en el laboratorio se procedió al curado de una de las películas a 650 °C durante 3 h.

Como se observa en la Figura 3.45, las NPs, o sus agregados, no llegan a sufrir un proceso de fusión y parecen conservar su entidad; sin embargo, la resistividad resultante fue de 53,7 mΩ·cm, un valor próximo al proporcionado por la tinta comercial de ULVAC. Al incrementar el tiempo de curado a 4 h, manteniendo la temperatura en 650 °C, sí que se llega a observar una fusión y homogeneización de la región más externa de la película (véase la Figura 3.46).

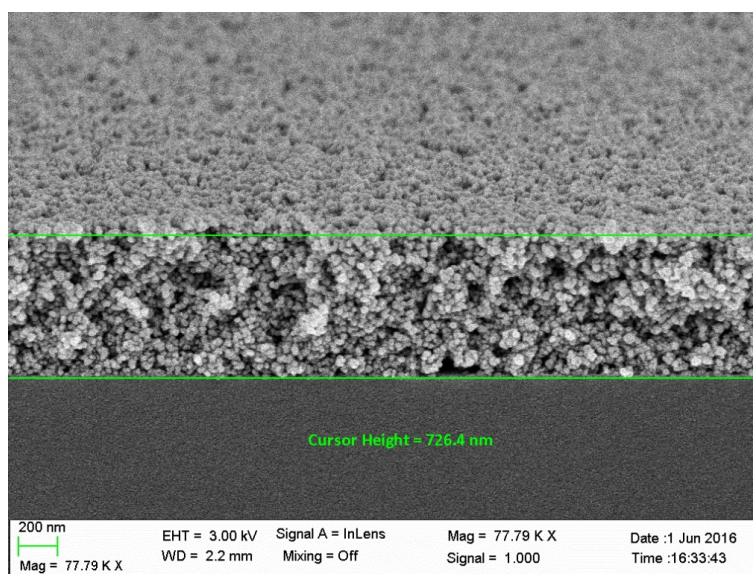


Figura 3.45. Corte transversal de una película de la Tinta 07 curada a 650 °C durante 3 h.

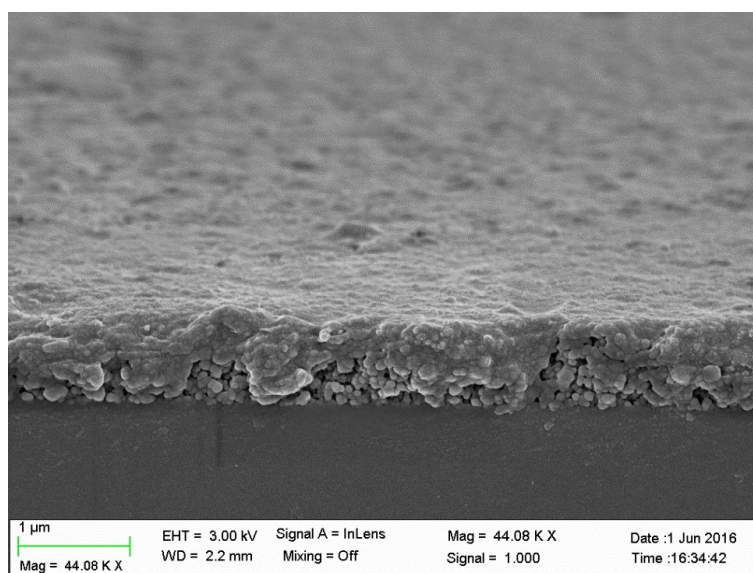


Figura 3.46. Corte transversal de una película de la Tinta 07 curada a 650 °C durante 4 h.

3.5.2 Efecto del contenido en sólidos en la resistencia de capa

Como se acaba de comprobar, la tinta formulada con un 20 % de NPs de ITO del Lote 2 requiere de unas temperaturas de curado muy elevadas para conseguir unas propiedades de conducción de la electricidad adecuadas, similares a las logradas con el Lote 1. Al margen de la complicación que pueda suponer tener que trabajar con estas temperaturas desde el punto de vista del proceso productivo, el principal problema radica en que se trata de temperaturas incompatibles con el uso de sustratos flexibles, como los empleados en electrónica impresa. Se plantea por tanto, como objetivo, no tener que rebasar una temperatura de curado en aire de 450 °C. Una opción es incrementar el contenido en sólidos, que por otro lado está sujeto a limitaciones para no encarecer excesivamente la tinta. En este sentido, resulta interesante comparar las propiedades eléctricas de las tintas 07 (20 % de NPs) y 08 (25 % de NPs), ambas preparadas con nanopartículas comerciales de ITO del Lote 2. Estos resultados se muestran en la Figura 3.47.

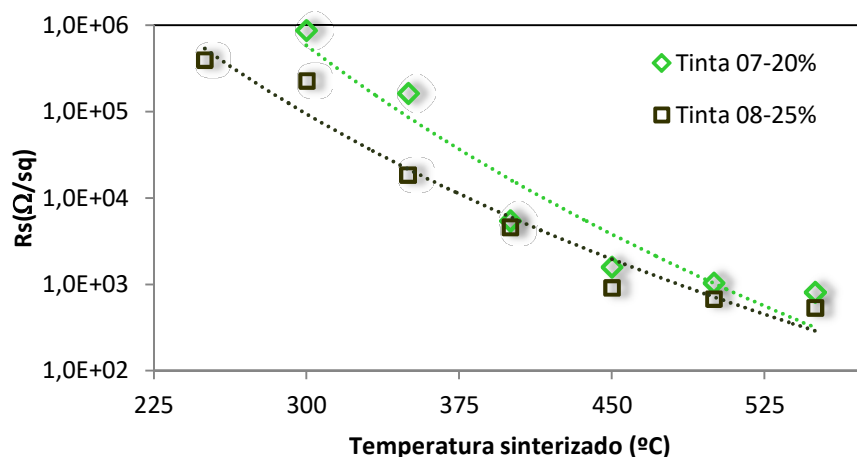


Figura 3.47. Resistencias de capa obtenidas con extendidos (25 μm de espesor en húmedo) sobre vidrio de la Tinta 07 y la Tinta 08 tras el curado en aire a diferentes temperaturas.

La tinta con mayor contenido en sólidos proporcionó menores resistencias de capa, tal y como cabía esperar, especialmente a las temperaturas de curado más bajas (por debajo de 350 °C). Para el límite planteado de 450 °C, la tinta formulada con el 25 % de NPs presentó una resistencia de capa de 920 Ω /sq mientras que la que contenía un 20 % presentó valores bastante superiores, hasta 1,6 k Ω /sq. Este nuevo valor se acerca más al valor obtenido con la Tinta 06, preparada con NPs del Lote 1, que se caracterizaban por un tamaño más pequeño y una distribución de tamaños de partícula más estrecha.

A la vista de estos resultados y teniendo en cuenta que, en lo sucesivo, solo se podrá disponer de NPs comerciales del Lote 2, es preciso considerar la formulación de la Tinta 08 como la más apropiada. Por otro lado, el incremento en el contenido de NPs que ello supone, pasando de un 20 % a un 25 % en peso, es asumible.

3.5.3 Efecto del espesor de la película en la resistencia de capa

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la influencia del espesor depositado mediante tecnología inkjet en la resistencia de capa resultante. Para ello se emplearon, al igual que en el apartado precedente la Tinta 07 y la Tinta 08, respectivamente. Para obtener las muestras se imprimieron patrones consistentes en rectángulos de 18 mm de ancho (ancho máximo del cabezal) y 90 mm de largo sobre vidrios de 10 cm x 20 cm. Las películas impresas se curaron a 550°C durante 30 min en aire. Para aumentar el espesor de la película se efectuaron sucesivas pasadas, es decir, reimpressiones.

El espesor teórico en seco se calcula teniendo en cuenta la resolución en los dos ejes de impresión, el volumen de gota depositada, el número de pasadas realizadas en cada impresión, y el contenido en sólidos de la tinta así como el volumen que ocupan estos sólidos. Teniendo en cuenta que se está empleando una resolución de 185 dpi (185 gotas cada 25,4 mm), un volumen de gota de 40 pl, resulta un espesor en seco para cada pasada del cabezal de 0,22 μ m para la Tinta 07 y de 0,34 μ m para la Tinta 08.

La Tabla 3.12 recoge los espesores medios determinados por perfilometría, evitando la región de los extremos de la muestra impresa donde, como ya se ha explicado anteriormente, tienden a acumularse los sólidos.

Tabla 3.12. Espesores de película en seco experimental (medido por perfilometría) y teórico obtenidos tras aplicación inkjet de la Tinta 07 y la Tinta 08 curadas a 550 °C durante 30 min en aire.

| | Tinta 07 | | Tinta 08 | |
|-----------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | Medido(μm) | Teórico(μm) | Medido(μm) | Teórico(μm) |
| 1 pasada | 0,45 | 0,22 | 0,57 | 0,34 |
| 2 pasadas | 0,91 | 0,45 | 1,35 | 0,67 |
| 3 pasadas | 1,37 | 0,67 | 1,85 | 1,01 |
| 4 pasadas | 1,83 | 0,89 | 2,34 | 1,34 |
| 5 pasadas | 2,24 | 1,11 | 2,92 | 1,68 |

Los resultados experimentales muestran un buen comportamiento aditivo de la impresión ya que el incremento del espesor por cada pasada del cabezal se mantiene relativamente constante. Por otro lado, el espesor obtenido con la Tinta 08 viene a ser entre un 25 % y un 35 % superior al resultante con la Tinta 07 lo que es coherente con el hecho de que el contenido en sólidos de la primera es un 25 % superior al de la segunda. Las principales diferencias se encuentran entre los espesores experimentales y los teóricos ya que los experimentales son sensiblemente superiores, prácticamente el doble. Hay que tener en cuenta que el valor teórico se obtiene considerando una compactación perfecta de la muestra. Tal y como se ha observado por FESEM esta compactación dista mucho de ser la que resulta con las películas obtenidas en este trabajo, lo que explica las discrepancias encontradas. Por lo tanto, hay que tener precaución a la hora de manejar los valores de los espesores teóricos calculados asumiendo la máxima compactación. Existen muchos factores que pueden contribuir a la falta de homogeneidad en las películas, tales como imperfecciones en la superficie del sustrato, diferencias de volumen entre las gotas eyectadas por formación de satélites, o procesos ligados al secado y curado por efecto de la diferente velocidad de evaporación del disolvente en diferentes regiones de la película. Tampoco hay que olvidar que la descomposición de la materia orgánica que

contiene la tinta no puede producirse a la misma velocidad ni por exactamente las mismas reacciones químicas en las regiones próximas a una atmósfera oxidante o en contacto con un sustrato inerte.

La Tabla 3.13 recoge el valor de la resistencia de capa de las películas obtenidas con la Tinta 07 y la Tinta 08 para diferentes temperaturas de curado en aire y diferentes espesores.

Tabla 3.13. Resistencia de capa en función del espesor y contenido en sólidos en la tinta.

| | 300°C | | 350°C | | 400°C | |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Tinta 07 | Tinta 08 | Tinta 07 | Tinta 08 | Tinta 07 | Tinta 08 |
| | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | |
| 1 pasada | No | No | No | 407,9 | No | 439,6 |
| 2 pasadas | 108,8 | 77,1 | 213,0 | 58,9 | 140,5 | 36,3 |
| 3 pasadas | 136,0 | 54,4 | 158,6 | 54,4 | 90,6 | 12,7 |
| 4 pasadas | 172,2 | 40,8 | 72,5 | 36,3 | 45,3 | 7,2 |
| 5 pasadas | 122,4 | 33,5 | 63,5 | 29,5 | 36,3 | 4,5 |

| | 450°C | | 500°C | | 550°C | |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Tinta 07 | Tinta 08 | Tinta 07 | Tinta 08 | Tinta 07 | Tinta 08 |
| | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | |
| 1 pasada | No | 41,2 | No | 11,6 | No | 10,9 |
| 2 pasadas | 18,1 | 13,9 | 12,7 | 5,9 | 12,7 | 3,8 |
| 3 pasadas | 10,0 | 6,9 | 6,8 | 2,9 | 5,0 | 1,7 |
| 4 pasadas | 9,1 | 4,7 | 2,3 | 1,6 | 2,0 | 0,9 |
| 5 pasadas | 5,0 | 3,5 | 1,6 | 0,8 | 0,7 | 0,6 |

Como se puede observar, la resistencia de capa (media aritmética del valor de cinco probetas) disminuye o, lo que es equivalente, la conductividad eléctrica aumenta, al aumentar el espesor de las películas gracias a un mayor número de pasadas del cabezal de impresión, y también al aumentar el contenido en sólidos (NPs de ITO) en la tinta y la temperatura de curado. Similares resultados han sido descritos por Kim y col. [12], quienes observaron que la resistencia de capa de películas de ITO disminuía drásticamente al aumentar el espesor de las mismas de 40 nm a 870 nm.

La Figura 3.48 y la Figura 3.49 muestran macrografías de las películas obtenidas tras una y dos pasadas del cabezal de impresión, respectivamente, empleando la Tinta 07 con la resolución nativa. En el caso de una única pasada a 185 dpi, se pueden observar las líneas de los inyectores sin que se forme una capa continua. Es decir, con esta resolución no se logró una capa homogénea lo que puede deberse tanto a la baja resolución como a problemas de mojabilidad de la tinta. Hubiera sido necesaria una resolución superior, por ejemplo 740 dpi, para conseguir una película de ITO uniforme.



Figura 3.48. Detalle de una zona de un rectángulo impreso con la Tinta 07 tras una pasada del cabezal de impresión.

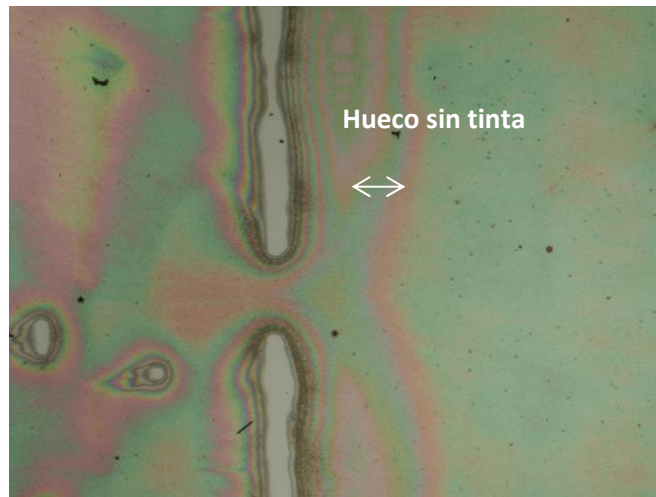


Figura 3.49. Detalle de una zona de un rectángulo impreso con la Tinta 07 tras dos pasadas del cabezal de impresión.

Al superponer nuevas capas de impresión, la superficie recubierta por la tinta se homogeneizó; con tres pasadas del cabezal a 185 dpi se consiguió un recubrimiento completo (véase la Figura 3.50).

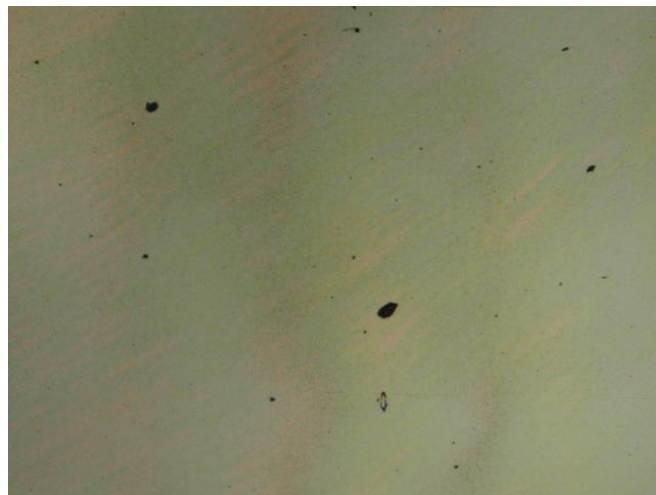


Figura 3.50. Detalle de una zona de un rectángulo impreso con la Tinta 07 tras tres pasadas del cabezal de impresión. Los puntos negros son suciedad depositada sobre la película de ITO.

Es necesario, como mínimo, tres pasadas de impresión a esta resolución para conseguir una capa perfectamente homogénea, uniforme y sin defectos, y con mejores valores de conductividad.

3.5.4 Homogeneidad eléctrica de las pistas impresas

El ITO es el material más empleado para la fabricación de pantallas táctiles [8], [9]. En esta aplicación, la homogeneidad de las propiedades eléctricas de las películas obtenidas es fundamental ya que de ello depende que la pantalla tenga una buena resolución y una rápida respuesta. Se realizó un ensayo sobre muestras impresas con la Tinta 07 sobre vidrio aplicando 4 pasadas de impresión para asegurar un buen recubrimiento. Los patrones de impresión consistieron en rectángulos de 90 mm x 18 mm, que se curaron a 550° C. El diseño incluía dos pistas de plata de 2 mm x 18 mm en los extremos del rectángulo, que se imprimieron una vez curado el ITO. Sobre los electrodos de plata se soldaron dos cables a los que se conectó una fuente de alimentación aplicando una diferencia de potencial de 9 V. Se dejó una de las puntas de medida fija en una posición del eje vertical (eje de ordenadas), y se fue midiendo la tensión con un voltímetro de banco a lo largo del eje x, tal y como se ilustra en la Figura 3.51.

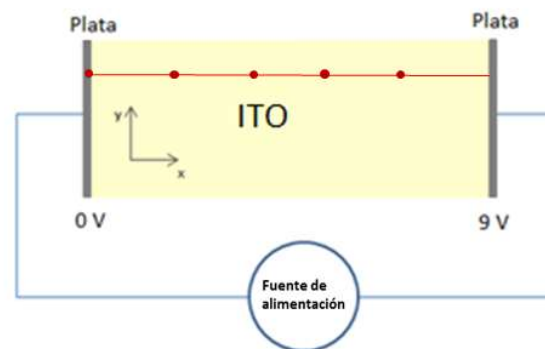


Figura 3.51. Esquema del dispositivo empleado para evaluar la homogeneidad de las propiedades eléctricas de las películas de ITO impresas.

En la Figura 3.52 se muestran los valores de voltaje registrados a lo largo del eje x para distintas posiciones de valores del eje y. Como puede observarse, el incremento del voltaje fue lineal y constante al aumentar la distancia entre los

puntos de medida por lo que las propiedades eléctricas de la Tinta 07 son muy homogéneas. Se obtuvieron resultados igualmente satisfactorios con la Tinta 08.

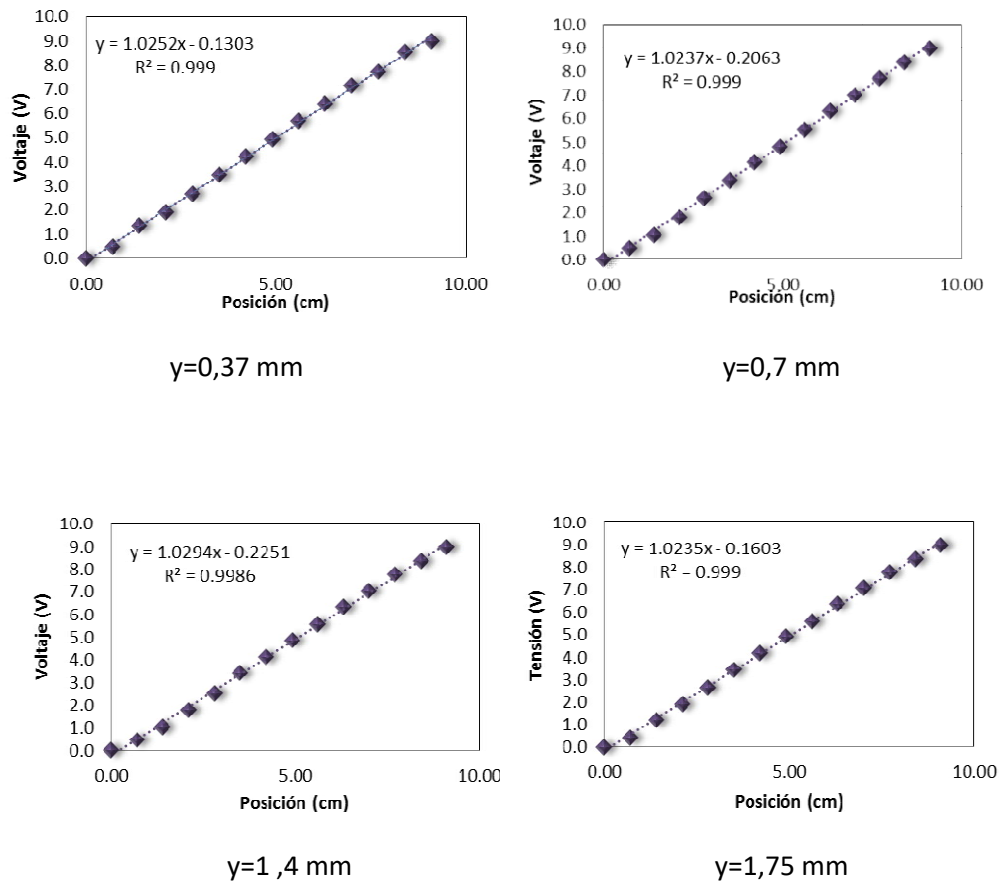


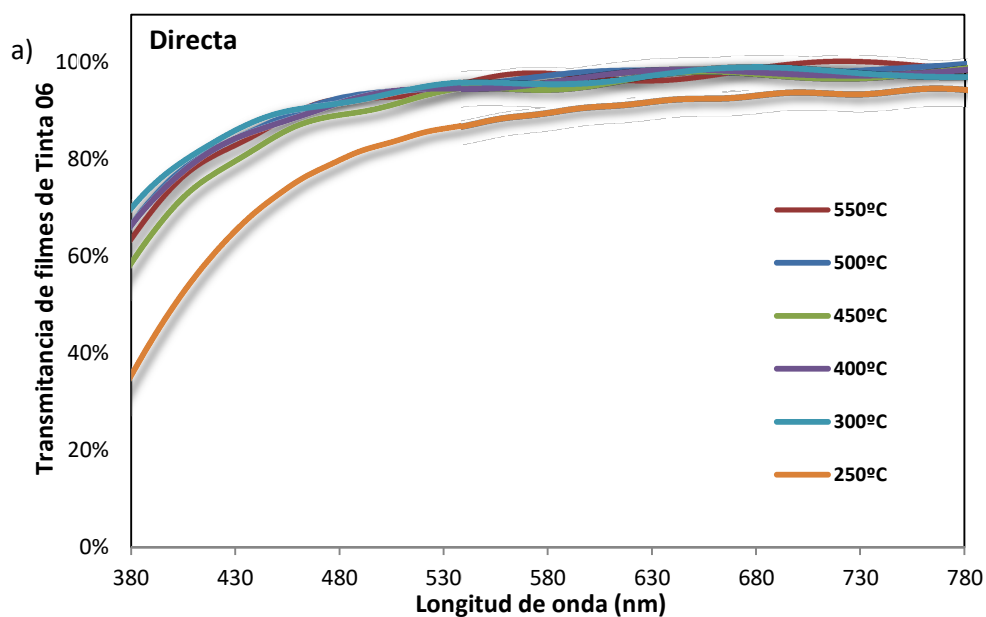
Figura 3.52. Evolución de la diferencia de potencial en una película de la Tinta 07. La linealidad observada indica una buena homogeneidad de las propiedades eléctricas.

Esta propiedad es importante a la hora de pensar en dispositivos como las pantallas táctiles, donde la respuesta al estímulo aplicado tiene que ser instantánea.

3.5.5 Transparencia de las películas de ITO impresas

La transparencia es una propiedad muy importante de las películas de ITO ya que su principal interés radica precisamente en ser un óxido transparente y conductor adecuado para aplicaciones optoelectrónicas.

La transparencia se evalúa a través de la transmitancia al paso de la radiación. Se prepararon muestras impresas sobre portamuestras de vidrio con la Tinta 06 que se curaron a diferentes temperaturas. Los espesores secos obtenidos rondaron los $0,85 \mu\text{m}$ y se midió la transmitancia directa y total dentro del rango visible del espectro empleando como blanco un portamuestras limpio sin imprimir.



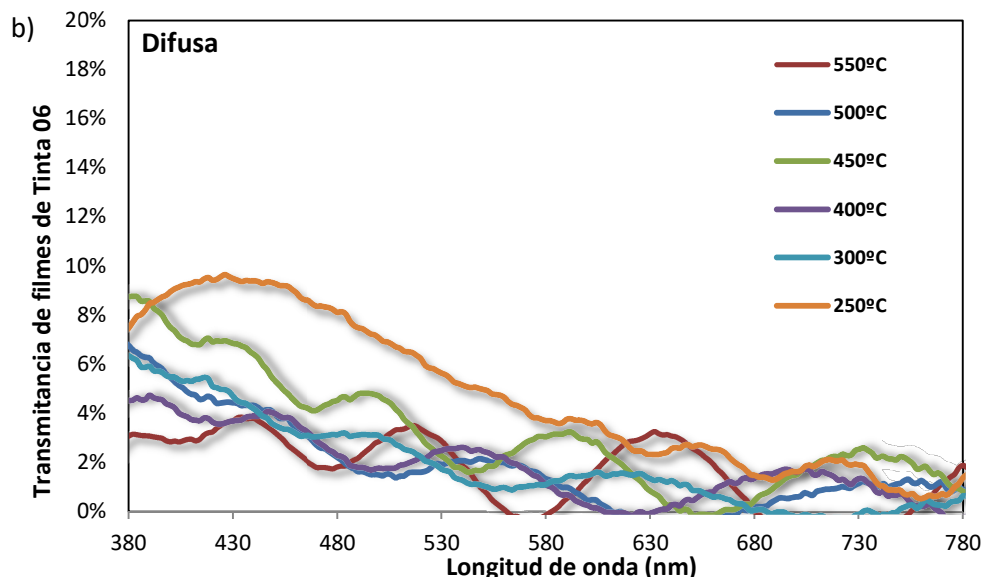


Figura 3.53. Efecto de la temperatura de curado sobre la transmitancia dentro del espectro visible de películas de la Tinta 06: a) componente directa; b) componente difusa.

Como se observa en la Figura 3.53, la transmitancia directa fue bastante similar en películas obtenidas con temperaturas de curado por encima de los 250 °C. La transmitancia (y la transparencia) fue superior para las películas curadas a 300 °C o temperaturas superiores. Además, la transparencia alcanzó valores muy elevados, siendo ésta mayor que el 95 % para longitudes de onda por encima de los 520 nm aproximadamente. La componente difusa se determina a través de la diferencia entre la transmitancia total y la directa. Cuanto mayor es la componente difusa, mayor es la dispersión de la luz con el resultado de la distorsión de la imagen. Al contrario que con la transmisión directa, al aumentar la temperatura de curado de la película disminuye la componente difusa por lo que mejoran las propiedades ópticas. Esto se debe a una mejor ordenación del material tras estar sometido a altas temperaturas, lo que contribuye a reducir la presencia de defectos que dispersan la luz en las uniones de grano. La mayor transmitancia difusa registrada correspondió a la película curada a la temperatura más baja (250 °C) alcanzando un máximo de cerca del 10 % a 430 nm.

Por lo que respecta al efecto del espesor de la película si se comparan los resultados proporcionados por películas curadas a 500 °C de 0,75 μm y 3 μm de espesor en seco (Figura 3.54) se comprueba que apenas existen diferencias, resultando una transmitancia directa muy elevada en ambos casos. A partir de aproximadamente 530 nm la transmitancia es superior al 95 % en ambos casos.

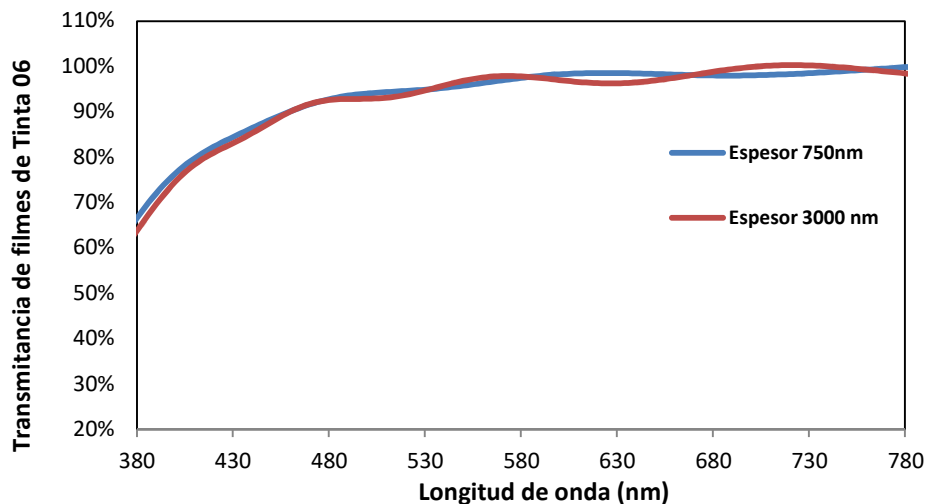


Figura 3.54. Efecto del espesor en la transmitancia directa de la Tinta 06 curada a 500 °C.

También se observa una mejora de la transmitancia con el aumento del contenido en sólidos de la tinta. Este efecto se puede observar en la Figura 3.55, donde se comparan los resultados proporcionados por películas de la Tinta 07 (20 % NPs) y la Tinta 08 (25 % NPs) en función de la temperatura de curado para radiación de 580 nm. Los valores obtenidos con estas tintas son peores que los obtenidos con la Tinta 06, esto es debido a la diferencia de tamaños entre los dos lotes empleados, lote 1 y lote 2. Por último, los valores alcanzados con la Tinta 08 fueron próximos o superiores al 90 % (adecuados para aplicaciones optoelectrónicas) para temperaturas de curado por encima de 300 °C.

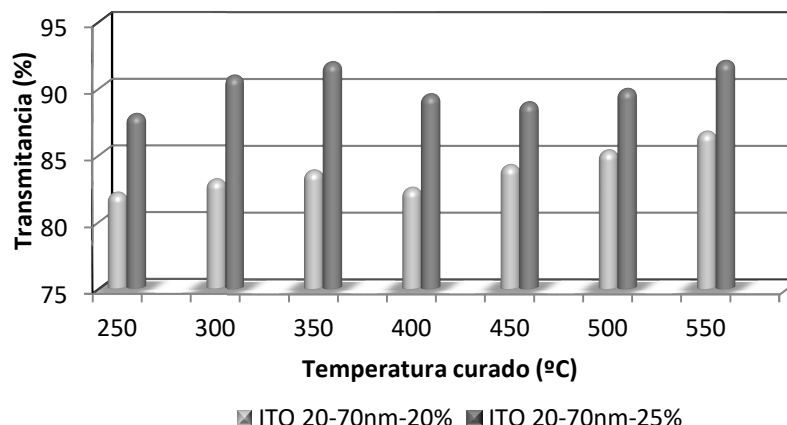


Figura 3.55. Efecto de la temperatura de curado sobre la transmitancia directa a 580 nm de películas de la Tinta 07 y la Tinta 08 para diferentes temperaturas de curado.

Soleimani-Gorgoni y col. [5] consiguieron transmitancias del 90,5 % tras un curado a 550 °C de una tinta formulada con un 8 % en peso de NPs. Jeong y col. [9] determinaron una resistencia de capa de 202,7 Ω/sq y una transmitancia del 88 % con una tinta que contenía 30 % en peso de NPs de ITO curada a 450 °C. Hsiang-Yu Lai y col. [13] refirieron que a medida que se aumentaban los ciclos de impresión, el espesor de la muestra aumentaba pero su transparencia disminuía hasta un 80%. Por otro lado, estudios llevados a cabo por H. Wang y col. [14] lograron un valor mínimo de resistencia de capa de 570 Ω/sq y 30 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ después de un curado con microondas a 400°C, por lo que con tratamientos térmicos más efectivos se mejora la sinterización de las NPs.

El ITO depositado por técnicas convencionales de alto vacío presenta, en general, transmitancias superiores al 90 % para espesores muy bajos, 100 nm. El ITO depositado sobre PET por técnicas convencionales suministrado por FECLEAR, por ejemplo, presenta una transmitancia a una longitud de onda de 550 nm de 90,5 % y una resistencia de capa de 150 Ω/sq . En estudios llevados a cabo por Xiao y col. [15] depositaron ITO sobre PET y sobre otros sustratos empleando técnicas de deposición convencionales a temperatura ambiente, obteniendo en algunos casos transmitancias superiores al 90 % y valores de resistencia de capa entre 17 y 74 Ω/sq . Estos resultados son superiores a los

logrados mediante tecnología inkjet si bien la técnica de preparación es significativamente más costosa. En otro estudio llevado a cabo por H. Kim y col. [12] consiguieron valores de resistividad entre $1,8-2,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y transmitancias entre 85 y 90% en función del espesor depositado, entre 30 y 400 nm, por técnicas láser. Por lo que mediante técnicas convencionales también se mejora la resistividad con el aumento de espesor.

3.6 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el procedimiento con el que se ha realizado el desarrollo de una tinta de ITO funcional a partir de NPs comerciales. Se ha comprobado que no es fácil conseguir una película impresa homogénea que proporcione buenas propiedades eléctricas y ópticas. En este sentido, es importante que las NPs empleadas presenten una distribución de tamaños de partícula estrecha, y ajustar las condiciones de dispersión, en especial la energía aplicada, durante la preparación de la formulación. También es importante llevar a cabo el curado a una temperatura suficientemente alta como para eliminar la materia orgánica y poder sinterizar las NPs, aunque se debe tener presente la máxima temperatura que puede soportar el sustrato sobre el que se realiza la impresión. Se ha podido comprobar que esta sinterización es una pequeña deformación de las NPs que forman cuellos entre ellas, de manera que haya un camino continuo. Pero, para conseguir un filme libre de defectos y sin huecos como el que se consigue por técnicas convencionales, es necesario, además de una buena película impresa, someter a la muestra a altas temperaturas y altos tiempos de manera que se consiga una fusión parcial de las NPs. Cuando esto ocurre, los valores de la resistividad mejoran mucho.

La transmitancia también se ve favorecida cuando se somete a temperaturas más elevadas ya que la película lograda presenta menos defectos y la componente difusa disminuye.

El desarrollo de la tinta se ha concretado en los siguientes aspectos:

1. Se ha establecido el contenido de NPs de ITO para que la tinta sea funcional, compatible con la tecnología inkjet, y sea estable a lo largo del tiempo en estado de dispersión.

2. El éxito de la formulación incluye la incorporación de ligantes (además de un vehículo y dispersante adecuados) y unas condiciones de molienda (duración y energía aplicada) apropiadas. Los valores de estos parámetros, así como las condiciones del curado térmico, deben establecerse dentro de intervalos que puedan ser trasladados al entorno industrial.
3. La síntesis de las tintas y las propiedades funcionales resultantes han mostrado muy buena reproducibilidad.
4. Se ha llevado a cabo un estudio de impresión en un cabezal comercial piezoeléctrico de la marca XAAR obteniendo resultados satisfactorios en cuanto a comportamiento de la tinta dentro del cabezal.
5. Se han caracterizado las propiedades funcionales, eléctricas y ópticas de las tintas, habiendo obtenido resultados próximos a formulaciones comerciales, y adecuados para aplicaciones de electrónica impresa.
6. La preparación de tintas a partir de NPs comerciales queda expuesta a problemas relacionados con la garantía del suministro y características de los diferentes lotes. Esto se ha podido comprobar en este trabajo, en el que la fase inicial del trabajo de formulación y el desarrollo final se ha tenido que realizar con lotes de NPs del mismo proveedor que diferían sensiblemente en el tamaño y la distribución de tamaños de partícula. No obstante, la estrategia de síntesis se ha mostrado lo suficientemente robusta como para que con un adecuado ajuste de las principales variables puestas en juego se hayan conseguido resultados suficientemente satisfactorios en todos los casos.

REFERENCIAS

- [1] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, Third. 2006.
- [2] K. Jong-Woong, C. Jangwoo, H. Sung-Jei, H. Jeong-In, and K. Young-Sung, "Effects of the Concentration of Indium-tin-oxide (ITO) Ink on the Characteristics of Directly-printed ITO Thin Films," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 57, no. 61, p. 1794, Dec. 2010.
- [3] K. Woo, D. Jang, Y. Kim, and J. Moon, "Relationship between printability and rheological behavior of ink-jet conductive inks," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 7015–7021, 2013.
- [4] S. J. Hong, J. W. Kim, J. W. Lim, G. S. Choi, and M. Isshiki, "Characteristics of Printed Thin Films Using Indium Tin Oxide (ITO) Ink," *Mater. Trans.*, vol. 51, no. 10, pp. 1905–1908, 2010.
- [5] A. Soleimani-Gorgani, E. Bakhshandeh, and F. Najafi, "Effect of dispersant agents on morphology and optical-electrical properties of nano indium tin oxide ink-jet ink," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 12, pp. 2959–2966, 2014.
- [6] I. Maksimenko, M. Gross, T. Königer, H. Münstedt, and P. J. Wellmann, "Conductivity and adhesion enhancement in low-temperature processed indium tin oxide/polymer nanocomposites," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 10, pp. 2910–2915, Mar. 2010.
- [7] N. Kölpin, M. Wegener, E. Teuber, S. Polster, L. Frey, and A. Roosen, "Conceptual design of nano-particulate ITO inks for inkjet printing of electron devices," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 4, pp. 1623–1631, 2012.
- [8] S.-J. Hong, J.-W. Kim, and J. I. Han, "Improvement of electrical properties of printed ITO thin films by heat-treatment conditions," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 1, pp. S202–S205, Jan. 2011.
- [9] J. A. Jeong, J. Lee, H. Kim, H. K. Kim, and S. I. Na, "Ink-jet printed transparent electrode using nano-size indium tin oxide particles for organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1840–1844, Oct. 2010.
- [10] J. Ederth, P. Heszler, A. Hultaker, G. . Niklasson, and C. . Granqvist, "Indium tin oxide films made from nanoparticles: models for the optical and electrical properties," *Thin Solid Films*, vol. 445, no. 2, pp. 199–206, Dec. 2003.
- [11] P. Antoniammal and D. Arivuoli, "Size and shape dependence on melting temperature of gallium nitride nanoparticles," *J. Nanomater.*, vol. 2012, no. 3, pp. 1–11, 2012.
- [12] H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Pique, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, "Effect of film thickness on the properties of indium tin oxide thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 10, pp. 6021–6025, 2000.

- [13] H.-Y. Lai, T.-H. Chen, and C.-H. Chen, "Optical and electrical properties of ink-jet printed indium–tin-oxide nanoparticle films," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 21–22, pp. 3336–3339, 2011.
- [14] M. Hwang, B. Jeong, J. Moon, S.-K. Chun, and J. Kim, "Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 14, pp. 1128–1131, Aug. 2011.
- [15] Y. Xiao, F. Gao, G. Dong, T. Guo, Q. Liu, D. Ye, and X. Diao, "Amorphous indium tin oxide films deposited on flexible substrates by facing target sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 155–159, 2014.

CAPÍTULO 4

TINTAS BASADAS EN OTRAS NPS DE ITO

4

TINTAS BASADAS EN OTRAS NPs DE ITO

En este capítulo se describe la preparación de tintas de ITO para impresión inkjet basadas en NPs comerciales aplicando los principios establecidos en los capítulos precedentes pero empleando el producto de otro proveedor que suministra NPs con un tamaño de partícula primario más pequeño. Con este estudio se pretende, por un lado, incidir en la robustez del método de preparación ante un eventual cambio de proveedor y, por otro lado, comprobar si se producen cambios importantes en la funcionalidad de la tinta. Como se ha explicado en el capítulo anterior, se ha podido adaptar el método de preparación ante un cambio de lote del producto comercial, pero las nuevas propiedades eléctricas empeoraron apreciablemente. Se decidió identificar otro proveedor que suministrase NPs de ITO con una distribución estrecha de pequeños tamaños de partícula.

4.1 Nuevas nanopartículas de ITO comerciales (EVONIK)

En este apartado se comparan las nuevas NPs suministradas por EVONIK Industries (VP ITO TC8) con las de IOLITEC, empleadas en las formulaciones desarrolladas hasta este momento en este trabajo. Las NPs de EVONIK presentan una superficie específica de $35 \text{ m}^2/\text{g}$ lo que supone un tamaño medio de partícula de 20-25 nm. Estas nanopartículas se suministran en forma de polvo de color azul, diferente por tanto al color amarillo pardo de las de IOLITEC. La diferencia de color suele asociarse a vacantes de oxígeno presentes en el material que es lo que le confiere propiedades conductoras. En general el ITO presenta una composición saturada en oxígeno. El ITO azul, en cambio, presenta mayores vacantes de oxígeno en su estructura por lo que contribuye a esa tonalidad [1].

En primer lugar se examinaron las NPs de EVONIK, a las que también nos referiremos como ITO azul, en el microscopio electrónico de barrido para determinar su morfología. En la Figura 4.1 se muestra una micrografía de las NPs de EVONIK tal y como se recibieron, mientras que en la Figura 4.2 se muestra una micrografía de las NPs de IOLITEC (amarillas).

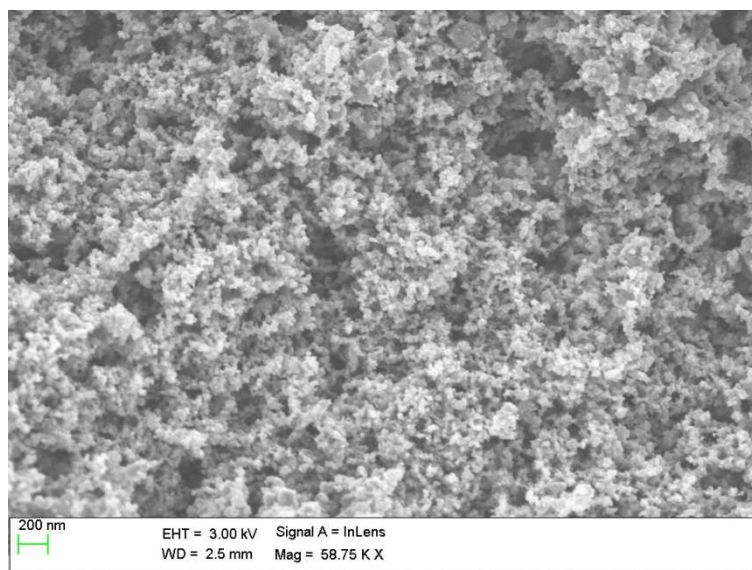


Figura 4.1. Micrografía FE-SEM de las NPs de ITO de EVONIK (azul) tal y como se recibieron.

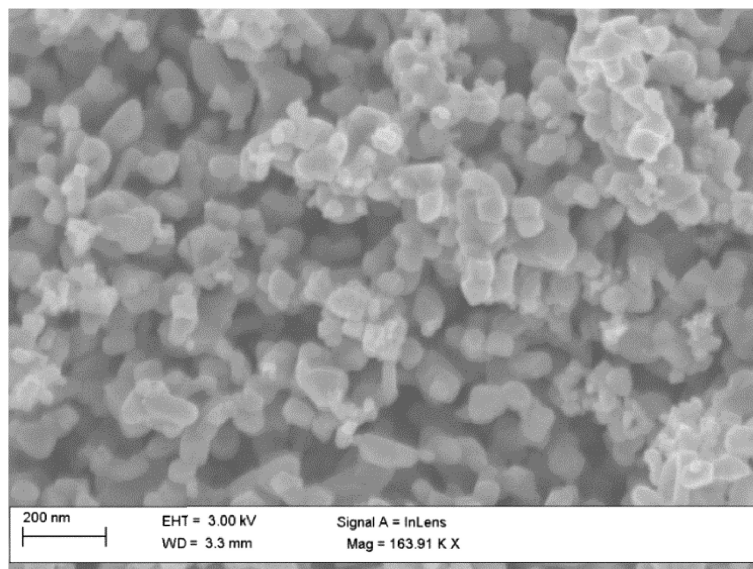


Figura 4.2. Micrografía FE-SEM de las NPs de ITO de IOLITEC (amarillo) tal y como se recibieron.

Como se puede observar, en ambos casos se aprecian aglomerados, si bien el ITO azul se distingue por contener NPs primarias más pequeñas, de unos 20 nm, y por una distribución más uniforme. El ITO amarillo contiene NPs con una mayor variedad de formas y tamaños, que en muchos de los casos alcanzan, e incluso superan, los 100 nm.

4.2. Formulación de la tinta

Como punto de partida se consideró la formulación desarrollada para las NPs de IOLITEC, dando ahora como resultado la Tinta 09 que contaba de: vehículo constituido por EtOH/EG en proporción 45/55 % en peso, 25 % en peso de NPs de ITO azul (EVONIK), 2,5 % referido al peso de NPs de S.41000, como dispersante y un 2 % referido al peso de NPs de PVP 10, como ligante. Tras la dispersión mecánica de los componentes, el medio se procesó en el molino de bolas durante 300 min aplicando 0,40 kW·h. Se extrajeron alícuotas cada 60 min para ser caracterizadas.

En la Tabla 4.1 se recogen los resultados de tamaño medio de partícula e índice de polidispersidad de la Tinta 09 obtenidos por dispersión dinámica de luz.

Tabla 4.1. Tamaño medio de partícula e índice de polidispersidad (Pdl) de las NPs de ITO en la Tinta 09 en función del tiempo de molienda cuando se aplican 0,40 kW·h.

| t molino (min) | Zaverage (nm) | | | | Pdl | | | |
|-------------------|---------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | Media | 1 | 2 | 3 | Media |
| 60 | 113,5 | 119,6 | 115,5 | 116,2 | 0,109 | 0,136 | 0,144 | 0,130 |
| 120 | 102,8 | 99,8 | 103,9 | 102,2 | 0,123 | 0,172 | 0,105 | 0,133 |
| 180 | 87,3 | 92,4 | 91,2 | 90,3 | 0,124 | 0,134 | 0,130 | 0,129 |
| 240 | 82,3 | 84,7 | 85,6 | 84,2 | 0,142 | 0,144 | 0,140 | 0,142 |
| 300 | 83,0 | 85,0 | 83,8 | 83,9 | 0,156 | 0,140 | 0,136 | 0,144 |

El tamaño medio de partícula fue disminuyendo con el tiempo de dispersión desde valores iniciales por encima de los 110 nm hasta los 84 nm, aproximadamente, que se alcanzan tras 4 h de operación con el molino. El Pdl se mantuvo relativamente constante dentro de unos valores entre 0,130 y 0,144 que corresponden a una distribución polidispersa con anchura moderada. Estos resultados vienen a ser equivalentes a los obtenidos con la Tinta 04 (ITO amarillo, Lote 1) cuando la molienda se extendió hasta los 700 min aplicando 0,20 kW·h. Son, por tanto, tamaños menores a los resultantes con el Lote 2 de NPs de ITO amarillo, que proporcionó tamaños medios de agregado de unos 110 nm.

En la Figura 4.3 se muestra el aspecto de la Tinta 09 formulada con las NPs de EVONIK. Se observa claramente la tonalidad azulada que adopta la tinta en consonancia con el color de las nuevas NPs de ITO.

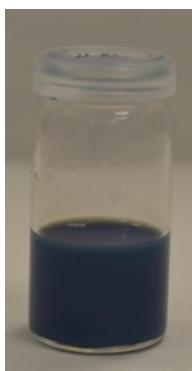


Figura 4.3. Tinta 09 formulada con las NPs de EVONIK (ITO azul).

En la Figura 4.4 se compara la evolución del tamaño medio de los agregados en función del tiempo de molienda para la Tinta 08 (ITO IOLITEC, Lote 2) y la Tinta 09 (ITO EVONIK), que se distinguen en el proveedor de las NPs mientras que los restantes parámetros relacionados con la formulación son idénticos.

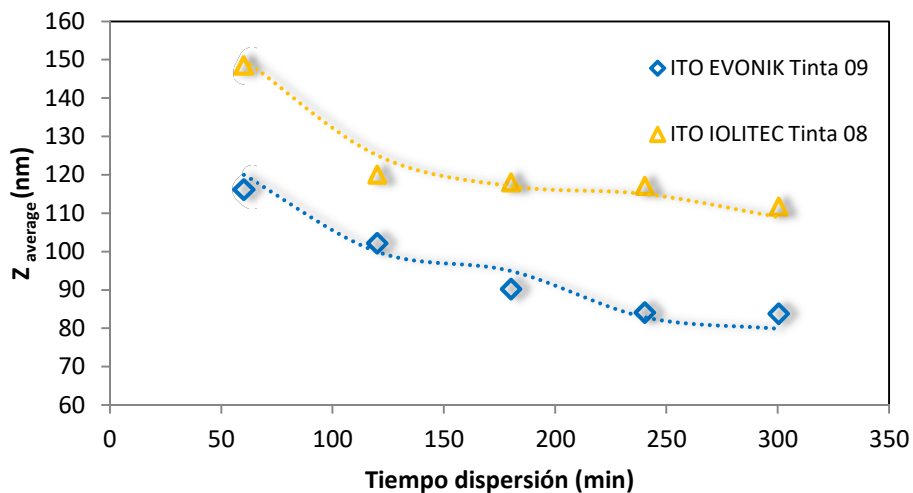


Figura 4.4. Comparación del tamaño medio de los agregados de la Tinta 08 y la Tinta 09 en función del tiempo de dispersión.

Es evidente que la Tinta 09 contiene agregados de mucho menor tamaño medio que la Tinta 08. Tras 60 min, el tamaño medio de los agregados de ITO azul alcanzó unos 116 nm, mientras que el de los de ITO amarillo se mantuvo en unos 150 nm aproximadamente. El tamaño medio final tras 5 h de molienda se redujo hasta los 84 nm para el ITO azul y hasta los 109 nm para el amarillo. Claramente el tamaño original influye en el resultado ya que, a pesar de aplicar un tiempo de dispersión muy prolongado, se mantiene una diferencia entre los tamaños promedio similar a la inicial.

Para comprobar la estabilidad de la nueva tinta se volvió a realizar la caracterización por dispersión dinámica de luz una vez transcurridos 2 meses desde la preparación de la tinta; los resultados se incluyen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Estudio de estabilidad de la Tinta 09.

| Muestra | Zaverage (nm) | | | | Pdl | | | |
|-------------|---------------|------|------|-------------|-------|-------|-------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | Media | 1 | 2 | 3 | Media |
| Preparación | 83,0 | 85,0 | 83,8 | 83,9 | 0,156 | 0,140 | 0,136 | 0,144 |
| 2 meses | 79,9 | 79,8 | 80,0 | 79,9 | 0,147 | 0,143 | 0,144 | 0,145 |

Como puede observarse la estabilidad fue muy buena ya que la distribución de tamaños conservó sus propiedades, tanto el valor promedio como el índice de polidispersidad. Estos resultados demuestran que la formulación desarrollada para preparar tintas de ITO a partir de NPs comerciales es robusta, al ser apta para productos de diferentes proveedores que muestran unas distribuciones de tamaño de partícula también diferentes.

4.3. Ensayos de impresión

4.3.1 Impresión sobre Kapton®

Los ensayos se realizaron en la plataforma de impresión con el cabezal piezoeléctrico XAAR 128 empleando 185 dpi de resolución nativa y con tamaño de gota de 40 pl. Se aplicó el mismo protocolo de trabajo ya descrito en los capítulos precedentes para acondicionar el cabezal y la tinta. Al igual que con el resto de tintas de ITO, se procedió a la impresión de diversos diseños primero en papel para ajustar los parámetros básicos y a continuación sobre Kapton®.

El comportamiento de la tinta dentro del cabezal fue excelente. No se produjo la obstrucción de ninguno de los inyectores tras dejar reposar la tinta en el cabezal durante 5 min e imprimir sin realizar limpieza ni purga. A continuación, la tinta se dejó en reposo dentro del cabezal durante 30 min y después se realizó una nueva impresión sin purga previa; todos los inyectores funcionaron correctamente.

Antes de imprimir sobre el sustrato flexible Kapton®, éste se limpió con isopropanol para eliminar posibles restos de suciedad y se esperó a que se secase por completo. Como se muestra en el ejemplo que incluye en la Figura 4.5, la Tinta 09 se pudo imprimir sobre este sustrato con muy buenos resultados. No aparecieron satélites y la definición fue satisfactoria para la antena que constituye el patrón de este caso y que se obtuvo con dos pasadas del cabezal de

impresión. Los anchos de línea impresos fueron de 1,13 mm en promedio frente a los 1,10 mm del patrón, lo que supone una desviación de tan solo 30 μm .

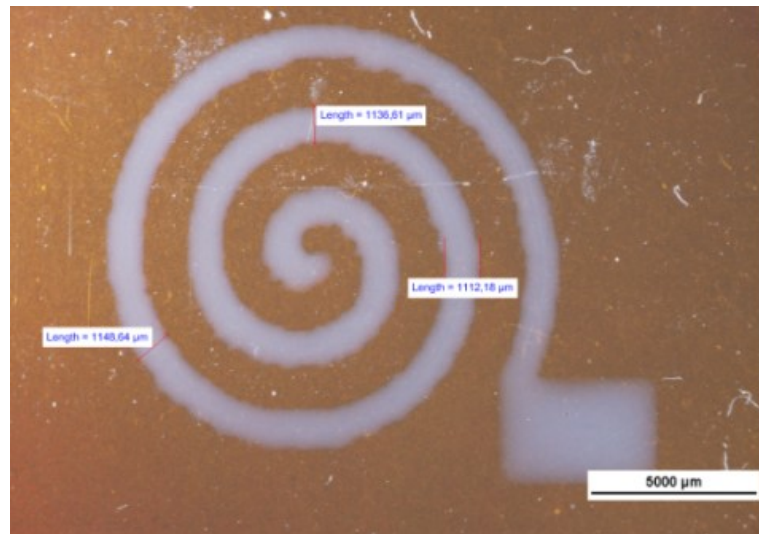


Figura 4.5. Ensayo de impresión de una antena sobre Kapton® con la Tinta 09.

4.3.2 Adherencia de las películas impresas

Se realizaron ensayos de adherencia sobre una película impresa sobre vidrio con 5 pasadas del cabezal que se curó en aire a 450 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 min siguiendo la norma UNE-EN ISO 2409:2013. El espaciado aplicado con el peine de adherencia fue de 1 mm, en coherencia con el valor de espesor de la película que resultó ser menor que 60 μm . El resultado se muestra en la siguiente imagen. La Figura 4.6 muestra imágenes con los resultados obtenidos.

Tras realizar el enrejado y aplicar la cinta adhesiva, se observó que los bordes de las incisiones eran perfectamente lisos, y que ningún cuadrado del enrejado se desprendió.

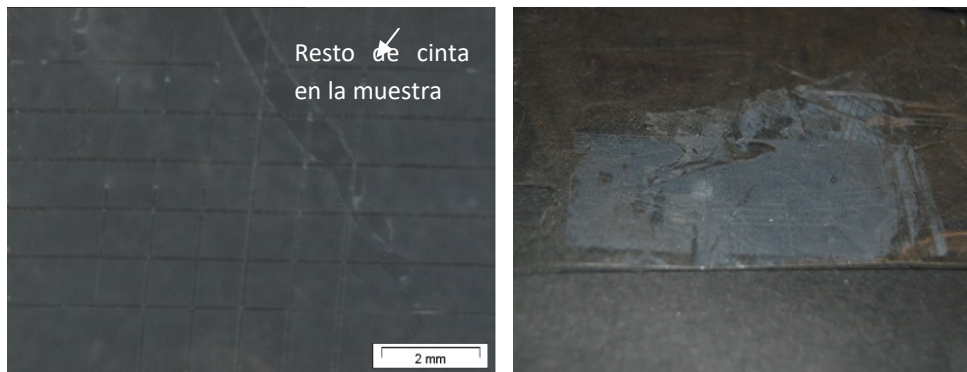


Figura 4.6. Ensayo de adherencia sobre una película curada de la Tinta 09 sobre vidrio.

La adherencia al sustrato fue buena. La clasificación lograda según la norma fue 0, correspondiendo a la mejor calificación posible. Al despegar la cinta se observaron algunos restos de material que quedaron adheridos, si bien la delaminación observada fue pequeña y no afecta a la buena calificación de los resultados del ensayo.

4.4 Propiedades eléctricas

4.4.1 Efecto de la temperatura de curado en la resistencia de capa

La caracterización de las propiedades eléctricas se realizó empleando extendidos sobre portamuestras de vidrio de la Tinta 09 por medio de una barra extensora que depositaba una película con un espesor en húmedo de $25\ \mu\text{m}$. Las muestras se sometieron a diferentes temperaturas de curado entre $250\ ^\circ\text{C}$ y $550\ ^\circ\text{C}$ en aire durante 30 min. Los valores de resistencia de capa obtenidos se muestran en la Figura 4.7.

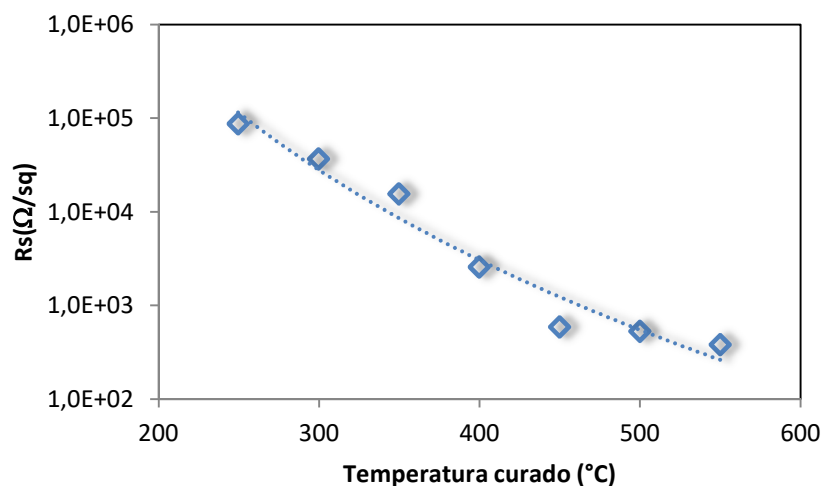


Figura 4.7. Resistencias de capa obtenidas con extendidos sobre vidrio de la Tinta 09 tras el curado en aire a diferentes temperaturas.

Al igual que con las formulaciones anteriores, la resistencia de capa disminuyó de forma apreciable al aumentar la temperatura de curado, lo que supone una mejora de las propiedades como conductor de la electricidad. Así, se pasó de una resistencia de capa de 860 kΩ/sq tras el curado a 250 °C a 390 Ω/sq si el curado se realiza a 550 °C, esto es, una reducción de la resistencia de capa de más de 3 órdenes de magnitud.

Estos valores son mejores que los obtenidos con cualquiera de las tintas desarrolladas en este trabajo empleando NPs del anterior proveedor, IOLITEC. Tomando como referencia el valor de la resistencia de capa tras el curado a 550 °C de extendidos sobre vidrio, la Tinta 06, que contenía 20 % en peso de NPs del Lote 1 de IOLITEC proporcionó 453 Ω/sq. Los resultados empeoraron con el Lote 2 de este proveedor: 820 Ω/sq con la tinta que contenía 20 % en peso de NPs (Tinta 07) y 540 Ω/sq con la que contenía 25 % en peso de NPs (Tinta 08).

El comportamiento eléctrico de las películas obtenidas con la Tinta 09 es muy positivo. Además, del conjunto de los resultados se desprende que las características de las NPs empleadas, tanto en cuanto a su distribución de tamaños (más estrecha o más ancha) y su naturaleza (ITO azul con más vacantes

de oxígeno que el amarillo) afecta, de forma notable, a las propiedades eléctricas finales. En principio interesan NPs de pequeño tamaño y con una distribución de tamaños lo más estrecha posible para favorecer que se formen películas compactas y homogéneas.

A continuación se muestran imágenes (Figura 4.8-Figura 4.10) obtenidas por FE-SEM de las películas resultantes tras someter los extendidos de la Tinta 09 a diferentes temperaturas de curado. Como ya sucediera con otras formulaciones no se aprecia un claro sinterizado de las NPs. Solo en la imagen de la película curada a 550°C se observan regiones con partículas más grandes como indicios del sinterizado.

Uno de los extendidos se curó a 650 °C durante 3 h, proporcionando una resistividad de 47,3 mΩ·cm. Este valor se puede comparar con los 53,7 mΩ·cm medidos para un extendido de la Tinta 06 obtenido en las mismas condiciones. Como referencia, la tinta comercial de ULVAC (NPs de 2 nm) presenta una resistividad de, solamente, 10 mΩ·cm tras un curado térmico bajo presión.

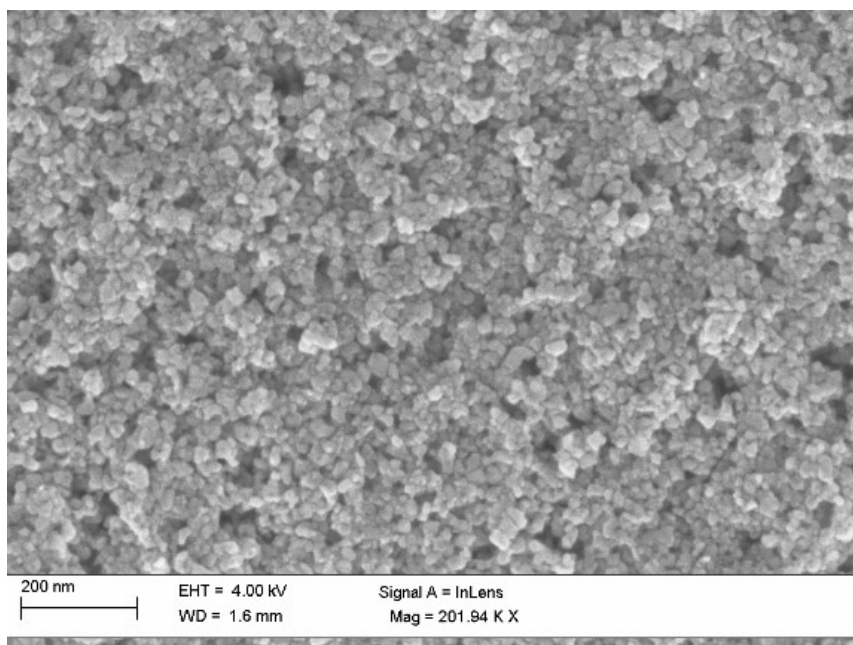


Figura 4.8. Micrografía FE-SEM de la película obtenida con la Tinta 09 tras curado a 350 °C.

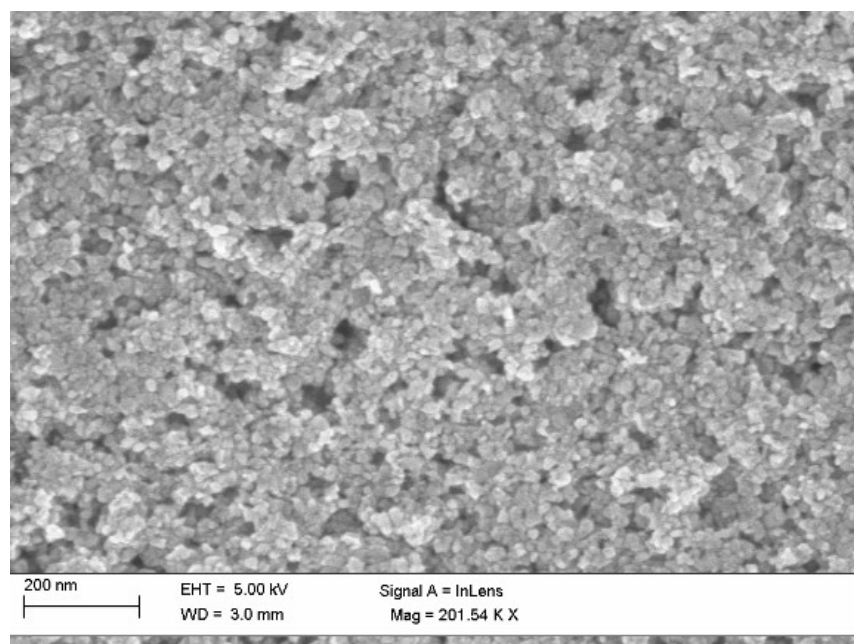


Figura 4.9. Micrografía FE-SEM de la película obtenida con la Tinta 09 tras curado a 450 °C.

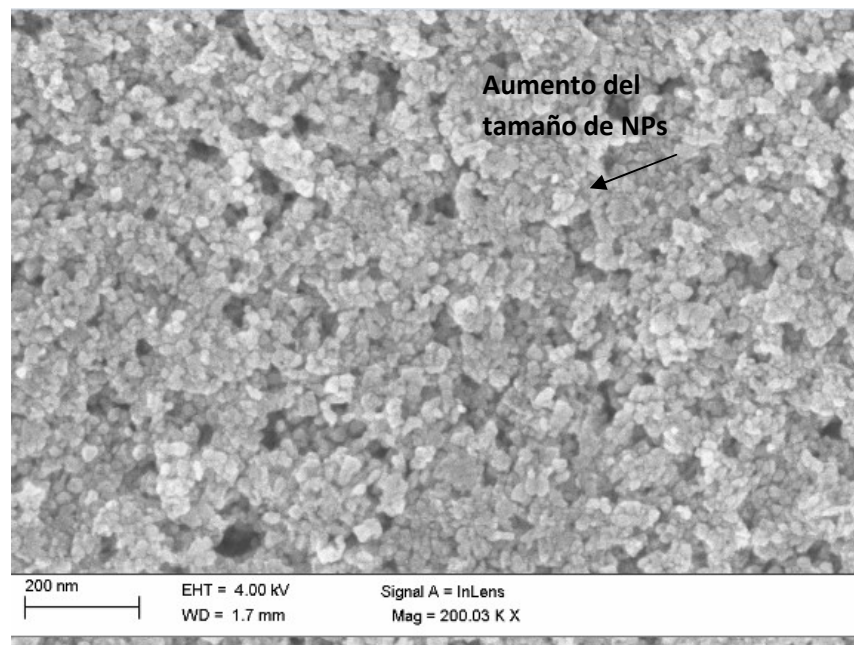


Figura 4.10. Micrografía FE-SEM de la película obtenida con la Tinta 09 tras curado a 550 °C.

Para poder contar con una mejor referencia, en la Figura 4.11 se muestra la superficie de una película obtenida con una tinta comercial de plata curada a 200 °C, según su ficha técnica. Aquí se observan con mayor claridad uniones entre las NPs si bien tampoco se logra una compactación intensa. En este caso, el sinterizado es más claro principalmente por dos motivos: i) la tinta contiene NPs de muy pequeño tamaño, mucho menor que el de las tintas preparadas en este trabajo, lo que reduce mucho la temperatura de fusión; ii) en estado másico, la plata funde a una temperatura inferior a la del ITO, por lo que en estado nanométrico la fusión de NPs de plata es incluso más sencilla que la del ITO.

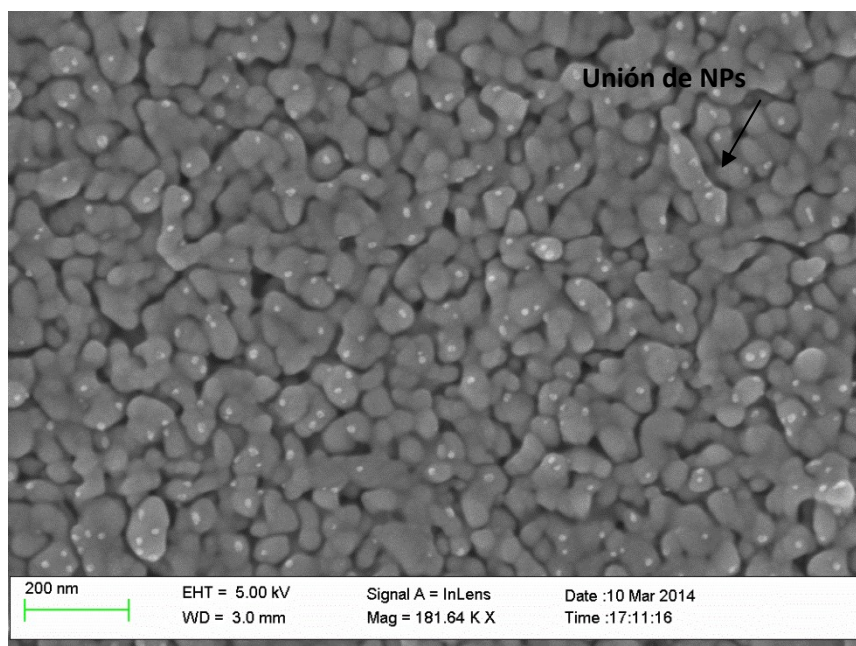


Figura 4.11. Micrografía FE-SEM de una película obtenida con una tinta comercial de plata curada a 200 °C.

4.4.2 Efecto del espesor de la película lograda en las propiedades eléctricas

En este apartado se presentan los resultados de la resistencia de capa de la película en función del espesor cuando la tinta se deposita mediante impresión inkjet. Para ello se imprimieron rectángulos de 18 mm de ancho (ancho máximo

del cabezal) y 90 mm de largo sobre portamuestras de vidrio de 10 cm x 2 cm. El espesor de las películas se controló por medio del número de pasadas del cabezal de impresión que contó con una resolución de 185 dpi en ambas direcciones. Las muestras impresas se curaron en aire a 450 °C.

El espesor de las muestras se determinó mediante perfilometría, eliminando los efectos de borde. Los valores resultantes variaron entre 0,70 μm y 2,76 μm para las películas obtenidas con una y cinco pasadas del cabezal, respectivamente, mientras que los valores teóricos correspondientes eran 0,46 μm y 2,28 μm . El valor experimental fue apreciablemente mayor que el teórico debido a la incompleta compactación alcanzada tras el curado de la tinta.

Se examinó por FE-SEM la calidad de la capa obtenida al partir de una película con el mismo espesor en húmedo inicial (4 μm) y tras someterla a diferentes temperaturas de curado (Figura 4.12-Figura 4.14).

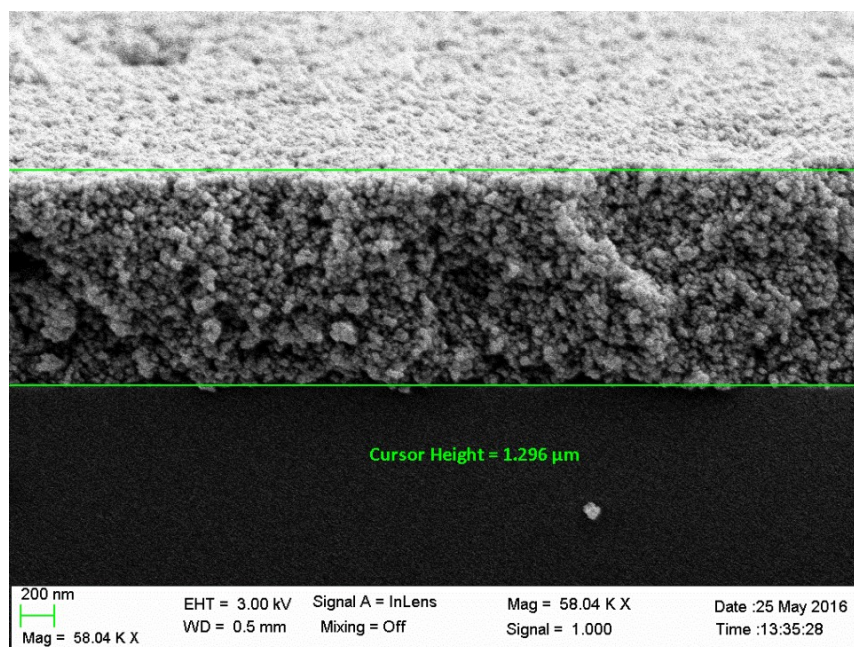


Figura 4.12. Corte transversal de una película de la Tinta 09 impresa por inkjet y curada a 250 °C.

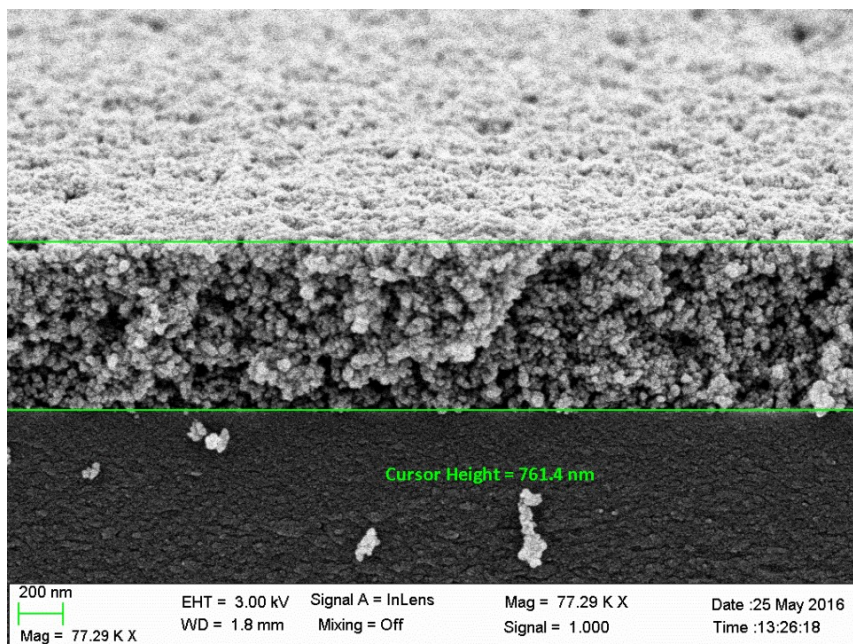


Figura 4.13. Corte transversal de una película de la Tinta 09 impresa por inkjet y curada a 450 °C.

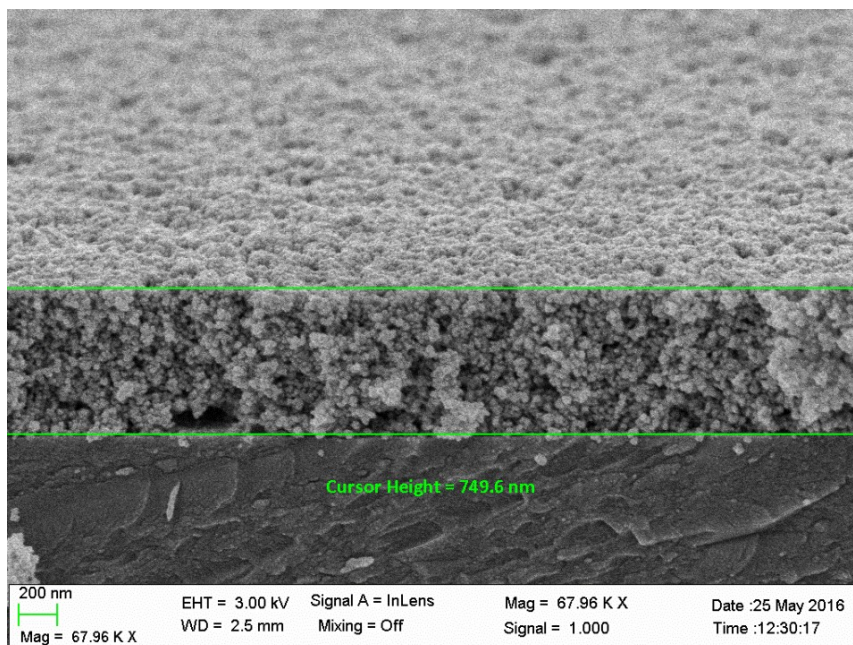


Figura 4.14. Corte transversal de una película de la Tinta 09 impresa por inkjet y curada a 550 °C.

Los valores de la resistencia de capa correspondientes se incluyen en la Tabla 4.3. Como se puede observar, la resistencia de capa disminuye significativamente al aumentar el espesor de la capa depositada (número de pasadas del cabezal de impresión) y al aumentar la temperatura de curado. Estos resultados son lógicos ya que estas condiciones llevan a un mayor contenido de sólidos en la película, una mayor compactación de la misma, y una eliminación más eficaz de la materia orgánica no conductora.

Tabla 4.3. Resistencias de capa de películas de la Tinta 09 impresas por inkjet y curadas a diferentes temperaturas en aire.

| | Medida sheet resistance ($k\Omega/sq$) | | | | | |
|-----------|--|-------|-------|--------|--------|-------|
| | 300°C | 350°C | 400°C | 450°C | 500°C | 550°C |
| 1 pasada | No | No | No | 2583,5 | 2538,1 | 122,4 |
| 2 pasadas | 31,7 | 31,7 | 27,2 | 23,6 | 2,3 | 1,0 |
| 3 pasadas | 22,7 | 20,4 | 18,1 | 10,0 | 1,8 | 0,7 |
| 4 pasadas | 15,0 | 13,6 | 9,1 | 5,4 | 1,1 | 0,5 |
| 5 pasadas | 13,6 | 9,1 | 6,8 | 1,8 | 0,6 | 0,4 |

Con una única pasada del cabezal a 185 dpi no se llegó a formar una capa continua conductora, como se observa en la Figura 4.15, en la que se aprecian las líneas de los inyectores. Incluso con dos pasadas del cabezal (Figura 4.16) se siguen formando zonas amplias sin imprimir.

Con la resolución nativa, son precisas al menos tres pasadas del cabezal de impresión para conseguir un resultado uniforme (Figura 4.17). La situación obviamente mejora si aún se aplica más tinta (Figura 4.18). Hay que tener en cuenta que la impresión aplicando la resolución nativa es el caso más exigente para una tinta ya que es la configuración en la que existe mayor distancia entre las gotas eyectadas.

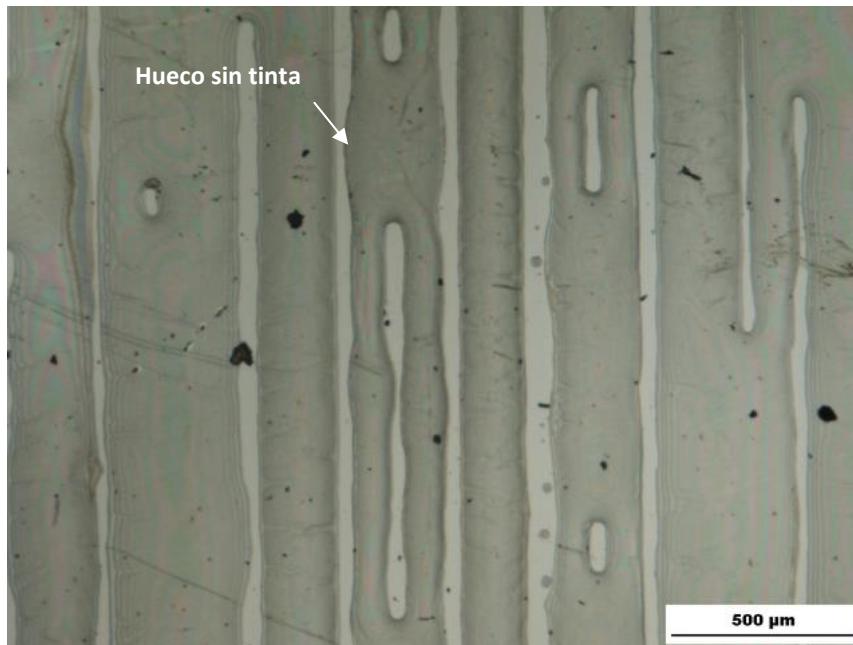


Figura 4.15. Detalle de una zona impresa con la Tinta 09 tras una pasada del cabezal de impresión.

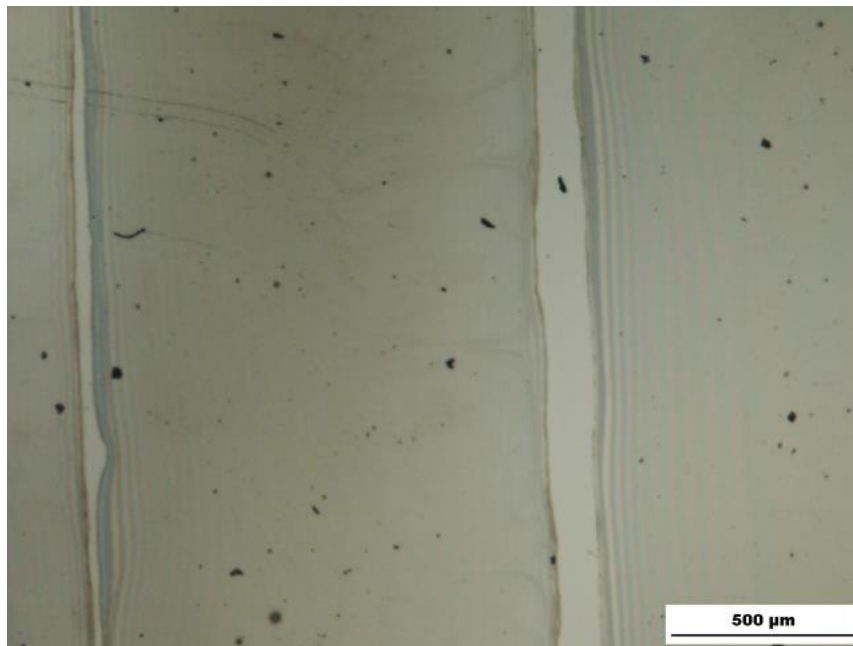


Figura 4.16. Detalle de una zona impresa con la Tinta 09 tras dos pasadas del cabezal de impresión.

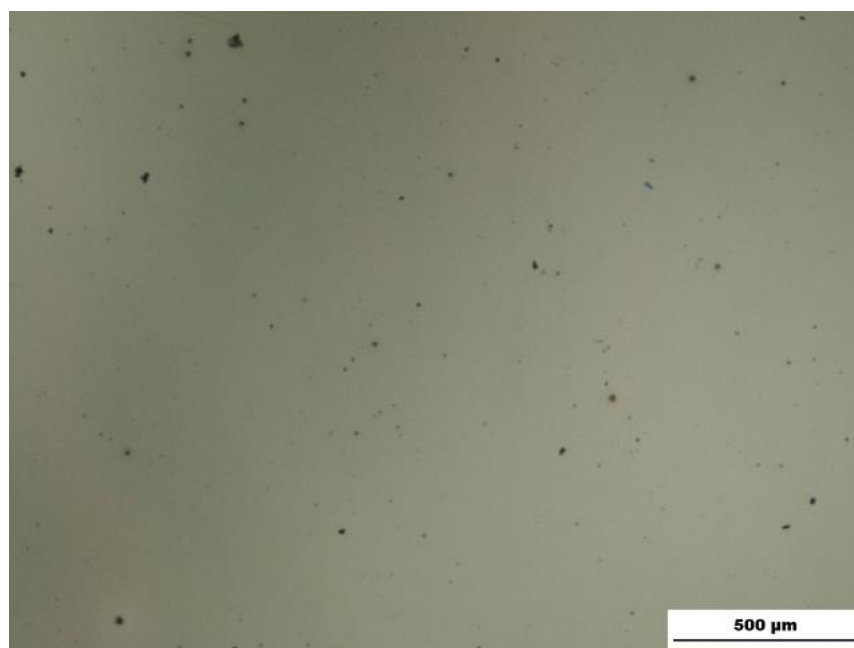


Figura 4.17. Detalle de una zona impresa con la Tinta 09 tras tres pasadas del cabezal de impresión.

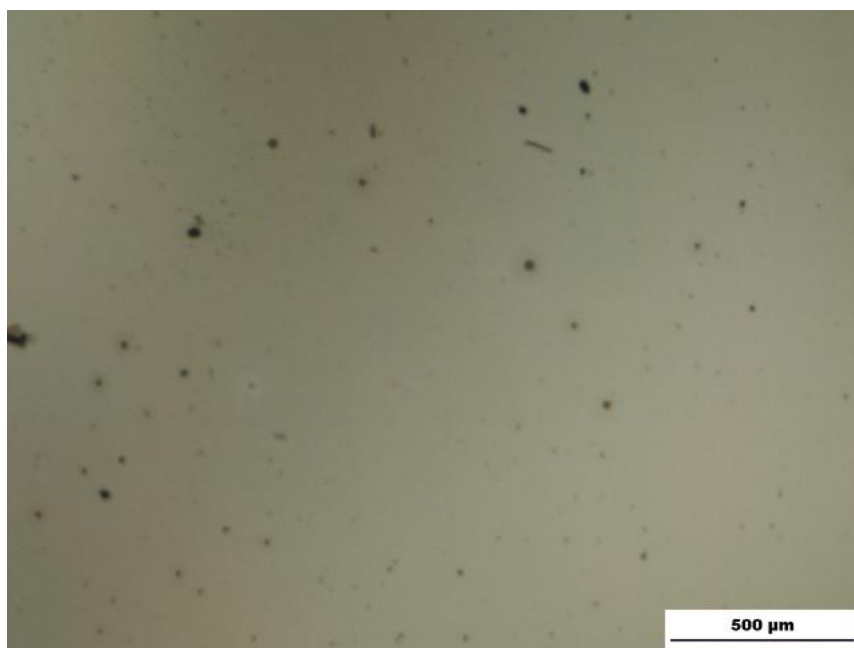


Figura 4.18. Detalle de una zona impresa con la Tinta 09 tras cuatro pasadas del cabezal de impresión.

A continuación se comparan las propiedades eléctricas de las películas obtenidas con la Tinta 08 (ITO amarillo, Lote 2) y la Tinta 09 (ITO azul), ambas con un 25 % en peso de NPs, cuando se aplican mediante inkjet variando el número de pasadas de impresión, es decir, el espesor. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Comparación de la resistencia de capa de películas impresas mediante inkjet con la Tinta 08 (ITO amarillo) y la Tinta 09 (ITO azul).

| | 300°C | | 350°C | | 400°C | |
|-----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | Azul | Amarillo | Azul | Amarillo | Azul | Amarillo |
| | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | |
| 1 pasada | No | No | No | 407,9 | No | 439,6 |
| 2 pasadas | 31,7 | 77,1 | 27,2 | 58,9 | 27,2 | 36,3 |
| 3 pasadas | 22,7 | 54,4 | 20,4 | 54,4 | 18,1 | 12,7 |
| 4 pasadas | 15,0 | 40,8 | 13,6 | 36,3 | 9,1 | 7,2 |
| 5 pasadas | 13,6 | 33,5 | 9,1 | 29,5 | 6,8 | 4,5 |

| | 450°C | | 500°C | | 550°C | |
|-----------|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | Azul | Amarillo | Azul | Amarillo | Azul | Amarillo |
| | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | | (kΩ/sq) | |
| 1 pasada | 2583,5 | 41,2 | 2538,1 | 11,6 | 122,4 | 10,9 |
| 2 pasadas | 23,6 | 13,9 | 2,3 | 5,9 | 1,0 | 3,8 |
| 3 pasadas | 10,0 | 6,9 | 1,8 | 2,9 | 0,7 | 1,7 |
| 4 pasadas | 5,4 | 4,7 | 1,1 | 1,6 | 0,5 | 0,9 |
| 5 pasadas | 1,8 | 3,5 | 0,6 | 0,8 | 0,4 | 0,6 |

Los resultados son coherentes con las observaciones realizadas al aplicar las tintas con las barras de extendido. La tinta que contiene ITO azul (EVONIK, Tinta

09) presentó, por lo general, valores significativamente mejores de la resistencia de capa que el ITO amarillo (IOLITEC, Tinta 08). Como se ha indicado anteriormente, esta diferencia se puede deber tanto al mayor número de vacantes de oxígeno del ITO azul, así como al menor tamaño medio y menor polidispersidad de su distribución de tamaños de partícula [2]. El resultado es que, por ejemplo, un curado a 350 °C tras cuatro pasadas del cabezal de impresión lleva a una película de la Tinta 09 con una resistencia de capa de 13,6 k Ω /sq que se eleva hasta 36,3 k Ω /sq con la Tinta 08. Con un curado a 500 °C y tres pasadas del cabezal, la película de ITO azul ve reducida su resistencia de capa casi un orden de magnitud, hasta los 1,8 k Ω /sq, mientras que la de ITO amarillo, aunque ve mejoradas más acusadamente sus propiedades eléctricas, alcanzó 2,9 k Ω /sq. El mejor resultado fue de 400 Ω /sq conseguido con la Tinta 09 y un curado a 550 °C tras cinco pasadas del cabezal de impresión.

Como ya se ha explicado, el hecho de tener un tamaño superior de NPs afecta drásticamente a la Tª de sinterizado, por este motivo al tener NPs más pequeñas y bien dispersas se consiguieron resultados mucho más óptimos [2].

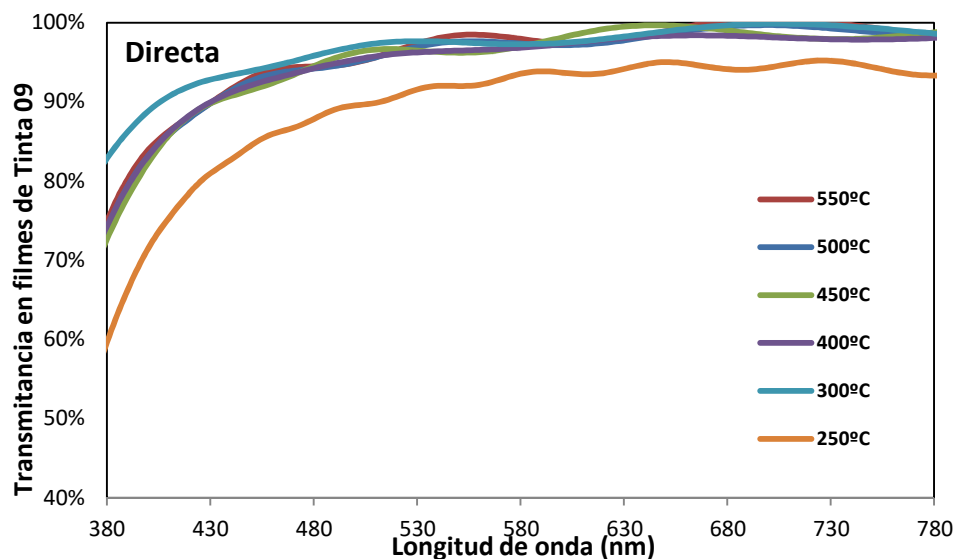
4.5 Propiedades ópticas

La transparencia es, junto con las propiedades para conducir la electricidad, el otro aspecto por el que el ITO es un material de gran importancia tecnológica para aplicaciones optoelectrónicas. La determinación exclusiva de las propiedades eléctricas supondría una caracterización incompleta de las películas de ITO obtenidas por impresión inkjet, de ahí que en este apartado se presenten las propiedades ópticas. Como se indicó anteriormente, la transparencia se evalúa a través de la transmitancia de las películas dentro del espectro visible. En concreto, interesa la denominada transmitancia directa como medida de la transparencia aunque hay que evaluar su componente difusa ya que supone dispersión de la luz y pérdida de nitidez.

Se prepararon muestras impresas por inkjet sobre portamuestras de vidrio. Las películas húmedas se curaron a diferentes temperaturas, resultando espesores en seco de unos 0,90 μ m; a continuación se midieron la transmitancia directa y la total dentro del intervalo visible de la radiación electromagnética. Como

blanco o referencia se empleó un portamuestras de vidrio limpio no sometido a impresión.

Los resultados se muestran en la Figura 4.19. La transmitancia directa fue similar tras el curado a diferentes temperaturas, con la excepción de la temperatura más baja, 250 °C, que proporcionó valores inferiores, sin llegar a rebasar el 95 %. Este comportamiento también se llegó a observar con las tintas de ITO amarillo y se puede deber a una incompleta descomposición de la materia orgánica cuando la temperatura de curado no es lo bastante elevada. Tras un curado por encima de los 250 °C, se consiguieron transmitancias directas muy próximas al 100 % dentro de buena parte del espectro visible, sobre todo para las longitudes de onda por encima de unos 650 nm. Por otro lado, la transmitancia difusa no evoluciona de forma clara con la temperatura de curado aunque tiende a disminuir al aumentar ésta, al igual que al aumentar la longitud de onda de la radiación.



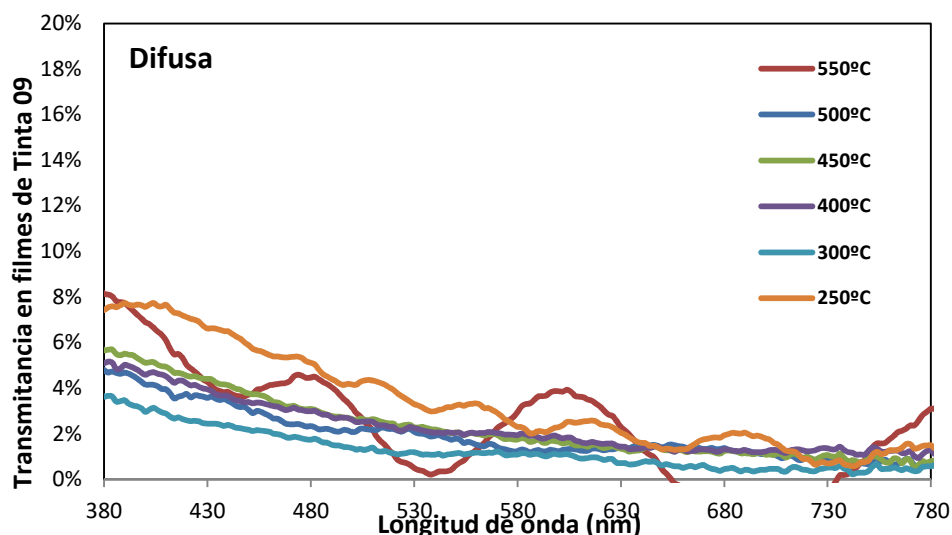


Figura 4.19. Efecto de la temperatura de curado sobre la transmittancia dentro del espectro visible de películas de la Tinta 09: a) componente directa; b) componente difusa.

4.6 Conclusiones

La principal conclusión que se puede extraer del estudio presentado en este capítulo es que el método de síntesis de tintas funcionales de ITO desarrollado en este trabajo es robusto. Esta es una cuestión importante de cara a una eventual comercialización ya que en ocasiones un proceso se puede encontrar expuesto a incertidumbre en cuanto al suministro de alguno de los componentes del producto. En este caso, la cuestión se ha abordado desde el punto de vista del componente más importante, las NPs de ITO. Así, tanto las NPs de ITO amarillo (suministradas por IOLITEC) como las de ITO azul (suministradas por EVONIK) han permitido preparar tintas estables y con buen comportamiento en el cabezal durante su aplicación mediante impresión inkjet sobre sustratos como vidrio y Kapton®. Las tintas contienen bien un 20 % o un 25 % en peso de NPs de ITO diferenciándose en el proveedor. El resto de la formulación está constituida por el mismo contenido de exactamente los mismos componentes: vehículo (disolventes), dispersante y ligante. El método de preparación cuenta, como aspecto clave, con el empleo de una dispersión prolongada mediante un molino

de bolas para obtener la máxima disgregación de las NPs que constituyen la tinta.

No obstante, se han observado diferencias en las propiedades funcionales de las películas de ITO obtenidas tras el curado de la tinta tanto si se aplica con una barra de extendido como si se aplica mediante impresión inkjet. Si bien las propiedades ópticas (transparencia) han sido satisfactorias en la mayoría de los casos, las propiedades eléctricas (resistencia de capa) se han mostrado muy dependientes de las características del tamaño nominal y su distribución de partícula de las NPs y de la temperatura de curado. Sobre esta última cuestión hay que destacar que han sido necesarias temperaturas de curado de 450 °C e incluso superiores, para conseguir valores de la resistencia de capa suficientemente bajos. Esto constituye un inconveniente al encontrarse en el límite de las máximas temperaturas que pueden soportar los sustratos flexibles de tipo polimérico empleados en optoelectrónica.

Se ha encontrado que el ITO azul, caracterizado por una distribución más estrecha de NPs de menor tamaño que el ITO amarillo da lugar a películas con mejores propiedades eléctricas. Al margen del hecho de que el ITO azul contiene más vacantes de oxígeno, de ahí su color, que el ITO amarillo, una distribución estrecha de NPs pequeñas favorece la homogeneidad y compactación de las películas durante el curado de la tinta, lo que parece contribuir positivamente a las propiedades eléctricas finales.

A modo de resumen, la Tabla 4.5 recoge las principales propiedades de las películas formadas tras aplicar y curar a 550 °C en aire las tintas de ITO más representativas formuladas en este trabajo. Como medida de las propiedades eléctricas se aporta la resistividad que, frente a la resistencia de capa, cuenta con la ventaja de que se tiene en cuenta el espesor de la película en cada caso.

Tabla 4.5. Resistividad eléctrica y transparencia de películas de ITO logradas por impresión inkjet de las tintas funcionales preparadas en este trabajo.

| Propiedades a 550 °C | Tinta 06 | Tinta 07 | Tinta 08 | Tinta 09 |
|----------------------|--------------|----------|----------|----------|
| Resistividad (mΩ·cm) | 65,6 | 84,0 | 68,8 | 51,9 |
| Transparencia (%) | Mayor del 90 | | | |

Como puede observarse, la Tinta 09, obtenida con NPs de ITO azul (EVONIK), destaca claramente sobre el resto de formulaciones. De entre las preparadas con las NPs de ITO amarillo, destaca la Tinta 06, preparada con el Lote 1, que también se caracterizó por presentar un tamaño y distribución más pequeña y estrecha que las del Lote 2 empleadas para preparar la Tinta 07 y la Tinta 08. La diferencia entre ambos lotes llega a ser tan influyente como para que la Tinta 06, con un 20 % en peso de NPs llegue a proporcionar una resistividad, incluso, ligeramente inferior a la de la Tinta 08, que contiene un 25 % en peso de NPs.

Al comparar la Tinta 09 con resultados de la literatura se encuentra que, por ejemplo, Hwang y col. [3] prepararon una dispersión de ITO con un contenido en sólidos del 15 % en etanol que proporcionó una resistividad de 30 m Ω ·cm tras su aplicación por impresión inkjet y curado por acción de microondas. Sin embargo, esta tinta mostró ciertos problemas de impresión. Por su parte, Jeong y col. [4] prepararon una tinta de ITO en etanol con un contenido en sólidos del 30 % en peso. Las tintas se aplicaron con un dispensador de 50 μ m de diámetro y se curaron a 450 °C bajo una atmósfera de N₂/O₂ obteniendo una resistividad de 15 m Ω ·cm. Esta tinta no fue depositada por tecnología inkjet por lo que los resultados no son completamente comparables.

REFERENCIAS

- [1] J. Yu, S. Lee, E. Lim, T. Kim, and K. K. Lee, "Preparation of Indium Tin Oxide Inks for Electrically Conductive Transparent Oxide Film with Ink-Jet Printing Method," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 519, no. 1, pp. 134–140, 2010.
- [2] P. Antoniammal and D. Arivuoli, "Size and shape dependence on melting temperature of gallium nitride nanoparticles," *J. Nanomater.*, vol. 2012, no. 3, pp. 1–11, 2012.
- [3] M. Hwang, B. Jeong, J. Moon, S.-K. Chun, and J. Kim, "Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 14, pp. 1128–1131, Aug. 2011.
- [4] J. A. Jeong, J. Lee, H. Kim, H. K. Kim, and S. I. Na, "Ink-jet printed transparent electrode using nano-size indium tin oxide particles for organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1840–1844, Oct. 2010.

CAPÍTULO 5

DESARROLLO DE UNA TINTA INKJET FUNCIONAL BASADA EN NPs DE COBRE

CAPÍTULO

5

DESARROLLO DE UNA TINTA INKJET FUNCIONAL BASADA EN NPs DE COBRE

En este capítulo se describe el desarrollo de la formulación de una tinta para impresión inkjet basada en NPs de cobre para lograr películas conductoras.

La motivación de este estudio se fundamenta en el hecho de que la mayoría de las tintas conductoras que existen en el mercado para electrónica impresa están basadas en NPs de plata. Se trata, por tanto, de tintas muy costosas cuyo precio es preciso abaratar si se pretende que la impresión inkjet se extienda a aplicaciones en masa. No obstante, la plata da lugar a unas muy buenas propiedades eléctricas tras un curado a bajas temperaturas (200 °C) debido a la facilidad con que sinterizan las NPs, gracias a su pequeño tamaño. Se ha considerado que el cobre puede ser una alternativa interesante al empleo de la plata en estas aplicaciones, si bien es preciso demostrar la viabilidad de la

síntesis de las tintas, su buen comportamiento en los cabezales de impresión y la funcionalidad de las películas metálicas obtenidas tras el curado.

5.1 Bases de la formulación de tintas de Cu para aplicaciones inkjet

Las tintas desarrolladas en este trabajo se basan en NPs de cobre metálico, las cuales son altamente reactivas en presencia de oxígeno [1], por lo que es necesario manipularlas bajo una atmósfera inerte controlada hasta que se incorporan a un medio líquido que las proteja de la oxidación. Existen compañías, como Novacentrix [2] o Applied Nanotech [3], que ofrecen tintas basadas en NPs de óxido de cobre, material poco conductor, pero que con un curado adecuado dan lugar a cobre metálico. Esto obliga al usuario a adquirir un sistema de curado que suele resultar muy costoso. Recientemente, compañías como US Research Materials han comenzado a comercializar NPs de cobre recubierto con carbono para evitar la oxidación. Estos materiales presentan todavía un precio muy elevado y no pueden resultar competitivos frente a las tintas de plata.

Entre las empresas suministradoras de NPs de cobre metálico se optó por IOLITEC que comercializa las NPs en forma de polvo con un tamaño promedio de partícula primaria de 25 nm con un precio de 370 €/100 g. La Figura 5.1 muestra una micrografía FE-SEM de las NPs tal y como son recibidas. Como se puede observar, las NPs presentaron un estado de aglomeración muy importante aunque es posible distinguir las componentes primarias. Estas NPs presentaron forma esférica.

La manipulación y pesaje de las NPs de cobre metálico en polvo se llevó a cabo en una cabina de guantes bajo atmósfera de N_2 como medida de seguridad y para evitar la oxidación del producto. Debido al importante grado de agregación que presenta el producto comercial, se realizó una molienda manual en un mortero de ágata, siempre dentro de la cabina de guantes, para disgregar el material hasta la obtención de un polvo fino. Una vez realizada la pesada de la cantidad de NPs necesaria, éstas se vertieron en un recipiente situado en el interior de la caja de guantes, el cual contenía el líquido que se va a emplear como medio de dispersión, lo que ralentiza los procesos de oxidación lo suficiente como para llevar a cabo el resto de las manipulaciones fuera de la

cabina de guantes. Los materiales y equipos empleados son los ya descritos en los capítulos precedentes y utilizados en la formulación de las tintas de ITO.

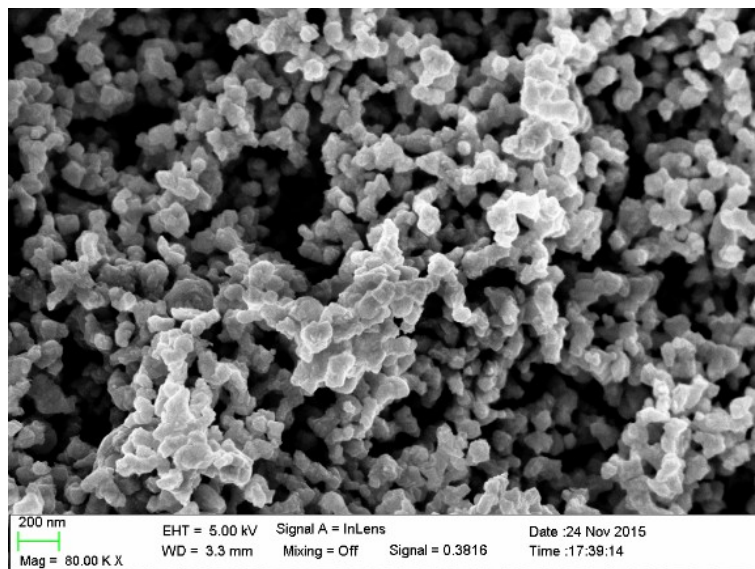



Figura 5.1. Micrografía FE-SEM de las NPs de cobre, tal y como se reciben.

Las nanopartículas de Cu se presentan como un sistema difícil de estabilizar ya que tienden a sedimentar y a aglomerarse con facilidad.

En primer lugar se determinó el tipo de dispersante y su contenido para obtener dispersiones estables con un 8 % en peso de NPs de Cu. El estudio se inició empleando como vehículo el empleado para la síntesis de las tintas de ITO: una mezcla de EtOH y EG con una relación en peso de 45/55 %. Sobre el vehículo se añadió hasta un 5 % en peso de los siguientes dispersantes (todos ellos con respecto al peso de las NPs): S. 41000 de naturaleza aniónica; S. 20000 de naturaleza catiónica y PVP 10, de naturaleza no iónica pero que, además de como dispersante, se emplea por ofrecer protección frente a la oxidación [4]-[6]. Las mezclas se homogeneizaron mediante agitación magnética durante 15 min. Posteriormente, en la cabina de guantes, y bajo atmósfera de N_2 , se añadieron las NPs de Cu hasta alcanzar un contenido del 8 % en peso. Las manipulaciones posteriores se realizaron en atmósfera abierta.

Las dispersiones se homogeneizaron mediante agitación mecánica (Dispermat) durante 15 min a 500 rpm. Después se les aplicó la sonda de ultrasonidos de alta potencia durante 6 min, con un ciclo de 1 min en marcha y 30 s en reposo. Se tomaron alícuotas para determinar el tamaño medio de los agregados y el potencial zeta de la dispersión. La Tabla 5.1 incluye imágenes que muestran cómo con el dispersante aniónico se obtuvieron resultados no satisfactorios mientras que, con la PVP o el dispersante catiónico, las tintas presentaron una estabilidad de, al menos, 5 días.

Tabla 5.1. Imágenes de las tintas obtenidas con un 8 % de NPs de Cu y un 5 % de los dispersantes indicados.

| Interacción Dispersantes + Cobre | | |
|---|---|---|
| PVP 10 | S. 20000 | S. 41000 |
| Media | Media | Mala |
|  |  |  |
| 5 días | 5 días | 0 día |

Las Figuras 5.2 y 5.3 muestran, respectivamente, los resultados de tamaño medio de partícula y potencial zeta obtenido en función del contenido en la tinta de los dispersantes considerados en este trabajo.

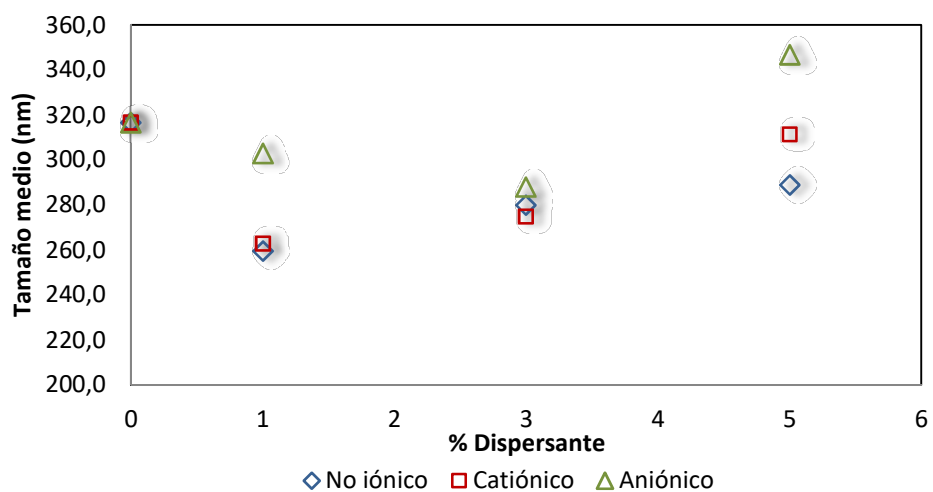


Figura 5.2. Evolución del tamaño medio de los agregados de Cu en función del contenido en dispersantes de la tinta.

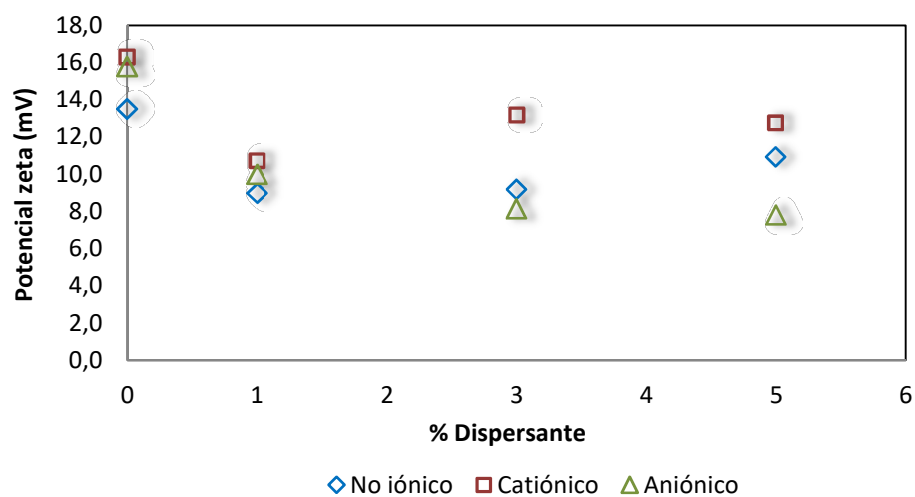


Figura 5.3. Evolución del potencial zeta de la tinta en función del contenido en dispersantes.

Los resultados de la Figura 5.2 indican que el tamaño medio de los agregados es muy superior al de las NPs primarias, unas 10 veces superior. Está claro que será necesario emplear el molino de bolas durante la preparación de la dispersión para reducir el tamaño. Por otro lado, en presencia del dispersante aniónico, los tamaños de los agregados aún fueron mayores. Con el dispersante catiónico y la PVP 10 se lograron dispersiones estables aunque el tamaño medio de los agregados fue elevado, entre 260 nm y 280 nm, si el contenido de dispersante se encuentra entre el 1 % y el 3 % en peso.

En la Figura 5.3 se puede observar que el potencial zeta de la dispersión original fue de signo positivo, lo que explica que los dispersantes catiónicos sean más apropiados para conferir estabilidad a este tipo de formulaciones. Los resultados indican claramente que los dispersantes aniónicos no deben emplearse dado que se reduce de forma notable el potencial zeta. Incluso los no iónicos son preferibles si se tiene en cuenta además su afinidad por las NPs metálicas, como es el caso de la PVP 10 [1].

5.2 Desarrollo de la formulación de tintas de Cu para inkjet

El cobre es un metal muy maleable, por lo que si se aplica una energía demasiado elevada durante la dispersión de las NPs de cobre podrían deformarse y sinterizar dando lugar a un aumento del tamaño de los agregados. Para tratar de evitar este problema, con las NPs de Cu se decidió limitar la energía aplicada en el molino de bolas a 0,20 kW·h. Por otra parte, la posibilidad de que las NPs se oxiden plantea riesgos ya que se trata de un proceso fuertemente exotérmico y el medio está constituido por líquidos inflamables. Por todo ello, la preparación de las tintas de Cu en el molino de bolas se realizó de forma diferente a como se procedió con las tintas de ITO.

Del total del medio de dispersión preparado (250 g) se tomó una alícuota de 25 ml que se introdujo en la cabina de guantes. También se introdujo en la vitrina el bote de las NPs, un mortero, un vidrio de reloj y una espátula, asegurando que todo el material estuviese libre de humedad. Tras inertizar la vitrina, se procedió a la pesada de las NPs en pequeñas fracciones ya que la adición se realizó de manera escalonada, añadiendo cada vez, aproximadamente, la cuarta parte del contenido final deseado. Las NPs se

pasaron por el mortero de ágata para disgregar los aglomerados de mayor tamaño y se añadieron a los 25 ml del medio de dispersión. El resto del líquido se agregó en el molino de bolas. Una vez fuera de la cabina de guantes, la alícuota preparada se sometió a agitación mecánica durante 10 min. Posteriormente, se aplicó la sonda de ultrasonidos, aunque sólo durante 1 min para evitar que la dispersión se pudiera calentar en exceso y, a continuación, se introdujo en el molino de bolas. Una vez transcurridos unos 25 min en el molino de bolas, se extrajeron 25 ml de la tinta sobre los que se volvió a añadir una nueva fracción de las NPs de Cu en la cabina de guantes. Antes de devolver al molino la alícuota con la nueva carga de NPs, se aplicó agitación mecánica y la sonda de ultrasonidos. El procedimiento se repitió hasta alcanzar el contenido final en sólidos deseado.

Este método por etapas reduce el riesgo de exposición al aire asociado al manejo en una sola vez de una cantidad relativamente grande de NPs. Sin embargo, se alarga considerablemente el tiempo requerido para preparar la dispersión ya que se requieren unos 120 min para completar las 4 etapas de adición, momento a partir del cual se consideró que comenzaba la dispersión propiamente dicha.

Los apartados que se incluyen a continuación se refieren a las tintas de Cu preparadas con el procedimiento que se acaba de describir.

5.2.1 Tinta Cu18_1

Se sintetizó una primera formulación denominada Cu18_1 conteniendo un 18 % en peso de NPs de Cu, un 3,5 % en peso de dispersante catiónico S. 20000, siempre referido al peso de las NPs y un 3,5 % de PVP 10 como estabilizante, ligante y protector frente a la oxidación, también referido al peso de las NPs.

Hay que tener presente que al no haber añadido todas las NPs simultáneamente, las primeras fracciones estuvieron sometidas a mayor cizalla, razón por la que resultó particularmente importante analizar la evolución del tamaño de partícula para detectar un posible sinterizado. También se prestó mucha atención al proceso de dispersión, sin observarse ningún indicio o anomalía indicativo de la oxidación del Cu en la cámara de molienda. La energía de dispersión se mantuvo constante en 0,20 kW·h y la temperatura no superó los 24 °C.

La Tabla 5.2 recoge los valores del tamaño medio de partícula y del índice de polidispersidad obtenidos en muestras tomadas durante la molienda.

Tabla 5.2. Evolución del tamaño medio de partícula y del índice de polidispersidad (Pdl) durante la preparación de la tinta Cu18_1.

| t molino (min) 0,20 kW*h | Zaverage (nm) | | | | Pdl | | | |
|-----------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | media | 1 | 2 | 3 | media |
| 60 | 136,8 | 142,1 | 152,4 | 143,8 | 0,097 | 0,091 | 0,167 | 0,118 |
| 120 | 141,8 | 139,9 | 140,2 | 140,6 | 0,137 | 0,142 | 0,145 | 0,141 |
| 180 | 127,7 | 132,3 | 133,9 | 131,3 | 0,141 | 0,121 | 0,180 | 0,147 |
| 240 | 128,2 | 126,2 | 127,9 | 127,4 | 0,165 | 0,110 | 0,137 | 0,137 |
| 300 | 125,9 | 129,9 | 130,7 | 128,8 | 0,123 | 0,073 | 0,102 | 0,099 |
| 360 | 116,8 | 117,9 | 120,6 | 118,4 | 0,090 | 0,081 | 0,143 | 0,105 |
| 420 | 121,7 | 123,9 | 125,1 | 123,6 | 0,083 | 0,191 | 0,152 | 0,142 |
| 480 | 119,0 | 120,8 | 122,7 | 120,8 | 0,189 | 0,210 | 0,197 | 0,199 |
| 540 | 115,8 | 115,1 | 121,1 | 117,3 | 0,187 | 0,152 | 0,212 | 0,184 |
| 600 | 113,3 | 117,1 | 118,7 | 116,4 | 0,185 | 0,148 | 0,195 | 0,176 |
| 660 | 112,8 | 114,3 | 111,2 | 112,8 | 0,140 | 0,186 | 0,206 | 0,177 |

El tamaño medio de partícula se redujo moderadamente desde valores iniciales superiores a los 150 nm hasta unos 113 nm, aproximadamente, tras 660 min de dispersión, si bien los cambios fueron muy poco pronunciados a partir de las 6 h (360 min), por lo que no se justifica un tiempo de residencia más prolongado para esta formulación. Por su parte, la polidispersidad mostró una tendencia a aumentar con el tiempo de molienda desde valores iniciales próximos a 0,12 hasta valores finales de aproximadamente 0,18. Este es otro motivo por el que no interesa prolongar la molienda ya que se ensancha la distribución de tamaños de partícula, característica que no se observó con las tintas de ITO.

Tras concluir la molienda se determinaron la viscosidad y la tensión superficial de la tinta, obteniendo 12,7 mPa·s y 32,1 mN/m, respectivamente. Unos valores que entran en los intervalos que se suelen recomendar para la impresión inkjet aunque resultan algo elevados.

5.2.2 Tinta Cu18_2

Con el principal objetivo de reducir la viscosidad de la tinta, se llevó a cabo una segunda síntesis elevando el contenido de PVP 10 hasta el 4 % dando origen a la tinta Cu18_2. La Tabla 5.3 recoge los valores del tamaño medio de partícula y del Pdl obtenidos en muestras tomadas durante la molienda.

Tabla 5.3. Evolución del tamaño medio de partícula y del índice de polidispersidad (Pdl) durante la preparación de la tinta Cu18_2.

| t molino (min) | Zaverage (nm) | | | | Pdl | | | | |
|----------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,20 kW*h | 1 | 2 | 3 | media | 1 | 2 | 3 | media |
| 60 | 135,6 | 136,3 | 135,8 | 135,9 | 0,194 | 0,213 | 0,199 | 0,202 | |
| 120 | 114,0 | 128,4 | 131,8 | 124,7 | 0,256 | 0,223 | 0,028 | 0,169 | |
| 180 | 118,0 | 128,0 | 125,4 | 123,8 | 0,229 | 0,268 | 0,257 | 0,251 | |
| 240 | 128,4 | 130,4 | 126,6 | 128,5 | 0,247 | 0,229 | 0,212 | 0,229 | |
| 300 | 116,5 | 116,2 | 118,9 | 117,2 | 0,236 | 0,187 | 0,237 | 0,212 | |
| 360 | 119,5 | 124,9 | 122,5 | 122,3 | 0,269 | 0,245 | 0,234 | 0,249 | |
| 420 | 123,8 | 122,4 | 122,1 | 122,8 | 0,276 | 0,258 | 0,259 | 0,264 | |

La evolución del tamaño medio de partícula es muy similar al caso de la tinta Cu18_1, pero los valores del índice de polidispersidad fueron sensiblemente mayores y mostraron una clara tendencia a aumentar al prolongar el tiempo de dispersión. El proceso se detuvo a los 420 min tras apenas observar diferencias en el tamaño promedio de las dos últimas muestras (unos 123 nm) mientras que el Pdl llegó a incrementarse un 6 % durante la última hora del proceso de preparación de la dispersión pasando de 0,249 a 0,264.

Se midieron la viscosidad y la tensión superficial de la muestra resultando 11,3 mPa·s y 31,5 mN/m, respectivamente. Ambos valores fueron ligeramente inferiores a los de la tinta Cu18_1.

5.2.3 Tinta Cu18_3

Ante el buen comportamiento de la tinta en el molino de bolas frente a la oxidación y procesos indeseados de sinterización, se decidió aumentar la energía aplicada a 0,30 kW·h para tratar de conseguir una mayor reducción del tamaño medio de agregado; de esta forma resultó la formulación denominada Cu18_3, cuya composición es la misma que la de la tinta Cu18_2.

Tabla 5.4. Evolución del tamaño medio de partícula y del índice de polidispersidad (Pdl) durante la preparación de la tinta Cu18_3.

| t molino (min) | Z average (nm) | | | | Pdl | | | | |
|----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,30 kW*h | 1 | 2 | 3 | media | 1 | 2 | 3 | media |
| 60 | 125,1 | 125,8 | 125,3 | 125,4 | 0,220 | 0,235 | 0,216 | 0,224 | |
| 120 | 118,4 | 122,0 | 123,2 | 121,2 | 0,236 | 0,233 | 0,223 | 0,231 | |
| 180 | 115,6 | 117,8 | 119,9 | 117,8 | 0,199 | 0,195 | 0,233 | 0,209 | |
| 240 | 126,9 | 124,3 | 126,5 | 125,9 | 0,264 | 0,248 | 0,225 | 0,246 | |

Como se deduce de los resultados de la Tabla 5.4, el primer efecto conseguido fue reducir el tiempo requerido ya que tras 180 min el tamaño promedio pasó a ser de unos 118 nm. Al prolongar la dispersión con esta energía pareció tener lugar un aumento de tamaño por lo que se detuvo el proceso. Por su parte, el Pdl se mantuvo en valores elevados, por encima de 0,21, en consonancia con la polidispersidad de la tinta Cu18_2. Es posible que haya tamaños de aglomerados diferentes y que la polidispersidad, por tanto, aumente debido a que al añadir escalonadamente las NPs no todas sufren la misma cizalla durante el mismo tiempo. Además en este caso, al reducir estos tiempos, las NPs añadidas en la última alícuota tienen un tiempo de residencia mucho menor, lo cual afecta a la calidad de la dispersión.

Se midieron la viscosidad y la tensión superficial, que se incluyen en la Tabla 5.5, junto a los valores obtenidos para las otras dos tintas de Cu con objeto de facilitar la comparación.

Tabla 5.5. Propiedades finales de las tintas de Cu formuladas.

| Tinta | η (mPa·s) | σ (mN/m) | $Z_{average}$ (nm) | PVP 10(%) | Energía (kW·h) |
|--------|----------------|-----------------|--------------------|-----------|----------------|
| Cu18_1 | 12,7 | 32,1 | 112,8 | 3,5 | 0,2 |
| Cu18_2 | 11,3 | 31,5 | 122,8 | 4,0 | 0,2 |
| Cu18_3 | 11,5 | 31,0 | 125,9 | 4,0 | 0,3 |

Queda claro que la aplicación de una mayor energía presenta, en este caso, como principal beneficio una reducción del tiempo de proceso requerido; las propiedades de la tinta, sin embargo, no cambian sustancialmente.

5.3 Ensayos de impresión

Al igual que con las tintas de ITO, se estudió el comportamiento de las tintas de Cu dentro del cabezal de impresión XAAR 128 y, posteriormente, se llevaron a cabo ensayos de impresión sobre vidrio y Kapton® como sustratos. Todas las tintas presentaron una buena estabilidad al dejarlas en reposo hasta 30 min dentro del cabezal de impresión; además, ninguno de los 128 inyectores se obturó.

Para evaluar la calidad de la impresión se imprimieron diferentes diseños. Las impresiones mostradas a continuación (Figuras 5.4 y 5.5) se realizaron con la tinta Cu18_3, aunque con todas ellas se obtuvieron resultados similares.

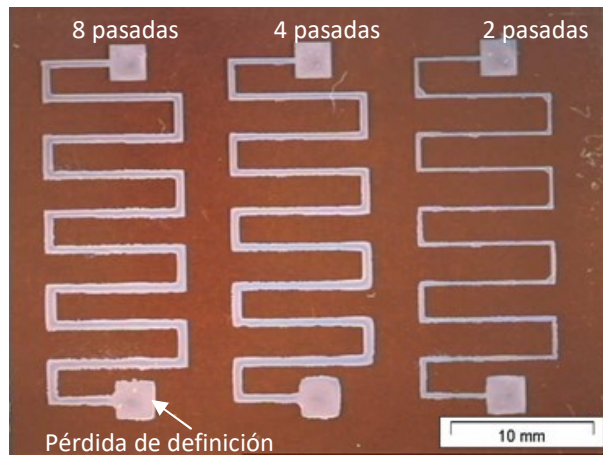


Figura 5.4. Impresión realizada con la tinta de cobre Cu18_3 sobre Kapton® con diferente número de pasadas del cabezal de impresión.

Se puede observar que las pistas se definieron muy bien y no hubo presencia de satélites. A medida que se realizaron más sobreimpresiones se perdió definición, resultando un aumento de la anchura de las pistas por acumulación de tinta.

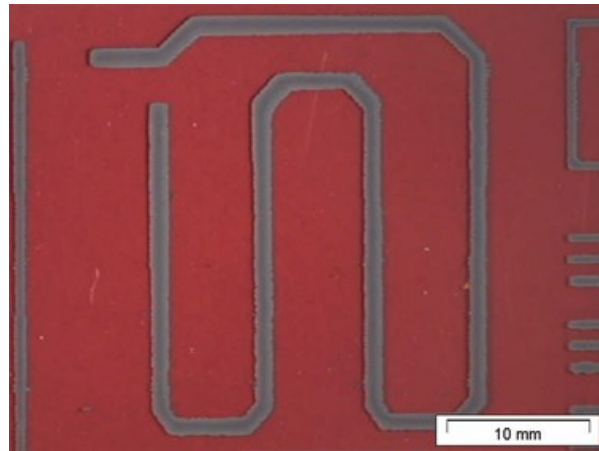


Figura 5.5. Impresión realizada con la tinta de cobre Cu18_3 sobre Kapton®.

Las Figura 5.6 y Figura 5.7 recogen imágenes por microscopía de cortes transversales de películas de la tinta Cu18_3 sobre vidrio, cuando se sobreimprime 2 y 10 veces, respectivamente, empleando la resolución nativa de 185 dpi en el cabezal.

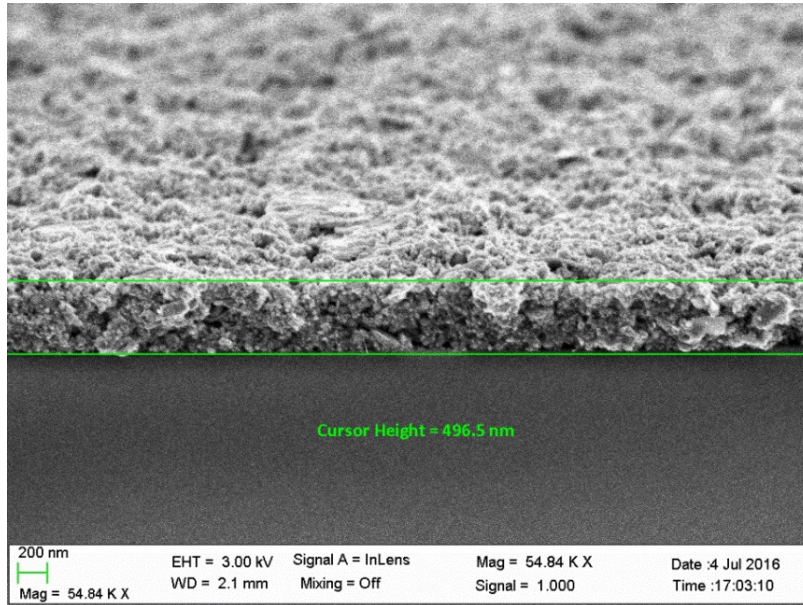


Figura 5.6. Micrografía FE-SEM de un corte transversal de una película de la tinta Cu18_3 depositada sobre vidrio con 2 pasadas del cabezal de impresión.

Las películas obtenidas tras el curado de la tinta depositada muestran bastante homogeneidad, es decir, el espesor se mantiene relativamente constante a lo largo de la película. Cuando se aplican dos pasadas del cabezal se obtiene un espesor en seco $0,50 \mu\text{m}$, que aumenta hasta $5,1 \mu\text{m}$ al aplicar 10 sobreimpresiones, por lo que el proceso muestra un buen carácter aditivo.

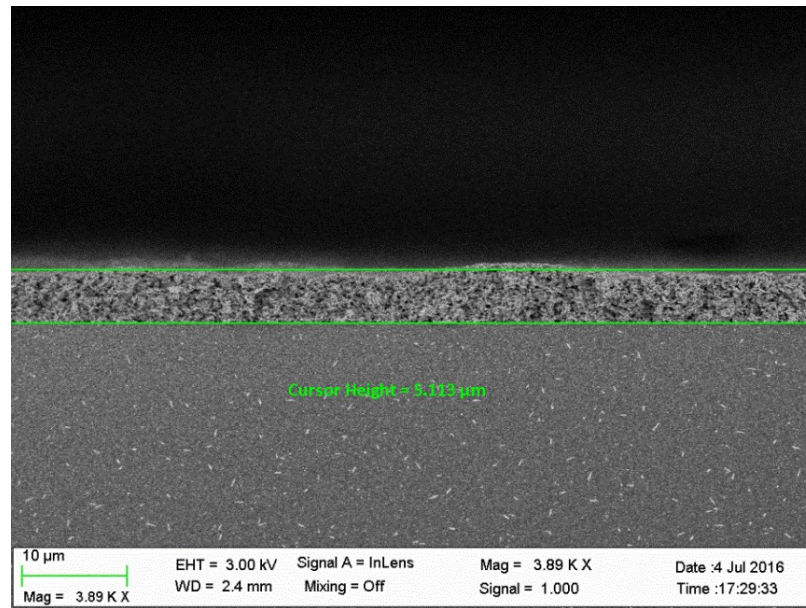


Figura 5.7. Micrografía FE-SEM de un corte transversal de una película de la tinta Cu18_3 depositada sobre vidrio con 10 pasadas del cabezal de impresión.

Las Figuras 5.8 y 5.9 muestran imágenes de otras impresiones sobre vidrio aplicando 8 pasadas del cabezal de impresión con la tinta Cu18_3. No se observan gotas satélite, y la definición de las pistas es correcta. El hecho de tener una tensión superficial relativamente elevada permite mejorar la definición y poder aumentar el espesor de capa. Por otro lado, aumentando la resolución hasta los 720 dpi permitió obtener una película con una única impresión.

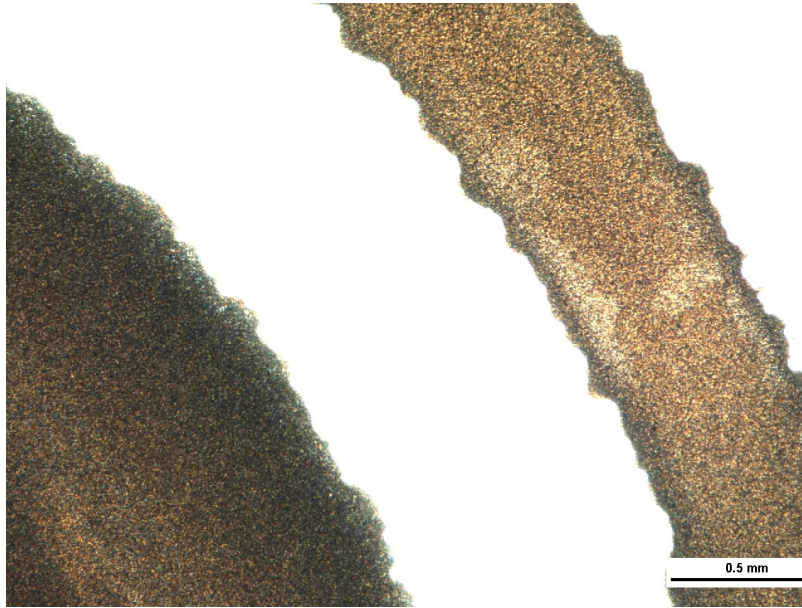


Figura 5.8. Detalle de una impresión realizada con la tinta de cobre Cu18_3 sobre vidrio.

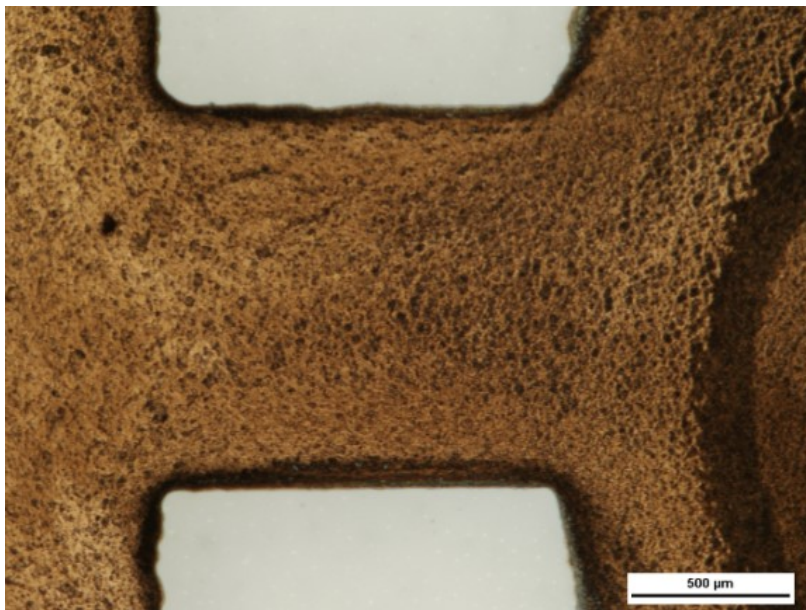


Figura 5.9. Detalle de una impresión realizada con la tinta de cobre Cu18_3 sobre vidrio.

5.4 Curado de las tintas de cobre

El curado de las tintas de cobre es un proceso muy complicado por el riesgo de oxidación que pueden sufrir las NPs de este metal. En la Figura 5.10 se muestra la imagen de una película obtenida con la barra de extendido (25 μm en húmedo) empleando la Tinta Cu18_3 tras el curado a 350 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 min en un horno convencional en presencia de aire. El resultado fue una película de óxido de cobre de color verdoso que no conducía la electricidad.

Para evitar estos problemas se fabricó un horno para poder realizar el curado bajo una atmósfera inerte. El horno empleado hasta el momento no resultó adecuado a pesar de poder conectar un flujo de N_2 por su gran tamaño y alto consumo de gas asociado. Por esta razón se decidió fabricar uno de menor capacidad. Por ello, se fabricó una caja metálica de 15 x 25 x 5 cm^3 , en cuyo interior (adherido a una pared) se fijó un tubo de cobre perforado de 2 cm de diámetro por donde introducir y distribuir N_2 .

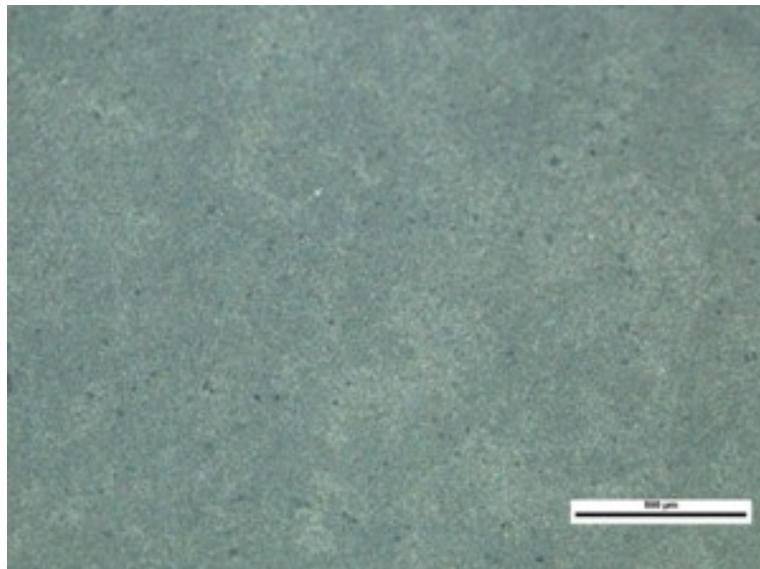


Figura 5.10. Película obtenida con la tinta Cu18_3 tras curado a 350 $^{\circ}\text{C}$ en aire.

En la tapa de la caja se practicó un pequeño orificio para poder introducir un termopar. En el exterior de la caja, a excepción de la tapa, se dispusieron algunas

resistencias eléctricas flexibles de silicona (Omega) fijadas con adhesivo térmico conductor SE9184 (Dow Corning). Para reducir las pérdidas de calor, el exterior de la caja se forró con un aislante cerámico. Las resistencias se conectaron a una fuente de tensión y a un controlador, de manera que al aplicar voltaje sobre las mismas, el horno se calentaba, guiado por la lectura de temperatura de la sonda.

El protocolo seguido para realizar el curado en este horno fue el siguiente: la muestra se introdujo en la caja/horno, se cerró la tapa y se colocó el termopar. Se abrió el paso del N_2 controlando el flujo en 2 l/min mediante un caudalímetro. Tras 2 min de purga con el N_2 , se conectó la fuente de alimentación, aplicando 125 V y controlando el calentamiento para operar a una temperatura de 350 °C durante 30 min. El enfriamiento también se realizó bajo flujo de N_2 . La Figura 5.11 muestra la imagen de una película de la Tinta Cu18_3 curada en este dispositivo. El color cobrizo revela la presencia de metal; esta película sí resultó conductora de la electricidad.

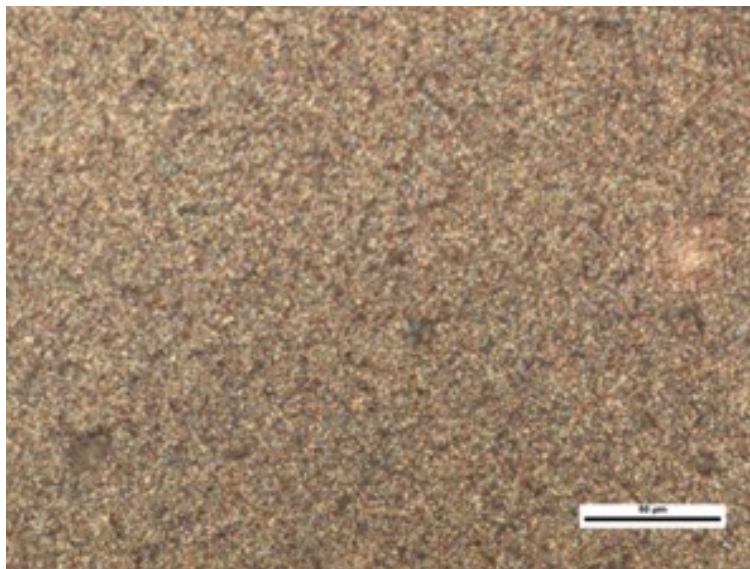


Figura 5.11. Película obtenida con la tinta Cu18_3 tras curado a 350 °C en nitrógeno.

La Figura 5.12 muestra los resultados de un análisis EDX de la película obtenida tras el curado en atmósfera inerte. En el espectro se registra el cobre como componente mayoritario con sus señales características (0,93, 8,05 y 8,91 keV).

La señal de oxígeno es muy débil, indicando contenidos por debajo del 0,1 % (0,53 keV). También se observó una pequeña señal asociada al carbono (0,28 keV). Los resultados confirman el éxito del curado al encontrar Cu metálico de forma casi exclusiva.

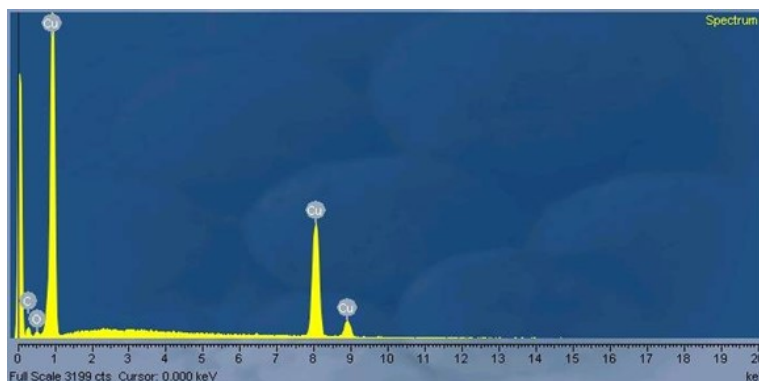


Figura 5.12. Análisis EDX de la película de la tinta Cu18_3 curada en atmósfera inerte.

No obstante, 350 °C resultó ser la temperatura límite de curado en atmósfera inerte dado que a temperaturas mayores se comenzó a observar oxidación de la película, posiblemente debido a problemas de sellado del horno que permitía la entrada de aire atmosférico.

El cobre presenta un punto de fusión muy elevado (1.084 °C), pero gracias al tamaño nanométrico de las NPs es posible conseguir su sinterizado a temperaturas sensiblemente menores, como 350 °C. Como comprobación, se realizó un análisis de una muestra preparada en atmósfera inerte mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris Diamond de acuerdo a la norma ISO 11357:2013. Se emplearon muestras de entre 5 y 10 mg, en crisoles de aluminio, y bajo flujo de nitrógeno. Para la calibración se emplearon patrones de indio y zinc. El ensayo se llevó a cabo aplicando temperaturas desde 50 °C hasta 450 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

La Figura 5.13 recoge el termograma obtenido, en el que puede observarse un pico endotérmico intenso a 201 °C que se asocia a la fusión de las NPs de cobre. Por tanto, no debiera ser necesario elevar demasiado la temperatura para

conseguir el sinterizado del Cu. Sin embargo, también es preciso descomponer la materia orgánica que contiene la tinta y que parece requerir temperaturas algo mayores. También hay que tener presente que el análisis DSC se lleva a cabo sobre una muestra muy pequeña, sin apenas limitaciones a la transferencia de calor, por lo que hay que ser prudente al trasladar estos resultados a procesos llevados a cabo a mayor escala.

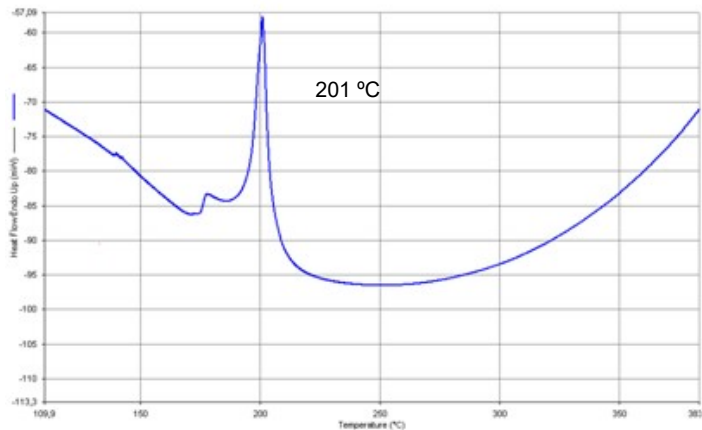


Figura 5.13. Diagrama DSC de la tinta Cu18_3.

También se analizó la superficie de las muestras curadas mediante FE-SEM. En las Figura 5.14 y Figura 5.15 se puede observar cierta fusión de las NPs. Probablemente aplicando mayor temperatura se podrían conseguir películas más compactas y, por tanto, con mejores propiedades conductoras, pero en este trabajo no ha sido posible conseguir un curado libre de oxidación a temperaturas más allá de los 350 °C.

Estas micrografías son más similares a la superficie lograda con una tinta de NPs de Ag, como se estudió en el Capítulo 4, donde se observaba el crecimiento de grano.

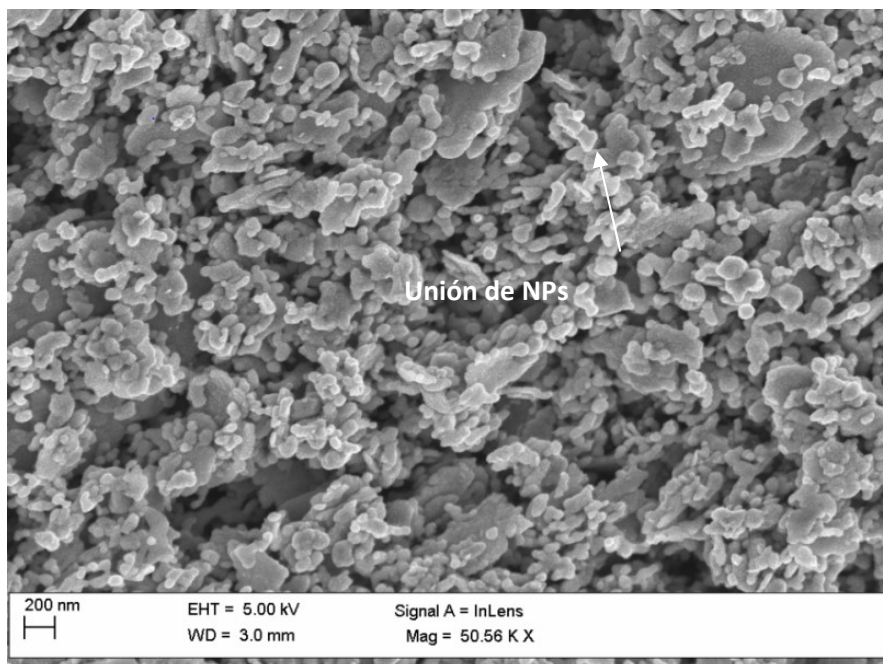


Figura 5.14. Topografía de una muestra de la tinta Cu18_3 curada a 350°C.

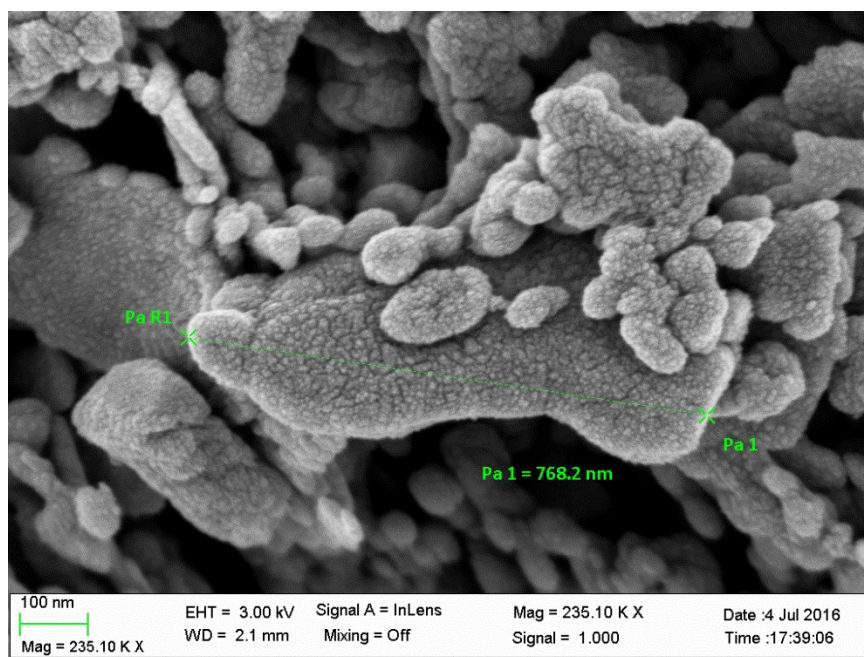


Figura 5.15. Detalle del material parcialmente fundido.

5.5 Evaluación de la funcionalidad de las películas impresas

Se evaluó la resistencia de capa de las películas curadas producidas a partir de la tinta Cu18_3. Para ello, se prepararon 5 películas mediante 2 sobreimpresiones inkjet, que tras su secado alcanzaron un espesor medio en seco de 542 nm. Tras el curado en atmósfera inerte a 350 °C durante 30 min se obtuvo un valor promedio de la resistencia de capa de $0,270 \pm 10 \text{ m}\Omega/\text{sq}$ y una resistividad de $14,6 \pm 0,6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

Si se comparan estos resultados con datos publicados en la literatura, se encuentra que Kang y col. [12] obtuvieron películas de cobre con una resistividad de entre 6,1 y 9,8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ con una tinta con una carga de sólidos muy superior (40 % en peso). Según Gysling [13], se pueden obtener valores de 10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ empleando precursores de cobre y un curado específico. Otros estudios [14] informan sobre resistividades de 56 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, mientras que Ryu y col. [15] lograron valores de tan sólo 5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ con tintas basadas en cobre recubierto. Por tanto, a la vista del contenido en Cu (18 % en peso) de la tinta formulada en este trabajo, puede afirmarse que las propiedades eléctricas son satisfactorias, en línea con las de otros desarrollos encontrados en bibliografía.

Al considerar tintas comerciales, la tinta de Suntronic basada en plata (20 % en peso de sólidos) presenta una resistencia de capa (50-100 $\text{m}\Omega/\text{sq}$) sensiblemente inferior a la obtenida con la tinta Cu18_3, si bien hay que tener en cuenta que la conductividad del cobre ($59,6 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) es ligeramente inferior a la de la plata ($63 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$). La tinta de Cu de Novacentrix® puede alcanzar una resistividad de 2,8-4,1 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ aplicando un sistema de curado especial que comercializa el proveedor de la tinta. Este valor viene a ser entre 3 y 5 veces inferior a la resistividad de las películas de la tinta Cu18_3 curada en atmósfera inerte a 350 °C.

En la Figura 5.16 se muestran imágenes con los resultados de una impresión de una resistencia sobre Kapton® empleando la tinta Cu18_3 y la de plata de Suntronic®, realizando en ambos casos 5 sobreimpresiones. El curado, sin embargo, se llevó a cabo a la temperatura que cada tinta precisó. En el caso de la tinta Cu18_3 se aplicó una temperatura de 350 °C durante 30 min en atmósfera inerte y para la tinta de Ag se aplicó una temperatura de 180 °C durante 30 min.

Las resistencias impresas con las tintas de Cu y Ag presentaron valores de 37Ω y 39Ω , respectivamente.

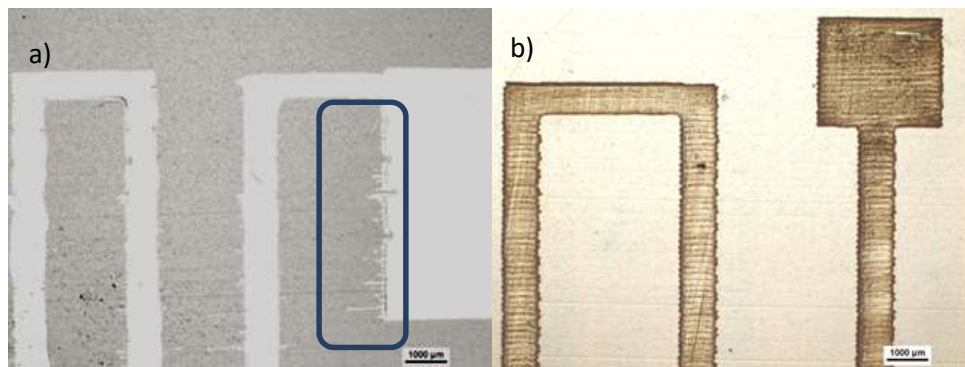


Figura 5.16. Resistencia eléctrica impresa con las tintas: a) Suntronic®; b) Cu18_3.

Cabe destacar que la tinta de Suntronic®, al presentar una tensión superficial más baja, no produce buena definición de los bordes como puede observarse en la Figura 5.16 (a) (véase el recuadro azul); además se forman gotas satélite. Aun así, esta tinta presenta unas prestaciones eléctricas excelentes.

Se imprimieron unas pistas de cobre de 9,5 cm de longitud y una anchura variable de 0,5, 1 y 2 mm con la tinta Cu18_3 sobre Kapton®, empleando el cabezal XAAR 128 con una resolución de 720 dpi. En estas condiciones el espesor de capa en seco alcanzó $9,5 \mu\text{m}$. Se imprimieron tres pistas de cada anchura, tal y como se puede observar en la Figura 5.17 (a) donde, a su vez, se muestra la flexibilidad que ofrece el soporte plástico. En la Figura 5.17 (b) se muestra también una medida de la resistencia sobre una pista de 1 mm. En la Tabla 5.6 se recogen los valores de resistencia eléctrica registrados. Puede observarse que la resistencia eléctrica disminuye con la anchura. La variación es prácticamente proporcional al material depositado en cada caso y con una buena reproducibilidad. Además el valor medido garantiza que se puedan imprimir circuitos eléctricos de alta calidad.

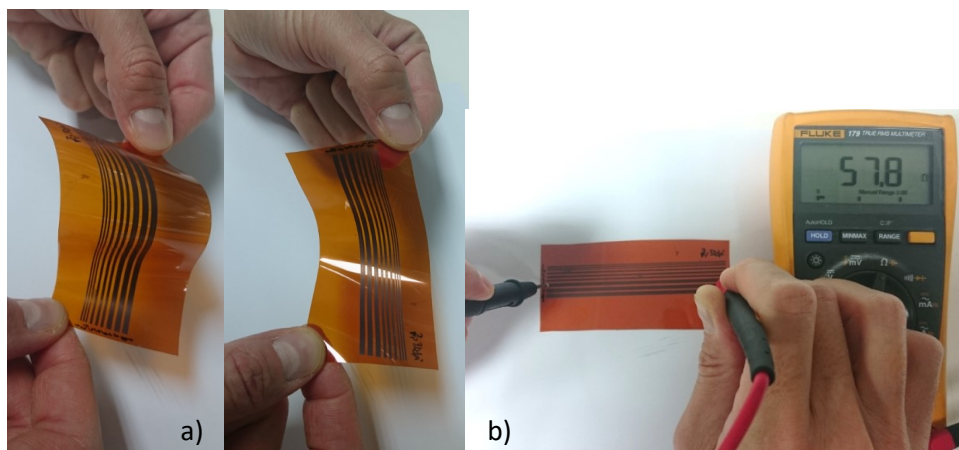


Figura 5.17. Detalles de las pistas impresas con la tinta Cu18_3 sobre Kapton®: a) flexibilidad del sustrato; b) medida de la resistencia eléctrica.

Tabla 5.6. Resistencia eléctrica de pistas de Cu18_3 (9,5 cm de longitud) en función de su anchura.

| R pistas(Ω) | Ancho de pista (mm) | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | 0,5 | 1 | 2 |
| 1 | 100,2 | 57,8 | 29,4 |
| 2 | 101,7 | 54,4 | 26,4 |
| 3 | 104,7 | 53,5 | 24,9 |
| R(Ω) Media | 102,2\pm2,3 | 53,4\pm2,5 | 26,9\pm2,3 |

Se estudió también el efecto de la longitud de la pista sobre la resistencia eléctrica empleando la tinta Cu18_3 y la tinta de Ag de Suntronic®. En este caso se fijó la anchura de las pistas en 1 mm y se variaron sus longitudes entre 40 mm y 100 mm. En la Figura 5.18 se muestran los resultados obtenidos (en este caso el espesor en seco fue de 12 μm).

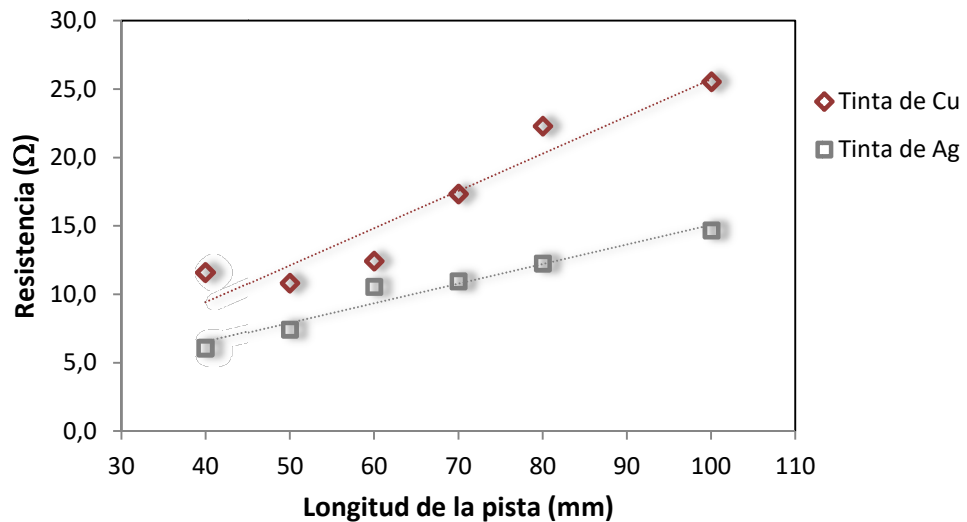


Figura 5.18. Resistencia de pistas de cobre (tinta Cu18_3) y plata (tinta de Suntronic) de 1 mm de ancho impresas sobre Kapton®.

Se observa que aunque con ambas tintas se obtienen mayores resistencias a medida que la longitud de la pista aumenta, las pistas con cobre presentaron valores de resistencia superiores, es decir, peor comportamiento en términos de conductividad eléctrica. La resistencia obtenida con la tinta de cobre desarrollada en este trabajo es aproximadamente el doble de la que presenta la tinta comercial de plata. Evidentemente, la plata es un metal más conductor así que habría que considerar el precio de ambas para poder comparar teniendo en cuenta todos los factores.

Finalmente, en la Figura 5.19 se muestra una comparación de los resultados de resistividad obtenidos con la tinta Cu18_3 y con 5 comerciales basadas en cobre y en óxidos de cobre. Los valores indicados son los que aparecen en la ficha técnica proporcionada por el fabricante. Las tintas 1 y 2 son dos tintas comercializadas por Gwent, la tinta 3 es de Intrinsic Materials y las tintas 4 y 5 son de Novacentrix [8]–[11].

Las tintas comercializadas por Gwent (tintas 1 y 2) están formuladas con NPs de cobre. Los contenidos en peso de sólidos de cada una de las tintas es 20 % (tinta 1) y 26 % (tinta 2). El curado de estas tintas se realiza mediante curado fotónico

o con un tratamiento específico con ácido fórmico. La tinta comercializada por Intrinsiq Materials está formulada con un 12 % en peso de NPs de cobre y su curado es fotónico. Por último, las tintas de Novacentrix están formuladas con óxidos de cobre, con unos contenidos en sólidos del 16 % (tinta 4) y 10 % (tinta 5). Estas tintas se curan mediante un tratamiento de luz pulsada que da lugar a la reducción de los óxidos.

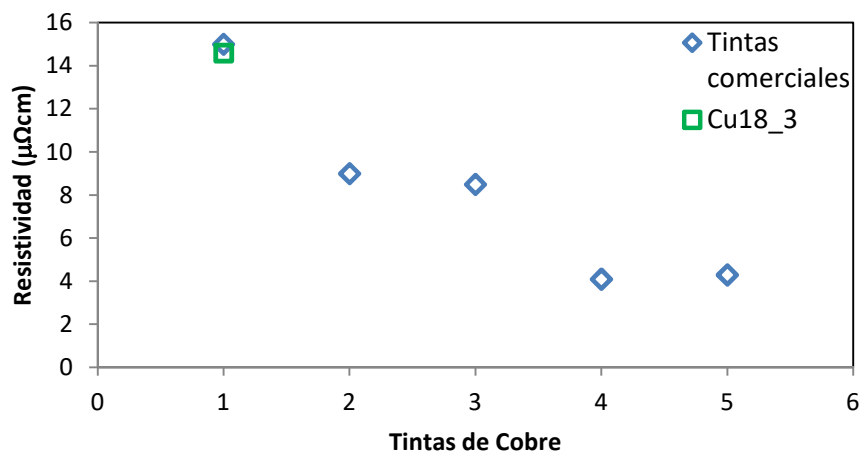


Figura 5.19. Comparación de las propiedades eléctricas de diferentes tintas de cobre comerciales y la tinta Cu18_3 (cuadrado en verde).

Como puede observarse, la tinta aquí formulada presenta una resistividad similar a la de la tinta 1 de Gwent; el resultado es incluso más favorable en nuestro caso, si se tiene en cuenta el diferente contenido de sólidos de ambas. Por otro lado, las tintas comerciales se curan mediante tratamientos especiales, que parecen contribuir a obtener un mejor comportamiento eléctrico que el sinterizado térmico utilizado en este trabajo, pero que también son más costosos y menos accesibles.

5.6 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el desarrollado de la formulación de una tinta conductora basada en NPs de cobre para aplicaciones inkjet. Como consecuencia de este desarrollo se ha generado una patente [16]. La tinta, una vez aplicada y curada térmicamente en atmósfera inerte, ha presentado buenas propiedades eléctricas, comparables con las de las tintas comerciales de cobre que requieren curados mediante tratamientos especiales. Evidentemente, el cobre no puede competir con la plata en cuanto a las propiedades conductoras, pero sí en cuanto al precio, por lo que es preciso optimizar la formulación para mejorar las prestaciones en la medida de lo posible. Los resultados sugieren que existe un margen de mejora muy considerable. Dependiendo del tipo de aplicación, en aquellas en las que los valores de conductividad no sean críticos, la plata podrá sustituirse por el cobre. Por ejemplo, en dispositivos tipo *touch screen* en los que el sensor es mucho más resistivo que las pistas, no son necesarios valores de conductividad tan elevados, aunque la respuesta siempre será mejor cuanto mayor sea la conductividad.

Los principales resultados obtenidos se pueden resumir como sigue:

1. Se precisa manipular las NPs de cobre bajo atmósfera inerte en las fases iniciales de la preparación de la tinta. Una vez que se han dispersado en el vehículo, las tintas se pueden manipular en atmósfera abierta gracias al efecto protector de los componentes del medio de dispersión.
2. Se ha desarrollado un protocolo de dispersión mediante molino de bolas con adición de las NPs de cobre en etapas que da lugar a tintas estables con un 18 % en peso de contenido en sólidos. El control del tiempo y de la energía aplicada son necesarios para evitar el sinterizado de las NPs.
3. Los ensayos de impresión y funcionalidad han sido satisfactorios. La tinta no obtura los inyectores y proporciona buena definición de los patrones.
4. El curado en atmósfera inerte a 350 °C no provoca oxidación del cobre y proporciona buenas propiedades a las películas impresas.

5. La funcionalidad lograda ha sido buena, comparable al de tintas de cobre comerciales.
6. Existe margen de mejora en la formulación aquí planteada. En concreto, sería interesante formular tintas con un mayor contenido en Cu (entre un 20 y un 25 %) de manera que se reduzca la resistencia de capa. También sería interesante estudiar el empleo de partículas de cobre recubiertas de materiales protectores para simplificar la manipulación y tratar de preservar las propiedades conductoras de la electricidad del cobre.

REFERENCIAS

- [1] S. Magdassi, M. Grouchko, and A. Kamyshny, "Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 9, pp. 4626–4638, Sep. 2010.
- [2] Novacentrix, "<http://www.novacentrix.com/products/metalon-inks>," (*Última visita 16/09/2016*). .
- [3] P. E. Europe, "Nanotechnology definition," 2009.
- [4] S. Giuffrida, L. L. Costanzo, G. Ventimiglia, and C. Bongiorno, "Photochemical synthesis of copper nanoparticles incorporated in poly(vinyl pyrrolidone)," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 10, no. 7, pp. 1183–1192, Jan. 2008.
- [5] Y. Lee, J.-R. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott, and D. Kim, "Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics.," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 41, p. 415604, Oct. 2008.
- [6] "Preparation of nanocrystalline copper powders by aqueous reduction.pdf." .
- [7] L. I. S. O. Store, "INTERNATIONAL STANDARD Plastics — Differential scanning reaction-curve temperatures and," vol. 2013, 2013.
- [8] C. Agreement, B. On, and a L. L. Parties, "Gwent group," no. July. pp. 3–5, 2012.
- [9] I. Materials, "<http://intrinsicmaterials.com/our-products/>." .
- [10] NovaCentrix, "Metalon ICI-002HV." p. 2, 2012.
- [11] NovaCentrix, "Metalon Conductive Inks for Printed Electronics - Metalon JS-B25HV," no. September. p. 2, 2011.
- [12] J. Sung, K. Hak, S. Kim, and J. Ryu, "Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 21, no. 11, pp. 1213–1220, 2010.
- [13] H. J. Gysling, "Current Opinion in Colloid & Interface Science Nanoinks in inkjet metallization: Evolution of simple additive-type metal patterning," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 155–162, 2014.
- [14] T. Araki, T. Sugahara, J. Jiu, S. Nagao, M. Nogi, H. Koga, H. Uchida, K. Shinozaki, and K. Suganuma, "Cu Salt Ink Formulation for Printed Electronics using Photonic Sintering," *Langmuir*, vol. 29, no. 35, pp. 11192–11197, 2013.
- [15] J. Ryu, H. Kim, and H. T. Hahn, "Reactive Sintering of Copper Nanoparticles Using Intense Pulsed Light for Printed Electronics," *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 1, pp. 42–50, 2011.
- [16] M. Aresti, D. Galbarra, "*Procedimiento de obtención de una tinta en atmósfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir (ES2538042)*". Solicitada

en 2013, aprobada en 2016.

CAPÍTULO 6

DESARROLLO DE TINTAS INKJET AISLANTES BASADAS EN NPs DE MATERIALES CERÁMICOS

CAPÍTULO

6

DESARROLLO DE TINTAS INKJET AISLANTES BASADAS EN NPs DE MATERIALES CERÁMICOS

Este capítulo se centra en la formulación de tintas basada en materiales cerámicos para obtener películas impresas mediante tecnología inkjet con una funcionalidad como aislantes eléctricos, más específicamente, como dieléctricos.

Con estos desarrollos se pretende cubrir las diferentes necesidades de la electrónica impresa, disponiendo de una gama de tintas con distintas propiedades. Los materiales aislantes y, en concreto, los dieléctricos, son componentes muy importantes de los transistores de capa fina o TFT (*Thin Film Transistor*) que se vienen fabricando mediante técnicas no imprimibles sobre obleas de silicio. De entre este tipo de transistores destacan los denominados FET (*Field Effect Transistor*) [1]-[3], que incorporan materiales dieléctricos situados entre un electrodo conductor y otro semiconductor. En el campo de la electrónica impresa, la fabricación de este tipo de transistores no se ha logrado satisfactoriamente [4], [5], ya que a pesar de existir tintas semiconductoras y

conductoras para la fabricación de los electrodos, la impresión del material dieléctrico no está resuelta adecuadamente.

En este capítulo se plantea como objetivo la formulación de una tinta aislante, que sea además dieléctrica, para cubrir, por un lado, la necesidad existente, y por otro, solventar otros problemas como los cruces de pistas conductoras, muy habituales en diseños complicados. Se ha seguido un procedimiento similar al del desarrollo de la formulación de tintas basadas en otras NPs, estudiado en capítulos precedentes. También aquí cobran importancia las técnicas de evaluación de la funcionalidad; en este caso se evaluarán tanto la resistencia de aislamiento como la rigidez dieléctrica de las películas curadas. Los esfuerzos se han centrado en tintas basadas en NPs cerámicas que aporten la funcionalidad de material aislante. Sin embargo, existen diferentes estrategias para obtener películas aislantes. Se pueden emplear polímeros como el poli(4-vinil) fenol, aunque las soluciones basadas en polímeros no son las que mejores prestaciones ofrecen. Otra posibilidad, es el empleo de materiales cerámicos entre los que se encuentran, por ejemplo, los óxidos de aluminio o zirconias, ZrO_2 , que destacan por su elevada permitividad [6]. Otra opción es el empleo de polímeros dopados con óxidos [6]-[11].

6.1 Formulación de tintas aislantes

6.1.1 Bases de la formulación

El estudio comenzó identificando proveedores que dispusieran de nanopartículas cerámicas. Se identificaron los siguientes productos suministrados en polvo:

- Nitruro de silicio, Si_3N_4 , de 40 nm de IOLITEC (Alemania)
- Zirconia, ZrO_2 , de 20 nm de TOSHO (Japón)
- Sílice, SiO_2 , de 20 nm de EVONIK (Alemania)
- Titanato de bario, $BaTiO_3$, de 50 nm de US Research (EEUU)

De entre estos materiales se decidió comenzar con el nitruro de silicio (Si_3N_4) en polvo por su mayor novedad en este campo. En la Figura 6.1 se muestra una micrografía FE-SEM del material tal y como se recibió.

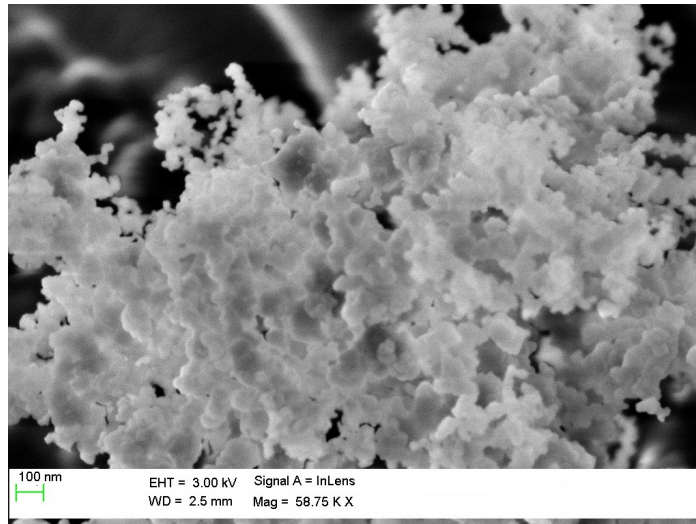


Figura 6.1. Micrografía FE-SEM de NPs comerciales de Si_3N_4 .

Se puede observar que el material presenta una morfología tipo coralina en forma de escamas con densas aglomeración de las NPs nativas cuyo tamaño nominal es de 40 nm. Por tanto, se presenta la misma problemática que con el resto de productos comerciales empleados en este trabajo, que se caracterizan por contener las NPs en forma agregados que será necesario romper para obtener dispersiones estables frente a la sedimentación.

Conforme a la experiencia adquirida en el desarrollo de tintas para inkjet basadas en NPs comerciales, se inició el estudio partiendo de un medio líquido con 50 g de EtOH/EG (proporción en peso 45/55 %) y con hasta 5 % en peso con respecto al peso de las NPs de un agente dispersante aniónico, catiónico o no iónico (S. 41000, S. 20000 o PVP 10, respectivamente). Este medio líquido se homogeneizó mediante agitación magnética durante 15 min y a continuación se añadieron las NPs de Si_3N_4 hasta alcanzar un contenido del 8 % en peso. Las dispersiones se homogeneizaron mediante agitación mecánica (Dispermat) durante 15 min a 500 rpm, y después fueron tratadas con la sonda de ultrasonidos de alta potencia durante 6 min, con un ciclo de 1 min en marcha y 30 s en reposo. En la Figura 6.2 se muestra el efecto del tipo de dispersante y su contenido en el tamaño medio de partícula y en el potencial zeta de las dispersiones.

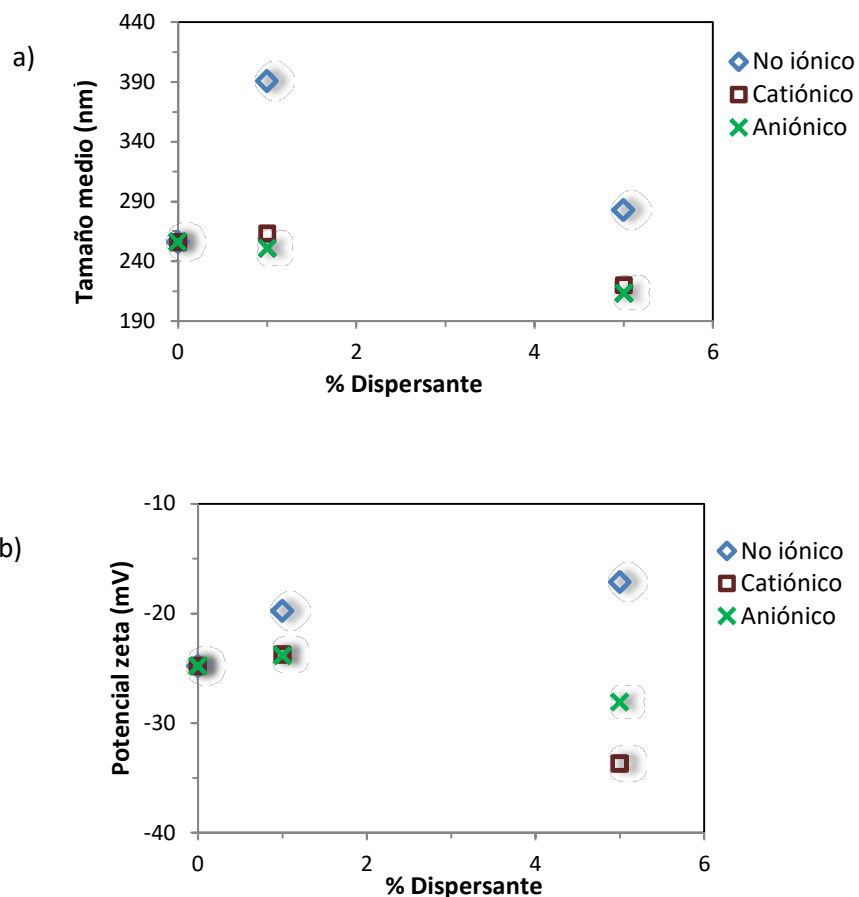


Figura 6.2. Efecto del tipo y contenido de dispersante en dispersiones con 8 % en peso de Si₃N₄ en EtOH/EG (45/55): a) tamaño medio de partícula; b) potencial zeta.

Se puede observar que en presencia del dispersante no iónico el tamaño medio de los agregados de NPs es mayor. Por otro lado, el valor absoluto del potencial zeta aumenta con el contenido del dispersante catiónico. A la vista de estos resultados, el dispersante S. 20000 sería el más adecuado. Sin embargo, ninguna de las dispersiones presentó buena estabilidad ya que, en menos de 6 h, se producía la decantación de las NPs.

Dado que ninguno de los dispersantes condujo a una dispersión estable se reconsideró la composición del vehículo. Tras realizar varios ensayos, los mejores

resultados se obtuvieron incorporando dietilenglicol (DEG) y reduciendo los contenidos de etanol y etilenglicol resultando un medio de dispersión compuesto por EtOH/EG/DEG con proporciones 40/50/10 % en peso, estudiado ya en el capítulo 2. La Figura 6.3 muestra los nuevos resultados.

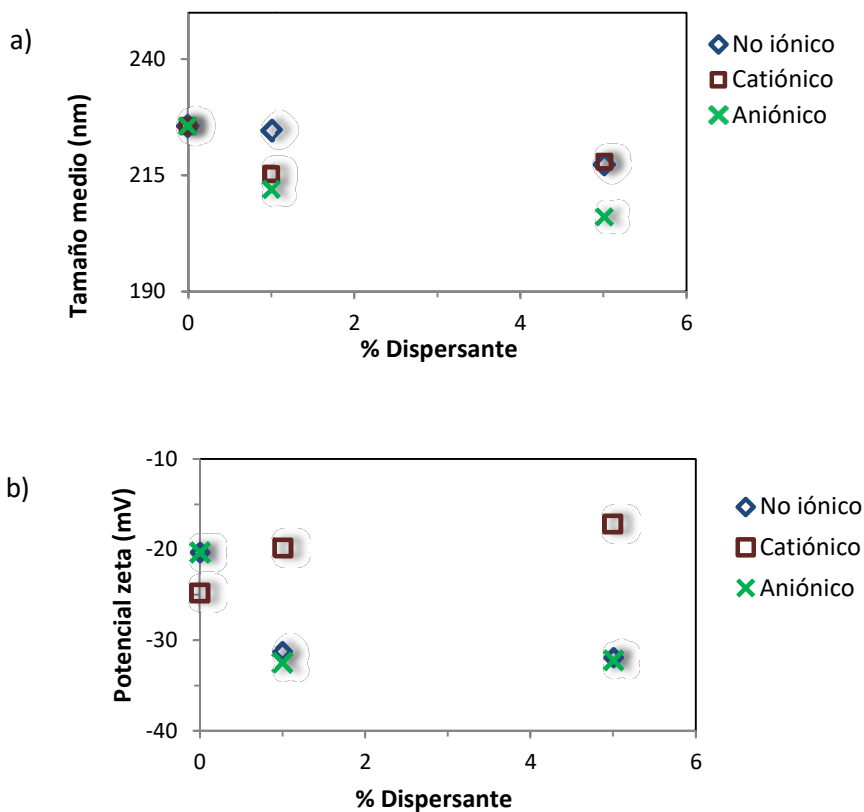


Figura 6.3. Efecto del tipo y contenido de dispersante en dispersiones con 8 % en peso de Si₃N₄ en EtOH/EG/DEG (40/50/10): a) tamaño medio de partícula; b) potencial zeta.

En este caso, empleando 5 % en peso del dispersante aniónico se logran los agregados de menor tamaño a la vez que el valor absoluto del potencial zeta se mantiene elevado. La estabilidad también fue buena al no producirse decantación de los sólidos por lo que se decidió continuar con el nuevo medio líquido EtOH/EG/DEG (40/50/10 %) y un 5 % en peso de dispersante aniónico.

6.1.2 Desarrollo de una tinta para inkjet con NPs de nitruro de silicio (Si_3N_4)

Para alcanzar la funcionalidad aislante de la tinta es necesario aumentar el contenido en sólidos respecto del valor considerado en los primeros ensayos (8 % en peso). Se preparó una tinta con 20 % en peso de NPs de Si_3N_4 dispersadas en EtOH/EG/DEG (40/50/10 %) conteniendo 5 % en peso de dispersante aniónico (S. 41000) y 2 % en peso de PVP 10 como ligante, ambos referido al peso de NPs. En primer lugar se introdujo en el depósito del molino el medio de dispersión al que se fueron incorporando las NPs paulatinamente para evitar un excesivo aumento de la presión, aplicando una energía de molienda alta (0,40 kW·h) dado el estado de aglomeración que presentaban las NPs. Se extrajeron alícuotas de la tinta cada 60 min las cuales se caracterizaron, obteniendo los resultados que se recogen en la Tabla 6.1.

Tabla. 6.1. Evolución con el tiempo de molienda del tamaño medio de partícula y del índice de polidispersidad (Pdl) en una tinta con 20 % en peso de NPs de Si_3N_4 .

| t molino (min) 0,40 kW·h | Z average (nm) | | | | Pdl | | | |
|-----------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | media | 1 | 2 | 3 | media |
| 60 | 143,2 | 156,4 | 118,1 | 139,2 | 0,157 | 0,092 | 0,156 | 0,135 |
| 90 | 151,0 | 94,0 | 151,9 | 132,3 | 0,098 | 0,036 | 0,103 | 0,079 |
| 180 | 141,9 | 135,3 | 98,7 | 125,3 | 0,091 | 0,115 | 0,148 | 0,118 |
| 240 | 121,7 | 139,6 | 122,7 | 128,0 | 0,105 | 0,142 | 0,090 | 0,112 |

Se aprecia una importante variabilidad en las réplicas realizadas. No obstante, finalmente se consigue una ligera reducción en el tamaño de los agregados y del índice de polidispersidad, lo que constituye un resultado positivo dado el mejor comportamiento de las tintas con distribuciones de tamaño estrechas. Sin embargo, se observó que una vez transcurridos los 180 min de molienda, cuando la tinta se dejaba en reposo gelificaba, provocando un gran aumento de la viscosidad. La tinta recuperaba la fluidez cuando se sometía a algún esfuerzo (agitación), pero este comportamiento no es adecuado para la tecnología inkjet. Se intentó corregir este efecto incrementando el contenido de dispersante (hasta un 7 % en peso con respecto al de las NPs) pero no se obtuvieron resultados positivos. Este efecto está asociado en la literatura a la interacción por puentes de hidrógeno entre el silicio de las NPs y los grupos hidroxilo del disolventes que constituyen el vehículo [12],[13]. Una posible estrategia para

evitar la gelificación sería sustituir el vehículo por otro menos polar, como la decalina o el decahidronaftaleno pero estos medios presentan una considerable toxicidad y suelen dar lugar a malas definiciones de impresión debido a su reducida tensión superficial.

A raíz de estas dificultades se descartó el nitruro de silicio, pasando a considerar otros materiales cerámicos como base de las tintas aislantes para aplicaciones inkjet.

6.1.3 Desarrollo de tintas para inkjet con NPs de zirconia

Se formuló una tinta a partir de NPs comerciales de zirconia (ZrO_2) cuyo aspecto se puede observar en la Figura 6.4. El producto contiene agregados en los que se pueden diferenciar las NPs nativas que tienen forma esférica, cuyo tamaño nominal es de 20 nm según las especificaciones establecidas por el fabricante.

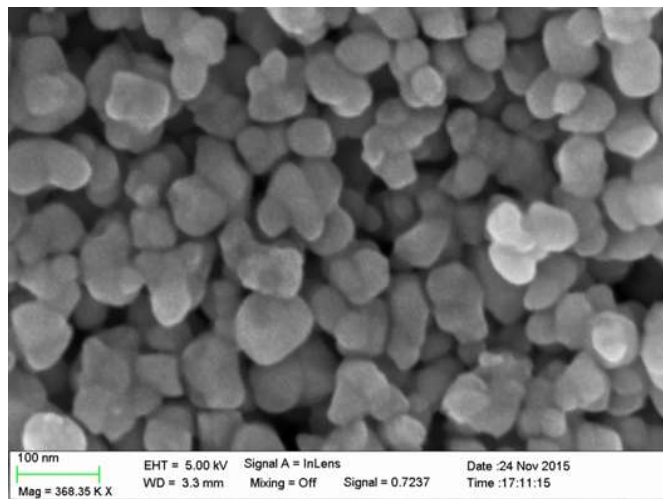


Figura 6.4. Micrografía FE-SEM de NPs comerciales de ZrO_2 .

Se formuló una tinta con un 25 % en peso de estas NPs (denominada Zr_25), conteniendo además 5 % en peso de dispersante aniónico (S. 41000), y un 2 % en peso de PVP 10 como ligante, siempre referido al peso de las NPs. El medio de dispersión consistió en la mezcla de EtOH/EG/DEG con una proporción en peso de los disolventes 40/50/10 %. El conjunto se procesó en el molino de bolas (0,40 kW·h) extrayendo alícuotas cada 60 min para su caracterización. En el

minuto 300 la molienda se detuvo para extraer 25 ml de la tinta Zr_25 y sobre el resto de la dispersión se agregaron más NPs hasta alcanzar el 30 % en sólidos, dando origen a la tinta denominada Zr_30 tras 120 min de molienda adicionales. En la Tabla 6.2 se recogen los resultados obtenidos con las muestras de ambas tintas de zirconia.

Tabla 6.2. Evolución con el tiempo de molienda del tamaño medio de partícula y del índice de polidispersidad (Pdl) de las dispersiones Zr_25 (hasta los 300 min) y Zr_30 (a partir de los 300 min).

| t molino (min) 0,40 kW*h | Z average (nm) | | | | Pdl | | | |
|-----------------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | media | 1 | 2 | 3 | media |
| 60 | 87,1 | 87,4 | 82,5 | 85,7 | 0,321 | 0,320 | 0,312 | 0,318 |
| 120 | 96,0 | 98,4 | 100,0 | 98,1 | 0,298 | 0,277 | 0,277 | 0,284 |
| 180 | 104,0 | 102,0 | 105,1 | 103,7 | 0,250 | 0,251 | 0,262 | 0,254 |
| 240 | 99,0 | 108,0 | 108,6 | 105,2 | 0,224 | 0,258 | 0,269 | 0,250 |
| 300 | 93,2 | 94,6 | 94,3 | 94,0 | 0,270 | 0,314 | 0,286 | 0,290 |
| 360 | 94,4 | 90,8 | 91,2 | 92,1 | 0,268 | 0,270 | 0,246 | 0,261 |
| 420 | 88,2 | 95,8 | 93,9 | 92,6 | 0,236 | 0,259 | 0,188 | 0,228 |

Como se puede observar, el tamaño promedio mostró variabilidad, encontrándose en torno a los 100 nm para la tinta Zr_25 y llegando a reducirse hasta prácticamente los 90 nm para la tinta Zr_30 por el tiempo adicional. El índice de Pdl inicial fue considerablemente superior al de la tinta de nitruro de silicio y disminuyó hasta 0,29 para la tinta Zr_25 y 0,23 para la tinta Zr_30.



Figura 6.5. Aspecto de la tinta Zr_30.

En la Figura 6.5 se muestra la tinta Zr_30, que resultó estable y sin problemas de gelificación. La Tabla 6.3 recoge los valores de viscosidad y tensión superficial de las tintas formuladas. Como cabía de esperar, la viscosidad aumenta con el contenido en sólidos. Por otro lado, ambas tintas presentaron valores de tensión superficial similares, que se encuentran dentro del intervalo de valores recomendados para impresión inkjet.

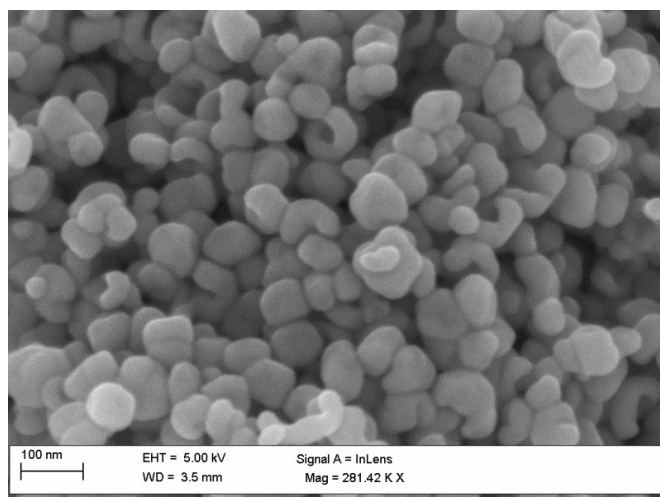
Tabla 6.3. Viscosidad y tensión superficial de las tintas de ZrO_2 .

| Muestra | η (mPa*s) | σ (mN/m) |
|---------|----------------|-----------------|
| Zr_25 | 8,4 | 31,1 |
| Zr_30 | 11,1 | 31,7 |

También se trabajó sobre otras formulaciones de tintas basadas en NPs de ZrO_2 añadiéndoles otro tipo de NPs, siempre buscando conseguir mejor funcionalidad. Al agregar sílice, incluso en pequeña proporción (relación $SiO_2/ZrO_2 = 5/95$ en peso), se observó falta de estabilidad y gelificación cuando la tinta se encontraba en reposo, por lo que se descartó esta vía.

Como alternativa, y sobre la base de la tinta Zr_25, se añadieron NPs de $BaTiO_3$ hasta alcanzar un 30 % de contenido en sólidos total (relación $ZrO_2/BaTiO_3 = 83,3/16,7$ en peso).

La Figura 6.6 muestra una micrografía FE-SEM de las NPs de $BaTiO_3$, tal y como se suministran. Se aprecia un estado de agregación menos severo que en otros casos, pudiéndose distinguir las NPs nativas, cuyo tamaño nominal es de 50 nm.

Figura 6.6. Micrografía FE-SEM de las NPs comerciales de $BaTiO_3$.

La dispersión se detuvo a los 420 min dando origen a la tinta Zr/ $BaTi$ _30. Se decidió aumentar el contenido en sólidos para asegurar una formulación funcional. Así, se reservaron 25 ml de la tinta con un contenido en sólidos total

del 30 % y sobre el resto del líquido se añadió BaTiO₃ adicional hasta alcanzar un contenido en sólidos del 35 % (tinta Zr/BaTi_35).

En general se encontraron tamaños de partícula por debajo de los 100 nm pero aparecieron medidas bimodales (una población a 100 nm y otra a 60-70 nm) que, gracias a un tiempo de dispersión más elevado, se logró que fuera una dispersión monomodal aunque con distribuciones de tamaño relativamente anchas, siendo el valor de la polidispersidad de 0.24.

Las tintas Zr/BaTi_25 y Zr/BaTi_30 presentaron buen aspecto, se mantuvieron estables y no gelificaron. La Tabla 6.4 recoge los valores de viscosidad y tensión superficial obtenidos.

Tabla 6.4. Viscosidad y tensión superficial de las tintas de ZrO₂ con BaTiO₃.

| Muestra | η (mPa*s) | σ (mN/m) |
|------------|----------------|-----------------|
| Zr/BaTi_30 | 8,7 | 30,0 |
| Zr/BaTi_35 | 15,0 | 33,0 |

La tinta con un contenido en sólidos del 35 % (Zr/BaTi_35) presentó unos valores de viscosidad y tensión superficial bastante elevados; aun así, no se descartó al considerar de interés sus propiedades funcionales.

6.2 Ensayos de impresión

Estos ensayos se realizaron con las tintas cuya formulación se ha descrito en el apartado anterior. Dos de ellas (Zr_25 y Zr_30) contienen NPs de zirconia, y las otras dos (Zr/BaTi_25 y Zr/BaTi_30) contienen NPs de BaTiO₃, además de zirconia.

Para evaluar el comportamiento de las tintas durante la impresión se empleó el cabezal XAAR 128 y como sustrato, Kapton[®], ya que debido a la tensión superficial de estas tintas, el mojado sobre este sustrato puede resultar determinante para valorar su adecuación para aplicaciones en electrónica impresa. Se consideraron diversos patrones de impresión para estudiar la calidad de las películas resultantes.

En la Figura 6.7 se muestra una imagen de una antena impresa con la tinta Zr_25, donde se puede observar un buen recubrimiento y una buena resolución

en los bordes, si bien se observan pequeñas gotas satélites que estropean el acabado final.

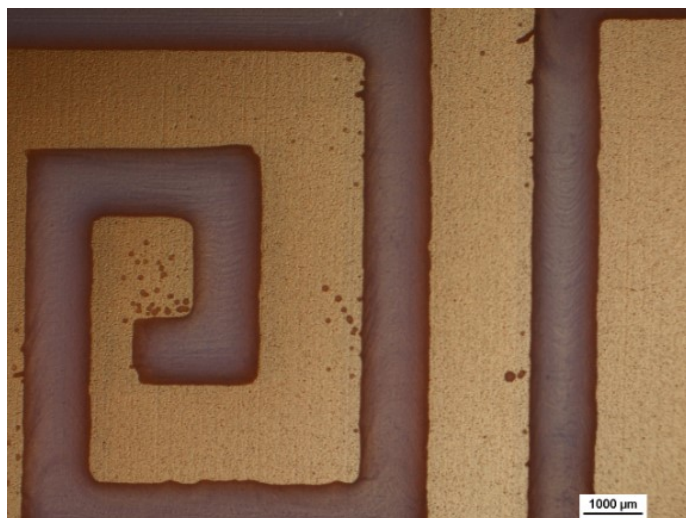


Figura 6.7. Resultado de la impresión de la Tinta Zr_25 sobre Kapton®.

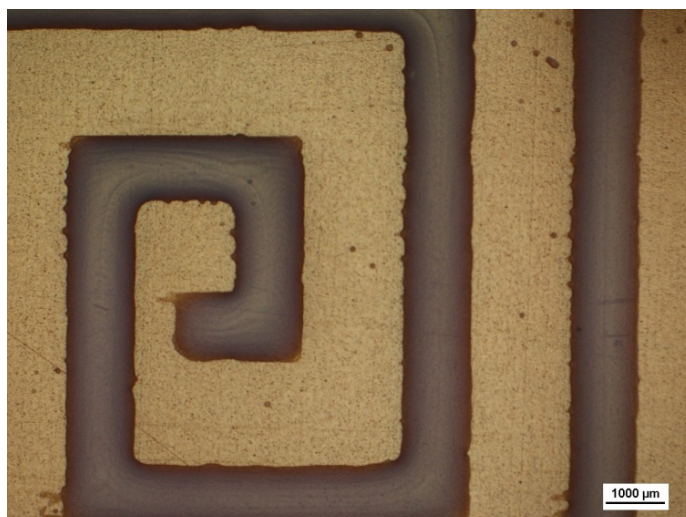


Figura 6.8. Resultado de la impresión de la Tinta Zr_30 sobre Kapton®.

En la Figura 6.8 se muestra el resultado de la impresión del mismo patrón del caso anterior pero empleando la tinta Zr_30. El resultado general es bueno y, aunque se siguen formando satélites, su frecuencia es menor. Estos satélites pueden tener su origen en las propiedades de la tinta o bien deberse a que la

separación del cabezal de impresión con respecto al sustrato es demasiado grande. Sin embargo, parece que el comportamiento está más relacionado con las propiedades de la tinta que con otros factores. En efecto, en la Figura 6.9 se muestra la imagen del resultado de una impresión con la tinta Zr/BaTi_30, observándose un peor comportamiento. Los bordes no están bien definidos, la tinta se esparce más, probablemente debido a la menor tensión superficial de esta tinta y su baja viscosidad; además aparecen bastantes satélites en la impresión.



Figura 6.9. Resultado de la impresión de la Tinta Zr/BaTi_30 sobre Kapton®.

El mejor acabado se consiguió con la tinta Zr/BaTi_35 como se puede apreciar claramente en la Figura 6.10. La definición fue bastante buena y se aprecian menos gotas satélites probablemente debido a su mayor viscosidad (15 mPa·s). La tinta cubrió el sustrato adecuadamente tras aplicar varias pasadas, pero aparecieron líneas debido a la elevada tensión superficial que dificultó que las gotas de los diferentes inyectores cohesionaran formando una película homogénea en una única pasada de impresión.

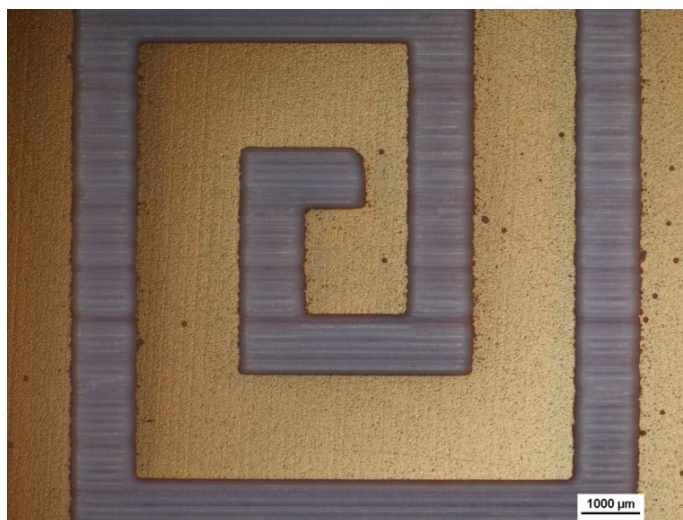


Figura 6.10. Resultado de la impresión de la Tinta Zr/BaTi_35 sobre Kapton®.

Se realizó un estudio perfilométrico para conocer el espesor de la película tras aplicar en todos los casos 6 reimpresiones inkjet y tras ser sometidas a un curado en aire de 450 °C. Como se puede observar en la Tabla 6.5, las diferencias entre los espesores de las películas son notables y dependen fundamentalmente del contenido en sólidos. El espesor aumenta con el contenido en sólidos hasta el punto de, prácticamente, duplicarse al pasar de un contenido total del 25 % (5,54 μm) al 30 % (10,23 μm).

Tabla 6.5. Espesores logrados con las distintas tintas en seco tras aplicar 6 reimpresiones.

| Espesor en seco (μm) tras 6 pasadas de impresión | | | |
|---|-------------|------------------|------------------|
| Tinta Zr_25 | Tinta Zr_30 | Tinta Zr/BaTi_30 | Tinta Zr/BaTi_35 |
| 5,54 | 8,89 | 8,38 | 10,23 |

Asimismo, se estudió la topografía de las películas curadas mediante FE-SEM. La Figura 6.11 y la Figura 6.12 corresponden a imágenes de las películas obtenidas con las tintas Zr_25 y Zr_30, respectivamente. En ambos casos se observa el sinterizado parcial de las NPs primarias dando lugar a una compactación que parece más importante con la tinta de mayor contenido en sólidos (Zr_30).

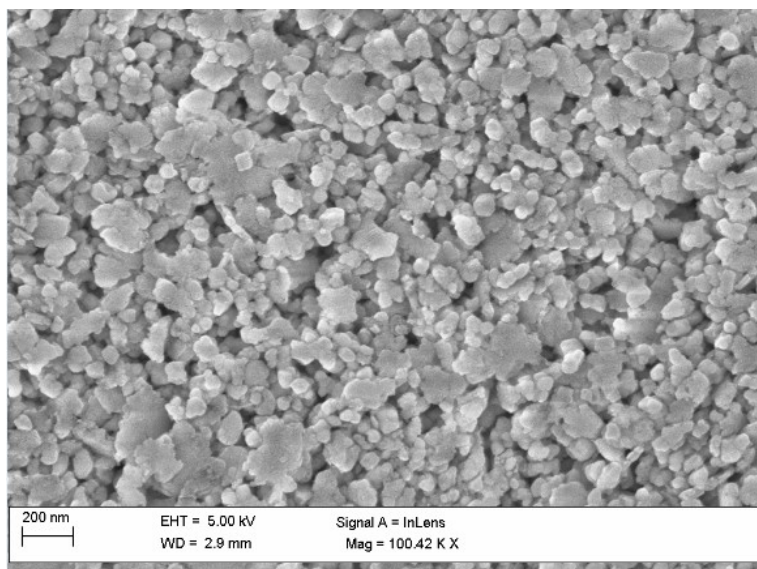


Figura 6.11. Micrografía FE-SEM de una película obtenida con la tinta Zr_25 curada a 450 °C.

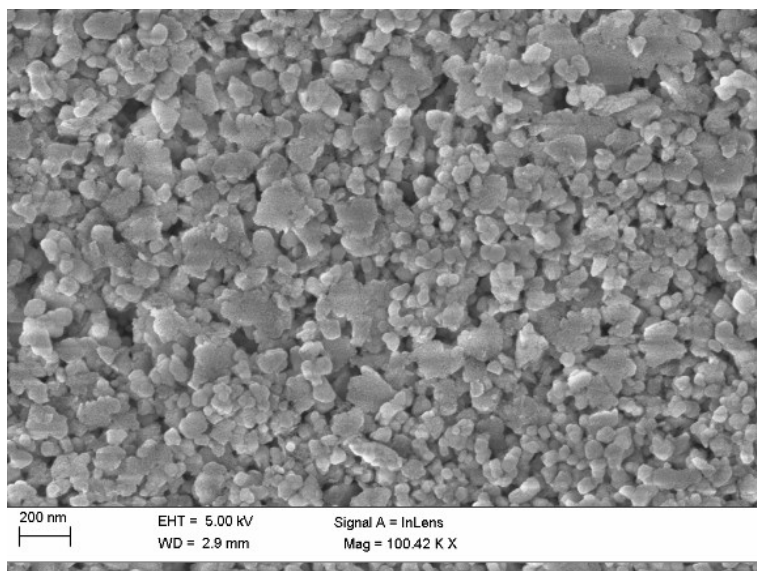


Figura 6.12. Micrografía FE-SEM de una película obtenida con la tinta Zr_30 curada a 450 °C.

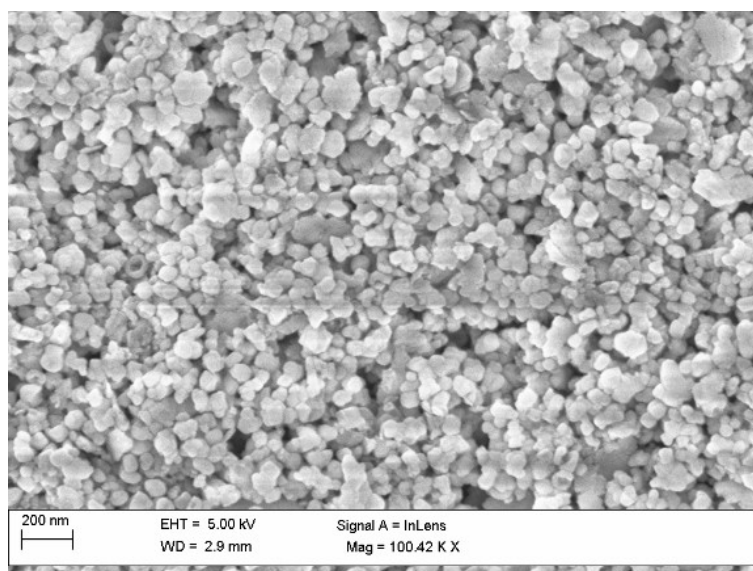


Figura 6.13. Micrografía FE-SEM de una película obtenida con la tinta Zr/BaTi₃₀ curada a 450 °C.

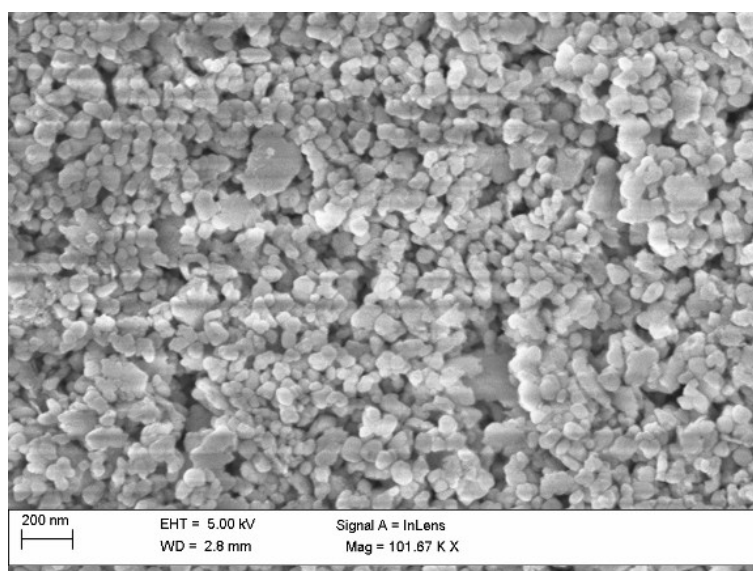


Figura 6.14. Micrografía FE-SEM de una película obtenida con la tinta Zr/BaTi₃₅ curada a 450 °C.

Por su parte, la Figura 6.13 y la Figura 6.14 muestran micrografías superficiales de las películas obtenidas tras imprimir con las tintas que contienen BaTiO₃ en su

formulación una vez curadas. No fue posible conseguir imágenes más nítidas con tales aumentos ya que las muestras se cargaban eléctricamente a pesar de estar recubiertas con oro. No se aprecian grandes diferencias con respecto a las películas que sólo contienen zirconia, aunque da la sensación de que las que contienen titanato de bario presentan menor sinterizado y compactación.

La Figura 6.15 muestra un corte transversal de una capa obtenida con la tinta Zr_25 depositada sobre una pista de Cu. Se observa la formación de una película bastante homogénea y compacta de la que cabe esperar un buen comportamiento aislante. La grieta que se observa se produjo durante la preparación de la muestra para su observación al microscopio y resulta ajena al curado de la tinta.

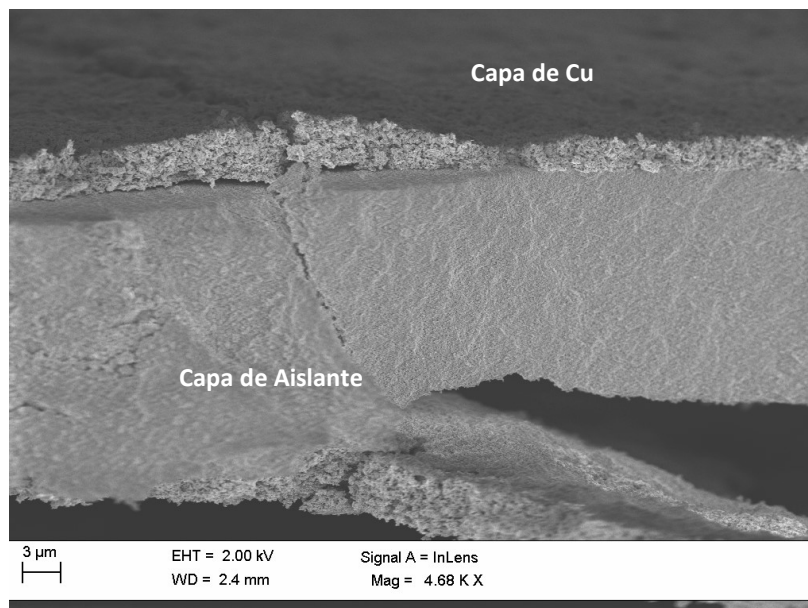


Figura 6.15. Micrografía de un corte transversal de una película de la tinta Zr_25 curada a 450 °.

Por tanto, si la muestra impresa con un 25% de NPs era altamente compacta, se puede establecer que, con un mayor porcentaje de sólidos, se conseguirá una capa de igual o mayor compactación. Por esta razón se infiere que las tintas formuladas con un mayor porcentaje de sólidos deberían aislar dada la compactación y el espesor de capa logrado.

6.3 Caracterización de las propiedades funcionales

6.3.1 Propiedades dieléctricas de las películas impresas

Para evaluar la funcionalidad de las tintas como aislantes/dieléctricos se prepararon unos electrodos conductores separados por el material aislante, tipo condensadores planos, impresos sobre Kapton®. La medida de la corriente eléctrica que circula a través del material aislante al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos permitirá evaluar sus propiedades. Se imprimieron superficies rectangulares de anchura w con las tintas formuladas. Una vez curadas, se imprimieron sobre ellos dos electrodos conductores con la tinta de cobre Cu18_3 separados una distancia d , que es inferior al ancho w . A continuación se volvió a imprimir y curar un nuevo rectángulo de material aislante idéntico al primero de acuerdo al esquema que se recoge en la Figura 6.16.

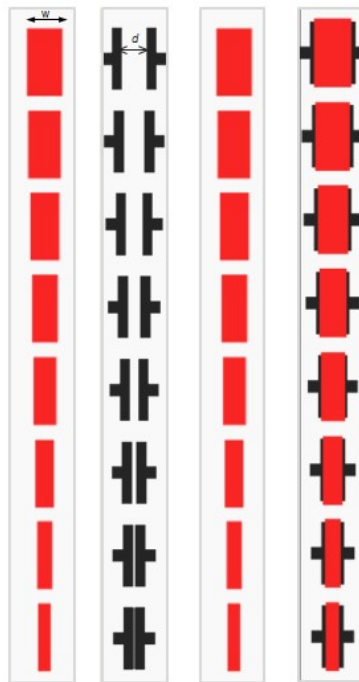


Figura 6.16. Estructura de los condensadores planos impresos: en gris claro superficie de Kapton®; en rojo la capa aislante; en negro los electrodos.

La razón por la que se imprime tinta aislante por debajo y por encima de los electrodos es que, de esta forma, se evita que pueda saltar un arco eléctrico a través del aire entre los electrodos, lo que interferiría en las medidas. La Figura 6.17 muestra la imagen de un dispositivo fabricado con la tinta conductora Cu18_3 y la tinta aislante Zr-25. Gracias a la diferencia de color se aprecian los distintos materiales: el cobre que constituye los electrodos y el aislante que constituye el dieléctrico del condensador. El diseño propuesto establecía 700 μm de separación entre los electrodos de cobre. Se puede observar que la distancia tras la impresión es tan solo ligeramente mayor (702,5 μm) que en el patrón.

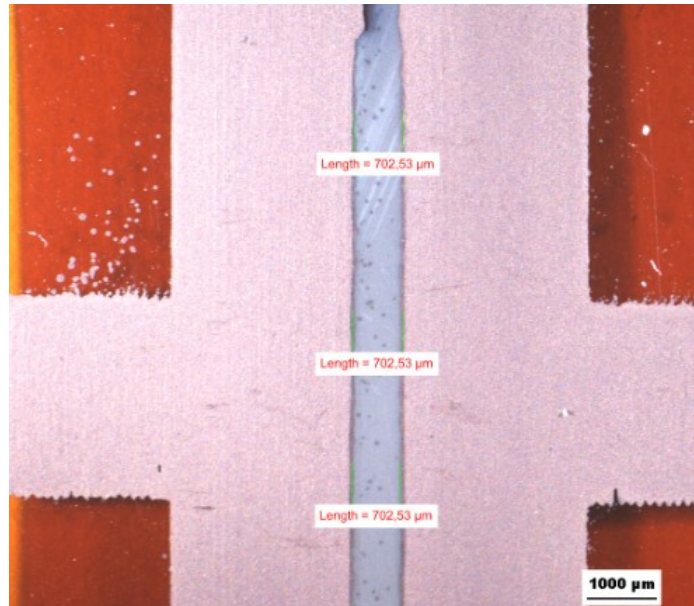


Figura 6.17. Dispositivo plano de cobre con dieléctrico de 700 μm impreso con la tinta Zr_25.

Las Figuras 6.18 a la Figura 6.20 muestran imágenes de diseños impresos con las tintas restantes. De nuevo se observa pequeñas desviaciones en la anchura del dieléctrico: 1.904 μm en lugar de 2.000 μm ; 2.700 μm en lugar de 3.000 μm o 3.800 μm en lugar de 3.500 μm . El error cometido es inferior al $\pm 10\%$.

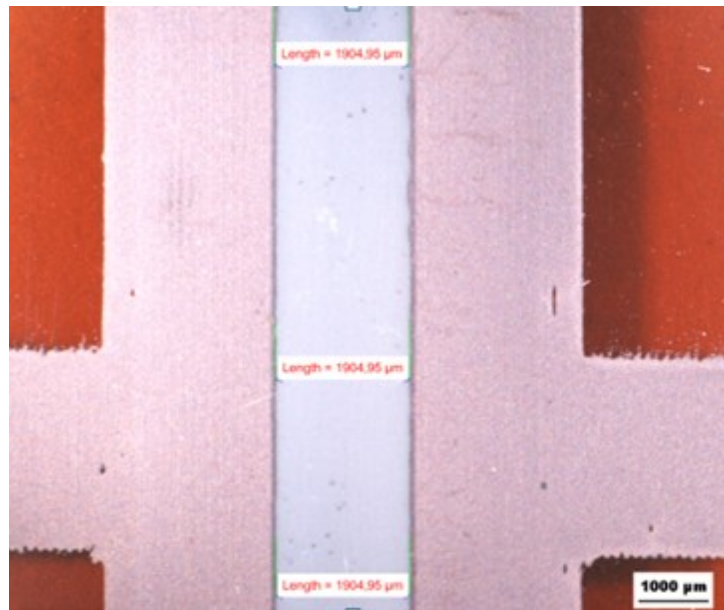


Figura 6.18. Dispositivo plano de cobre con dieléctrico de 2 mm impreso con la tinta Zr_30.

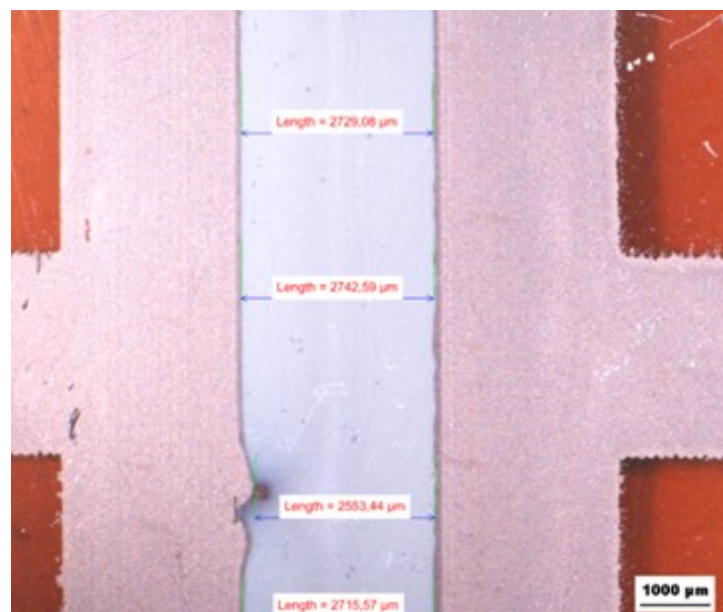


Figura 6.19. Dispositivo plano de cobre con dieléctrico de 3 mm impreso con la tinta Zr/BaTi_30.

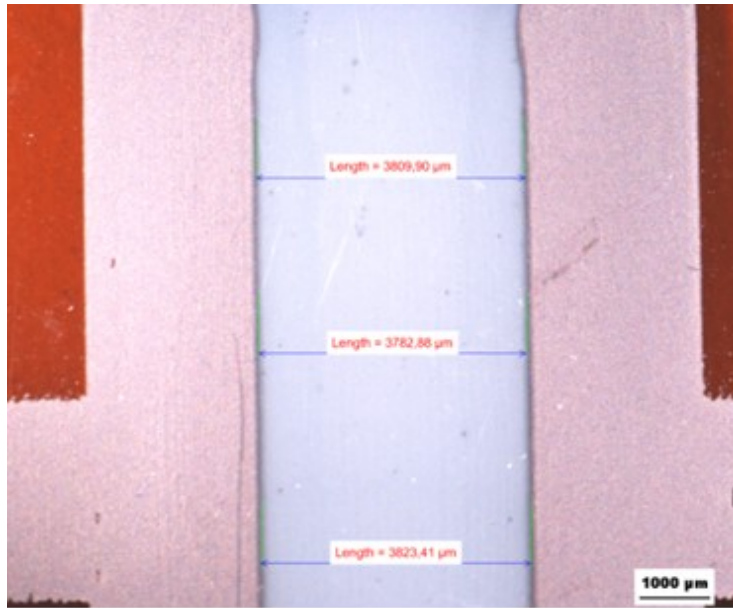


Figura 6.20. Dispositivo plano de cobre con dieléctrico de 3,5 mm impreso con la tinta Zr/BaTi₃₅.

Para evaluar la capacidad aislante del material, se realizó un ensayo de resistencia de aislamiento en el que se midió la corriente continua que circulaba a través del material aislante cuando se aplicaba una diferencia de voltaje elevada entre sus extremos.

Se midió la resistencia al paso de corriente eléctrica de las películas impresas con las tintas aislantes aplicando un voltaje de 500 V durante 60 s entre los electrodos. También se realizaron medidas sobre muestras que no contenían aislante entre los electrodos para conocer el comportamiento del sustrato y tomar este valor como referencia. Las muestras con las distancias más cortas entre los electrodos (0,1 y 0,2 mm) no se imprimieron adecuadamente y se produjeron cortocircuitos que impidieron la medida. Por ello, las medidas corresponden a espaciados entre los electrodos de 0,7 mm a 6 mm.

Todas las muestras de referencia (sin aislante) soportaron el ensayo adecuadamente. Los valores de resistencia eléctrica que ofrecieron los condensadores fueron superiores a 100 GΩ, que es el máximo que se puede medir con el equipo empleado.

Actualmente no existe ninguna normativa que indique el valor de resistencia de aislamiento que ha de presentar un material impreso. Por experiencia previa con materiales aislantes convencionales se establece un material adecuado para electrónica impresa debe presentar una resistencia de aislamiento superior a 100 G Ω , lo que resulta un límite considerablemente exigente.

También se determinó la rigidez dieléctrica de las películas, que indica la resistencia mecánica del material cuando se le somete a un campo eléctrico intenso. Para ello, se emplearon los diseños de condensador plano ya descritos. El ensayo de rigidez dieléctrica consiste en la aplicación de un alto voltaje entre los extremos del material aislante para verificar que éste es capaz de soportar dicha tensión sin que se produzca fractura, contorsión o una descarga disruptiva (arco eléctrico). El procedimiento está inspirado en la norma UNE-EN 60243-1:1999 "*Rigidez dieléctrica de los materiales aislantes. Métodos de ensayo. Parte 1: Ensayos a frecuencias industriales*". No es posible aplicar estrictamente todas las condiciones de la norma ya que debido a la naturaleza de las películas impresas no se pueden construir probetas. También se efectuaron medidas sobre los electrodos impresos sobre Kapton® pero sin aislante para poder conocer el efecto del sustrato y tomarlo como referencia.

Para la realización del ensayo se aplicó una diferencia de potencial dada durante 30 s entre las partes conductoras de las muestras, y dicho voltaje se fue aumentando progresivamente hasta provocar un arco eléctrico que indicase la ruptura del dieléctrico.

Las tensiones de ensayo aplicadas variaron entre 0 y 4,0 kV. Para ello, se aumentó el voltaje en incrementos de 0,5 kV a lo largo de 5 s, para mantener la tensión fija durante 30 s en cada valor intermedio. La corriente de disparo del generador se fijó en 10 mA.

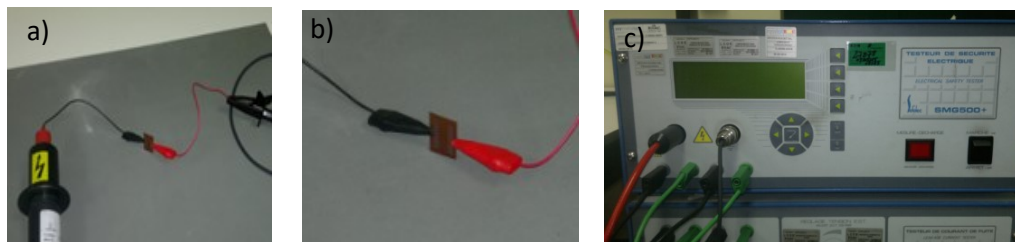


Figura 6.21. Imágenes de la medida de la rigidez dieléctrica: a) y b) bornes conectados a los electrodos del dispositivo; c) generador eléctrico.

En la Figura 6.21 se muestra el montaje experimental empleado para medir la rigidez dieléctrica. La Tabla 6.6 recoge los resultados de los ensayos efectuados sobre los dispositivos sin tinta aislante: F indica que el resultado es fallido ya que el condensador no soportó el voltaje aplicado; P indica un ensayo positivo.

Tabla 6.6. Ensayo de rigidez dieléctrica sobre Kapton® sin dieléctrico.

| d(mm) | 0,5kV | 1,0kV | 1,5kV | 2,0kV | 2,5kV | 3,0kV | 3,5kV | 4,0kV |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1 | F | | | | | | | |
| 0,2 | P | F | | | | | | |
| 0,7 | P | P | P | F | | | | |
| 2,0 | P | P | P | P | F | | | |
| 3,0 | P | P | P | P | F | | | |
| 3,5 | P | P | P | P | P | P | F | |
| 4,5 | P | P | P | P | P | P | P | F |
| 6 | P | P | P | P | P | P | P | P |

Se puede observar que en los diseños con espaciados muy estrechos, la ruptura dieléctrica ocurrió a voltajes relativamente bajos (500 V para $d = 0,1$ mm; 1,0 kV para $d = 0,2$ mm). A medida que la distancia entre las pistas conductoras fue aumentando el comportamiento del dispositivo fue mejorando, soportando hasta 4,0 kV con una distancia de 6 mm entre los electrodos sin material aislante.

En las Tablas 6.7-6.10 se muestran los resultados obtenidos empleando las distintas tintas aislantes formuladas para depositar material dieléctrico entre los electrodos. Algunos diseños no se pudieron evaluar porque se produjeron cortocircuitos.

Tabla 6.7. Ensayo de rigidez dieléctrica sobre Kapton® con Zr₂₅ como dieléctrico.

| d(mm) | 0,5kV | 1,0kV | 1,5kV | 2,0kV | 2,5kV | 3,0kV | 3,5kV | 4,0kV |
|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1 | No se pudo medir. Cortocircuitos | | | | | | | |
| 0,2 | No se pudo medir. Cortocircuitos | | | | | | | |
| 0,7 | P | P | P | P | F | | | |
| 2 | P | P | P | P | P | P | F | |
| 3 | P | P | P | P | P | P | P | F |
| 3,5 | P | P | P | P | P | P | F | |
| 4,5 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 6 | | | | | | | | |

Tabla 6.8. Ensayo de rigidez dieléctrica sobre Kapton® con Zr_30 como dieléctrico.

| d(mm) | 0,5kV | 1,0kV | 1,5kV | 2,0kV | 2,5kV | 3,0kV | 3,5kV | 4,0kV |
|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1 | No se pudo medir | | | | | | | |
| 0,2 | No se pudo medir | | | | | | | |
| 0,7 | P | P | P | P | F | | | |
| 2 | P | P | P | P | P | P | P | F |
| 3 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 3,5 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 4,5 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 6 | P | P | P | P | P | P | P | P |

Tabla 6.9. Ensayo de rigidez dieléctrica sobre Kapton® con Zr/BaTi_30 como dieléctrico.

| d(mm) | 0,5kV | 1,0kV | 1,5kV | 2,0kV | 2,5kV | 3,0kV | 3,5kV | 4,0kV |
|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1 | No se pudo medir | | | | | | | |
| 0,2 | No se pudo medir | | | | | | | |
| 0,7 | P | P | P | P | F | | | |
| 2 | P | P | P | P | P | P | P | F |
| 3 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 3,5 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 4,5 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 6 | P | P | P | P | P | P | P | P |

Tabla 6.10. Ensayo de rigidez dieléctrica sobre Kapton® con Zr/BaTi_35 como dieléctrico.

| d(mm) | 0,5kV | 1,0kV | 1,5kV | 2,0kV | 2,5kV | 3,0kV | 3,5kV | 4,0kV |
|-------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,1 | No se pudo medir | | | | | | | |
| 0,2 | No se pudo medir | | | | | | | |
| 0,7 | No se pudo medir | | | | | | | |
| 2 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 3 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 3,5 | P | P | P | P | P | P | P | F |
| 4,5 | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 6 | P | P | P | P | P | P | P | P |

Se observa que las tintas formuladas únicamente con zirconia (Zr_25 y Zr_30) superaron al Kapton® en rigidez dieléctrica en todos los casos. Las tintas conteniendo BaTiO₃ sólo se pudieron caracterizar para espaciados entre los electrodos de 2 mm o mayores. Tomando 2 mm entre electrodos como referencia, se puede observar que el material que más voltaje soportó fue la tinta que contenía 35 % en sólidos (Zr/BaTi_35), que llegó a soportar hasta 4 kV entre los terminales. Por otro lado, el único material que no soportó 3,5 kV fue la tinta con menor contenido en sólidos (Zr_25).

En la Figura 6.22 se muestra el aspecto del dieléctrico cuando se produce su ruptura por un arco eléctrico. En la imagen se puede observar que el arco se produce entre los electrodos y fractura la totalidad del dieléctrico.

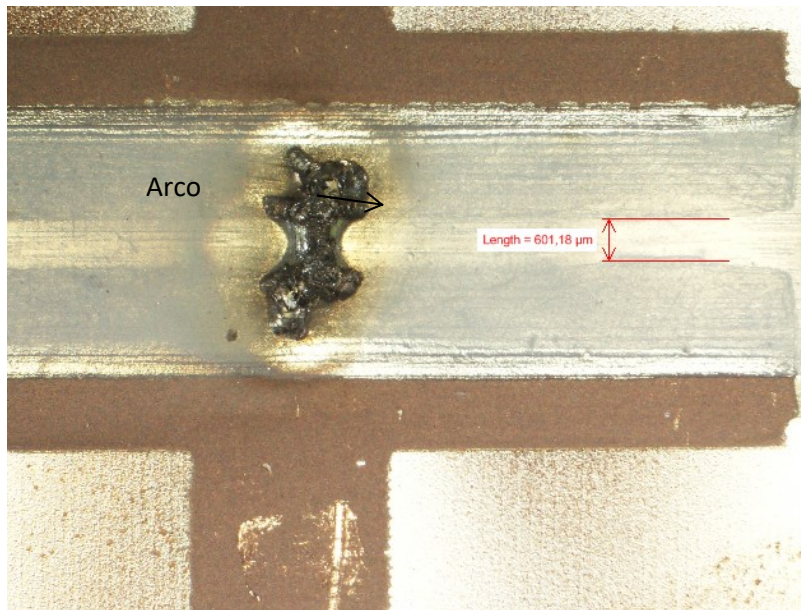


Figura 6.22. Ruptura del dieléctrico en una muestra impresa con la tinta Zr_30.

A la vista de los resultados obtenidos en el ensayo de rigidez dieléctrica se seleccionó la tinta Zr_30 (30 % en peso de NPs de zirconia) por ser la que mejor combina las propiedades de impresión con un muy buen comportamiento como material aislante.

6.3.2 Constante dieléctrica en condensadores tipo sándwich

Para determinar la constante dieléctrica que ofrecen las tintas desarrolladas se prepararon condensadores circulares tipo sándwich, superponiendo una capa conductora, una capa aislante y otra capa conductora. Los diámetros establecidos fueron de 4 cm para el círculo conductor (capa de cobre) y de 5 cm para la capa aislante. Cada capa impresa se curó antes de superponer otra capa de material. Así, en primer lugar se efectuó la impresión de la capa conductora con la tinta de cobre Cu18_3 y, tras su curado, se realizó la impresión de la tinta aislante. Después del curado de la capa aislante, se imprimió y curó una segunda capa conductora, tal y como se ilustra en la Figura 6.23. A las áreas circulares de las capas conductoras se añadieron unas prolongaciones que sirvieron para realizar la conexión a la fuente de alimentación.

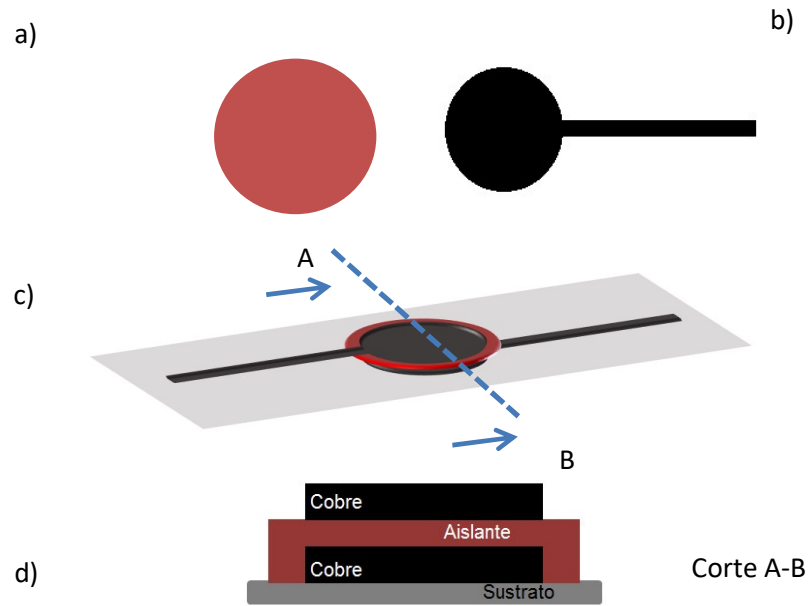


Figura 6.23. Esquema del micro-condensador sándwich: a) capa central aislante; b) capas conductoras; c) micro-condensador; d) corte transversal mostrando la distribución de capas.

En la Figura 6.24 se observa la superficie del condensador, apreciándose los dos tipos de material impresos.

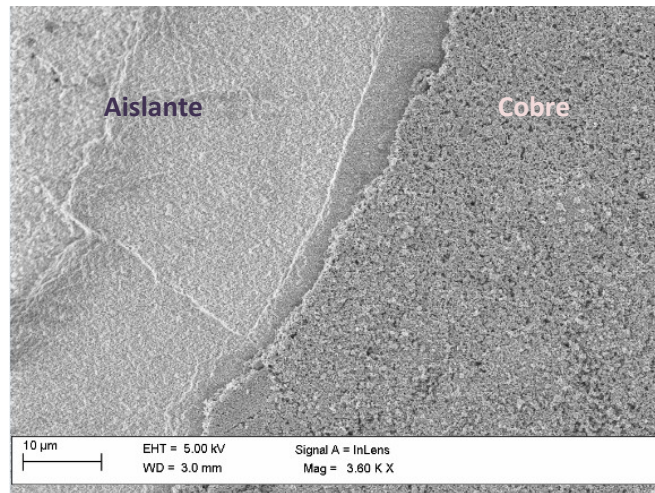


Figura 6.24. Micrografía FE-SEM de la interfase entre el material aislante y el conductor de un micro-condensador.

Estos condensadores no fueron funcionales ya que las capas conductoras estaban cortocircuitadas. Esto pudo ser debido a que al sobreimprimir la capa conductora superior, parte del material conductor puede percolar o difundir a través de la capa aislante. La difusión pudiera darse también durante el curado, provocando puntos de contacto entre los dos elementos conductores. Aunque con las observaciones mediante FE-SEM no se pudo descartar este efecto, no parece ser la causa principal debido al espesor de capa de aislante logrado y a la gran compactación de la misma. Estos contactos indeseados también se pueden producir si la primera capa conductora no queda bien recubierta por el material aislante.

Durante el desarrollo de esta tesis no ha sido posible solventar este problema. No obstante, las tintas formuladas se pueden considerar aislantes aunque no se puede asegurar que se comporten adecuadamente como materiales dieléctricos.

6.4 Reproducibilidad de la síntesis

Con el fin de determinar la robustez de la formulación y del proceso de fabricación de la tinta seleccionada (Zr_30), dos técnicos del centro sintetizaron nuevos lotes siguiendo la receta y protocolo establecidos. Se tomaron varias alícuotas durante el proceso de molienda de cada tinta que se caracterizaron por dispersión de luz dinámica. Los resultados se muestran en la Tabla 6.11.

Tabla 6.11. Reproducibilidad de la elaboración de la tinta Zr_30.

| t molino (min) 0,40 kW*h | Formulación 1 | | Formulación 2 | | Formulación 3 | |
|-----------------------------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| | Z average (nm) | PdI | Z average (nm) | PdI | Z average (nm) | PdI |
| 60 | 116,0 | 0,179 | 116,1 | 0,198 | 112,9 | 0,188 |
| 120 | 115,3 | 0,213 | 115,6 | 0,185 | 120,8 | 0,198 |
| 180 | 117,6 | 0,178 | 113,6 | 0,186 | 116,0 | 0,188 |
| 240 | 116,3 | 0,207 | 117,1 | 0,171 | 118,3 | 0,190 |
| 300 | 118,2 | 0,187 | 112,2 | 0,173 | 117,0 | 0,180 |

Los resultados muestran una excelente reproducibilidad, tanto en el valor del tamaño medio de partícula como en el índice de polidispersidad. Considerando las tres síntesis resulta un tamaño medio de los agregados de 116 ± 4 nm y una distribución monomodal. Estos resultados son de gran importancia para poder considerar una futura producción de la tinta a mayor escala.

6.5 Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el trabajo llevado a cabo para preparar tintas compatibles con la tecnología de impresión inkjet con propiedades aislantes. Este desarrollo ha llevado a presentar una solicitud de patente europea, de momento con un examen previo a su favor [14]. A pesar de que la tinta se puede considerar aislante por las propiedades logradas, no se ha podido demostrar que la tinta presente propiedades dieléctricas para poder ser empleada en condensadores o transistores de capa fina (TFT) por no poder evaluar la constante dieléctrica de la misma. Esta constante, con los medios que se disponen en esta tesis, sólo se puede obtener mediante fabricación de condensadores impresos tipo sándwich. Este problema de fabricación, por todo lo justificado en este capítulo, parece debido principalmente a un problema de impresión. Se propone modificar el diseño de los condensadores tipo sándwich para poder medir la constante dieléctrica y evitar los problemas de impresión observados que originan los cortocircuitos entre las partes conductoras. Una alternativa sería la incorporación de una capa sellante o impermeabilizante, que podría formularse con nanocelulosas, que evite contactos por difusión de material entre las diferentes capas.

Resumiendo, los resultados recogidos en este capítulo se presentan a continuación:

1. Como base de la formulación se han considerado NPs comerciales de materiales cerámicos. Los mejores resultados han correspondido a formulaciones basadas en zirconia y zirconia con titanato de bario. Estas tintas mostraron buenas propiedades para su aplicación mediante inkjet sobre sustrato de poliimida.
2. Se han diseñado e impreso unos dispositivos que reproducen el comportamiento de un condensador plano. Para ello, ha sido preciso combinar partes impresas con una tinta conductora de cobre a modo de electrodos y una región central impresa con tinta aislante a modo de dieléctrico. Este diseño ha permitido evaluar la funcionalidad como aislantes de las tintas y estimar la rigidez dieléctrica. Tras el curado, las películas mostraron una estructura homogénea con una resistencia eléctrica muy elevada, suficiente como para aplicaciones en electrónica

impresa, a la vez que disponen de una alta rigidez dieléctrica. Se ha encontrado que la rigidez dieléctrica de las películas impresas está directamente relacionado con el contenido en sólidos de las tintas y, por tanto, con la cantidad de material cerámico depositado.

3. Una tinta basada en zirconia con un 30 % en peso de contenido en sólidos mostró el mejor comportamiento global. Sin embargo, no se ha podido demostrar que presente cualidades dieléctricas adecuadas para poder ser empleada en condensadores o transistores de capa fina (TFT), al no haber sido posible evaluar la constante dieléctrica de la misma.

REFERENCIAS

- [1] T.-Y. Chen, T.-H. Yang, N.-T. Wu, Y.-T. Chen, and J.-J. Huang, "Transient analysis of streptavidin-biotin complex detection using an IGZO thin film transistor-based biosensor integrated with a microfluidic channel," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 244, pp. 642–648, 2017.
- [2] S. Lardjane, M. A. Pour Yazdi, N. Martin, C. Bellouard, N. E. Fenineche, A. Schuler, G. Merad, and A. Billard, "Structural, electrical and magnetic characterization of in-situ crystallized ZnO:Co thin films synthesized by reactive magnetron sputtering," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 161, pp. 26–34, 2015.
- [3] L. Qiang, W. Liu, Y. Pei, G. Wang, and R. Yao, "Trap states extraction of p-channel SnO thin-film transistors based on percolation and multiple trapping carrier conduction," *Solid. State. Electron.*, vol. 129, pp. 163–167, 2016.
- [4] L. Feng, C. Jiang, H. Ma, X. Guo, and A. Nathan, "All ink-jet printed low-voltage organic field-effect transistors on flexible substrate," *Org. Electron.*, vol. 38, pp. 186–192, 2016.
- [5] J. Kim, T. Hassinen, W. H. Lee, and S. Ko, "Fully solution-processed organic thin-film transistors by consecutive roll-to-roll gravure printing," *Org. Electron.*, vol. 42, pp. 361–366, 2017.
- [6] X. Wu, F. Fei, Z. Chen, W. Su, and Z. Cui, "A new nanocomposite dielectric ink and its application in printed thin-film transistors," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 94, no. 2014, pp. 117–122, Apr. 2014.
- [7] X. Ding, Y. Li, D. Wang, and Q. Yin, "Fabrication of BaTiO₃ dielectric films by direct ink-jet printing," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 1885–1887, Jan. 2004.
- [8] X. Ding, J. Zhang, J. Li, W. Shi, H. Zhang, X. Jiang, and Z. Zhang, "The Al₂O₃ gate insulator modified by SiO₂ film to improve the performance of IGZO TFTs," *Superlattices Microstruct.*, vol. 69, pp. 204–211, May 2014.
- [9] J. Lim, J. Kim, Y. J. Yoon, H. Kim, H. G. Yoon, S.-N. Lee, and J. Kim, "All-inkjet-printed Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitor," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, pp. e14–e17, Sep. 2012.
- [10] Z. Pan, Y. Wang, H. Huang, Z. Ling, Y. Dai, and S. Ke, "Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10, pp. 12515–12528, 2015.
- [11] S. Lim, K. H. Lee, H. Kim, and S. H. Kim, "Optimization of nanocomposite gate insulators for organic thin film transistors," *Org. Electron.*, vol. 17, no. 2015, pp. 144–150, Feb. 2015.
- [12] H. L. Calambás Pulgarin, L. B. Garrido, and M. P. Albano, "Rheological properties of aqueous alumina-alumina-doped Y-PSZ suspensions," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 3, pp. 1843–1849, 2012.

- [13] M. P. Albano and L. B. Garrido, "Rheological properties of Si₃N₄, pseudoboehmite and bayerite coated Si₃N₄ suspensions with ammonium polyacrylate dispersant," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 203, no. 1–3, pp. 117–128, 2002.
- [14] M.Aresti, M.Lasheras, "*Inkjet, printing ink, method of obtaining said ink and using it for making an insulating film (EP 16382385.9)*". Solicitada en 2016.

CAPÍTULO 7

VALIDACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE LAS TINTAS INKJET EN DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS

VALIDACIÓN DE LA FUNCIONALIDAD DE LAS TINTAS INKJET EN DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS

7

En este capítulo se describe la fabricación de dispositivos sencillos, tipo sensores capacitivos, y de dispositivos más complejos, como una pantalla táctil y un dispositivo musical impreso, para demostrar la adecuación de las tintas funcionales desarrolladas para su empleo en aplicaciones electrónicas mediante la tecnología de impresión inkjet. La fabricación de estos dispositivos presenta diferentes grados de complejidad y permitirá aplicar las tres tintas funcionales más representativas desarrolladas en este trabajo: tinta de óxido conductor y transparente (ITO, Tinta 09), tinta conductora metálica (cobre, Cu18_3) y tinta aislante (zirconia, Zr_30).

7.1 Fabricación de un sensor capacitivo

Un sensor es un dispositivo de transducción que se encarga de convertir algún tipo de energía (mecánica, calorífica, etc.) en electricidad con el fin de detectar

una condición de cambio. Esta condición a menudo consiste en establecer la presencia o ausencia de un objeto o de material; en tal caso se habla de detección discreta. También puede tratarse de una variable susceptible de ser medida o cuantificada, como un cambio de distancia, tamaño o color [1]. Existen diferentes tipos de sensores: inductivos, magnéticos, fotoeléctricos, etc. [2].

En un primer paso, se ha optado por la fabricación de un dispositivo electrónico basado en un sensor capacitivo de tipo “botón”; es decir, un sensor que sea capaz de detectar una acción o pulsación por parte del usuario. Este tipo de sensores son habituales en las denominadas interfaces hombre – máquina (HMI) [3].

Los sensores capacitivos pueden detectar la presencia de objetos, metálicos o no metálicos en un entorno próximo, midiendo el cambio que se produce en la capacitancia eléctrica del sistema cuando estos objetos se aproximan al sensor. A su vez la capacitancia eléctrica depende de la constante dieléctrica, masa y tamaño del material que se va a detectar, así como de la distancia del objeto a la superficie sensible del detector.

Los sensores de tipo capacitivo requieren de una electrónica muy específica, por lo que es habitual encontrar en el mercado circuitos integrados sobre tarjetas PCB (*Printed Circuit Board*), específicamente diseñadas para estas aplicaciones. Estos sensores comerciales suelen estar formados por electrodos sencillos fabricados en cobre sobre la PCB, que contiene el resto del circuito electrónico requerido. Al diseñar la PCB se incorporan los electrodos así como la huella para un circuito integrado específico capaz de leer el sensor y proporcionar una salida binaria (presencia o ausencia).

En este trabajo se ha considerado un sensor capacitivo sencillo basado en un electrodo y en una electrónica de control. El sensor consistió en un detector de proximidad impreso sobre vidrio con la imagen de una bombilla, ya que el elemento que se va a controlar es el estado de una bombilla real. Los diseños del electrodo se realizaron con el software *solidworks*, y se convirtieron a un formato de imágenes de mapa de bits (.bmp) que es el tipo de archivo que reconoce la impresora inkjet. Los archivos preparados se muestran en la Figura 7.1.

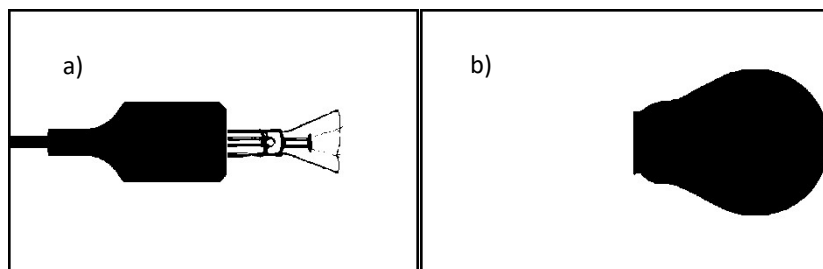


Figura 7.1. Diseño del casquillo de la bombilla (a) y del bulbo (b).

El patrón cuenta con dos elementos, uno corresponde al casquillo de la bombilla y otro al bulbo. Se podrían haber integrado en un único diseño pero se han elaborado dos archivos porque se empleará una tinta diferente para cada elemento.

La bombilla se imprimió empleando el cabezal XAAR 128 a 185 dpi de resolución con un volumen de gota de 40 pl. Se realizaron tres reimpresiones para cubrir adecuadamente toda la superficie. Se realizaron dos dispositivos diferentes: uno fabricado íntegramente con la tinta de ITO (Tinta 09), y otro fabricado con dos tintas, la de ITO para el bulbo y la tinta de cobre (Cu18_3) para el casquillo, como se puede observar en la Figura 7.2.

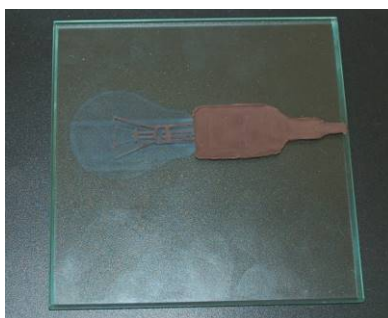


Figura 7.2. Dispositivo preparado en vidrio con las dos tintas formuladas en esta tesis.

Una vez impreso el electrodo (bombilla) se completó el montaje para integrarlo en el sensor capacitivo. Este tipo de sensores podría emplearse como interruptores electrónicos impresos, ya sea en vidrio o en azulejo, para controlar la iluminación de una estancia.

Para realizar el montaje se contó con el apoyo del área de electrónica de CEMITEC, realizando la integración y programación de un dispositivo comercial para el manejo de sensores capacitivos de proximidad [4]. El fundamento del mecanismo de sensado se basa en la variación de la capacitancia intrínseca de un electrodo (superficie conductora) con respecto a tierra como se ilustra en la Figura 7.3.

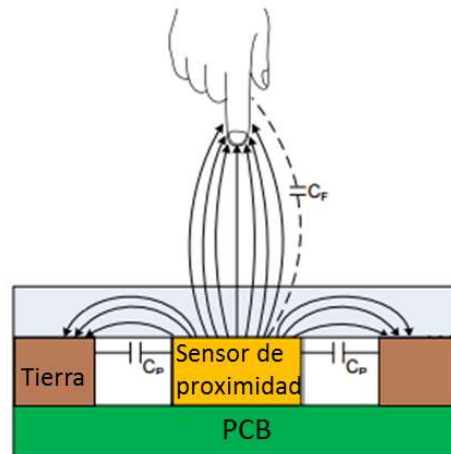


Figura 7.3. Esquema de funcionamiento de un sensor capacitivo de proximidad (Cypress's CapSense®).

En ausencia de alteración por la proximidad de un objeto, la capacidad del electrodo es la capacitancia parásita (C_p), que está relacionada con el campo eléctrico alrededor del sensor. Parte de las líneas de campo eléctrico se acoplan a los elementos cercanos conectados a tierra, pero la mayoría de ellas se proyectan al espacio en las zonas cercanas. Cuando un objeto se aproxima al sensor, parte de las líneas de campo se acoplan al mismo, añadiendo una pequeña capacitancia adicional (C_f) que modifica la condición eléctrica del circuito. El dispositivo comercial está principalmente pensado para usar electrodos de cobre impresos en PCB. En este caso se ha conseguido que también funcione con electrodos de ITO impresos sobre vidrio, demostrándose así que este tipo de electrodos podrían sustituir a los tradicionales de cobre.

La bombilla impresa por la cara inferior del sustrato de vidrio, que hace de electrodo, se conectó a la placa de evaluación del dispositivo comercial (Cypress's CapSense®) mediante un cable soldado. La sensibilidad del dispositivo se ajusta para que sea capaz de detectar la presencia de una mano a cierta distancia. En función de la presencia o ausencia de la mano se toma la decisión de encender o apagar la bombilla real (Figura 7.4).



Figura 7.4. Esquema de conexión del dispositivo impreso a la placa de evaluación.

El mecanismo de sensado está basado en la tecnología CapSense® de la casa Cypress. En la Figura 7.5 se muestra el montaje realizado: vidrio impreso conectado a la placa de evaluación y bombilla. En la Figura 7.6 se muestra cómo la bombilla se ilumina cuando una mano se aproxima al sensor.

Con este dispositivo se demuestra la idoneidad de la tinta de ITO desarrollada en este trabajo para la fabricación de dispositivos electrónicos mediante tecnología inkjet.



Figura 7.5. Imagen del dispositivo mostrando la bombilla y el electrodo de ITO sobre vidrio.

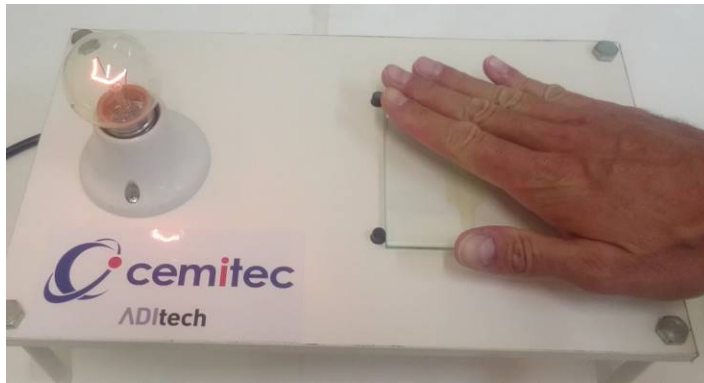


Figura 7.6. Actuación del sensor capacitivo desarrollado.

7.2 Fabricación de una pantalla táctil resistiva

Para comprobar la funcionalidad de los tres tipos de tintas desarrollados se fabricó un sensor más complejo, en cuanto a su estructura y a la electrónica integrada, que el sensor capacitivo descrito en el apartado anterior. En este caso se trata de una pantalla táctil resistiva. Así como con un sensor capacitivo de tipo “botón” es posible detectar una pulsación, es decir un estado binario (presencia o ausencia), en una pantalla táctil es posible determinar, además, la posición concreta en la que se ha realizado el contacto.

Las primeras pantallas táctiles que aparecieron en el mercado eran de tipo resistivo. Actualmente, las pantallas que se utilizan en los *smartphones* y *tablets* son capacitivas. Las pantallas capacitivas requieren patrones muy complicados en su diseño; la integración electrónica también es compleja. Por ello se decidió fabricar una pantalla resistiva, que resulta considerablemente más sencilla y también permite validar la funcionalidad de las tintas.

Una pantalla resistiva consta de dos películas conductoras y transparentes (normalmente de ITO) separadas por una serie de pequeños puntos de un material aislante cuya única finalidad es mantenerlas separadas hasta que se realice la pulsación. Además, cada capa conductora incorpora unos electrodos metálicos colocados dos a dos. En nuestro caso, para la impresión de las distintas capas se emplearon las tres tintas desarrolladas en este trabajo (ITO, cobre y zirconia) conforme a los diseños que se presentan en la Figura 7.7. La Figura 7.8

muestra un esquema de una vista de perfil de la pantalla. Cuando se produce una pulsación, las dos capas de ITO entran en contacto.

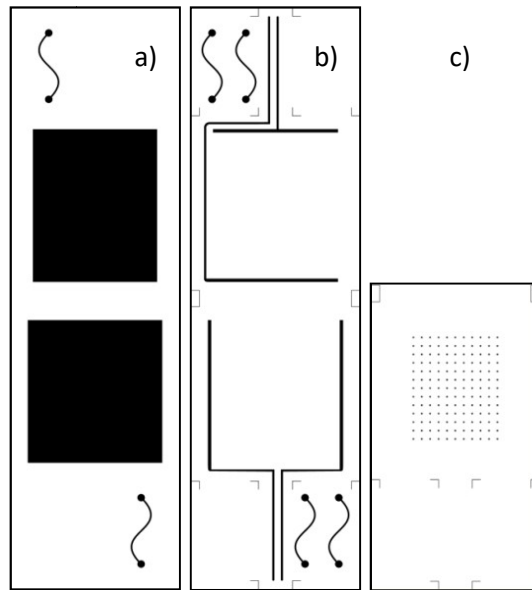


Figura 7.7. Imágenes de los patrones de las distintas capas para la fabricación de una pantalla táctil resistiva: a) capa de ITO; b) capa de cobre; c) capa de aislante sobre una de las capas de ITO.

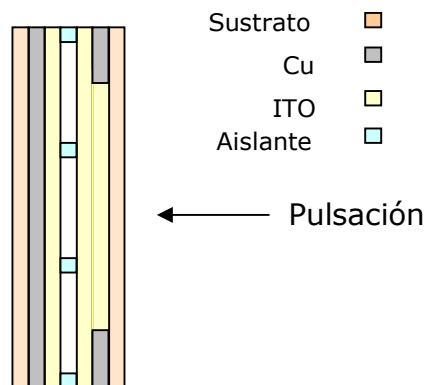


Figura 7.8. Esquema de la pantalla táctil. Al realizar la pulsación las dos capas de ITO entran en contacto.

Para la impresión de este dispositivo se empleó el cabezal Dimatix Galaxy con una resolución de 600 dpi y un volumen de gota de 80 pl. En primer lugar se imprimieron las dos capas de ITO con la Tinta 09 sobre Kapton® realizando un curado a 450 °C en aire. A continuación se imprimieron los separadores aislantes de zirconia con la tinta Zr_30. Por último, se imprimieron los electrodos de cobre con la tinta Cu18_3 que se curaron en atmósfera inerte a 350 °C.

En la Figura 7.9 se muestra la pantalla impresa sobre Kapton® donde se observa el rectángulo de ITO y los puntos de material aislante. La pantalla se dobló por la mitad enfrentando las dos capas de ITO con sus correspondientes electrodos. Estas dos capas no entran en contacto gracias a los puntos impresos con el material aislante sobre una de las capas de ITO. En la Figura 7.10 se muestra el sustrato doblado y un esquema de la pantalla táctil.

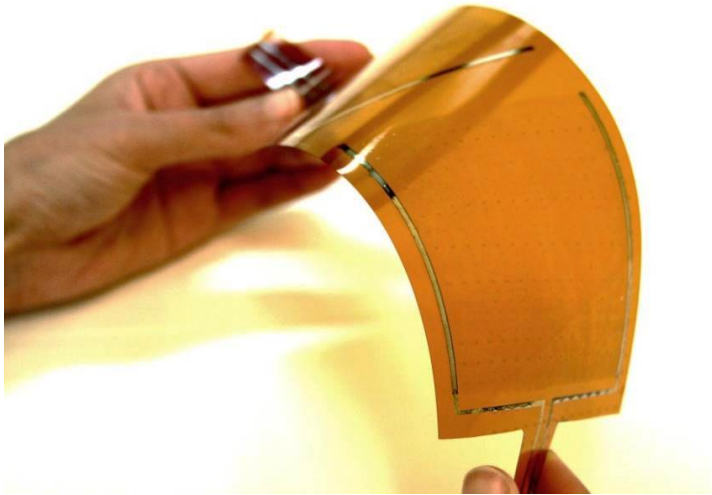


Figura 7.9. Pantalla impresa sobre Kapton®. Se observa la capa de ITO, la capa de cobre y los puntos de aislante sobre una de las capas de ITO.

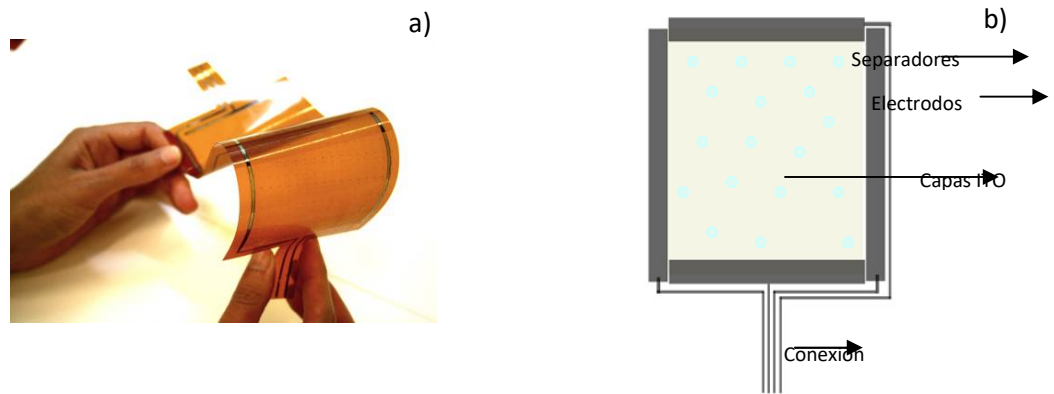


Figura 7.10. Esquema de la pantalla táctil impresa: a) la pantalla táctil se dobla por la mitad de manera que queden enfrentadas las dos capas de ITO; b) esquema explicativo de la disposición final de las distintas capas.

La pantalla táctil resistiva funciona tal y como se explica a continuación. Se aplica una diferencia de potencial entre los dos electrodos de una de las capas de ITO, por ejemplo, 5 V en el eje x. Se genera así un gradiente de potencial entre los extremos (Figura 7.11). Cuando las dos capas de ITO entran en contacto, por ejemplo, realizando una pulsación en un punto donde el potencial es 1 V, la capa superior no sometida a tensión, al ser conductora, adquiere el potencial de 1 V del punto de contacto. En esta capa no circula corriente, por lo que es posible leer en cualquiera de los electrodos la tensión de la capa inferior y conocer así la posición del punto de contacto en el eje x (Figura 7.12).

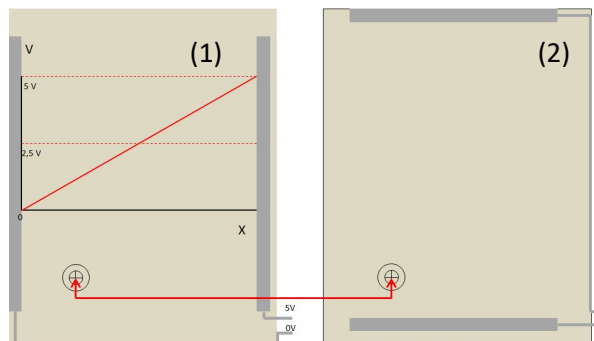


Figura 7.11. Pulsación realizada sobre la capa sometida a tensión (1) de manera que la capa superior (2) adquiere el mismo potencial.

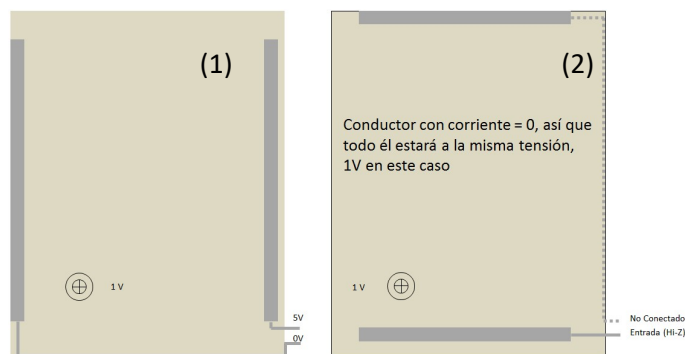


Figura 7.12. La capa (2) lee la posición de la capa (1) determinando la coordenada en el eje x.

Para conocer ahora la posición en el eje y, la tensión pasa a aplicarse a la capa superior, siendo la capa inferior, que cuenta con los electrodos dispuestos verticalmente, la que lee la señal (Figura 7.13). De esta manera se conoce la coordenada y de la pulsación realizada. La gestión de la aplicación de la tensión a las capas y de lectura de potencial es llevada a cabo por un circuito integrado específico y un controlador de pantalla táctil, que traduce las tensiones medidas en coordenadas que puedan ser entendidas por un microprocesador.

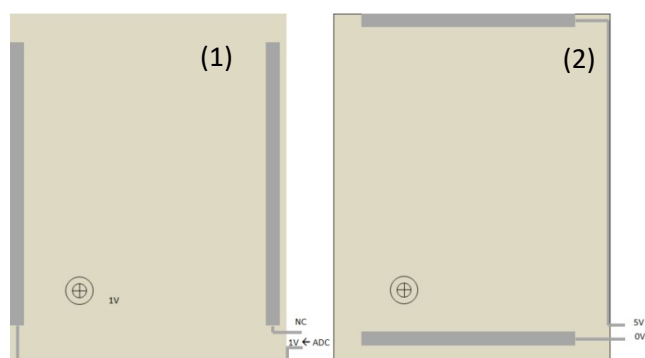


Figura 7.13. La tensión se aplica en la capa (2) para que la capa (1) lea la coordenada en el eje y.

En la Figura 7.14 (a) se muestra la pantalla táctil conectada a un controlador comercial que realiza las medidas de tensión y las transforma en coordenadas que se transfieren al ordenador. El controlador dispone de un driver para Windows de manera que es posible, por ejemplo, usar un programa informático,

como un programa de dibujo, y la pantalla táctil para dibujar. En la Figura 7.14 (b) se muestran algunos ejemplos con la escritura de una serie de caracteres sobre la pantalla táctil que se trasladan a la pantalla del ordenador. Se ha usado un programa de dibujo de Windows (Paint) y se ha sustituido el uso del ratón por el de la pantalla.

Con este dispositivo se demuestra la idoneidad de las tintas de ITO, cobre y material aislante (zirconia) desarrolladas en este trabajo para su empleo conjunto en la fabricación de dispositivos electrónicos con tecnología inkjet.

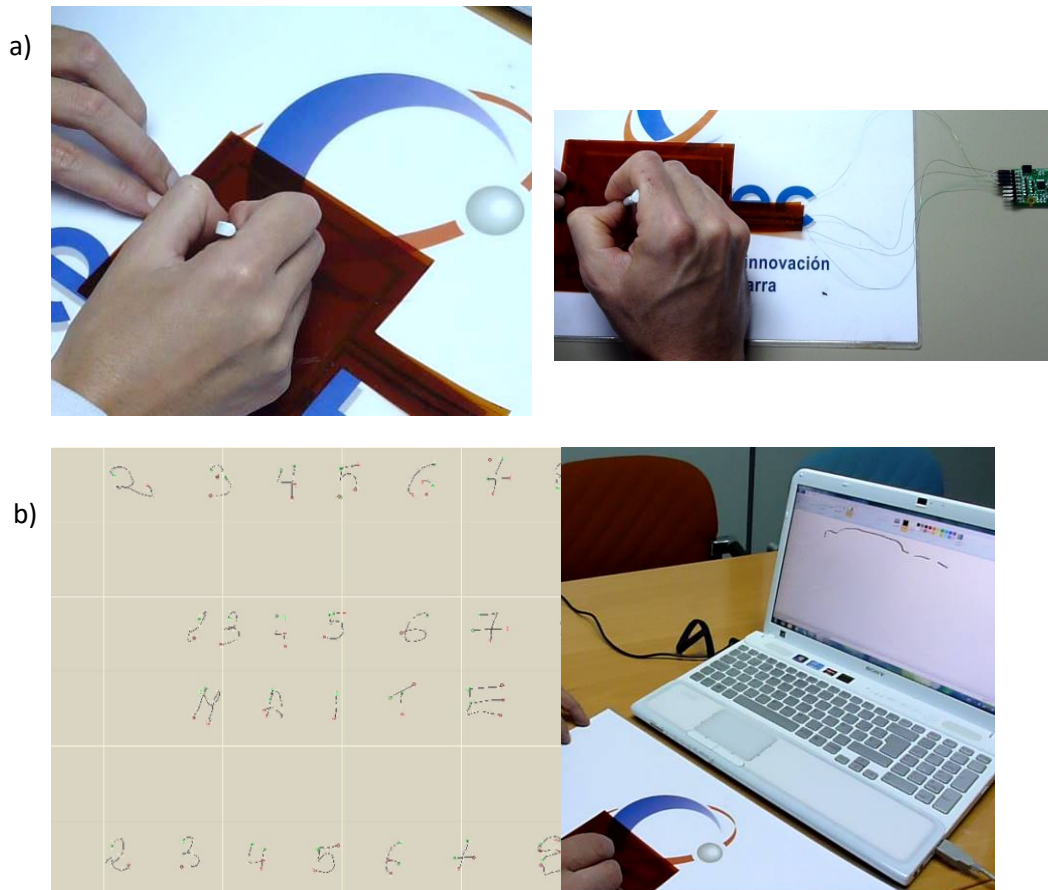


Figura 7.14. Dispositivo funcional: a) pantalla táctil impresa conectada a la placa de evaluación y ésta al ordenador; b) escritura realizada sobre la pantalla táctil.

7.3 Fabricación de un dispositivo musical

Por último, y dando un paso adelante en la complejidad de los dispositivos, se pensó en un piano impreso sobre vidrio. En un principio se planteó un conjunto de botones que harían las veces de teclas impresas con ITO y pistas conductoras impresas en cobre conectadas a cada tecla y a la placa base. Esta tarea es muy compleja si se trabaja sobre vidrio porque las pistas impresas se contraen cuando se intenta soldar sobre ellas la parte electrónica.

Para solventar este problema, se pegó una lámina de Kapton® al vidrio de manera que las pistas impresas terminaran en el sustrato polimérico y que se pudiera hacer la conexión a través de un conector de bus plano. La complicación que aparece al pegar la lámina de Kapton® sobre el vidrio es que al realizar las impresiones de las pistas se debe cubrir el pequeño desnivel que aparece sobre las dos superficies, evitando cortocircuitos. Para sortear este problema se decidió realizar las pistas por serigrafía, a fin de cubrir los desniveles, depositando una película de mucho mayor espesor. Los diseños preparados se muestran en la Figura 7.15.

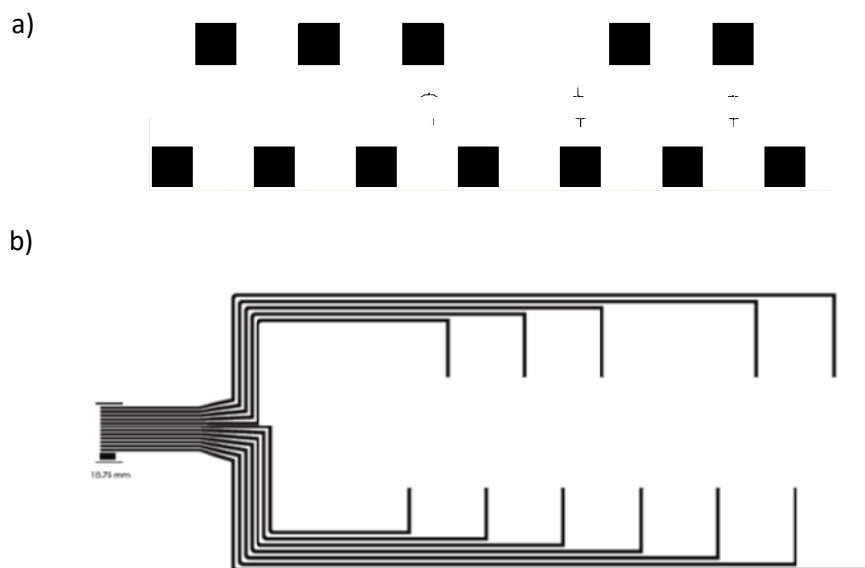


Figura 7.15. Diseño de cuadrados (botones) que harán las veces de teclas del piano (a) que serán impresos mediante inkjet y pistas conductoras (b) que serán impresos por serigrafía.

Para este dispositivo se empleó el cabezal XAAR 128 con una resolución de 720 dpi y un volumen de gota de 40 pl. En primer lugar se imprimieron los botones cuadrados de ITO (a modo de teclas) sobre vidrio, y se curaron a 500 °C en aire. A continuación se pegó una película de Kapton® al vidrio con un adhesivo (Loctite). Las pistas se aplicaron por serigrafía con una pasta de cobre recubierta con plata y se curaron a 130 °C. Una vez que el piano estuvo impreso se trabajó en la integración y programación de la parte electrónica. En la Figura 7.16 se muestra el piano impreso sobre vidrio y Kapton® así como su conexión electrónica. Este sistema se alimenta a través de la toma de corriente o de un ordenador.



Figura 7.16. Dispositivo impreso: a) electrónica conectada a la parte flexible; b) piano con la parte electrónica oculta.

Cada uno de los rectángulos de ITO es un electrodo, y mediante un dispositivo comercial se medirá la variación en la capacidad de dicho electrodo. Aunque la técnica de medida es similar a la ya descrita para el sensor capacitivo, en este caso existe una complejidad añadida, ya que no se trata sólo de evaluar la

respuesta de un sensor, sino que es necesario medir la manera en que cada sensor afecta a los adyacentes. Por este motivo, estos dispositivos requieren de un mecanismo de ajuste en el que se establece un umbral de detección de manera que no se realiza una detección a distancia sino que es necesario tocar con el dedo sobre la superficie aislante (vidrio). Un algoritmo de filtrado determina qué sensor es el que está siendo tocado, y el software en la placa de evaluación utiliza dicha información para emitir un pulso de una frecuencia predeterminada mediante un zumbador. Cada sensor es asociado con una frecuencia correspondiente a la de las notas musicales de una misma escala, creando así un el dispositivo musical.

En una segunda versión del dispositivo (Figura 7.17) se realizaron todas las partes con tecnología inkjet usando las tintas de ITO y cobre. El diseño varió con respecto al anterior porque en esta segunda versión las teclas eran tales, no botones, de manera que la pulsación se pudiera realizar sobre cualquier área del sensor.

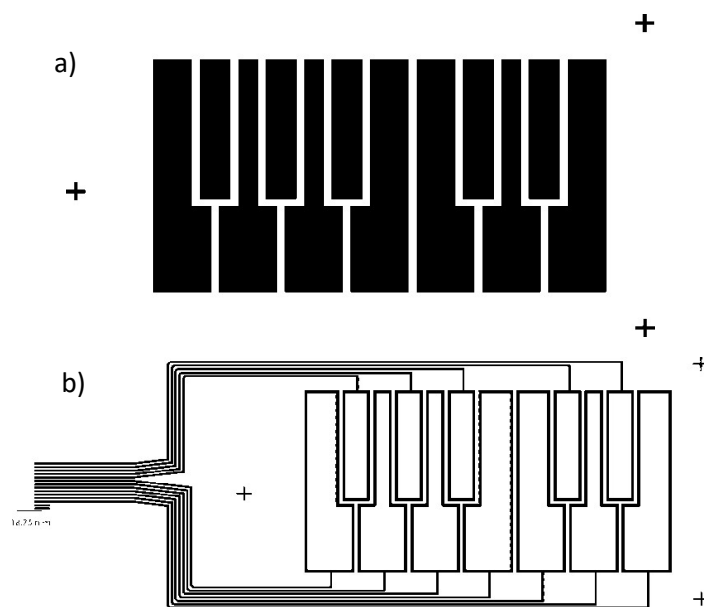


Figura 7.17. Nuevo diseño del dispositivo musical realizado completamente por impresión inkjet: a) teclas impresas con ITO; b) pistas de cobre.

En primer lugar se imprimieron las teclas con la tinta de ITO (Tinta 09) sobre vidrio. Tras el curado, la parte flexible (Kapton®) se adosó al vidrio con una cinta térmica de Kapton®. De esta forma, se pudieron imprimir las pistas de cobre con la tinta Cu18_03 sobre Kapton®, de manera que una vez curadas bajo atmósfera inerte, se pudiera emplear un conector comercial para integrar la electrónica (Figura 7.18 y Figura 7.19).

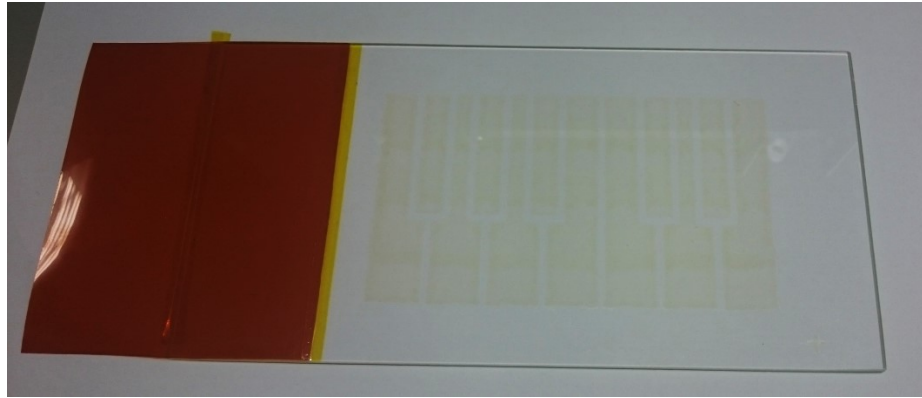


Figura 7.18. Teclas impresas en ITO y acople del sustrato flexible para poder conectar las pistas.

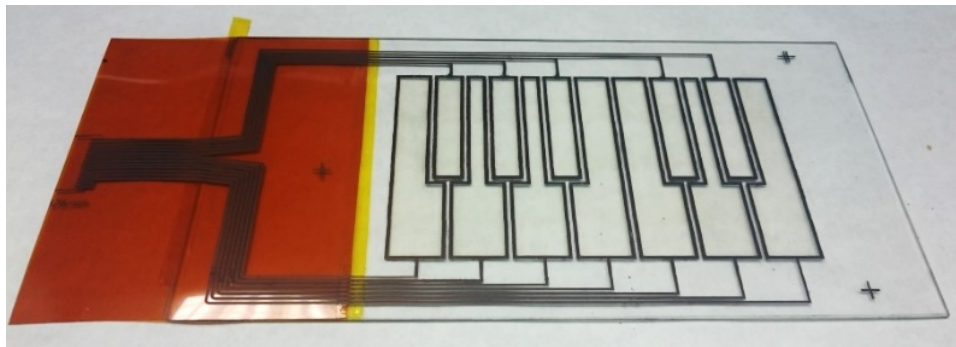


Figura 7.19. Piano impreso con las teclas en ITO y las pistas en cobre.

Una vez comprobado que todo el sistema eléctrico funcionaba se protegió la parte impresa con un filme adhesivo para evitar que se dañase, y se conectó a la placa de control. El dispositivo queda así listo para emplearse (Figura 7.20.), de manera que al pulsar una de las teclas se emite una nota musical.

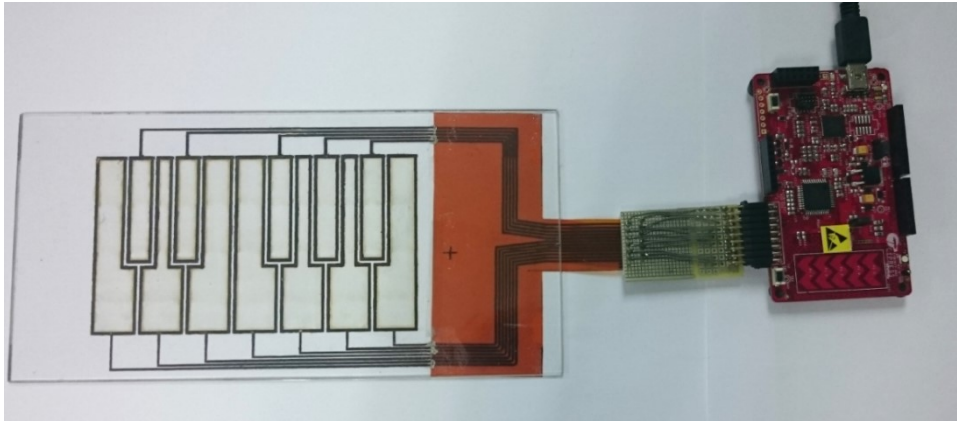


Figura 7.20. Piano impreso con la parte electrónica preparada para funcionar.

7.4 Conclusiones

Con los dispositivos que se han descrito en este apartado se ha intentado dar una pequeña idea de las enormes posibilidades que se abren dentro del campo de la electrónica impresa empleando materiales funcionales y tecnología inkjet. Los dispositivos han demostrado la adecuación de las tintas desarrolladas a lo largo de este trabajo para ser aplicadas sobre diversos sustratos mostrando, tras un curado adecuado, propiedades funcionales útiles en electrónica impresa.

A modo de resumen, los resultados más importantes han sido los siguientes:

1. Se ha fabricado un sensor capacitivo sencillo empleando vidrio como sustrato combinando las funciones de la tinta de ITO (Tinta 09) y de la de cobre (Cu18_03). Con este sensor de proximidad se ha podido actuar para controlar el estado de un elemento de iluminación.
2. Se ha fabricado con éxito una pantalla táctil resistiva sobre Kapton® combinando las funciones de los tres tipos de tinta desarrollados en este trabajo, añadiendo un material aislante a los considerados en el caso anterior. La fabricación ha supuesto un trabajo delicado de impresión al implicar capas funcionales de diferente naturaleza y problemas asociados a la interacción y alineamiento de las mismas.

3. Se ha fabricado con éxito un dispositivo musical relativamente elaborado empleando las tintas de ITO y cobre y varios sustratos, consiguiendo la conexión con la parte electrónica a través del Kapton®.

REFERENCIAS

- [1] D. Wang, “Basics of Capacitive Sensing and Applications,” 2014.
- [2] J. Konstantinova, A. Stilli, A. Faragasso, and K. Althoefer, “Fingertip Proximity Sensor with Realtime Visual-based Calibration,” in *2016 IEEE International Conference on Intelligent Robots*, 2016.
- [3] H. M. Elfekey, M. Student, G. S. Maximous, M. Student, and H. A. Bastawrous, “3D Human Proximity Sensor Based on the AC Hum Effect,” in *2016 IEEE*, 2016, pp. 2–3.
- [4] Y. Wei, R. Torah, Y. Li, and J. Tudor, “Sensors and Actuators A : Physical Dispenser printed capacitive proximity sensor on fabric for applications in the creative industries,” vol. 247, pp. 239–246, 2016.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES **8**

En este capítulo se recogen las principales conclusiones que se pueden extraer del presente trabajo.

Para poner en contexto las conclusiones hay que volver a considerar el gran potencial de la tecnología inkjet como medio de depósito aditivo de materiales funcionales sobre superficies de muy variada naturaleza. La tecnología presenta como principales ventajas añadidas un óptimo aprovechamiento del material, el hecho de no depender de condiciones exigentes como el alto vacío, la posibilidad de transferir patrones complejos diseñados digitalmente y su adecuación para adaptarse a grandes producciones en entornos industriales. Por estos motivos, la electrónica impresa es uno de los sectores más atractivos para la implantación de la tecnología inkjet dadas su gran velocidad de expansión y la necesidad de abaratar los actuales costes de producción. Si bien la tecnología

inkjet no puede competir en estos momentos con otras técnicas en cuanto al límite de resolución en los acabados, será una alternativa a tener en cuenta en aquellos casos en los que esta cuestión no sea crítica.

Uno de los problemas más importantes a los que se enfrenta la tecnología inkjet para alcanzar un mayor grado de penetración en sectores distintos a los del etiquetado, artes gráficas, etc., es la escasa disponibilidad de tintas funcionales comerciales adaptadas a esta tecnología, y el elevado precio de las mismas.

Este trabajo se ha planteado como una contribución a la solución de este problema. Así, el objetivo primordial ha sido el desarrollo de rutas sintéticas simples y económicas para la obtención de tintas funcionales imprimibles mediante tecnología inkjet de interés en aplicaciones para la electrónica impresa. Este sector fabrica dispositivos complejos en los que es preciso combinar materiales con diferentes propiedades: conductores, semiconductores, aislantes, dieléctricos, e incluso propiedades ópticas, como la transparencia en el caso de materiales para aplicaciones optoelectrónicas. En este contexto se marcaron los siguientes objetivos parciales:

- Desarrollo de una tinta conductora y transparente de uno de los materiales más empleados en electrónica, el óxido de indio y estaño (ITO).
- Desarrollo de una tinta conductora de cobre, como alternativa a la plata.
- Desarrollo de una tinta aislante basada en materiales cerámicos.
- Validación de la funcionalidad de las tintas a través de la caracterización de sus propiedades y su empleo en la fabricación de dispositivos electrónicos basados en fenómenos capacitivos y resistivos.

De acuerdo con la idea de desarrollar rutas sencillas de síntesis se decidió partir de nanopartículas (NPs) comerciales de los materiales que aportan la funcionalidad. La principal dificultad que se ha presentado ha sido la de conseguir suspensiones (tintas) estables frente a la sedimentación de los sólidos, y, ello debido en buena parte, al alto grado de aglomeración que presentaban las NPs en los productos comerciales a pesar del pequeño tamaño nominal de las NPs primarias. Los grandes aglomerados de NPs reducen la estabilidad, además de ser incompatibles con los pequeños diámetros de los orificios de los inyectores, con el riesgo de que se produzcan problemas de obturación.

Como principal conclusión del presente trabajo cabe decir que se ha logrado con éxito la formulación de dos tintas conductoras, una de ITO (que además es transparente) y otra de cobre, y de una tinta aislante basada en zirconia partiendo de NPs comerciales de los diferentes materiales. Los aspectos claves de la síntesis han sido:

- Una adecuada selección en cada caso del vehículo (disolvente) y del tipo y contenido de dispersante.
- La incorporación a la tinta de un ligante para aportar flexibilidad a las películas impresas.
- La preparación de las dispersiones mediante dispersión en molino de bolas durante el tiempo necesario y aplicando suficiente energía como para lograr la disgregación de los aglomerados sin producir sinterizado de las NPs primarias.

Las tintas se mostraron estables frente a la sedimentación durante periodos de varios meses y se pudieron imprimir satisfactoriamente con cabezales de impresión industriales sobre sustratos como vidrio, y un material polimérico de gran importancia en la electrónica impresa como es la poliimida (Kapton®). Por otro lado, los métodos de síntesis se han mostrado robustos como se ha puesto en evidencia por la buena reproducibilidad que se ha conseguido cuando se han preparado lotes por diferentes técnicos siguiendo el mismo procedimiento experimental.

Por lo que respecta a la funcionalidad, ésta dependió críticamente de los espesores y homogeneidad de las películas impresas, y mejoró en todos los casos al aumentar éstos. El contenido en sólidos de las tintas desarrolladas (20-30 % en peso) ya es de por sí relativamente alto por lo que aumentarlo comprometería la estabilidad. Por este motivo, el número de reimpresiones (pasadas del cabezal de impresión), y/o la resolución aplicada (puntos de impresión por pulgada) son parámetros clave que hay que ajustar en cada caso para conseguir unos buenos resultados.

Otro aspecto que ha tenido gran importancia en la funcionalidad de las películas impresas han sido las condiciones de curado necesarias para eliminar los componentes orgánicos de la tinta y conseguir una película homogénea con una fusión parcial de las NPs. Más concretamente:

- En el caso de la tinta de ITO han sido necesarias altas temperaturas próximas a los límites de resistencia del material (450 °C) o incluso superiores, lo que representa un inconveniente si se quiere aplicar sobre sustratos flexibles.
- En el caso de la tinta de cobre, el tiempo y la temperatura han de limitarse, a la vez que hay que realizar el curado bajo atmósfera inerte para evitar la oxidación del metal.

Se ha encontrado que las características de la distribución de tamaño de partícula de las NPs en el producto comercial afecta considerablemente a la homogeneidad de las películas. En este sentido, interesa que las NPs sean de tamaño pequeño y con una distribución de tamaños lo más estrecha posible.

Las tintas conductoras y transparentes de ITO han mostrado propiedades similares a las encontradas en literatura e incluso superiores en algunos casos. Con respecto a las tintas comerciales, la única tinta comercial que existe en el mercado con características parecidas pertenece a ULVAC y su precio asciende a 1.800 € para 5 g de tinta, por lo que las tintas aquí desarrolladas presentan un gran potencial en la industria.

Las tintas conductoras han mostrado unas propiedades comparables a algunas tintas comerciales, si bien la mayoría de estas últimas superan en prestaciones a las formuladas en este trabajo. Aunque no se ha podido realizar un análisis económico porque las formulaciones aún precisan estudios adicionales, como el del escalado de la síntesis, antes de considerar una eventual industrialización, cabe esperar que las tintas aquí desarrolladas puedan beneficiarse del factor económico a la hora de competir en el mercado en aplicaciones con menor exigencia.

En cuanto a la tinta de zirconia, ha dado lugar a películas muy homogéneas, con acabados de gran calidad, buena capacidad de aislamiento y alta rigidez dieléctrica. A pesar de las buenas propiedades aislantes no se ha podido demostrar que presente las cualidades dieléctricas requeridas para poder ser empleada en la fabricación de condensadores o transistores de capa fina, al no haber sido posible evaluar la constante dieléctrica.

La funcionalidad de las tintas se ha validado mediante la fabricación de diferentes dispositivos que incorporan sensores impresos mediante inkjet:

- Se ha fabricado un dispositivo sencillo basado en un sensor capacitivo impreso sobre vidrio con las tintas de ITO y de cobre. Con este sensor se ha podido controlar el encendido de una bombilla.
- Se ha fabricado una pantalla táctil resistiva en Kapton® empleando los tres tipos de tintas desarrolladas en este trabajo. Este dispositivo ha supuesto un trabajo de impresión muy exigente, ya que se han impreso tres capas con diferentes materiales solventando problemas de interacción entre las capas y alineamiento de las mismas. La pantalla ha funcionado correctamente como pantalla resistiva, logrando una rapidez de respuesta similar a la de una muestra comercial.
- Por último, se ha fabricado un dispositivo musical empleando las tintas de ITO y de cobre. El dispositivo ha funcionado correctamente emitiendo sonidos programados cuando se pulsa una tecla impresa.

Cabe destacar que los desarrollos realizados a lo largo de este trabajo han dado lugar a una patente nacional y una solicitud de patente a nivel europeo, que se incluyen en el Anexo I de esta memoria:

- Patente de la tinta de cobre: ES2538042. Solicitada en 2013, aprobada en 2016.
- Solicitud de patente europea de la tinta aislante: EP 16382385.9. Solicitada en 2016.

Se encuentra además en fase final de redacción una publicación titulada *“Development of an effective ink based on ITO nanoparticles for inkjet printing of electronic devices”*.

Por último, conviene realizar algunas reflexiones sobre posibles cuestiones a abordar en futuros trabajos.

- En el caso de la tinta de ITO se debería trabajar en la mejora de las prestaciones eléctricas de las películas obtenidas. Para ello sería necesario contar con NPs monodispersas de tamaño inferior a los empleados en este trabajo, de manera que se pudieran aplicar procesos de curado que generasen capas con mayor unión entre partículas a menores temperaturas.

- Con respecto a la tinta de cobre sería interesante conseguir mayores contenidos en sólidos para mejorar la conductividad. También es importante considerar estrategias de protección de las NPs para dificultar su oxidación durante el almacenamiento y curado, y evitar a ser posible la necesidad de emplear atmósferas inertes.
- En cuanto a la tinta aislante, se debería trabajar en la evaluación de su constante dieléctrica. Convendría considerar la utilización de una capa sellante que permitiera la fabricación de los condensadores tipo sándwich, la cual podría formularse con nanocelulosas, cuyas propiedades dificultarían el transporte y difusión de material, y con ello, se evitarían los cortocircuitos.

ANEXO I

CONTRIBUCIONES

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 042**

21 Número de solicitud: 201331830

51 Int. Cl.:

C09D 11/52 (2014.01)

H05K 1/09 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

16.12.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.06.2015

Fecha de la concesión:

11.04.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

18.04.2016

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CETENA (100.0%)
Polígono Mocholi Pl. Cein nº 4
31110 Noain (Navarra) ES**

72 Inventor/es:

**ARESTI BARTOLOME, Maite y
GALBARRA GOÑI, David**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Procedimiento de obtención de una tinta en atmósfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de una tinta en atmósfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir.

Procedimiento de obtención de una tinta conductora en atmósfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir, teniendo por objeto que la tinta contenga nanopartículas de cobre y que al ser manipuladas en el proceso de obtención de la tinta en una campana con atmósfera inerte se evite la oxidación del componente metálico conductor y la consiguiente pérdida de conductividad, partiendo el proceso de obtención de una mezcla de un medio líquido polar a base de, al menos, un disolvente; al menos, un agente dispersante, y; al menos de un agente ligante.

Por otra parte, la tinta obtenida tiene una composición de un 30 a 90% en peso de la mezcla del medio líquido polar, y, un 10 a 70% en peso de nanopartículas de cobre de menos de 30 nanómetros y la película de cobre conseguida es conductora y carece de óxidos.

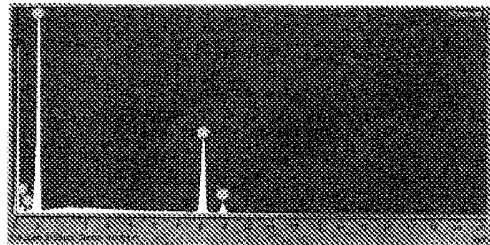


Fig. 2

ES 2 538 042 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de una tinta en atmosfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir.

5

OBJETO DE LA INVENCIÓN.

La siguiente invención, según se expresa en el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un procedimiento de obtención de una tinta conductora en atmósfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir, teniendo por objeto esencial que el metal conductor de la tinta sea cobre y evitar la oxidación del componente metálico conductor que conllevaría la consiguiente pérdida de conductividad.

10

De esta forma, la tinta mantiene sus propiedades conductoras y resulta a un menor coste que aquellas tintas que incorporan plata como metal conductor.

15

CAMPO DE APLICACIÓN.

En la presente memoria se describe un procedimiento de obtención de una tinta conductora en atmósfera inerte, tinta obtenida y película conductora a constituir, siendo la tinta obtenida de aplicación mediante técnica de impresión sin contacto directo.

20

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN.

El desarrollo de la industria electrónica está ligado de forma estrecha a la simplificación de los procesos productivos. Hasta la fecha, técnicas costosas como la fotolitografía provocaban la pérdida de grandes cantidades de materiales metálicos de alto coste, lo que unido a los problemas medioambientales generados por dichas pérdidas, exigen formas de fabricación más respetuosas con el medio ambiente y menos costosas desde el punto de vista económico.

25

30

Estos nuevos procesos productivos requieren de materiales adaptados a sus necesidades. La aparición de tintas conductoras metálicas en el mercado ha permitido soslayar esta dificultad, pero la gran mayoría de tintas conductoras existentes en el mercado están formuladas con plata, metal de elevada conductividad pero también de elevado precio. Ejemplos de este tipo de tintas pueden encontrarse en las patentes US 7,655,161 y US 8,197,717.

35

Una buena alternativa al uso de la plata es el empleo del cobre. El cobre es un material de conductividad elevada que puede proporcionar prestaciones equivalentes a las de la plata, pero a un coste mucho más inferior. El inconveniente del cobre frente a la plata es la facilidad con la que se oxida en contacto con el aire, siendo el óxido de cobre un material no conductor.

40

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN.

En la presente memoria se describe un procedimiento de obtención de una tinta conductora de cobre en atmósfera inerte, de manera que el cobre presente en la tinta no reacciona con el oxígeno del aire y se evita su oxidación, manteniendo sus propiedades conductoras y resultando una buena alternativa a la plata en la fabricación de productos electrónicos en la que esta última se encuentre presente.

50

De esta forma, el procedimiento de obtención de la tinta se lleva a cabo en atmósfera inerte y contiene cobre, de forma que el procedimiento comprende:

- 5 a) la preparación de una campana con atmósfera inerte usando nitrógeno para la manipulación de nanopartículas de cobre (menores a 30 nanómetros);
- b) la preparación de una mezcla de un medio líquido a base de:
- ✓ al menos un disolvente;
 - ✓ al menos un agente dispersante, y;
 - ✓ al menos un agente ligante;
- 10 c) separación de una primera alícuota de la mezcla citada para trabajar en la campana bajo atmósfera inerte, en tanto que el resto de la mezcla se introduce en un molino de bolas;
- d) pesada de las nanopartículas de cobre en atmósfera inerte e introducción de esas partículas en la primera alícuota separada;
- 15 e) agitación mecánica y ultrasonidos, fuera de la campana, del medio líquido con las nanopartículas de cobre;
- f) la primera alícuota preparada, por agitación mecánica y ultrasonidos, se añade al molino de bolas;
- g) molienda de la mezcla del medio líquido con las nanopartículas de cobre;
- 20 h) transcurridos, aproximadamente, 120 minutos sacar del molino de bolas una segunda alícuota de líquido e introducirla en la campana con atmósfera inerte, pesando las nanopartículas de cobre y una vez que están en medio líquido se pasan a la zona de agitación mecánica y ultrasonidos;
- 25 i) añadir la mezcla al molino de bolas y repetir la operación hasta alcanzar el porcentaje de sólido deseado;
- j) evaluación, durante el proceso de molienda, de la estabilidad de la tinta, el tamaño de las nanopartículas, de la viscosidad y de la tensión superficial de la tinta obtenida.

30 Así, el disolvente puede ser alcohol, alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, glicerina, dietilenglicol, glicol éter o similares, y, preferiblemente, una mezcla de alcoholes y glicoles.

35 Asimismo, el disolvente, compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles, presenta un porcentaje, preferentemente, entre un 70 y un 90% en peso y el porcentaje de nanopartículas de cobre es, preferentemente, del 10 al 30% en peso.

40 Por otra parte, la mezcla del medio líquido, compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles, presenta una relación entre estos que oscila entre 5 y 95% y más, preferiblemente, entre 30 y 70%.

45 El agente dispersante componente de la mezcla del medio líquido es un agente dispersante multifuncional y presenta un porcentaje en peso respecto a las nanopartículas de cobre entre un 1 y un 10%.

El agente ligante componente de la mezcla del medio líquido presenta un porcentaje en peso entre un 0,5 y un 10 %.

50 En una ejecución preferente, el agente ligante es un polímero soluble en la mezcla del medio líquido y su peso molecular promedio en peso oscila entre 3.000 y 100.000 y más preferiblemente entre 5.000 y 50.000.

El tiempo de molienda de la mezcla del medio líquido, hasta obtener un grado de dispersión adecuado, oscila entre 1 hora y 24 horas y, más preferiblemente, entre 2 y 18 horas.

La tinta obtenida según el procedimiento descrito se compone de:

- 5
- ✓ un 30 a 90% en peso de la mezcla del medio líquido polar, y;
 - ✓ un 10 a 70% en peso de nanopartículas de cobre de menos de 30 nanómetros.

10 Por otra parte, la mezcla del medio líquido polar conformante de la tinta, según la composición final de la tinta, se compone de:

- un 70 a 80% del disolvente polar;
- 15 ➤ un 1 a 10% del agente dispersante, y;
- un 0,5 a 10 % del agente ligante.

20 El disolvente polar puede ser alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, glicerina, dietilenglicol o glicol éter, y, preferiblemente, una mezcla de alcoholes y glicoles.

25 El disolvente polar compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles presenta un porcentaje, preferentemente, entre un 70 y un 90% en peso y el porcentaje de nanopartículas de cobre, preferentemente, del 10 al 30% en peso.

La mezcla del medio líquido polar, compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles, presenta una relación entre estos que oscila entre 5 y 95% y más, preferiblemente, entre 30 y 70%.

30 El agente dispersante componente de la mezcla del medio líquido polar es un agente dispersante multifuncional, y presenta un porcentaje en peso respecto a las nanopartículas de cobre entre un 1 y un 10%.

35 El agente ligante es un polímero soluble en la mezcla del medio líquido y su peso molecular promedio en peso oscila entre 3.000 y 100.000 y más preferiblemente entre 5.000 y 50.000.

40 De esta forma, aplicada la tinta por una técnica de no contacto directo sobre un sustrato rígido o flexible, es sinterizada mediante tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 150°C y más, preferiblemente, entre 250 y 350 °C y en una atmósfera de nitrógeno se consigue una película de cobre libre de óxidos y conductora.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DISEÑOS.

45 Figura 1. Muestra una vista de un film curado impreso por inkjet donde se observa la buena definición en la impresión.

Figura 2. Muestra una vista de un análisis mediante MEB (microscopía óptica y electrónica de barrido) del film depositado por inkjet donde se observa la composición de la capa libre de oxidaciones.

50

EJEMPLO.-

5 En primer lugar, para la obtención de la tinta, se adecuó una campana para trabajar dentro de ella en atmósfera inerte mediante el uso de nitrógeno. En dicha campana se manipularon las nanopartículas de cobre para evitar que se oxidaran.

10 A continuación, se preparó una mezcla de 200 ml de un medio líquido polar con una relación entre disolventes polares de 55-45%, una proporción de dispersante del 2.5% con respecto a las nanopartículas de cobre y una proporción del agente ligante del 3 %.

El dispersante empleado fue del tipo Solsperse o Disperbyk y el ligante usado es de la familia de la polivinilpirrolidona o del polialcohol vinílico.

15 La mezcla así preparada, después de ser homogeneizada mediante medios mecánicos, como, por ejemplo, agitación, se introdujo parte en un molino de bolas de la marca Netzsch y se separó una alícuota que se introdujo en la campana inerte. Se pesó una parte de la cantidad total de nanopartículas de cobre (Cu) necesarias (18 % en peso en total) en la campana inerte y se añadieron a la alícuota separada.

20 Una vez que las nanopartículas de cobre estuvieron en medio líquido, se sacaron de la campana inerte y se pasaron a una zona de agitación antes de introducirlas en el molino de bolas. En concreto se utilizó agitación mecánica y mediante ultrasonidos. Una vez agitada la mezcla, se fueron añadiendo gradualmente al molino de bolas. A los 120 minutos se volvió a sacar del molino una alícuota de mezcla para ir aumentando el porcentaje de nanopartículas de cobre hasta llegar al porcentaje final, de manera que la alícuota de mezcla se introdujo en la campana inerte y se pesaron las nanopartículas de cobre bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se vertieron en la alícuota y una vez en el medio líquido se pasaron a la zona de agitación antes de introducir la mezcla en el molino de bolas. Este proceso se repite cada cierto tiempo hasta completar el porcentaje deseado de nanopartículas de cobre.

La mezcla se mantuvo en el molino de bolas durante un tiempo de 820 minutos. Al final del proceso, el molino de bolas se vació obteniendo la tinta final.

35 De esta forma, la tinta final tuvo una composición de:

- un 70 a 85% del disolvente polar;
- un 0,2 a 10% del agente dispersante;
- un 0,5 a 10% del agente ligante, y;
- un 18% de nanopartículas de cobre.

45 Durante el periodo de molienda, se midieron diferentes propiedades de la tinta como, por ejemplo, la viscosidad, el tamaño de las partículas y la estabilidad y, una vez obtenida la tinta con las características deseadas de los parámetros citados y finalizado el proceso de molienda, se volvió a evaluar la tinta obteniendo una viscosidad entre 10 a 13 cp (centipoises) y una tensión superficial entre 29 a 35 dinas/cm., y con una densidad de 1,18 g/cm³.

Las medidas de estabilidad de la tinta y el tamaño de partícula se obtuvieron mediante

tecnología "Dynamic Light Scattering"

La distribución obtenida fue monodispersa y el tamaño medio de los aglomerados formados fue de unos 500 nanómetros.

5

Todas estas propiedades fueron óptimas para su impresión mediante técnicas de no contacto directo.

10

De esta forma, esta tinta se introdujo en dos cabezales de impresión, uno piezoeléctrico de la marca Dimatix NOVA de 80 picolitros de tamaño de gota, 52 micras de tamaño de inyector y 91 dpi (puntos por pulgada) de resolución nativa y otro piezoeléctrico de la marca XAAR modelo 128 de 40 picolitros de tamaño de gota y 180 dpi (puntos por pulgada) de resolución nativa. La tinta se depositó sobre diferentes sustratos mediante esta tecnología inkjet. Los sustratos sobre los que se depositó la tinta fueron vidrio y Kapton.

15

A las muestras se les aplicó un curado a 300°C para sinterizar las nanopartículas de cobre bajo atmósfera inerte, obteniéndose películas de cobre conductoras libres de oxidaciones. Las películas obtenidas tuvieron un espesor estimado, teniendo en cuenta las características del cabezal y el contenido en sólidos, de aproximadamente 1-1,5 micras. La resistencia superficial obtenida varió entre los 200-600 miliohmios/square y fue medida mediante el método de las 4 puntas. La película obtenida se caracterizó mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB), obteniendo superficies sin defectos y libres de oxidaciones.

20

25

REIVINDICACIONES

1ª.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA**, cuyo procedimiento se lleva a cabo en atmósfera inerte y contiene cobre, **caracterizado** por que comprende:

- 5
- k) la preparación de una campana con atmósfera inerte usando nitrógeno para la manipulación de nanopartículas de cobre (menores a 30 nanómetros);
- l) la preparación de una mezcla de un medio líquido a base de:
- ✓ al menos un disolvente;
 - ✓ al menos un agente dispersante, y;
 - ✓ al menos un agente ligante;
- 10
- m) separación de una primera alícuota de la mezcla citada para trabajar en la campana bajo atmósfera inerte, en tanto que el resto de la mezcla se introduce en un molino de bolas;
- 15
- n) pesada de las nanopartículas de cobre en atmósfera inerte e introducción de esas partículas en la primera alícuota separada;
- o) agitación mecánica y ultrasonidos, fuera de la campana, del medio líquido con las nanopartículas de cobre;
- 20
- p) la primera alícuota preparada, por agitación mecánica y ultrasonidos, se añade al molino de bolas;
- q) molienda de la mezcla del medio líquido con las nanopartículas de cobre;
- r) transcurridos, aproximadamente, 120 minutos sacar del molino de bolas una segunda alícuota de líquido e introducirla en la campana con atmósfera inerte, pesando las nanopartículas de cobre y una vez que están en medio líquido se pasan a la zona de agitación mecánica y ultrasonidos;
- 25
- s) añadir la mezcla al molino de bolas y repetir la operación hasta alcanzar el porcentaje de sólido deseado;
- t) evaluación, durante el proceso de molienda, de la estabilidad de la tinta, el tamaño de las nanopartículas, de la viscosidad y de la tensión superficial de la tinta obtenida.
- 30

2ª.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA**, según la 1ª reivindicación, **caracterizado** por que el disolvente puede ser alcohol alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, glicerina, dietilenglicol, glicol éter o similares, y, preferiblemente, una mezcla de alcoholes y glicoles.

35

3ª.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA**, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, **caracterizado** por que el disolvente, compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles, presenta un porcentaje, preferentemente, entre un 70 y un 90% en peso y el porcentaje de nanopartículas de cobre, preferentemente, del 10 al 30% en peso.

40

4ª.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA**, según la 1ª reivindicación, **caracterizado** por que la mezcla del medio líquido, compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles, presenta una relación entre estos que oscila entre 5 y 95% y más, preferiblemente, entre 30 y 70%.

45

5ª.- **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA**, según la 1ª reivindicación, **caracterizado** por que el agente dispersante componente de la mezcla del medio líquido es un agente dispersante multifuncional y presenta un porcentaje en peso respecto a las nanopartículas de cobre entre un 1 y un 10%.

50

6ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA, según la 1ª reivindicación, **caracterizado** por que el agente ligante componente de la mezcla del medio líquido presenta un porcentaje en peso entre un 0,5 y un 10 %.

5 7ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA, según las reivindicaciones 1ª y 6ª, **caracterizado** por que el agente ligante es un polímero soluble en la mezcla del medio líquido y su peso molecular promedio en peso oscila entre 3.000 y 100.000 y más preferiblemente entre 5.000 y 50.000.

10 8ª.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UNA TINTA, según la 1ª reivindicación, **caracterizado** por que el tiempo de molienda de la mezcla del medio líquido, hasta obtener un grado de dispersión adecuado, oscila entre 1 hora y 24 horas y, más preferiblemente, entre 2 y 18 horas.

15 9ª.- TINTA obtenida según el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** por que se compone de:

✓ un 30 a 90% en peso de la mezcla del medio líquido polar, y;

20 ✓ un 10 a 70% en peso de nanopartículas de cobre de menos de 30 nanómetros.

10ª.- TINTA, según la reivindicación 9ª, **caracterizada** por que la mezcla del medio líquido polar conformante de la tinta, según la composición final de la tinta, se compone de:

25 ➤ un 70 a 80% del disolvente polar;

➤ un 1 a 10% del agente dispersante, y;

➤ un 0,5 a 10 % del agente ligante.

30 11ª.- TINTA, según la reivindicación 10ª, **caracterizada** por que el disolvente polar puede ser alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, glicerina, dietilenglicol o glicol éter, y, preferiblemente, una mezcla de alcoholes y glicoles.

35 12ª.- TINTA, según la reivindicación 11ª, **caracterizada** por que el disolvente polar compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles presenta un porcentaje, preferentemente, entre un 70 y un 90% en peso y el porcentaje de nanopartículas de cobre, preferentemente, del 10 al 30% en peso.

40 13ª.- TINTA, según la reivindicación 9ª, **caracterizada** por que la mezcla del medio líquido polar, compuesto por una mezcla de alcoholes y glicoles, presenta una relación entre estos que oscila entre 5 y 95% y más, preferiblemente, entre 30 y 70%.

45 14ª.- TINTA, según la reivindicación 10ª, **caracterizada** por que el agente dispersante componente de la mezcla del medio líquido polar es un agente dispersante multifuncional, y presenta un porcentaje en peso respecto a las nanopartículas de cobre entre un 1 y un 10%.

50 15ª.- TINTA, según la reivindicación 10ª, **caracterizada** por que el agente ligante es un polímero soluble en la mezcla del medio líquido y su peso molecular promedio en peso

oscila entre 3.000 y 100.000 y más preferiblemente entre 5.000 y 50.000.

5 **16ª.- PELÍCULA CONDUCTORA** obtenida de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada** por que aplicada la tinta por una técnica de no contacto directo sobre un sustrato rígido o flexible, es sinterizada mediante tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 150°C y más, preferiblemente, entre 250 y 350 °C y en una atmósfera de nitrógeno se consigue una película de cobre libre de óxidos y conductora.

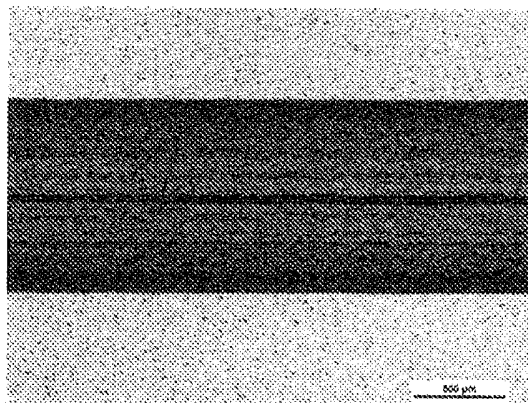


Fig. 1

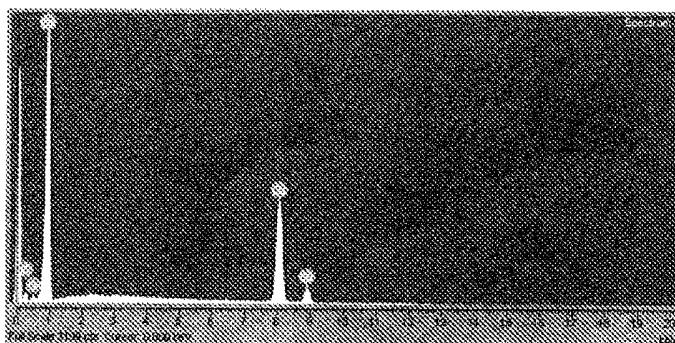


Fig. 2



- ① N.º solicitud: 201331830
 ② Fecha de presentación de la solicitud: 16.12.2013
 ③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl. : **C09D11/52** (2014.01)
H05K1/09 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | US 2008241414 A1 (KIM JANG SUB et al.) 02.10.2008, resumen; párrafos [0009-0015],[0043-0044],[0056-0068]. | 1-16 |
| A | WO 2010114769 A1 (APPLIED NANOTECH HOLDINGS INC et al.) 07.10.2010, páginas 4,18,24,37. | 1-16 |
| A | WO 2009111393 A2 (APPLIED NANOTECH HOLDINGS INC et al.) 11.09.2009, resumen. | 1-16 |
| A | WO 2013073200 A1 (ISHIHARA CHEMICAL CO LTD et al.) 23.05.2013, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE. | 1-16 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
10.04.2015

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

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

C09D, H05K

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

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.04.2015

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|----|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-16 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-16 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | US 2008241414 A1 (KIM JANG SUB et al.) | 02.10.2008 |
| D02 | WO 2010114769 A1 (APPLIED NANOTECH HOLDINGS INC et al.) | 07.10.2010 |
| D03 | WO 2009111393 A2 (APPLIED NANOTECH HOLDINGS INC et al.) | 11.09.2009 |
| D04 | WO 2013073200 A1 (ISHIHARA CHEMICAL CO LTD et al.) | 23.05.2013 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de una tinta, la tinta y la película conductora que se obtiene con dicha tinta.

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un método de preparación de una tinta que comprende preparar una mezcla de disolventes y añadir un agente dispersante y nanopartículas de cobre.

La principal diferencia entre el procedimiento divulgado en D01 y el recogido en la reivindicación 1 es que en la invención, la adición de las partículas de cobre al medio líquido se lleva a cabo en una campana bajo atmósfera inerte, tomando el medio líquido en forma de alícuotas. El objeto técnico de esta etapa es evitar la oxidación de las partículas al exponerse a una atmósfera ambiente. Aunque en la técnica ya se conoce el uso de una campana bajo atmósfera inerte para adicionar las partículas de cobre al medio líquido (véase, por ejemplo, D02,) en el método de la invención, como ya se ha mencionado, además la adición se hace poco a poco, eligiendo alícuotas del medio líquido.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el procedimiento de la invención, recogido en las reivindicaciones 1 a 8, presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Con respecto a la tinta recogida en las reivindicaciones 9 a 15, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica una tinta que comprenda nanopartículas de cobre de menos de 30 nanómetros. Normalmente, se utilizan nanopartículas de cobre recubiertas de óxido o de polímero (véanse, por ejemplo, documentos D01 a D04) y con tamaños mayores de 30 nanómetros. Por lo tanto, se considera que dichas reivindicaciones presentan novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1).

Por último, la película conductora preparada con dicha tinta, recogida en la reivindicación 16, también se considera nueva e inventiva (Arts. 6.1 y 8.1).

Form 1002 - 1: Public inventor(s)

Designation of inventor 123

User reference: 120160122
Application No:

Public

| | |
|-----------------|---|
| Inventor | Name: ARESTI BARTOLOME, Ms. Maite Company: Fundación Cetena Address: Polígono Mocholi. Plaza Cein, 4 31110 NOAIN (Navarra) Spain The applicant has acquired the right to the European patent: As employer |
| Inventor | Name: LASHERAS ZUBIATE, Ms. Maria Company: Fundación Cetena Address: Polígono Mocholi. Plaza Cein, 4 31110 NOAIN (Navarra) Spain The applicant has acquired the right to the European patent: As employer |

Signature(s)

Place: **Madrid**
Date: **04 August 2016**
Signed by: **ENTIDAD UNGRIA PATENTES Y MARCAS SA - CIF A28378578 - NOMBRE UNGRIA
LOPEZ JAVIER - NIF 05211582N**
Representative name: **Javier UNGRIA LÓPEZ**
Capacity: **(Representative)**

ABSTRACT

INKJET PRINTING INK, METHOD OF OBTAINING SAID INK AND USING IT FOR MAKING AN INSULATING FILM

5

The present invention refers to an inkjet printing ink comprising: (a) between 65% and 75% by weight of a liquid dispersion medium, which in turn comprises between 84% and 99.8% by weight of a polar liquid medium, between 0.1% and 8% by weight of at least one non-ionic polymeric dispersing agent and between 0.1% and 8%
10 by weight of at least one polymeric binding agent; and (b) between 25% and 35% by weight of nanoparticles of at least one inorganic oxide of a size smaller than or equal to 100 nm. The ink is characterised in that it has a viscosity between 8 and 40 mPa.s, measured at 21°C, and a surface tension between 28 and 34 mN/m, measured at 21°C. The method of obtaining said ink and using it for making an insulating film is also
15 an object of the invention.

INKJET PRINTING INK, METHOD OF OBTAINING SAID INK AND USING IT FOR MAKING AN INSULATING FILM

DESCRIPTION

5

TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

The present invention, as expressed in the title of the present description, refers to an inkjet printing ink, the method of obtaining said ink and its use for making an insulating film, aimed at preparing stable inks based on nanoparticles of inorganic oxides dispersed in a liquid medium and their subsequent application by means of inkjet printing techniques to obtain a film with insulating properties for printed electronics.

10

BACKGROUND OF THE INVENTION

The growing demand for high performance and low cost electronic products forces the electronics industry to look for manufacturing alternatives that may be able to meet these demands.

15

Therefore, there are several different techniques that can be used for manufacturing electronic devices such as antennas or touchscreens. These include both conventional techniques such as those used in microelectronics (PVD - Physical Vapour Deposition-, CVD -Chemical Vapour Deposition-), as well as alternative techniques such as printing technologies (inkjet, screen printing, etc.). The latter can manufacture devices with very large surface areas, providing a clear advantage in comparison with conventional manufacturing processes. Inkjet technology stands out among these printing techniques for being a non-contact technique that can apply ink over any type of substrate, both rigid and flexible.

20

25

Functional inks are needed in order to obtain this type of printing device. Functional inks are the type of inks that are not just decorative but instead give new properties to the substrate where they are applied on.

30

There is a wide variety of functional inks available in the market for this technology. They are mostly conductive inks based on metal nanoparticles, mainly silver, although there are other alternatives such as copper, as shown in document ES2538042 B1, of the same proprietor as the one of the present invention.

35

There are also other functional inks used for manufacturing touchscreens characterised in that they are conductive and transparent. ITO inks are one of them, as described in patent document ES2455490 of the same proprietor as the one of the present invention
5 and in patent document WO2010/003743, and there are also alternatives based on conductive polymers such as the ink based on PEDOT:PSS.

Other types of functional inks currently in the market include resistive inks based on nanoparticles (such as carbon nanotubes) and dielectric inks based on polymers. By
10 contrast, there is limited availability of insulating inks. When manufacturing using printing techniques, these inks are essential for complex devices with designs that have crossing conductive tracks that must be insulated from one another for the assembly to work.

15 There are several patent documents such as applications US2003175411, US2008085369 and US200310864. The object of these patents comprises nanoparticles based in oxides, such as silicon oxide, titanium oxide, etc., in order to obtain this type of inkjet printing inks for printed circuits.

20 The present invention refers to obtaining an insulating ink based on nanoparticles of oxides for inkjet printing, which can obtain films with the required insulating properties on both rigid and flexible substrates. This ink does not require a polymerisation process, as described in patent document US2008085369, while the polar solvents used in combination with other components ensure high quality printing as well as the
25 required ink stability. Additionally, the method of obtaining the ink produces an optimum degree of dispersion of nanoparticles in order to apply them by means of inkjet. This results in an ink providing the required insulation between conductive tracks.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

30 The present description refers to an inkjet printing ink, the method of obtaining said ink and its use for making an insulating film, based on preparing stable inks of nanoparticles of inorganic oxides dispersed in a liquid medium in order to then apply them by means of inkjet printing techniques to obtain a film with insulating properties for printed electronics.

35

Therefore, the nanoparticles of inorganic oxides used are of a size smaller than or equal to 100 (nm) nanometers, preferably between 20 and 80 (nm) nanometers. This size is required to achieve lower sintering temperatures so that no problems arise when the particles are dispersed in the chosen liquid medium. If the agglomerates formed in the dispersion medium are bigger than 1.2 (μm) micrometres, the injectors run the risk of being obstructed.

The nanoparticles chosen for obtaining a stable and homogenous ink are preferably: silicon nitride, zirconium oxide, barium titanate and silicon dioxide, as well as any combinations thereof, preferably zirconium oxide and barium titanate.

In this way, the insulating ink that is the object of the invention comprises between 25% and 35% by weight of nanoparticles of at least one inorganic oxide, of a size smaller than or equal to 100 nm.

In addition, the insulating ink comprises between 65% and 75% of its weight in a liquid dispersion medium, which in turn comprises at least one polar liquid medium comprising between 84% and 99.8% by weight of the dispersion medium, at least one non-ionic polymeric dispersing agent comprising between 0.1% and 8% by weight of the dispersion medium, and at least one polymeric binding agent comprising between 0.1% and 8% by weight of the dispersion medium. Preferably the polar liquid medium can comprise at least one polar solvent selected from at least one alcohol, at least one glycol, or a combination between at least one alcohol and at least one glycol. Preferably the polar solvent can be selected from a group of methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, glycerine, diethylene glycol and other similar compounds as well as any combination thereof, preferably using a mix of between 40% and 50% ethyl alcohol, 40% and 50% ethylene glycol, and 5% and 10% diethylene glycol, all of which by weight.

Choosing the carrier is important since it will dictate for the most part the behaviour of the liquid inside the printhead. The two most influential parameters in inkjet technology are surface tension and viscosity.

Surface tension is affected mainly by the liquid medium selected. It actively intervenes in two stages of the process. Firstly, it is in charge of forming the drop in the printhead

since it intervenes in the pressure of the meniscus, that is, it keeps the drop inside the printhead preventing it from dripping (negative pressure) between each jet of ink. Secondly, it takes part in forming the image when the drop reaches the substrate. Therefore, it is in charge of making the ink wet the substrate properly so that there is a compromise between the definition and the adherence achieved.

Viscosity determines if the ink can be injected or not using the technology selected. The liquid medium must be a Newtonian fluid with low viscosity (8-40 mPa.s) at 21°C. Therefore, using polar liquids ensures achieving good definitions when printing difficult geometric patterns. Using this type of mediums ensures that the surface tension and the viscosity of an ink are suitable for applying it via inkjet technology.

A non-ionic polymeric dispersing agent (preferably, polymeric alkoxyate or polyester) weighing between 0.1% and 8% is added to the aforementioned liquid medium, in order to adjust the parameters of surface tension and viscosity, and also to ensure that the dispersion of nanoparticles is homogeneous and stable in time. Using the dispersing agent also stops glues from forming, which cause problems with the extensional viscosity, which in turn would not make it possible to print using inkjet technology. A polymeric binding agent weighing between 0.1% and 0.8% is also added to provide adherence to the ink. The binding agent can be polyvinylpyrrolidone, polyvinyl chloride or polyvinyl alcohol, among other examples.

Several steps are followed in order to obtain the ink. Firstly, the liquid dispersion medium is prepared by adding the mixture of the polar liquid medium, the dispersing agent, and the binding agent, preferably by means of mechanical agitation for a period of at least 15 minutes.

Then the liquid dispersion medium is introduced into a bead mill. This dispersion technique can obtain lower particle sizes as well as better sample homogeneity compared to other techniques such as ultrasound probes. Moreover, it is a very versatile piece of equipment.

Then the nanoparticles that make up the ink are progressively added to ensure their proper homogeneity and dispersion.

35

Dispersion is performed preferably at energies between 0.30 and 0.40 kWh, and with beads sized 200-300 μm . The dispersion time required is preferably comprised between 300 y 350 minutes, and it is the minimum required to ensure a proper degree of dispersion allowing the ink to be applied by the injectors. Therefore, the ink obtained
5 is stable enough to prevent the nanoparticles of inorganic oxides from binding together and blocking said injectors. The average size of agglomerate medium after the milling process is no bigger than 90 nm.

The insulating ink obtained with this process is homogeneous and stable for a period of
10 at least six months. The viscosity measured using a capillary microviscometer has values between 8 and 40 mPa.s at 21°C. Surface tension measured using a bubble pressure tensiometer is comprised between 28 and 34 mN/m at 21°C.

The substrate where the ink will be applied on must be chosen in order to obtain an
15 insulating film. Rigid (such as glass or aluminium oxide) or flexible (kapton) substrates that are able to withstand high temperatures (of up to 400 °C) can be used to apply the ink. The ink is applied using inkjet technology.

In order to form an insulating film of nanoparticles of inorganic oxides, once the ink is
20 applied on the substrate it is necessary to start a curing process to eliminate the organic part and therefore obtain an insulating layer. To do so it is necessary to synthesize the nanoparticles by subjecting the film to high temperatures (between 350 °C and 400 °C) for a period of time, preferably 30 minutes.

25 After being tested for adherence, the film formed meets the requisites under category 0 of regulation UNE-EN ISO 2409:2013 (the cuts have smooth edges and there are no squares separating from the lattice). Similarly, the film also produces the design printed in good definition, without any satellites, and with the width of the tracks in the correct resolution.

30 The film obtained using this procedure is capable of insulating conductive tracks crossing one another.

The characterization of the insulating properties of the film can be carried out by means
35 of insulation on flat condenser plates prepared over kapton and with different gaps of

separation. When a difference in electric potential between the conductive parts is applied, the voltage is increased until it produces an electric arch. Insulating films made of nanoparticles of prepared inorganic oxides can withstand between 3.5 and 4 (kV) kilovolts.

5

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 shows the result of an adherence test performed according to regulation UNE-EN ISO 2409:2013 on a layer printed with the insulating ink that is the object of the invention over kapton, showing good adherence after performing the lattice test since the edges of the cuts are smooth and none of the squares have separated from the lattice (category 0).

10

Figure 2 shows a printed track using inkjet with a resolution of 185 dpi, with a track width of 1 mm just as the original design, so the ink shows the proper definition for the design printed, without any satellites, which means that its contour is perfectly defined and the width of the tracks have the correct definition.

15

Figure 3 shows a view of the electric arch that appears after performing the insulating measures test, after performing the test over flat plate condensers printed using inkjet with conductive ink and the insulating ink tested, with different gaps between the conductive tracks, and after applying a difference in electric potential between the conductive tracks until an electric arch is produced. These insulating films withstand between 3.5 and 4 (kV) kilovolts.

20

EXAMPLE 1:

162.5 grams of the polar liquid medium were prepared. The polar solvents used were alcohol and a mix of glycols in a proportion of 1:1 by weight respectively, with a glycol ratio of 4:1. This mix was prepared by magnetic agitation during 15 minutes at 200 rpm. 5% of dispersing agent and 3% of binding agent, both percentages by weight of the nanoparticles, were added to the liquid dispersion medium in order to constitute it. This dispersion medium was homogenised by means of mechanical agitation until the dispersing agent and the binding agent were diluted.

25

30

The resulting mix was inserted in a Netzsch bead mill with beads the size of 200-300 micrometres. The quantity of nanoparticles of zirconium oxide and barium titanate needed was weighted (35% by weight, the ratio between them being 85% and 15% respectively). The nanoparticles were gradually added to the bead mill. The mixture

35

was kept in the mill for no more than 300 minutes, applying energy below 0.40 kWh. At the end of the process, the mill was emptied to obtain the final ink.

5 The different properties of the ink were measured. The ink showed a viscosity between 10 and 15 mPa*s at 21°C, measured using a capillary microviscometre, and a surface tension between 29 and 34 mN/m at 21°C, measured using a bubble pressure tensiometer.

10 Ink stability and particle size were obtained using "Dynamic Light Scattering" technology. The distribution obtained was monodisperse and the average size of the agglomerates formed was below 90 nm. The insulating ink obtained with this process was homogeneous and stable for a period of at least six months.

15 All these properties were optimum for printing with the ink using inkjet printing techniques.

20 The ink was inserted in a XAAR piezoelectric printhead with drop sizes of 40 pl and a native resolution of 185 dpi. The ink was applied on different substrates using this inkjet technology. The substrates where the ink was laid over were glass and kapton.

Once the ink was printed, a curing process was carried out in order to eliminate the organic part to then obtain an insulating layer. For said purpose, the film was subjected to a temperature no lower than 350°C for at least 30 minutes.

25 The film constituted showed the required adherence to the substrate since, after being subjected to the adherence test according to regulation UNE-EN ISO 2409:2013, it complied with the requisites of category 0. Additionally, it showed the required definition since the printed ink had track dimensions similar to the ones of the design printed, without any satellites, its contours were perfectly defined and the width of the
30 tracks had the correct resolution.

The film insulation was characterised by performing tests for insulation resistance and dielectric strength. The insulation resistance test consists of measuring the current circulating through the insulating material when a fixed voltage constant current is
35 applied between both its ends. Measurements were carried out using a test voltage of

500 V applied during 60s. The values obtained were higher than 100 G Ω (full scale of the equipment).

5 The dielectric strength test consists of applying a voltage between both ends of the insulating material to verify if it is capable of withstanding said voltage without producing an electric arc or a disruptive discharge.

10 The test procedure was based on regulation UNE-EN 60243-1:1999. The test voltages applied were 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5 and 4.0 kV during 60s. The tripping current of the generator was fixed at 100 mA.

15 The test was performed on samples consisting of prints of flat condensers on kapton with a conductive ink and the isolating ink to be characterized. These condensers were prepared at different gaps of separation.

The insulating films made of nanoparticles of prepared inorganic oxides withstood between 3.5 and 4 (kV) kilovolts.

CLAIMS

1. An inkjet printing ink, characterized in that it comprises:
 - 5 (a) between 65% and 75% by weight of a liquid dispersion medium comprising between 84% and 99.8% by weight of a polar liquid medium, between 0.1% and 8% by weight of at least one non-ionic polymeric dispersing agent and between 0.1% and 8% by weight of at least one polymeric binding agent; and
 - (b) between 25% and 35% by weight of nanoparticles of at least one inorganic oxide of a size smaller than or equal to 100 nm;
- 10 said inkjet printing ink further characterized by having a viscosity between 8 and 40 mPa.s, measured at 21°C, and a surface tension between 28 and 34 mN/m, measured at 21°C.

- 15 2. An ink according to claim 1, wherein the polar liquid medium comprises at least one polar solvent selected from at least one alcohol, at least one glycol, or a combination between at least one alcohol and at least one glycol.

- 20 3. An ink according to claim 2, wherein the polar solvent is selected from a group consisting of methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, glycerine, diethylene glycol, as well as any combination thereof.

- 25 4. An ink according to claim 2 or 3, wherein the polar liquid medium comprises:
 - . between 40% and 50% by weight of ethyl alcohol,
 - . between 40% and 50% by weight of ethylene glycol; and
 - 25 . between 5% and 10% by weight of diethylene glycol.

- 30 5. An ink according to any one of the previous claims, wherein the nanoparticles of at least one inorganic oxide are selected from a group consisting of silicon nitride, zirconium oxide, barium titanate and silicon dioxide, as well as any combinations thereof.

6. A method of obtaining an inkjet printing ink as claimed in any of the claims 1 to 5, characterized in that it comprises:
 - 35 (a) preparing the liquid dispersion medium by mixing using mechanical agitation during at least 15 minutes:

- 5 . a polar liquid medium, comprising between 84% and 99.8% by weight;
 - . at least one non-ionic polymeric dispersing agent comprising between 0.1% and 8% by weight, and
 - 5 . at least one polymeric binding agent comprising between 0.1% and 8% by weight;
 - (b) inserting the liquid dispersion medium obtained in the previous stage in a bead mill and progressively adding nanoparticles of at least one inorganic oxide of a size smaller than or equal to 100 nm; and
 - 10 (c) dispersing the nanoparticles by means of a process of milling in the bead mill during a period between 300 and 350 minutes at energies between 0.30 and 0.40 kWh, using beads between 200 and 300 μm in size.
7. Using the inkjet printing ink as described in any one of claims 1 to 5 to produce
- 15 an insulating ink, characterized in that it comprises applying the ink by means of an inkjet printing process on a substrate suitable for withstanding temperatures of up to 400 °C, and subjecting the ink applied on the substrate to a curing process at a temperature between 350°C and 400°C.