

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 759**

51 Int. Cl.:

H01L 35/16 (2006.01)

H01L 35/34 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

B41M 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2011 E 11354075 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2463924**

54 Título: **Depósito de materiales termoeléctricos por impresión**

30 Prioridad:

10.12.2010 FR 1004815

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

11.11.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**NAVONE, CHRISTELLE y
SOULIER, MATHIEU**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 428 759 T3

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

DESCRIPCIÓN

Depósito de materiales termoeléctricos por impresión

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere a la producción de módulos termoeléctricos, y más particularmente, al depósito de capas de material termoeléctrico por impresión.

10 **Estado de la técnica**

Un módulo termoeléctrico comprende varios elementos termoeléctricos, también llamados termoelementos, conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. Las prestaciones de un módulo de este tipo dependen de los materiales termoeléctricos utilizados y de su geometría.

15 Por lo general, se eligen materiales termoeléctricos que presentan una alta figura de mérito ZT a la temperatura de funcionamiento del módulo. La siguiente fórmula expresa la figura de mérito:

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{\lambda} T,$$

20 en la que σ es la conductividad eléctrica, S es el coeficiente de Seebeck, λ es la conductividad térmica y T la temperatura. El producto $\sigma \cdot S^2$ se denomina factor de potencia.

25 Por consiguiente, un material con buenas propiedades termoeléctricas presenta idealmente una alta conductividad eléctrica y un elevado coeficiente de Seebeck, así como una baja conductividad térmica. A temperatura ambiente, las aleaciones a base de bismuto (Bi) y telurio (Te) resultan particularmente interesantes.

30 La geometría del módulo se optimiza para cada aplicación de acuerdo con el entorno en el que se utilizará el módulo, es decir, en función de las condiciones térmicas. En particular, el grosor óptimo de los termoelementos depende principalmente de los materiales elegidos, la conductividad térmica del módulo y del flujo térmico proporcionado por la fuente caliente.

35 La figura 1 representa la potencia eléctrica generada por un módulo en función del grosor de sus termoelementos, para un flujo de calor determinado (5 W.cm^{-2}). En este ejemplo, el grosor óptimo es de aproximadamente $300 \mu\text{m}$. Para flujos moderados (inferior a 10 W.cm^{-2}), se constata que la potencia eléctrica generada es máxima para grosores comprendidos entre $50 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}$.

40 Existen diversas tecnologías para la producción de termoelementos. Fundamentalmente, podemos distinguir la formación de termoelementos en capas delgadas por procedimientos de depósito derivados de la microelectrónica, y la fabricación de elementos sólidos («bulk» en inglés) por técnicas tales como la sinterización, el corte y el ensamblaje.

45 Los procedimientos de depósito en capas delgadas, de tipo PVD o CVD, no resultan apropiados para la formación de capas con un grosor superior a $50 \mu\text{m}$. La tecnología «bulk» requiere un alto nivel de precisión y control de calidad para lograr termoelementos con un grosor inferior a $500 \mu\text{m}$. Por consiguiente, esta tecnología, cuya puesta en práctica resulta muy compleja, resulta difícil de aplicar a gran escala.

50 Para producir termoelementos con un grosor comprendido entre $50 \mu\text{m}$ y $500 \mu\text{m}$ de manera sencilla y reproducible, se utilizan técnicas de impresión, en particular la impresión por chorro de tinta y la serigrafía.

El artículo [Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-Based Thermoelectric Modules by a Screen-Printing Process, Navone et al., Journal of Electronic Materials, Vol. 39, N.º 9, 2010] describe la producción de termoelementos por serigrafía.

55 En una primera etapa, se prepara una tinta mezclando un polvo de materiales activos, un polímero aglutinante y un disolvente. El polvo contiene partículas de materiales semiconductores: telurio (Te), bismuto (Bi), antimonio (Sb) y selenio (Se). La cantidad de materiales activos representa el 76 % de la masa de la tinta. El poliestireno se elige como polímero aglutinante y representa el 2 % de la masa de la tinta. La cantidad restante corresponde al disolvente: el tolueno.

60 A continuación, la tinta se deposita mediante serigrafía sobre un sustrato flexible hecho de naftalato de polietileno (PEN) en tiras que presentan un grosor de $80 \mu\text{m}$. Seguidamente, el disolvente se evapora aumentando la temperatura a 60 °C durante varias horas. Se aplica una presión uniaxial de 50 MPa sobre las tiras con el fin de aumentar la cohesión de las partículas y la adherencia de las tiras sobre el sustrato de PEN. Por último, se lleva a

cabo un recocido con láser pulsado, con una potencia de 473 mJ.cm^{-2} , con el fin de eliminar el polímero y aumentar así la conductividad eléctrica de los termoelementos.

5 No obstante, se observan importantes tensiones mecánicas en la capa termoeléctrica producida mediante esta técnica. En efecto, durante las etapas de tratamiento térmico, la evaporación del disolvente y la eliminación del polímero provocan movimientos de granos en la capa. Pueden aparecer fisuras en los termoelementos. Por otro lado, los termoelementos son sensibles al deslaminado sobre determinados sustratos.

Resumen de la invención

10 Se constata que existe una necesidad de desarrollar un procedimiento para la producción de una capa de material termoeléctrico que presente al mismo tiempo unas buenas propiedades mecánicas y unas altas prestaciones termoeléctricas.

15 Esta necesidad tiende a satisfacerse mediante la preparación de una tinta que comprende el material termoeléctrico, un disolvente y un material polimérico aglutinante, el depósito de una capa de tinta sobre un sustrato, el calentamiento de la capa de tinta para evaporar el disolvente, la compresión de la capa y la realización de un tratamiento térmico para eliminar el material polimérico aglutinante. El depósito de la capa de tinta se realiza por pulverización a presión en condiciones tales que el disolvente se evapore parcialmente antes de llegar al sustrato.

20 Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de las formas particulares de realización, dadas a título de ejemplos no limitativos e ilustradas con ayuda de los dibujos anexos, en los que:

- la figura 1, descrita anteriormente, representa la potencia eléctrica generada por un módulo termoeléctrico en función del grosor de los termoelementos;
- 30 - la figura 2 es un organigrama que ilustra un procedimiento para la producción de capas de material termoeléctrico de acuerdo con la invención; y
- las figuras 3 y 4 son, respectivamente, fotografías de microscopio de una capa termoeléctrica obtenida por serigrafía y de una capa obtenida por el procedimiento de acuerdo con la invención.

35 Descripción de una forma de realización preferente de la invención

En el presente documento se propone limitar las tensiones internas debidas a la eliminación del disolvente y del material polimérico mediante el depósito de la tinta por pulverización. Las condiciones de pulverización se eligen de modo que una parte del disolvente se evapore cuando se realiza el depósito. Se obtiene entonces una capa porosa, lo que permitirá la relajación de las tensiones durante la eliminación final de los aditivos.

La figura 2 representa, en forma de organigrama, las etapas de un procedimiento para la producción de capas de material termoeléctrico con las tensiones relajadas.

45 En una etapa F1, se prepara una tinta compatible con la técnica de impresión por pulverización. La tinta comprende un material termoeléctrico diseñado para formar los termoelementos, un material polimérico y un disolvente.

50 El material termoeléctrico se presenta, preferentemente, en forma de partículas semimetálicas o semiconductoras con un diámetro comprendido entre 10 nm y 10 μm , dispersadas en el disolvente. El material termoeléctrico puede elegirse entre las aleaciones de bismuto y telurio, por ejemplo un polvo de $\text{Bi Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ para los termoelementos de tipo P y un polvo de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ para los termoelementos de tipo N.

55 El disolvente se elige de tal manera que se evapore parcialmente al llevar a cabo la impresión por pulverización, es decir, antes de llegar al sustrato. Además, se otorga preferencia a un disolvente que presente una alta capacidad de humectación en comparación con el material termoeléctrico. Esto significa que la tensión superficial del disolvente es mayor que la del material termoeléctrico. Tal disolvente se elige preferentemente entre tolueno, acetato de poliglicol metil éter (PGMEA), tetrahidrofurano (THF) y diclorometano.

60 El material polimérico se disuelve en el disolvente. Este material actúa como aglutinante entre las partículas termoeléctricas y favorece la adherencia de la tinta sobre el sustrato. El polímero es preferentemente poliestireno.

65 La tinta se encuentra compuesta mayoritariamente por partículas termoeléctricas. Una alta concentración de partículas termoeléctricas aumenta la conductividad eléctrica de los termoelementos, lo que mejora la figura de mérito ZT. A cambio, la tinta es más viscosa. Una gran cantidad de polímero favorece la cohesión de las partículas,

pero deteriora las propiedades termoeléctricas, en particular el coeficiente de Seebeck. La tinta comprende preferentemente, en porcentaje de su masa, entre el 62 % y el 74 % de material termoeléctrico, entre el 1 % y el 3 % de polímero y entre el 25 % y el 35 % de disolvente.

5 La tinta puede comprender también un dispersante con el fin de homogeneizar la constitución de la tinta, por ejemplo, el dispersante comercializado bajo la marca registrada Triton por la empresa Union Carbide Corporation.

10 En la etapa F2, se deposita una capa de tinta con un grosor comprendido entre 60 μm y 1500 μm sobre un sustrato mediante pulverización a presión (en inglés «Pressurized Spray deposition», PSD). Un gas comprimido, inerte con respecto a los componentes de la tinta, provoca la expulsión de gotitas desde una boquilla de impresión en forma de un aerosol. La viscosidad de la tinta, el diámetro de la boquilla y la presión del gas determinan la velocidad a la que son expulsadas las gotitas. El uso de una máscara en contacto con el sustrato permite, si fuese necesario, definir patrones en la capa impresa.

15 Las condiciones de funcionamiento se eligen de manera que no se evapore la totalidad del disolvente cuando se realiza la pulverización. En efecto, cuando el disolvente se evapora completamente, la capa impresa presenta un aspecto pulverulento sin ninguna adherencia sobre el sustrato. Preferentemente, las condiciones de pulverización se eligen de modo que se evapore entre el 70 % y el 90 % de la cantidad de disolvente.

20 Gracias a la alta capacidad de humectación del disolvente, la distribución de las gotitas en el aerosol resulta globalmente homogénea. De este modo, se mejora la calidad del depósito. Además, esto evita la formación de agregados voluminosos entre las partículas, lo que podría llegar a bloquear la boquilla de impresión.

25 El depósito por pulverización puede ser totalmente automatizado y asistido por ultrasonidos (en inglés «ultrasonic spray deposition», USD). Vibraciones de alta frecuencia dividen la tinta en gotitas más finas, que seguidamente son transportadas por el gas hasta el sustrato.

Los siguientes parámetros de funcionamiento han permitido obtener resultados satisfactorios:

30 - distancia boquilla-sustrato comprendida entre 5 cm y 10 cm;

- diámetro de la boquilla superior a 40 veces el tamaño de las partículas ($> 400 \mu\text{m}$);

35 - presión del gas comprimido (nitrógeno, argón o aire) que se utiliza para la pulverización comprendida entre $0,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et 10^5 Pa ;

40 Preferentemente, la tinta se calienta a una temperatura estrictamente inferior a la temperatura de ebullición del disolvente durante la etapa de pulverización. Por ejemplo, la evaporación parcial del disolvente puede tener lugar a temperatura ambiente en el caso del tolueno (temperatura de ebullición del tolueno: 110 °C). En el caso de otros disolventes con altas temperaturas de ebullición, es preferible calentar el aerosol de tinta, por ejemplo, entre 80 °C y 100 °C en el caso del PGMEA ($T_{\text{ebul}} = 146 \text{ °C}$).

45 El calentamiento de la tinta durante la pulverización puede llevarse a cabo por convección a partir del calentamiento del sustrato. En el caso del PGMEA y una distancia boquilla-sustrato de entre 5 cm y 10 cm, el sustrato puede calentarse a una temperatura comprendida entre 90 °C y 120 °C. Para el tolueno, el sustrato también puede calentarse ligeramente, entre 20 °C y 50 °C.

50 Durante una etapa F3, la cantidad restante de disolvente se evapora por calentamiento. La estructura porosa de la capa obtenida por pulverización favorece la evaporación final del disolvente. Los movimientos de los granos son menos importantes, lo que aporta a la capa una mayor resistencia mecánica. Por consiguiente, la temperatura de calentamiento se puede aumentar sin correr el riesgo de debilitar la capa. La temperatura de secado se encuentra comprendida preferentemente entre 90 °C y 150 °C.

55 Teniendo en cuenta que una parte del disolvente ya se ha evaporado y gracias a una temperatura más alta, es posible reducir considerablemente la duración del calentamiento en comparación con las técnicas convencionales. La duración del calentamiento puede ser de unos pocos minutos.

60 Una vez que el disolvente se ha evaporado por completo, la cantidad de polímero representa aproximadamente el 2 % del extracto seco y la cantidad de los materiales termoeléctricos representa alrededor del 98 % del extracto seco.

65 Este extracto seco también puede contener entre el 1 % y el 3 % de aditivos destinados a mejorar las prestaciones termoeléctricas. Estos aditivos pueden ser nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, impurezas tales como halogenuros (AgI) u óxidos metálicos.

En una etapa F4, la capa se comprime siguiendo una dirección perpendicular al sustrato. La presión ejercida varía preferentemente entre 50 MPa y 200 MPa en función del grosor de la capa. Las presiones más altas se aplican a las capas de pequeño grosor (50-100 μm).

5 En una etapa F5, se lleva a cabo un tratamiento térmico para eliminar el material polimérico. Este tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 350 °C y 400 °C en el caso de las aleaciones a base de bismuto y telurio.

10 La etapa de compresión (F4), seguida de un recocido (F5) a una temperatura del orden del 80 % de la temperatura de fusión del material termoeléctrico, corresponde a una operación de sinterización. Esta etapa permite aumentar la densidad de la capa. De este modo, se mejoran las propiedades termoeléctricas, en particular la conductividad eléctrica.

15 Gracias a las propiedades mecánicas mejoradas de la capa obtenida en las etapas precedentes, es posible aumentar la presión de sinterización en comparación con las técnicas propias de la técnica anterior. Esto permite lograr mayores conductividades eléctricas.

20 En el caso de un sustrato flexible, por ejemplo de poliimida, generalmente resulta más complicado obtener una capa termoeléctrica de calidad que se adhiera al sustrato. De hecho, puesto que el coeficiente de dilatación de la poliimida es considerablemente mayor que el de los materiales termoeléctricos, la capa impresa sobre el sustrato de poliimida está sujeta a tensión de tracción. Esta tensión de tracción es menor para los demás tipos de sustrato, por ejemplo de vidrio (cuarzo), puesto que la diferencia de los coeficientes de dilatación es menor.

25 El procedimiento descrito anteriormente resulta especialmente adecuado para sustratos hechos a partir de material plástico, en particular poliimida. Este procedimiento garantiza la adherencia de las capas termoeléctricas sobre la poliimida.

30 A título de ejemplo, se producen termoelementos de tipo P y de tipo N sobre un sustrato flexible hecho de poliimida utilizando el procedimiento de la figura 2. Los termoelementos de tipo P, con un grosor de aproximadamente 60 μm , están hechos de aleación de $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. La etapa de sinterización de los termoelementos de tipo P consiste en una compresión uniaxial a 50 MPa, seguida de un recocido a 396 °C durante 6 horas en atmósfera de argón. Los termoelementos tipo N, con un grosor de aproximadamente 80 μm , hechos de aleación de $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, se someten a una presión del orden de 200 MPa. El recocido es idéntico al recocido de los termoelementos de tipo P.

35 Tabla 1

Tipo de material	Tipo P		Tipo N	
	Antes de la sinterización	Después de la sinterización	Antes de la sinterización	Después de la sinterización
σ (S.m^{-1})	190	80000	115	13000
S ($\mu\text{V.K}^{-1}$)	164	74	-99	-224

40 La tabla 1 anterior indica las características termoeléctricas (conductividad eléctrica σ y coeficiente de Seebeck S) de los termoelementos, medidas antes y después de la sinterización.

Antes de la etapa de sinterización, el factor de potencia $\sigma \cdot S^2$ es igual a $5,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ para los termoelementos de tipo P y $5,88 \cdot 10^{-5} \mu\text{W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ para los termoelementos de tipo N.

45 Después de la etapa de sinterización, el factor de potencia es, respectivamente, igual a $4,38 \mu\text{W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y $6,50 \mu\text{W.cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ para los termoelementos de tipo P y de tipo N. Por consiguiente, el factor de potencia aumenta considerablemente gracias a la etapa de sinterización, en particular en el caso de los termoelementos de tipo N sometidos a una presión de 200 MPa.

50 Las figuras 3 y 4 muestran, respectivamente, una capa termoeléctrica con un grosor de 60 μm obtenida por serigrafía y una capa del mismo grosor obtenida por pulverización

55 Las capas se observaron con un microscopio electrónico de barrido después de la etapa de sinterización. Dado que la capa obtenida por serigrafía (figura 3) no se adhirió al sustrato de poliimida, la capa se retiró y se unió de manera adhesiva sobre otro sustrato para su observación. Por consiguiente, la porción de la capa en contacto con el sustrato de poliimida se encuentra en la parte superior en la figura 3.

60 Se constata la presencia de cavidades o fisuras en la capa impresa por serigrafía. Estos defectos surgen como consecuencia de la evaporación del disolvente durante la etapa de calentamiento. La capa presenta, además, una densidad variable en función del grosor de la capa. La parte superior (en contacto con la poliimida) es menos densa que el resto de la capa. Esta baja densidad impide la adherencia sobre el sustrato de poliimida.

Por otro lado, se observa que la capa depositada por pulverización carece de defectos estructurales, por ejemplo, fisuras, y que la densidad de la capa resulta globalmente homogénea. Los termoelementos formados de esta manera se adhieren perfectamente al sustrato de poliimida.

5 En ciertas condiciones, la técnica de impresión de pulverización permite, por lo tanto, obtener un módulo fiable y de altas prestaciones con capas termoeléctricas de grosor optimizado. Incluso si las prestaciones obtenidas siguen siendo inferiores a las de los termoelementos producidos utilizando la tecnología «bulk» (entre $35 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y $40 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para los mismos materiales), resultan particularmente interesantes si se tienen en cuenta aspectos como el coste y la sencillez de puesta en práctica del procedimiento.

10 Numerosas variantes y modificaciones del procedimiento para la producción de capas termoeléctricas resultarán evidentes para el experto en la materia. En particular, se pueden utilizar otros materiales termoeléctricos, especialmente Zn_4Sb_3 . Asimismo, podría contemplarse el depósito de capas en las cavidades formadas en un sustrato en lugar de sobre un soporte plano, con el fin de lograr módulos tridimensionales.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de realización de una capa de material termoeléctrico que presenta un espesor de entre 50 μm y 500 μm sobre un sustrato, que comprende las etapas siguientes:
- 5 - preparar una tinta que comprende el material termoeléctrico, un material polimérico aglutinante y un disolvente;
- depositar una capa de tinta sobre el sustrato;
- 10 - calentar la capa de tinta para evaporar el disolvente;
- comprimir la capa; y
- 15 - llevar a cabo un tratamiento térmico para eliminar el material polimérico aglutinante;
- caracterizado porque** el depósito de la capa de tinta se realiza por pulverización a presión en condiciones tales que el disolvente se evapora parcialmente antes de llegar al sustrato.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las condiciones son tales que la cantidad de disolvente evaporada durante el depósito de la capa de tinta se encuentra comprendida entre el 70 % y el 90 %.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la tinta comprende tolueno o acetato de poliglicol metil éter en el cual se encuentran dispersas partículas de material termoeléctrico que presentan un diámetro comprendido entre 10 nm y 10 μm , y en el que hay disuelto poliestireno.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el porcentaje en masa del material termoeléctrico en la tinta se encuentra comprendido entre el 62 % y el 74 %, porque el porcentaje en peso del polímero se encuentra comprendido entre el 1 % y el 3 % y **porque** el porcentaje en masa del disolvente se encuentra comprendido entre el 25 % y el 35 %.
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la tinta se calienta a una temperatura estrictamente inferior a la temperatura de ebullición del disolvente durante la etapa de depósito de la capa de tinta.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el sustrato se calienta durante el depósito de la capa de tinta.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque**, siendo el disolvente tolueno, el sustrato se calienta a una temperatura comprendida entre 20 °C y 50 °C.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque**, siendo el disolvente acetato de poliglicol metil éter, el sustrato se calienta a una temperatura comprendida entre 90 °C y 120 °C.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la tinta se proyecta sobre el sustrato mediante una boquilla de 400 μm de diámetro, dispuesta a una distancia del sustrato comprendida entre 5 y 10 cm, con ayuda de un gas a una presión comprendida entre 0,8.10⁵ Pa y 10⁵ Pa.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la capa de tinta se calienta a una temperatura comprendida entre 90 °C y 150 °C.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la capa se comprime a una presión comprendida entre 50 MPa y 200 MPa.
- 55 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque**, siendo el material termoeléctrico una aleación a base de bismuto y telurio, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura comprendida entre 350 °C y 400 °C.
- 60 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el sustrato está hecho de poliimida.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el depósito de la capa de tinta es asistido por ultrasonidos.

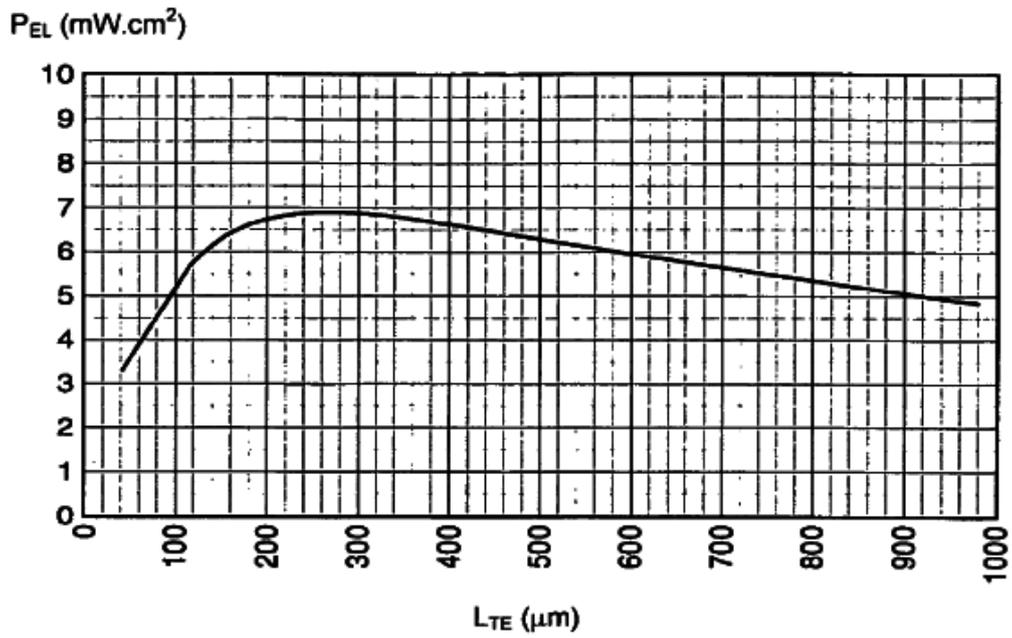


Fig. 1 (técnica anterior)

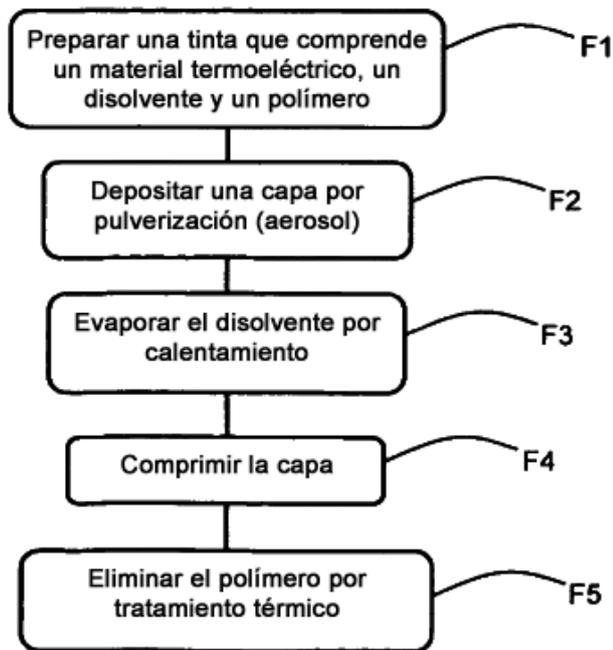


Fig. 2



Fig. 3

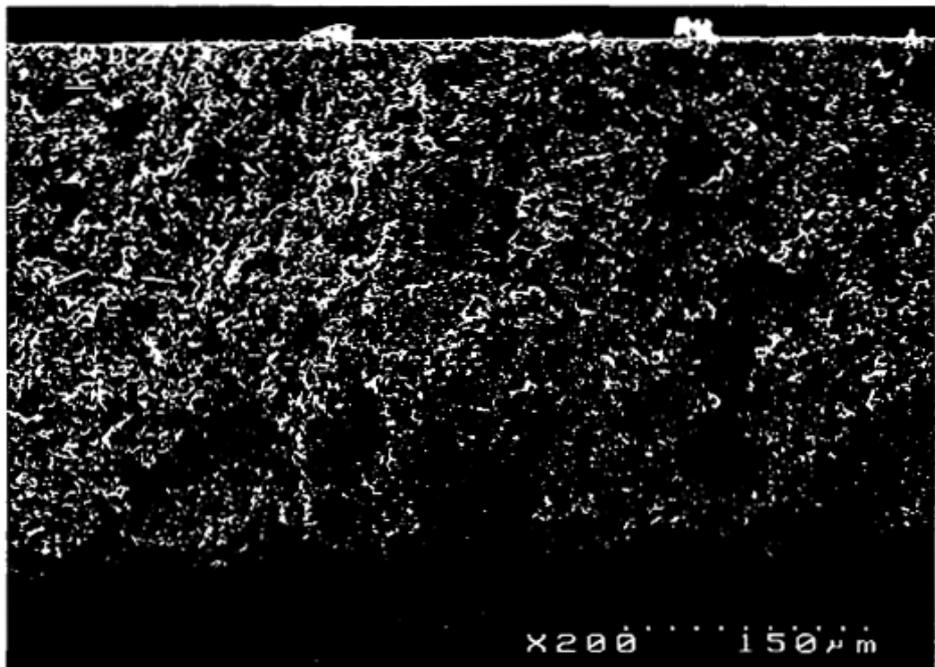


Fig. 4