

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
7 de enero de 2016 (07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/001454 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C30B 19/00 (2006.01) **B05D 7/24** (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01) **B05D 5/12** (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) **C23C 18/12** (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070534

(22) Fecha de presentación internacional:

30 de junio de 2014 (30.06.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(71) Solicitantes: **OXOLUTIA, S. L.** [ES/ES]; Edif. Eureka, Parc de la Recerca de la UAB, Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **CALLEJA, Alberto**; Oxolutia, S. L., Edif. Eureka, Parc de la Recerca de la UAB, Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **VILARDELL, Marta**; Oxolutia, S. L., Edif. Eureka, Parc de la Recerca de la UAB, Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **VLAD, Valentina Roxana**; Oxolutia, S. L., Edif. Eureka, Parc de la Recerca de la UAB, Campus de la UAB, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **OBRADORS, Francesc Xavier**; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **PUIG, Teresa**; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **RICART, Susagna**; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus

Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **GRANADOS, Javier José Alberto**; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EPITAXIAL OXIDE THIN FILMS BY INKJET PRINTING

(54) Título : MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE ÓXIDOS EPITAXIALES MEDIANTE IMPRESIÓN DE CHORRO DE TINTA

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing epitaxial oxide thin films by inkjet printing.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un método de fabricación de láminas delgadas de óxidos metálicos epitaxiales mediante impresión de chorro de tinta.



WO 2016/001454 A1

MÉTODO DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE ÓXIDOS EPITAXIALES MEDIANTE IMPRESIÓN DE CHORRO DE TINTA

La presente invención se refiere a un método de fabricación de láminas delgadas de óxidos metálicos epitaxiales mediante impresión de chorro de tinta. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los materiales y los compuestos inorgánicos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

La obtención de láminas delgadas epitaxiales de óxidos funcionales en grandes superficies tiene interés en diversos sectores entre los que se reseñan iluminación (LEDs de óxidos en multicapa), dispositivos electrocrómicos para ventanas inteligentes, fotovoltaica (celdas solares inorgánicas), superconductividad (cintas superconductoras epitaxiales o también llamadas de segunda generación), ferroelectricidad, piezoelectricidad, multiferroicidad, dieléctricos, termoelectricidad, magnetoresistencia, conductores iónicos y magnetismo.

La elección de los métodos de fabricación es fundamental a la hora de obtener láminas delgadas. Se prefieren métodos de fabricación de costes reducidos, controlables y escalables a grandes áreas y longitudes.

Las técnicas de deposición de vapor físico en modo continuo tales como deposición de haz láser pulsado, pulverización de magnetrón, evaporación por haz de electrones, evaporación térmica, descarga de arco catódico, etc. son técnicas que se usan actualmente en la fabricación de láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos. A pesar de ser técnicas de deposición de gran control de las estructuras finales, poseen un gran coste asociado debido a su gran coste de inmovilizado, complejo instrumental, necesidad de vacío a niveles exigentes y rendimientos moderados.

Otro tipo de técnicas utilizadas actualmente en la fabricación de láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos son las electroquímicas en las que se emplea una disolución precursora que contiene las especies de los metales deseados en disolución y se deposita mediante el paso de corriente eléctrica. En general estas técnicas requieren también de procesos posteriores de secado y cristalización de las fases de los óxidos. Su principal inconveniente es la necesidad de lavados intermedios, el empleo de sustancias peligrosas y la generación de grandes cantidades de residuos cuando los baños empleados pierden su vida útil.

10

Otra técnica empleada en la preparación de láminas delgadas de óxidos metálicos es la deposición de vapor químico en la que vapores controlados de especies volátiles son llevados a cámaras calientes donde se halla el sustrato. Al descomponerse dichas especies, se efectúa la cristalización de los óxidos metálicos deseados sobre el sustrato. En general, estas técnicas requieren también cámaras de vacío y un control complejo de la estequiometría de los óxidos finales, obteniéndose rendimientos moderados.

15

Por tanto, es de interés encontrar nuevos métodos de fabricación de láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos.

20

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un método de fabricación de láminas delgadas de óxidos metálicos epitaxiales mediante impresión de chorro de tinta basada en la deposición química de disoluciones para fabricar láminas delgadas epitaxiales de óxidos metálicos.

25

En la técnica de deposición química de disoluciones se parte de disoluciones de las sales metálicas orgánicas precursoras de los óxidos a preparar en disolventes adecuados. Tras su deposición en forma de película líquida

30

mediante diversas técnicas conocidas, se procede al secado y consecuente descomposición de la materia orgánica a temperaturas inferiores a 500°C. Tras esta etapa, queda un material nanocristalino, fuertemente activado, que libera su energía libre a temperaturas más altas (500-1200°C típicamente) para cristalizar. En circunstancias de perfiles térmicos y a atmósferas adecuadas, la cristalización de los óxidos se produce de forma que los granos del óxido replican la orientación cristalina del sustrato sobre el que están depositados.

La preparación de las láminas delgadas epitaxiales mediante la técnica de deposición química de disolvente precisa de sustratos orientados cristalinamente que actúan como plantilla de crecimiento de los óxidos que se depositan encima. Así, por ejemplo, es común emplear sustratos metálicos texturados biaxialmente tales como los sustratos vía tratamientos termomecánicos como el llamado texturado biaxial asistido por laminado *Rolling Assisted Biaxial Texturing* (RABITs) o capas de óxidos biaxialmente texturados a través de *Ion Beam Deposition* (IBAD) en un sustrato policristalino, Oxidación Superficial Epitaxial (*Surface Oxidation Epitaxy*, SOE) o mediante depósito por evaporación inclinada (*Inclined Surface Deposition*, ISD).

En la presente invención las disoluciones de las sales metálicas orgánicas precursoras deben cumplir con el requisito de inyectabilidad mediante impresión por chorro de tinta.

Los inventores han desarrollado una técnica que permite la dispensación controlada a través de señales digitales de gotas de la disolución precursora. Este control se ejerce en el tiempo y en el espacio, mediante el movimiento del sustrato a velocidad constante. En la Fig. 1 se muestra un esquema del proceso continuo de preparación de láminas delgadas epitaxiales en continuo.

La deposición mediante inyección de gotas de dicha disolución precursora mediante cabezales de impresión por chorro de tinta permite el control de la densidad superficial de gotas que conducen a los grosores de las láminas deseados después de la etapa de cristalización.

5

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación en continuo de láminas delgadas de óxidos epitaxiales de espesores entre 10 y 5000 nm que comprende las siguientes etapas:

10 a) preparar una disolución precursora de sales metalorgánicas, seleccionada de entre disoluciones de 2,4-acetilacetatos, formiatos, acetatos, propionatos, fluoroacetatos y cloroacetatos, de los metales disueltas en un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados de entre agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, alcanos y
15 compuestos aromáticos.

b) depositar la disolución precursora mediante un dispositivo inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta sobre sustratos metálicos, cerámicos o plásticos planos con orientación o textura
20 cristalina biaxial,

c) eliminar los disolventes y aditivos volátiles de las laminas depositadas sobre el sustrato mediante secado a temperaturas de entre 50 y 500°C en atmósferas seleccionadas de entre atmosferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con
25 hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico,

d) secar las láminas depositadas sobre el sustrato obtenidas en c) a temperaturas comprendidas de entre 500 y 1200°C en atmósferas seleccionadas de entre atmosferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o
30 ácido fórmico.

La etapa de preparación de una disolución precursora de sales metalorgánicas, la etapa a) del procedimiento de obtención de láminas delgadas epitaxiales, tiene como finalidad de obtener un gel orgánico-inorgánico tras la evaporación de gran parte de los disolventes.

5

En la presente invención las disoluciones de las sales metálicas orgánicas precursoras deben cumplir con el requisito de inyectabilidad mediante impresión por chorro de tinta.

10 En la etapa b) se depositan la disolución precursora mediante un dispositivo inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta sobre sustratos metálicos, cerámicos o plásticos planos con orientación o textura cristalina biaxial,

15 La deposición mediante inyección de gotas de dicha disolución precursora mediante cabezales de impresión por chorro de tinta permite el control de la densidad superficial de gotas que conducen a los grosores de las láminas deseados después de la etapa d) de secado o cristalización.

20 La orientación o textura cristalina biaxial de los sustratos empleados juega un papel fundamental a la hora de obtener las láminas delgadas de óxido expitaxiales.

25 La atmosfera empleada durante las etapas c) y d) de secado es una parte fundamental del proceso. En la etapa c) de secado se eliminan los disolventes para evitar movimientos indeseados de la capa del liquido depositado. En la etapa d) se lleva a cabo un secado (cristalización de los óxidos y crecimiento epitaxial de los óxidos).

30 Según el esquema mostrado en la Fig. 1 las láminas delgadas cristalizadas se recogen en un rodillo.

El proceso de cristalización puede incluir un tratamiento térmico en el mismo horno o en otro horno en serie donde puede efectuarse una descomposición de la materia orgánica más controlada o densificar adecuadamente la lámina precursora antes de la cristalización a alta temperatura.

5

Por otra parte, se puede insertar otro horno después del horno de cristalización para efectuar un post-tratamiento de la lámina delgada cristalizada, tal como ajuste del dopaje en oxígeno del óxido cristalizado.

10 En una realización preferida, los alcoholes de la etapa a) se seleccionan de entre metanol, etanol, propanol y butanol.

En otra realización preferida, los ácidos carboxílicos de la etapa a) se seleccionan de entre ácido acético y ácido propiónico.

15

En otra realización preferida, los alcanos de la etapa a) se seleccionan de entre hexano y ciclohexano.

20

En otra realización preferida, los compuestos aromáticos de la etapa a) se seleccionan de entre benceno y fenol.

En otra realización preferida, el dispositivo de inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta de la etapa b) se selecciona de un dispositivo piezoeléctrico, térmico y electromagnético.

25

En otra realización preferida, el secado de la etapa c) se realiza por medio de resistencias planas, radiación infrarroja o flujo de gases calientes.

30

En otra realización preferida, el procedimiento descrito anteriormente además comprende la etapa a') añadir a la disolución del preparada en la etapa a) puede contener aditivos orgánicos disueltos seleccionados de entre

alcanolaminas, poliaminocarboxilatos, polivinílico, polietileniminas, poliacrilamidas, polivinilpirrolidona y polietilenglicol.

5 Dichos aditivos pueden ayudar a la estabilización de los metales en disolución, modificar la reología de la disolución o plastificar la película durante los procesos de tratamiento térmico posteriores y evitar defectos tales como grietas.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean
15 limitativos de la presente invención.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

20 **Fig. 1.** Esquema del proceso continuo de preparación de láminas delgadas epitaxiales en continuo

1. Rodillo de alimentación
2. Cabezal de impresión de chorro de tinta
3. Secado
4. Horno
- 25 5. Rodillo de recogida

Fig. 2. Patrón de impresión rectangular de gotas en el sustrato

1. Disolución de sales orgánicas
2. Inyección por impresión de chorro de tinta
- 30 3. Secado
4. Cristalización

Fig. 3. Muestra el difractograma de rayos X donde se observa la reflexión (200) del CZO como un pico centrado en $\chi=0^\circ$, lo que indica crecimiento epitaxial del CZO sobre el YSZ biaxialmente texturado.

5 **Fig. 4.** Representa muestra el difractograma de rayos X donde se observa en las reflexiones (001) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lo que indica crecimiento epitaxial mayoritario de éste sobre el CZO.

10 EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores.

15 Ejemplo 1

Se desea obtener una capa epitaxial de 10 nm del óxido $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ (CZO) sobre un sustrato compuesto de una capa del óxido YSZ texturada biaxialmente sobre una cinta metálica de 10 mm de anchura que se halla
20 colocada en tensión mecánica en un sistema en continuo. Se parte de una disolución 0.225 M 2,4-pentadionato de cerio (III) y 0.025 M en 2,4-pentadionato de circonio (IV) en ácido propiónico como disolvente. La viscosidad de la disolución es de 2 mPa·s, la tensión superficial de 22 mN/m y el ángulo de contacto con el sustrato menor de 10° . A continuación, se
25 carga la citada disolución en un cabezal piezoeléctrico de Konica Minolta de 512 boquillas con un tamaño nominal de gota de 14 picolitros y se selecciona 45 Hz como la frecuencia de inyección. Mientras la cinta viaja por debajo del cabezal a una velocidad de 20 m/h, las gotas inyectadas se imprimen siguiendo un patrón de impresión rectangular donde la distancia
30 entre gotas en el sentido del movimiento de la cinta y perpendicularmente a ésta son de 55 micras y 71 micras, respectivamente. Tras la deposición de las gotas de líquido, la cinta pasa de forma continua por una resistencia a

una temperatura de 120°C en la que el tiempo de residencia es de 10 minutos. A continuación, la cinta pasa por un horno a 900°C en el que el tiempo de residencia es de 60 minutos y donde la atmósfera es aire sintético. Después de salir del horno, la cinta es recogida en un rodillo.

5

La difracción de rayos X con detector bidimensional 2θ - χ (Fig. 3a) muestra la reflexión (200) del CZO como un pico centrado en $\chi=0^\circ$, lo que indica crecimiento epitaxial del CZO sobre el YSZ biaxialmente texturado. En la integración de dicha difracción bidimensional (Fig. 3b), se observa el pico (200) de la estructura del CZO.

10

Ejemplo 2

El ejemplo II es similar al ejemplo I con la excepción que la frecuencia se cambia 100 Hz, con lo que la capa cristalizada de CZO tiene un grosor de 21 nm, apareciendo también el pico (200) del CZO, indicando de nuevo crecimiento epitaxial con respecto a la capa de YSZ biaxialmente texturada.

15

Ejemplo 3

Se desea obtener una capa epitaxial de 220 nm del óxido $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sobre una cinta metálica con la lámina delgada de $\text{Ce}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_2$ (CZO) descrita en el ejemplo 1. La cinta se halla colocada en tensión mecánica en un sistema en continuo. Se parte de una disolución compuesta de 0.083 M de trifluoroacetato de itrio, 0.167 M de acetato de bario y 0.250 M de acetato de cobre en una mezcla de metanol y ácido propiónico como solvente (70%-30% en peso respectivamente). La disolución contiene asimismo un 5% de trietanolamina como aditivo. A continuación, se carga la citada disolución en un cabezal piezoeléctrico de Konica Minolta de 512 boquillas con un tamaño nominal de gota de 14 picolitros y se selecciona 200 Hz como la frecuencia de inyección. Mientras la cinta viaja por debajo del cabezal a una velocidad de 5 m/h, las gotas inyectadas se imprimen siguiendo un patrón de

20

25

30

impresión rectangular donde la distancia entre gotas en el sentido del movimiento de la cinta y perpendicularmente a ésta son de 7 micras y 71 micras, respectivamente. Tras la deposición de las gotas de líquido, la cinta pasa de forma continua por una resistencia a una temperatura de 100°C en la que el tiempo de residencia es de 10 minutos. A continuación, la cinta pasa por un horno a una temperatura máxima de 310°C en el que el tiempo de residencia es de 30 minutos en oxígeno como atmósfera. Después de salir del horno, la cinta pasa por un segundo horno en serie a una temperatura máxima de 810°C en una flujo de nitrógeno con 200 ppm de oxígeno con saturación de agua a temperatura ambiente y una rampa de calentamiento efectiva de 25°C/min. El tiempo de residencia es a 810°C es de 1 hora.

La difracción de rayos θ - 2θ integrada del difractograma bidimensional 2θ - χ (Fig. 4) muestra las reflexiones (001) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lo que indica crecimiento epitaxial mayoritario de éste sobre el CZO. No obstante, una cierta componente minoritaria fuera del plano se observa a través de la reflexión (103).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación en continuo de láminas delgadas de óxidos epitaxiales de espesores entre 10 y 5000 nm que comprende las siguientes etapas:
- 5
- a) preparar una disolución precursora de sales metalorgánicas, seleccionada de entre disoluciones de 2,4-acetilacetatos, formiatos, acetatos, propionatos, fluoroacetatos y cloroacetatos, de los metales disueltas en un disolvente o mezcla de disolventes seleccionados de
- 10
- entre agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, alcanos y compuestos aromáticos.
- b) depositar la disolución precursora mediante un dispositivo inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta sobre sustratos metálicos, cerámicos o plásticos planos con orientación o textura
- 15
- cristalina biaxial,
- c) eliminar los disolventes y aditivos volátiles de las laminas depositadas sobre el sustrato mediante secado a temperaturas de entre 50 y 500°C en atmósferas seleccionadas de entre atmósferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con
- 20
- hidrógeno, amoníaco o ácido fórmico,
- d) secar las láminas depositadas sobre el sustrato obtenidas en c) a temperaturas comprendidas de entre 500 y 1200°C en atmósferas seleccionadas de entre atmósferas secas, humedad ambiente, oxígeno, nitrógeno, argón o mezclas no explosivas con hidrógeno, amoníaco o
- 25
- ácido fórmico.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, donde los alcoholes de la etapa a) se seleccionan de entre metanol, etanol, propanol y butanol.
- 30
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde los ácidos carboxílicos de la etapa a) se seleccionan de entre ácido acético y ácido propiónico.

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los alcanos de la etapa a) se seleccionan de entre hexano y ciclohexano.
- 5 5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde los compuestos aromáticos de la etapa a) se seleccionan de entre benceno y fenol.
- 10 6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el dispositivo de inyección de gotas con cabezales de impresión por chorro de tinta de la etapa b) se selecciona de un dispositivo piezoeléctrico, térmico y electromagnético.
- 15 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el secado de la etapa c) se realiza por medio de resistencias planas, radiación infrarroja o flujo de gases calientes.
- 20 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende la etapa a') añadir a la disolución del preparada en la etapa a) al menos un aditivo orgánico disuelto seleccionado de entre alcanolaminas, poliaminocarboxilatos, polivinílico, polietileniminas, poliacrilamidas, polivinilpirrolidona y polietilenglicol.

25

30

Fig. 1

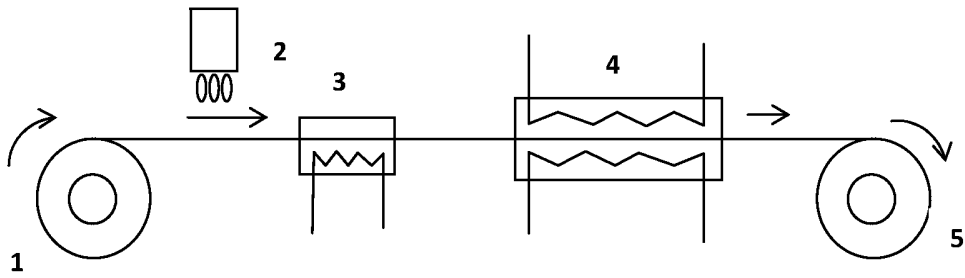


Fig. 2

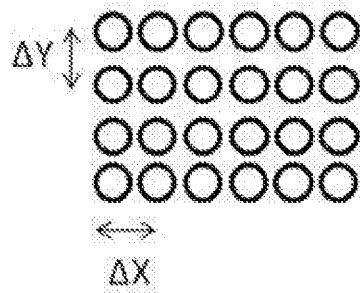
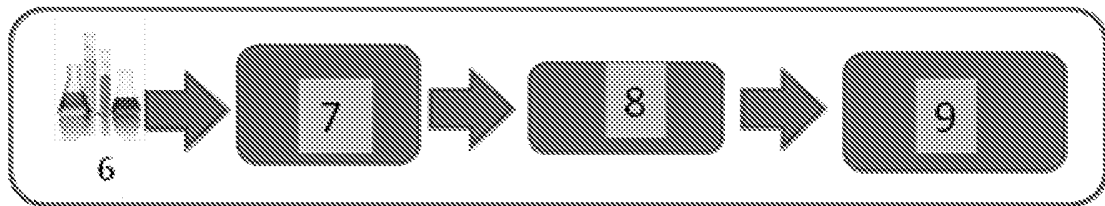


Fig.3

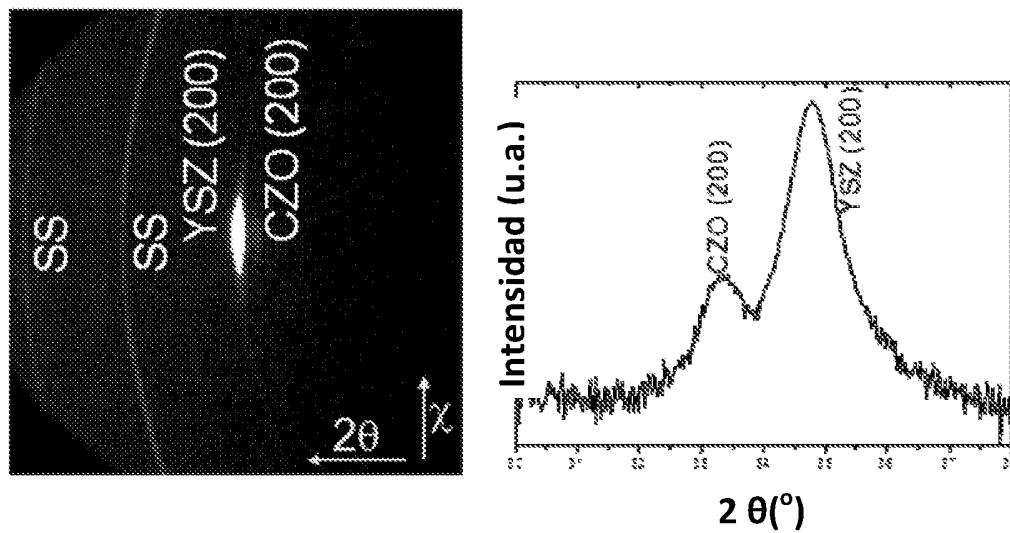
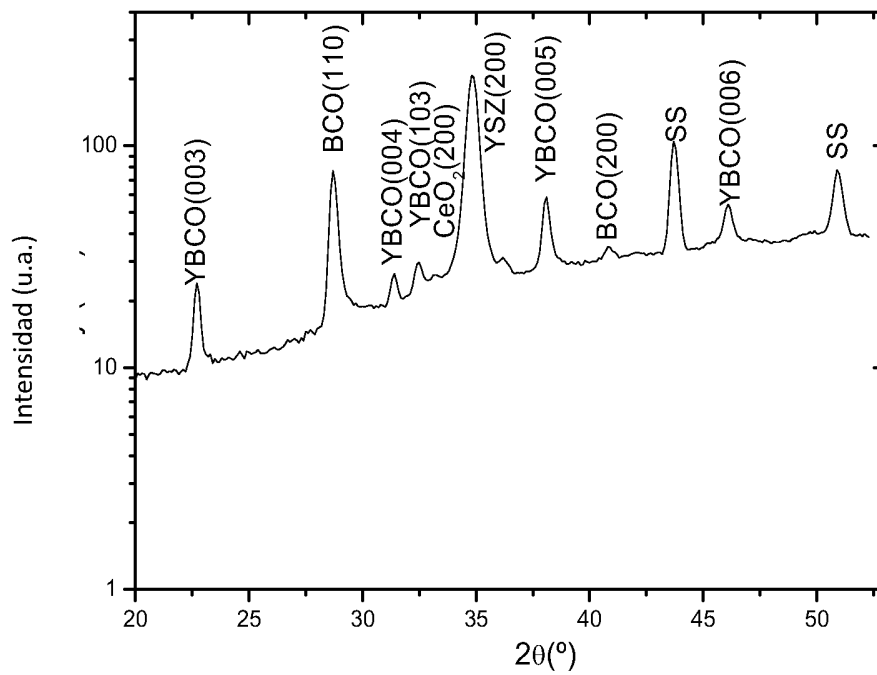


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B, H01L, B05D, C23C, B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, XPI3E, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. MOSIADZ et al., "Inkjet printing of multiple $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ buffer layers on a Ni-5%W substrate", Journal of Physics: Conference Series, 2010, vol. 234, pages 022024 (10 pages), see Paragraph 2 and 3	1-8
X	J. FEYS et al., "Ink-jet printing of $YBa_2Cu_3O_7$ superconducting coatings and patterns from aqueous solutions", Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, pages 3717, see pages 3718, 3723 and 3724	1-8
X	V. CLOET et al., "Sol-gel ink-jet printing technique for synthesis of buffer layers of coated conductors", Advances on Science and Technology, 2006, vol 47, pages 153-158	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
26/02/2015

Date of mailing of the international search report
(27/02/2015)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
E. Davila Muro

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070534

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/127147 A1 (KOVIO) 13-10-2011, paragraphs [0006],[0008],[0009],[0031],[0043],[0049][0051]-[0054], claims 1-5	1-8
A	X. OBRADORS et al., "Chemical solution route to self-assembled epitaxial oxide nanostructures", Chemical Society Reviews, 2014 (accessible on line 14-01-2014), vol. 43, pages 2200-2225, see Paragraph 2	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070534

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2011127147 A1	13.10.2011	US2011240997 A TW201203320 A1 CN102822985 A KR20130038829 A JP2013524537 A US8900915 B2	06.10.2011 16.01.2012 12.12.2012 18.04.2013 17.06.2013 02.12.2014
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070534

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B19/00 (2006.01)

H01L21/20 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

B05D7/24 (2006.01)

B05D5/12 (2006.01)

C23C18/12 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070534

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C30B, H01L, B05D, C23C, B41M

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, XPI3E, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	M. MOSIADZ et al., "Inkjet printing of multiple Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂ buffer layers on a Ni-5%W substrate", Journal of Physics: Conference Series, 2010, vol. 234, páginas 022024 (10 páginas), ver Apartados 2 y 3	1-8
X	J. FEYS et al., "Ink-jet printing of YBa ₂ Cu ₃ O ₇ superconducting coatings and patterns from aqueous solutions", Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, páginas 3717, ver páginas 3718, 3723 y 3724	1-8
X	V. CLOET et al., "Sol-gel ink-jet printing technique for synthesis of buffer layers of coated conductors", Advances on Science and Technology, 2006, vol. 47, páginas 153-158	1-8

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
26/02/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
27 de febrero de 2015 (27/02/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
E. Davila Muro
Nº de teléfono 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070534

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2011/127147 A1 (KOVIO) 13-10-2011, párrafos [0006],[0008],[0009],[0031],[0043],[0049][0051]-[0054], reivindicaciones 1-5	1-8
A	X. OBRADORS et al., “Chemical solution route to self-assembled epitaxial oxide nanostructures”, Chemical Society Reviews, 2014 (accesible en línea 14-01-2014), vol. 43, páginas 2200-2225, ver Apartado 2	1-8

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2014/070534

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2011127147 A1	13.10.2011	US2011240997 A	06.10.2011
		TW201203320 A1	16.01.2012
		CN102822985 A	12.12.2012
		KR20130038829 A	18.04.2013
		JP2013524537 A	17.06.2013
		US8900915 B2	02.12.2014
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C30B19/00 (2006.01)

H01L21/20 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

B05D7/24 (2006.01)

B05D5/12 (2006.01)

C23C18/12 (2006.01)