

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 413**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/08** (2006.01)

**C09D 11/52** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2006 PCT/IB2006/003666**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2007 WO07072162**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2006 E 06842244 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 1971651**

54 Título: **Tintas semiconductoras de película gruesa**

30 Prioridad:

**22.12.2005 ZA 200510436**

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

**20.04.2017**

73 Titular/es:

**PST SENSORS (PTY) LIMITED- DEPARTMENT OF  
PHYSICS-RW JAMES BUILDING (100.0%)  
Room 513, Upper Campus  
University of Cape Town, 7700, ZA**

72 Inventor/es:

**BRITTON, DAVID THOMAS;  
ODO, EKUNDARE AYODELE y  
HÄRTING, MARGIT**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 609 413 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

Tintas semiconductoras de película gruesa

### 5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones imprimibles para su uso en aplicaciones electrónicas y eléctricas en general, y específicamente en aquellas aplicaciones en las que se requieran propiedades semiconductoras.

10 Las nanopartículas de semiconductor, con un tamaño característico de unos pocos nanómetros hasta varios centenares de nanómetros, son un tipo de material ampliamente estudiado, en el que los efectos de tamaño predominan sobre las propiedades del material en masa. En general, dependiendo del material específico y su aplicación, tres fenómenos diferentes relacionados con el tamaño pueden cambiar las propiedades electrónicas, ópticas, térmicas y mecánicas de dichas nanopartículas:

- 15
1. una estructura y composición diferentes en comparación con las fases en masa conocidas;
  2. una mayor relación de superficie sobre volumen de las partículas en comparación con la fase en masa, lo que provoca que dominen los estados y procesos superficiales; y
  - 20 3. efecto de confinamiento cuántico cuando el tamaño del objeto es similar o más pequeño que la longitud de onda y longitud de coherencia de una excitación fundamental (estado electrónico, longitud de onda óptica o excitación fonónica).

25 Se han divulgado varias tintas semiconductoras que usan dichas partículas. Por ejemplo, son conocidas las tintas semiconductoras orgánicas que comprenden partículas semiconductoras dispersas aleatoriamente en una matriz o aglomerante, y tintas semiconductoras inorgánicas en las que las partículas semiconductoras forman una estructura de interconexión.

30 En dichas aplicaciones, el material aglomerante o matriz es frecuentemente un polímero que es soluble en un disolvente fácilmente obtenible, tal como acetona, cloroformo o tolueno. Ejemplos comunes son poliestireno y un acetato butirato de celulosa (CAB), que son aislantes, y politiofenos que son conductores de huecos conjugados, que permiten el transporte de cargas entre partículas aisladas.

35 Es un objetivo de la invención proporcionar composiciones imprimibles alternativas que comprendan partículas semiconductoras.

### **Sumario de la invención**

40 De acuerdo con la invención se proporciona un método de producción de una composición imprimible que comprende mezclar una cantidad de material de partículas semiconductoras con una cantidad de un aglomerante, en el que el aglomerante es un material auto-polimerizable que comprende un aceite natural, o un derivado o análogo sintético del mismo.

45 El aglomerante puede comprender un polímero natural formado por auto-polimerización de un precursor que consiste en un aceite natural, o sus derivados que incluyen ácidos grasos insaturados, mono y di-glicéridos, o ésteres de metilo y etilo de los correspondientes ácidos grasos.

50 El aglomerante puede comprender un aceite secante o semisecante, o una mezcla de los mismos.

El aceite secante puede contener uno o más ácidos octadecanoicos, ácidos octadecadienoicos y/o ácidos octadecatrienoicos.

55 Preferentemente, el aceite secante es linaza o aceite de tung.

En el caso de aceite semisecante, el aceite puede ser aceite de soja, semilla de algodón o de ricino, por ejemplo.

El aglomerante puede ser un ácido octadecadienoico o un ácido octadecatrienoico, o una mezcla de los mismos.

60 Por ejemplo, el aglomerante puede ser ácido linolénico o ácido linoleico.

El método puede incluir mezclar el aglomerante con un disolvente, tal como etanol, acetona o diluyentes de laca.

65 La composición puede aplicarse al sustrato como una laca, que comprende el aglomerante y las partículas, o puede aplicarse como un barniz, que comprende el aglomerante, las partículas y un disolvente.

Preferentemente, la relación volumétrica del material semiconductor en partículas sobre el aglomerante es superior al 50 %, y más preferentemente superior al 80 %.

5 El material semiconductor en partículas puede tener un tamaño de partícula en el intervalo de 5 nanómetros a 10 micras, y preferentemente en el intervalo de 50 a 500 nanómetros.

En un ejemplo típico, el intervalo de tamaño puede ser de 100 a 300 nanómetros.

10 En una realización preferida del método, el material semiconductor en partículas comprende silicio.

Adicionalmente de acuerdo con la invención se proporciona un método de producción de un componente electrónico o conductor que comprende la preparación de una composición imprimible tal como se ha definido anteriormente, la aplicación de la composición imprimible a un sustrato, y permitir que la composición imprimible se cure para definir el componente o conductor sobre el sustrato.

15 La composición imprimible puede aplicarse en una única aplicación o en múltiples capas para definir componentes electrónicos con las características deseadas.

20 Preferentemente, se deja que la composición imprimible se cure en condiciones ambientales.

El sustrato puede ser rígido o flexible, y puede comprender, por ejemplo, metal, vidrio, plásticos y papel.

La composición imprimible puede aplicarse en una capa que tenga un intervalo de grosor de 0,1 a 500 micras.

25 Típicamente, la capa tiene un grosor en la zona de las 100 micras.

La invención se extiende a una composición imprimible, y a un componente electrónico o conductor, producido con el método respectivo.

### 30 **Breve descripción de los dibujos**

La **Figura 1(a)** es un diagrama esquemático en sección que ilustra partículas semiconductoras dispersas en una capa aglomerante depositadas sobre un sustrato, de acuerdo con una primera realización de la invención;

35 La **Figura 1(b)** es un diagrama esquemático en sección similar al de la Figura 1(a) que ilustra una red de interconexión de partículas semiconductoras en una capa aglomerante depositada sobre un sustrato, de acuerdo con una segunda realización de la invención;

40 La **Figura 1(c)** es un diagrama esquemático en sección similar al de las Figuras 1(a) y 1(b) que ilustra partículas semiconductoras concentradas en la parte inferior de una capa aglomerante depositada sobre un sustrato, de acuerdo con una tercera realización de la invención;

45 La **Figura 1(d)** es un diagrama esquemático en sección similar al de las Figuras 1(a) a 1(c) que ilustra partículas semiconductoras concentradas en la parte superior de una capa aglomerante depositada sobre un sustrato, de acuerdo con una cuarta realización de la invención;

50 La **Figura 2** es un diagrama esquemático de un aceite natural adecuado para su uso en el método de la invención;

La **Figura 3** es un gráfico que ilustra curvas características de diodos Schottky fabricados de acuerdo con el método de la invención, usando diferentes materiales aglomerantes; y

55 La **Figura 4** es un gráfico que ilustra la conductancia de capas semiconductoras, producidas a partir de tintas de silicio que usan ácido linoleico y linolénico como aglomerantes, en función del potencial de puerta aplicado en una estructura de ensayo de transistor.

### **Descripción de realizaciones**

60 La presente invención se refiere a composiciones imprimibles para su uso en aplicaciones electrónicas y eléctricas en general, y específicamente en aquellas aplicaciones en las que se requieren propiedades semiconductoras. Estas composiciones, que pueden usarse en la producción de circuitos electrónicos, de componentes y como materiales compuestos para la producción de materiales y capas de semiconductores, comprenden partículas con una funcionalidad semiconductor y un aglomerante auto-polimerizable, preferentemente de origen natural, que se  
65 mediante auto-polimerización inducida por la oxidación o hidroxación.

A efectos del presente documento, se hace referencia a cualquiera de dichas composiciones imprimibles, generalmente conocidas como tinta, laca, pintura, barniz, suspensión o similar, como a una "tinta". Los métodos de aplicación de la tinta, incluyendo rociado, extensión y pintura, así como técnicas de impresión de calcografía, planos o relieves convencionales, se denominan en general "impresión". Los métodos de transferencia en seco tales como xerografía e impresión térmica pueden incluirse si el punto de fusión y viscosidad del aglomerante es tal que es sólido en condiciones normales. Los tipos anteriores de composiciones imprimibles y métodos de aplicación de las mismas se dan a modo de ejemplo y a los expertos en la materia se les pueden ocurrir otros ejemplos.

Como se ha mencionado anteriormente, se conocen tintas semiconductoras en las que el material aglomerante o matriz es un polímero tal como poliestireno o acetato butirato de celulosa (CAB), que es soluble en un disolvente fácilmente obtenible, tal como acetona, cloroformo o tolueno.

Por otro lado, las mezclas de aglomerante-partículas son bien conocidas en las artes tradicionales como tintas, lacas y barnices, en los que las partículas inorgánicas sirven como pigmento. Tradicionalmente en una pintura o laca, el pigmento se mezcla con un aceite secante natural que polimeriza mediante de auto-oxidación, aunque más recientemente se han aplicado monómeros sintéticos, que también pueden polimerizar mediante hidroxación. En un barniz, o tinta, el aglomerante se diluye con un disolvente orgánico adecuado, tal como etanol o metanol, o mezcla de disolventes, tales como diluyentes de laca comerciales. La adición de un diluyente sirve para el doble propósito de ajustar la reología del líquido e impedir un endurecimiento prematuro, prolongando así los tiempos de almacenamiento. El origen natural y procesamiento limitado de estos materiales aglomerantes hace que se les considere como recursos renovables y ecológicos.

Ni los aceites secantes tradicionales ni sus derivados, se han considerado anteriormente como aglomerantes en tintas funcionales, tales como las empleadas en componentes, circuitos, o capas electrónicas de película gruesa pasivas o activas. Sin embargo, los ésteres sintéticos, auto-polimerizables con propiedades similares, se usan comercialmente tanto en electrónica pasiva como en aplicaciones de recubrimiento. La mayor parte de estos son de propiedad exclusiva, pero realmente consisten o bien en un éster de metilo o en un éster cíclico con cadenas laterales aromáticas.

Para la producción de tintas que tengan propiedades fotoelectrónicas y optoelectrónicas de acuerdo con la invención, las partículas semiconductoras necesitan dispersarse uniformemente en el material aglomerante tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 1(a). Para conseguir esto la tensión interfacial entre los dos materiales debe ser baja, para permitir un humedecimiento completo de las partículas. La viscosidad de la tinta debe mantenerse alta durante la deposición y curado para impedir la sedimentación o floculación de las partículas.

Para la impresión de una capa o componente semiconductor, la tinta debería contener una alta fracción volumétrica de partículas semiconductoras con respecto al material aglomerante, de modo que el material final contenga una red de interconexión de partículas, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 1(b), que puede tener una geometría regular o fractal. La tinta puede, sin embargo, para su aplicación o almacenamiento, diluirse con cualquier cantidad de disolvente o diluyente, incluyendo agua o un líquido orgánico no reactivo. La tensión interfacial entre las partículas y el aglomerante es por lo tanto, poco significativa, aunque un valor más alto puede ayudar a impedir un humedecimiento completo de los intersticios entre las partículas, promoviendo así una mejor trayectoria conductora entre partículas adyacentes. En muchos casos, la separación mediante sedimentación o floculación, tal como se muestra esquemáticamente en las Figuras 1(c) y 1(d), respectivamente, puede ser beneficiosa en la producción de sistemas y componentes bicapa que consisten en capas semiconductoras y aislantes, tales como MIS-FET y condensadores. Las capas o componentes impresos tendrán típicamente un grosor en el intervalo de 0,1 a 500 micras.

El material aglomerante debería ser un polímero natural formado por auto-polimerización de un precursor que consiste en un aceite natural, o sus derivados incluyendo ácidos grasos insaturados puros, mono y diglicéridos así como ésteres de metilo y etilo de los correspondientes ácidos grasos. Los aceites naturales son por lo general una mezcla compleja de triglicéridos, con tres ácidos grasos aleatoriamente seleccionados unidos a una cadena principal de glicerol (propano-1-2-3-triol), tal como se muestra en la Figura 2. Su composición, por lo tanto, depende en gran medida tanto de las especies de plantas como de su cultivo, pero mediante la mezcla, normalmente se obtiene una calidad consistente en cuanto a las propiedades de curado y fracciones de ácido graso.

Generalmente, la relación volumétrica del material semiconductor en partículas sobre aglomerante debería ser superior al 50 %, y más preferentemente superior al 80 %. En dos de los siguientes ejemplos, se usó una relación volumétrica de aproximadamente 90 %. El material semiconductor en partículas puede tener un tamaño de partícula en el intervalo de 5 nanómetros a 10 micras, y son preferentemente nanopartículas, con un tamaño en el intervalo de 50 a 500 nanómetros.

Los componentes predominantes de los aceites secantes responsables de la polimerización son los ácidos octadecanoicos, caracterizados por un enlace doble, los ácidos octadecadienoicos, con dos enlaces dobles, y los ácidos octadecatrienoicos (tres enlaces dobles). Otros ácidos grasos insaturados pueden contribuir también a la polimerización, actuando los ácidos grasos saturados no polimerizados como plastificantes.

Los ácidos octadecatrienoicos más comunes son todos los ácidos grasos trans-conjugados, con enlaces dobles y simples alternos, y polimerizan muy efectivamente. La excepción es el ácido linolénico (ácido 9cis-12cis-15cis-octadecatrienoico), que es un ácido graso cis-conjugado y es el componente principal del aceite de linaza. Junto al aceite de linaza, el aceite secante principal usado en recubrimientos es el aceite de tung, también conocido como aceite de madera china, cuyo componente polimerizable principal es el ácido eleosteárico (ácido 9cis-11trans-13trans-octadecatrienoico). Ambos de estos aceites tienen la ventaja de ser baratos y fácilmente disponibles en comparación tanto con aglomerantes sintéticos como con otros aceites naturales.

Ejemplos de otras fuentes de aceites ricos en ácidos octadecatrienoicos, adecuados como precursores de aglomerante, se enumeran en la siguiente Tabla 1.

Aceite	Componente principal de ácido graso
Linaza	linolénico (9cis-12cis-15cis-octadecatrienoico)
Tung	eleosteárico (9cis-11 trans-13trans-octadecatrienoico)
Caléndula (pura o cultivada)	caléndico (8trans-10trans-12cis-octadecatrienoico)
Jacaranda	jacárico (8cis-10trans-12cis-octadecatrienoico)
Granada, calabaza	punícico (9cis-11trans-13cis-octadecatrienoico)
Catalpa	catálpico (9trans-11trans-13cis-octadecatrienoico)

*Tabla 1: Ejemplos de aceites de plantas con concentraciones significativas de ácidos octadecatrienoicos adecuados como aglomerantes auto-polimerizables para materiales compuestos semiconductores.*

Para algunas aplicaciones, por ejemplo cuando se requiere una interfaz gradual, los aceites semisecantes tales como el aceite de soja, de semilla de algodón y de ricino, pueden usarse para suplementar, o incluso sustituir los aceites secantes. Los componentes activos principales de estos aceites son el ácido linoleico (9cis-12cis-octadecadienoico) y el ácido linolénico (12-hidroxi-9-octadecanoico).

Las tintas semiconductoras basadas en aceite están particularmente bien adaptadas para litografía offset y otros procesos de impresión plana, debido a su hidrofobicidad intrínseca. Hay ya un cuerpo significativo de conocimiento común en el uso y manejo de pinturas y tintas tradicionales a base de aceite, y pueden aplicarse igual de fácilmente a procesos en relieve, calcografía o estarcido. Además, los aceites son solubles en la mayoría de los disolventes fácilmente disponibles, no agresivos, tales como etanol o acetona, permitiendo una modificación simple y segura de su viscosidad y su limpieza.

Para una viscosidad incrementada y tiempo más corto de curado, pueden aplicarse métodos aplicados a medios tradicionales, tales como tratamiento térmico a aceite parcialmente polimerizado antes de la mezcla de la tinta. Un simple examen de éste sería usar aceite de linaza cocido, en lugar de aceite de linaza en bruto, en la formulación de la tinta. Sin embargo, si se usan secantes o aceleradores, debe tenerse en cuenta su efecto sobre las propiedades electrónicas del material resultante. La mayor parte de los agentes de secado son sales metálicas de ácidos orgánicos y contienen grupos iónicos que pueden afectar al nivel de dopado de las partículas semiconductoras, y pueden llevar también a una conductividad eléctrica a capas que de lo contrario son aislantes.

Los ácidos grasos puros, particularmente los ácidos octadecatrienoicos, son moléculas polares que son solubles en agua, volviéndolas adecuadas para composiciones a base de agua para procesos de impresión en relieve y calcografía. Sin los otros componentes hallados en el aceite, formarían un polímero más denso, menos flexible, y curarán mucho más rápidamente. Además de los ácidos listados en la Tabla 1, ácidos dienoicos, como el ácido linoleico (9cis-12cis-octadecadienoico), que es el ácido graso insaturado más común que se encuentra en casi todas las plantas, polimerizarán para formar aglomerantes adecuados. Como los aceites, los ácidos puros no son agresivos y son solubles en disolventes suaves como alcoholes y éteres que no atacan a los materiales comunes (por ejemplo gomas sintéticas y naturales, plásticos) usados en procesos de impresión.

Análogos de estos aceites, que pueden usarse también como aglomerantes auto-polimerizables para tintas semiconductoras, incluyen los mono y diglicéridos y ésteres de metilo y etilo de ácidos grasos insaturados. Estos son efectivamente formas intermedias en las que la eliminación sistemática de ácidos saturados, mientras se mantienen las moléculas no polares, permiten la rápida polimerización asociada con ácidos puros y las propiedades hidrofóbicas de los aceites.

Los sustratos sobre los que pueden depositarse las composiciones imprimibles pueden ser rígidos o flexibles, de acuerdo con los requisitos. Posibles sustratos rígidos incluyen el vidrio, metales y plásticos duros o rígidos. Los sustratos flexibles pueden ser, por ejemplo, plásticos flexibles, capas metálicas delgadas o papel.

#### Ejemplo 1

El primer ejemplo se refiere a la producción de tintas semiconductoras compuestas de nanopartículas de silicio con aceite de linaza a granel como aglomerante auto-polimerizable. Las nanopartículas de silicio se produjeron mediante

desgaste mecánico, durante 3 horas en un pulverizador orbital del silicio en masa. Se usaron tanto obleas cristalinas simples, de tipo P dopadas con boro como de tipo N dopadas con antimonio y silicio de grado metalúrgico. El tamaño de partícula típico estuvo entre 100 y 300 nm. Las tintas se produjeron diluyendo primero el aceite con etanol como un disolvente portador, y a continuación dispersión de nanopulvos con alta relación volumétrica, por encima del 90 %, en relación al aceite. Se imprimieron capas, típicamente de 100 micras de grosor, sobre sustratos de papel. Se aplicaron a continuación conexiones eléctricas para mediciones del efecto Hall usando tinta de impresión por serigrafía de plata conductora imprimible (Du Pont 5000). La mayoría de las movilidades y concentraciones de portadores, tal y como se determinaron mediante el efecto Hall, se indican en la siguiente Tabla 2.

Nanopolvo	Fracción de partículas en volumen	Resistividad MΩ cm	Movilidad cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Concentración portadores × 10 <sup>12</sup> cm <sup>3</sup>
Si tipo n	88 %	0,26	1,6	14,9
Si tipo n	90 %	0,29	1,9	11,1
Si tipo n	92 %	0,32	1,2	17
Si tipo p	88 %	13	0,12	0,86
Si tipo p	90 %	15,5	0,15	0,28
Si tipo p	92 %	16,2	0,45	0,41
Si metalúrgico nm	91 %	2,22	0,65	4,3

Tabla 2: Características semiconductoras de tintas producidas a partir de varias nanopartículas de silicio, usando aceite de linaza a granel como aglomerante auto-polimerizable y etanol como un disolvente.

### Ejemplo 2

El segundo ejemplo se refiere a la producción de tintas semiconductoras fabricadas con diferentes aceites naturales y aglomerantes auto-polimerizables y nanopartículas de silicio de grado metalúrgico. Las nanopartículas de silicio se produjeron por desgaste mecánico durante 180 minutos del material en masa en un pulverizador orbital. Las tintas se produjeron mezclando 20 microlitros de aceite con 0,5 g de polvo de silicio, y diluyéndolo con 50 microlitros de diluyentes de laca comerciales, para conseguir un humedecimiento completo. La mezcla se agitó a continuación durante 40 minutos en un baño por ultrasonidos para conseguir una dispersión homogénea del polvo de silicio. Se compararon los siguientes aceites: aceite de linaza; aceite de ricino; aceite de soja; aceite de caléndula; y una mezcla de aceite de caléndula con no secantes.

Para la investigación de las características eléctricas de las tintas, se fusionó una tira de plata de 10 mm por 1 mm sobre un sustrato de vidrio. Tras el secado durante la noche, se trazó un canal de 0,5 mm de anchura perpendicular a la longitud, formando los dos contactos eléctricos. La tinta se fusionó por goteo sobre el canal para formar una estructura de diodo Schottky simétrica. No se realizó ningún intento de controlar el tamaño o dispersión de la gota de tinta. Aunque las diversas composiciones se curaron casi inmediatamente, todos los diodos se dejaron curar durante tres días en condiciones ambientales. La mitad positiva de la curva del diodo Schottky se muestra en la Figura 3 como ejemplos de estructura que usan los diferentes aceites.

Con la excepción de un factor de escala, resultante de la diferente corriente de saturación inversa, las curvas mostradas en la Figura 3 son cualitativamente la misma. Pueden modelizarse, tal como se muestra mediante la curva continua, usando la misma diferencia de potencial de contacto y factor de idealidad. Esto indica que solo las partículas de silicio semiconductor, y no los materiales aglomerantes, contribuyeron directamente a las propiedades semiconductoras de las tintas.

### Ejemplo 3

Un tercer ejemplo se refiere al uso de los ácidos grasos, ácido linolénico (9cis-12cis-15-cis-octadecatrienoico) y ácido linoleico (9cis-12cis-octadecadienoico), en tintas semiconductoras. Para una comparación fácil de las propiedades aglomerantes, se usaron composiciones normalizadas de estructuras de ensayo y composiciones de tinta.

Para construir la estructura de ensayo, se imprimió primero un contacto de puerta de plata, usando una tinta de impresión por serigrafía de un conductor de plata Du Pont 5000, sobre un sustrato de papel brillante Euro Art de 350 g/m<sup>2</sup> mediante tampografía. El tamaño de este electrodo fue de 1 mm por 3 mm. Sobre este, se imprimió por tampografía una capa aislante, usando el aislante Du Pont 8153. Finalmente, los electrodos de fuente y drenaje, también conductores de plata Du Pont 5000, se sobreimprimieron usando el mismo método. La longitud y anchura de la puerta de la estructura final fueron de 120 μm y 1 mm respectivamente.

En línea con las recomendaciones del fabricante para las tintas de película gruesa, las estructuras se secaron en un horno a 120 °C durante 30 minutos después de la impresión del aislante, y tras la impresión de los contactos de

plata finales. También se determinaron las características eléctricas de la estructura del dispositivo, sin aplicación de capas semiconductoras.

5 Se usaron dos polvos de silicio diferentes en la formulación de las tintas: silicio grado metalúrgico 2503, de Silicon Smelters (Pty) Ltd., Polokwane, Sudáfrica, molido durante tres horas en un pulverizador orbital; y nanopolvo de silicio intrínseco, de MTI Crystal Corp., que tenía un tamaño de partícula especificado inferior a 50 nm. Para caracterizar totalmente la influencia del aglomerante, se produjeron tintas con una fracción volumétrica de silicio en el límite inferior del 50 %, que comprendía 0,4 g de polvo de silicio añadido a una solución de 200 microlitros del aglomerante respectivo en un volumen apropiado de diluyentes de laca comerciales. Para conseguir el humedecimiento completo del polvo, y similares viscosidades de tinta, la cantidad de disolvente se mantuvo igual para cada tipo de polvo, concretamente 1,2 ml para el silicio de grado metalúrgico y 4,8 ml para nanopartículas intrínsecas más pequeñas. Tras la adición del polvo, las mezclas se sometieron a ondas sonoras en un baño de ultrasonidos durante dos horas. Aproximadamente se imprimieron cinco microlitros de cada tinta o bien a mano, o bien por goteo, sobre la puerta de una estructura preparada diferente, y se permitió que secaran durante la noche. 10 15 Las capas impresas mostraron una elevada integridad, formando una película continua sin quedar polvorientas, mientras que las capas de deposición por goteo desarrollaron grietas superficiales durante el secado. Todas las capas mostraron una buena adhesión al sustrato.

20 Se determinaron las curvas características de cada estructura usando un sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200, para potenciales drenaje-fuente de hasta 20 V, y potenciales de puerta de 0,  $\pm 5$  V,  $\pm 10$  V y  $\pm 15$  V. La geometría y dimensiones de la estructura de ensayo fueron tales que no pudo alcanzarse la saturación de la corriente drenaje-fuente, y solo se observó un débil efecto de campo. Todos los dispositivos, por lo tanto, presentaron una respuesta lineal, con un desplazamiento para un potencial de puerta aplicado que indicaba una resistencia puerta-drenaje finita.

25 Se muestra en la Figura 4 la conductancia fuente-drenaje para cada dispositivo, después de la corrección por la corriente puerta-drenaje, en función del potencial de puerta aplicado. Como puede verse, la conductancia es más alta para las capas impresas comparadas con la estructura del dispositivo desnudo, indicando que hay una conectividad eléctrica entre las partículas, incluso con las elevadas fracciones de aglomerante usadas. También, la conductancia depende del potencial de puerta aplicado, confirmando que las capas impresas son realmente semiconductoras. Estos efectos son mucho menos pronunciados para la capa de deposición por goteo mostrada, sugiriendo que la conexión entre las partículas, o las partículas y los contactos eléctricos, se inhibe por la dispersión o separación de fase de las partículas. 30

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para la producción de una tinta semiconductor imprimible, comprendiendo el método la mezcla de una cantidad de partículas de material semiconductor en partículas con una cantidad de aglomerante, en el que las partículas tienen un tamaño de partícula en el intervalo de 5 nanómetros a 10 micras y tienen una funcionalidad semiconductor, y en el que el aglomerante es un material auto-polimerizable que comprende un aceite natural, o un derivado o análogo sintético del mismo, para producir una tinta con propiedades semiconductoras, caracterizado por que la relación volumétrica del material semiconductor en partículas sobre el aglomerante es superior al 50 % y que el material semiconductor en partículas comprende silicio.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que el aglomerante comprende un polímero natural formado por auto-polimerización de un precursor que consiste en un aceite natural, o sus derivados incluyendo ácidos grasos insaturados puros, mono y di-glicéridos, o ésteres de metilo y etilo de los ácidos grasos correspondientes.
- 15 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado por que el aglomerante comprende un aceite secante o semisecante, o una mezcla de aceites secantes y semisecantes.
- 20 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 caracterizado por que el aceite es un aceite secante que contiene uno o más ácidos octadecanoicos, ácidos octadecadienoicos y/o ácidos octadecatrienoicos.
- 25 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizado por que el aceite secante es aceite de linaza o de tung.
- 30 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 caracterizado por que el aceite es un aceite semisecante que comprende aceite de soja, semilla de algodón o ricino.
- 35 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado por que el aglomerante es un ácido octadecadienoico o un ácido octadecatrienoico o una mezcla de los mismos.
- 40 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 caracterizado por que el aglomerante es ácido linolénico.
- 45 9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado por que incluye mezclar el aglomerante con un disolvente.
- 50 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9 caracterizado por que el disolvente comprende etanol, acetona o diluyentes de laca.
- 55 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que la relación volumétrica del material de semiconductor en partículas sobre aglomerante es superior a 80 %.
- 60 12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizado por que el material semiconductor en partículas tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 50 nanómetros a 500 nanómetros.
- 65 13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12 caracterizado por que el material semiconductor en partículas tiene un tamaño de partícula en el intervalo de 100 nanómetros a 300 nanómetros.
14. Un método de producción de un componente electrónico o conductor que comprende la preparación de una tinta semiconductor de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, aplicando la tinta semiconductor para el curado para definir el componente o conductor sobre el sustrato.
15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14 caracterizado por que incluye la aplicación de tinta semiconductor al sustrato como una laca que comprende el aglomerante y el material semiconductor en partículas.
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 14 caracterizado por que incluye la aplicación de la tinta semiconductor al sustrato como un barniz que comprende el aglomerante, el material semiconductor en partículas y un disolvente.
17. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 caracterizado por que comprende la aplicación de la tinta semiconductor en una aplicación única.
18. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 caracterizado por que comprende la aplicación de la tinta semiconductor en múltiples capas para definir un componente electrónico con las características semiconductoras deseadas.

## ES 2 609 413 T3

19. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18 caracterizado por que incluye permitir que la tinta semiconductora cure en condiciones ambientales.
- 5 20. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19 caracterizado por que el sustrato es rígido y comprende metal, vidrio o plásticos o papel.
21. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19 caracterizado por que el sustrato es flexible y comprende metal, plásticos o papel.
- 10 22. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21 caracterizado por que incluye la aplicación de la tinta semiconductora al sustrato en una capa que tiene un grosor en el intervalo de 0,1 a 500 micras.
23. Un método de acuerdo con la reivindicación 22 caracterizado por que la tinta semiconductora se aplica al sustrato en una capa que tiene un grosor en la zona de las 100 micras.
- 15 24. Una tinta semiconductora producida con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
25. Un componente electrónico o conductor producido con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23.
- 20

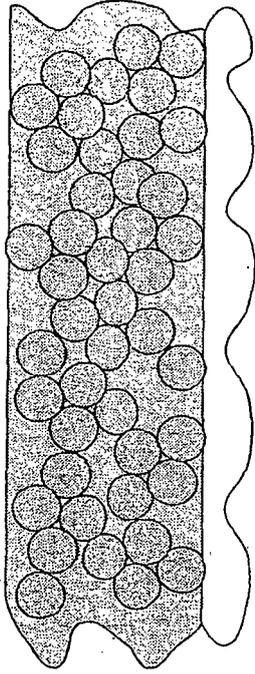


Fig. 1(b)

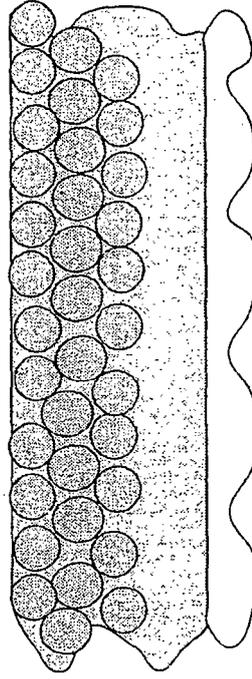


Fig. 1(d)

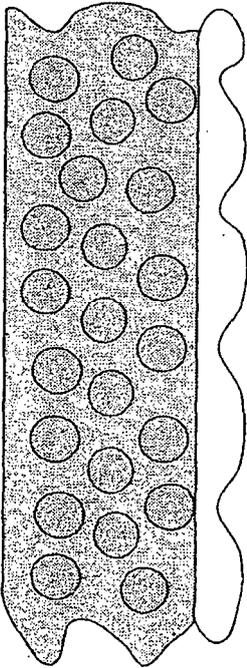


Fig. 1(a)

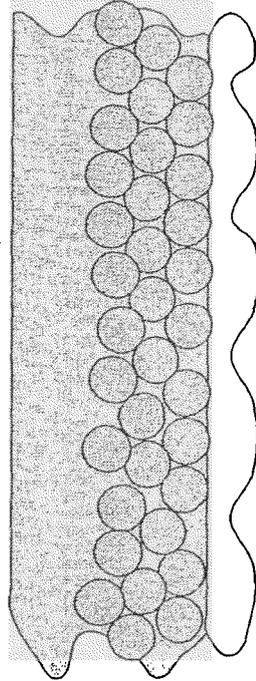


Fig. 1(c)

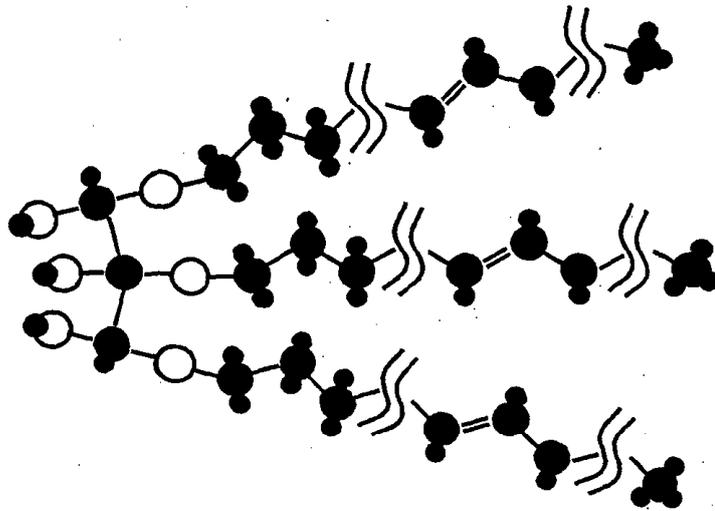


Fig.2

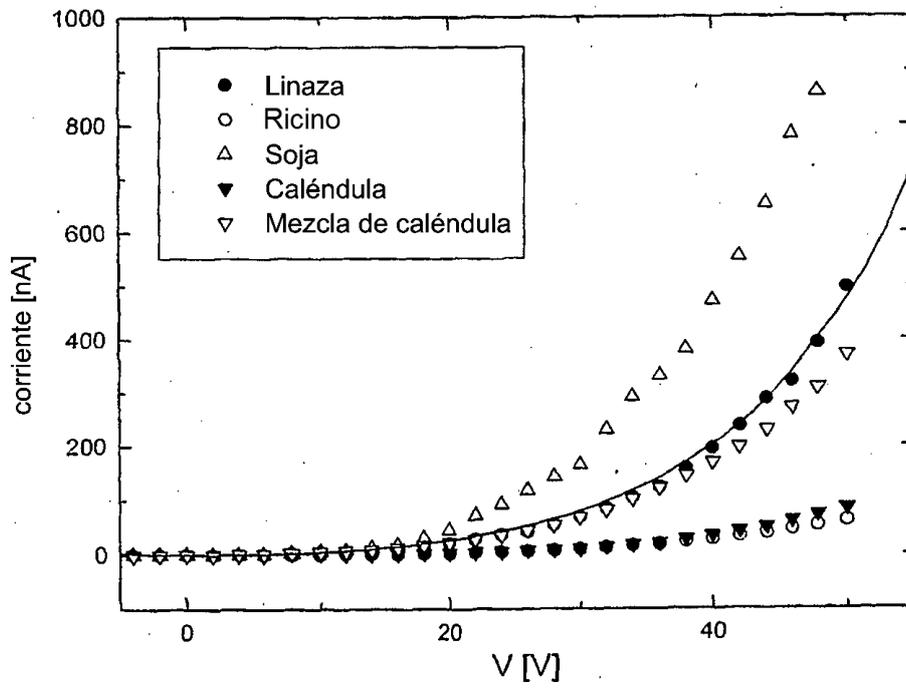


Fig.3

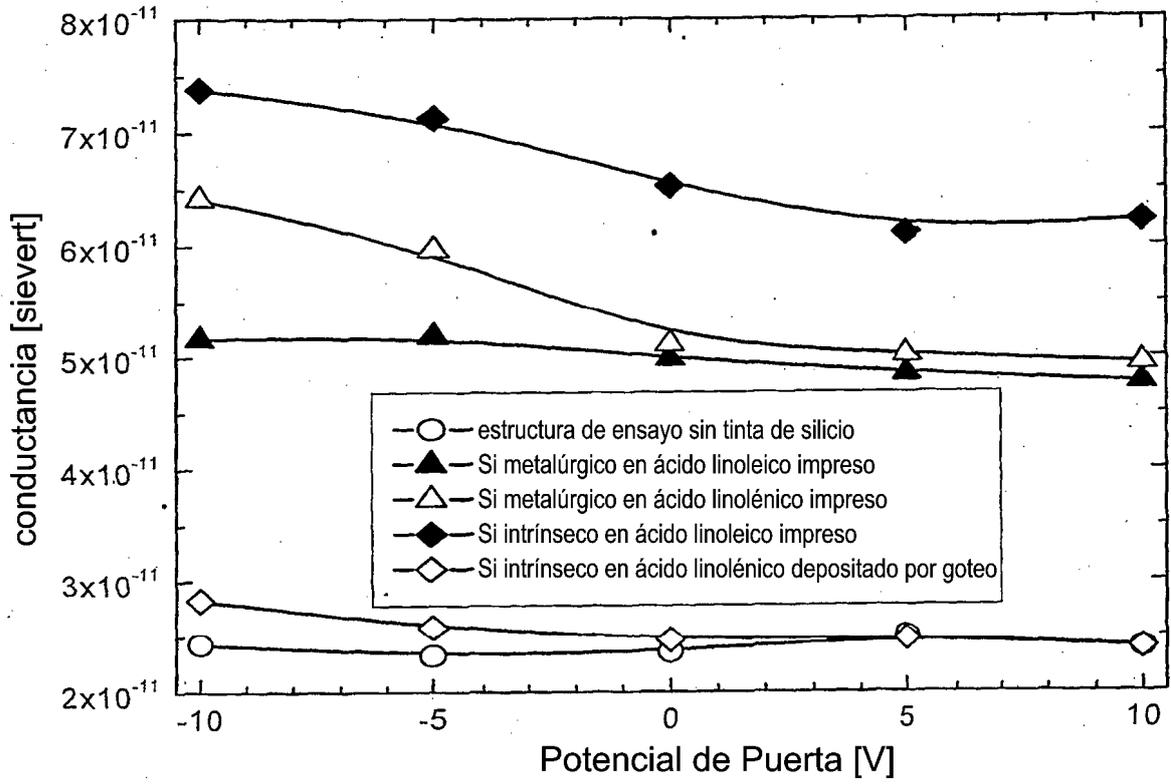


Fig. 4