



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 615**

51 Int. Cl.:
C23C 14/34 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06290978 .3**
96 Fecha de presentación : **15.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1734150**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Cuerpo de óxido sinterizado, película transparente conductora de óxido y método para su fabricación.**

30 Prioridad: **15.06.2005 JP 2005-175794**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.07.2011

73 Titular/es: **Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.**
11-3, Shimbashi, 5-chome
Minato-Ku, Tokyo, JP

72 Inventor/es: **Abe, Yoshiyuki;**
Nakayama, Tokuyuki;
Ohara, Go y
Wake, Riichiro

74 Agente: **Aznárez Urbieto, Pablo**

ES 2 362 615 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).

DESCRIPCION

Cuerpo de óxido sinterizado, película transparente conductora de óxido y método para su fabricación.

CAMPO Y ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a una película transparente conductora de óxido para su utilización en baterías solares, elementos de visualización o equivalentes, a un cuerpo de óxido sinterizado para la fabricación de esta película conductora transparente de óxido y a un método para su fabricación.

10 Las películas transparentes conductoras de óxido tienen una alta conductividad y una alta transmitancia en el rango de luz visible. Por tanto, las películas transparentes conductoras de óxido no sólo se usan para los electrodos de baterías solares, elementos de visualización de cristal líquido y otros tipos de elementos receptores de luz, sino que, aprovechando las características de absorción de reflexión, también se puede utilizar en películas termorreflectoras de las empleadas en cristales para ventanas de automóviles o edificios, diversos tipos de películas antiestáticas o como cuerpos calentador antivaho transparentes para vitrinas refrigeradas.

15 El óxido de estaño (SnO_2) que contiene antimonio o flúor como dopante, el óxido de zinc (ZnO) que contiene aluminio o galio como dopante y el óxido de indio (In_2O_3) que contiene estaño como dopante son ampliamente utilizados para películas transparentes conductoras de óxido. En concreto, las películas de óxido de indio que contienen estaño como dopante, es decir películas de tipo $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Sn}$, denominadas películas ITO (óxido de estaño e indio) son de uso frecuente, ya se puede obtener de forma particularmente fácil una película transparente conductora de óxido de baja resistencia.

20 Como métodos para la fabricación de estos tipos de películas transparentes conductoras de óxido se emplean métodos como la evaporación al vacío, la deposición iónica, el sputtering y la aplicación de revestimientos para formar capas conductoras transparentes de óxido. De estos métodos, la evaporación al vacío, la deposición iónica y sputtering son métodos eficaces cuando se utilizan materiales de baja presión de vapor o cuando es necesario controlar con precisión el grosor de la película y, debido a que el funcionamiento es muy simple, son ampliamente utilizados en la industria.

25 El método de evaporación al vacío consiste en que un sólido (o fluido) que va a servir como fuente de evaporación se calienta a un vacío de entre aproximadamente 10^{-3} y 10^{-2} Pa y, después de descomponerse en moléculas de gas o átomos, se condensa de nuevo sobre la superficie de un sustrato en forma de película delgada. Como método para calentar la fuente de evaporación se suele emplear un método de calentamiento por resistencia (método RH) o con haz de electrones (método EB, método de la evaporación por haz de electrones), sin embargo, también se puede utilizar el calentamiento por rayo láser o por inducción de alta frecuencia. Además, los métodos de evaporación instantánea, evaporación por arco de plasma y evaporación reactiva también se conocen y se incluyen en el método de evaporación al vacío (véase el documento no de patente 1).

35 En el caso de deposición de una película de óxido, tal como ITO, en el pasado se solía emplear el método de evaporación por haz de electrones. Como fuente de evaporación se utiliza un cuerpo sinterizado ITO (denominado placa ITO o gránulo ITO), gas O_2 , que se emplea como gas reactante, se introduce en una cámara de formación de película (cámara) y los electrones térmicos que saltan del filamento de generación de electrones térmicos (principalmente un cable en W) se aceleran en un campo eléctrico y se irradian hacia la placa ITO; la zona irradiada se llega a calentar localmente y se evapora, depositándose sobre el sustrato. Además, cuando se activa el material vaporizado o el gas reactante (gas O_2 , etc.) con un emisor de electrones térmicos o una descarga RF, es posible fabricar una película de baja resistencia incluso sobre un sustrato de baja temperatura. Este método se denomina método de activación-reacción-evaporación (método ARE) y es muy útil para la formación de películas ITO.

45 es ampliamente utilizado para la formación de películas ITO el método de evaporación asistido con plasma de alta densidad (método HDPE), donde se utiliza una pistola de plasma (véase por ejemplo el documento no de patente 2). En este método, se utiliza una descarga de arco que usa un aparato de generación de plasma (pistola de plasma). Se mantiene una descarga de arco entre el cátodo en el interior de la pistola de plasma y un crisol (ánodo) de la fuente de evaporación. Los electrodos que se descargan desde el cátodo se guían mediante un campo magnético, se concentran e irradian sobre un área local de la placa ITO colocada en el crisol. El material de evaporación se evapora de la zona calentada localmente con este haz de electrones y se deposita sobre el sustrato. El material de evaporización vaporizado y el gas O_2 introducido se activan en el interior del plasma, por lo que es posible fabricar una película ITO con buenas características eléctricas.

De los métodos de evaporación al vacío, aquellos de ionización de material de evaporación y gas reactivo se conocen en conjunto como "métodos de deposición iónica" (método IP) y, debido a que se obtiene una película ITO con baja resistencia y alta transmitancia, este método es ampliamente utilizado en la industria (véase por ejemplo el documento no de patente 3).

5 Por otra parte, considerando las baterías solares en las que se utilizan películas transparentes conductoras de óxido, tales baterías solares comprenden capas de semiconductores de tipo P y tipo N en capas y se clasifican según el tipo de semiconductor. Las baterías solares más utilizadas utilizan silicio, que es estable y un recurso abundante. El silicio utilizado para las baterías solares se puede dividir en tres tipos: silicio monocristalino, silicio policristalino y silicio amorfo. Además, se están desarrollando baterías solares, denominadas baterías solares de película delgada compuestas, que utilizan semiconductores compuestos tales como CuInSe_2 , GaAs, CdTe, etc.

10 Sin embargo, en cada tipo de batería solar, la película transparente conductora de óxido es esencial para los electrodos que se usan en la parte delantera donde brilla la luz y, convencionalmente, se emplean películas ITO o películas de óxido de zinc (ZnO) dopadas con aluminio o galio. Características tales como una baja resistencia y una alta transmitancia de la luz solar son necesarias para estas películas transparentes conductoras de óxido.

15 Además, como los inventores dan a conocer en el documento 1 (publicación de solicitud de patente japonesa 2004-43851), recientemente se ha puesto de manifiesto que las películas transparentes conductoras de óxido cristalinas que comprenden principalmente indio e incluyen tungsteno (In-W-O cristalinas) son útiles para su utilización en los electrodos transparentes de una batería solar. Estas películas transparentes conductoras de óxido no sólo tienen una baja resistencia y una excelente transmisión de luz en el rango visible, sino que, en comparación con las películas ITO o de tipo óxido de zinc antes mencionadas que han sido tradicionalmente utilizadas, tienen excelentes características de transmisión de la luz en el rango infrarrojo cercano. Por tanto, empleando este tipo de películas transparentes conductoras de óxido en los electrodos, en la parte delantera de las baterías solares, es posible utilizar con eficacia también energía luminosa del infrarrojo cercano.

A continuación, se explican los elementos EL (electroluminiscentes).

25 Los elementos EL utilizan la electroluminiscencia y, debido a que son autoluminosos, la visibilidad es alta y se diferencian de los elementos de visualización de las pantallas de cristal líquido o de plasma en que son elementos completamente sólidos. Por tanto, los elementos EL tienen la ventaja de una excelente resistencia a los golpes y están recibiendo mucha atención para su uso como elementos emisores de luz en diversos tipos de dispositivos de visualización.

30 Entre los elementos EL, existen elementos EL inorgánicos que utilizan compuestos inorgánicos como material emisor de luz y elementos orgánicos EL que utilizan compuestos orgánicos.

De éstos, con elementos orgánicos EL es posible obtener una emisión de luz brillante, incluso cuando el voltaje es extremadamente bajo (por ejemplo voltaje DC de 10 V o inferior), por lo que la miniaturización es fácil, y se está investigando activamente su aplicación como elementos en pantallas de nueva generación.

35 Como estructura de un elemento orgánico EL, se emplea normalmente una estructura de tipo emisión de fondo, que básicamente es una estructura en capas con un sustrato aislante transparente, un ánodo (electrodo transparente), una capa de transporte hueco-electrón, una capa de emisión de luz, una capa de transporte de electrones y un cátodo (electrodo metálico), donde se forma una película conductora transparente delgada sobre un sustrato aislante transparente tal como una placa de vidrio y la película conductora transparente delgada actúa como ánodo. En este caso, la luz emitida se obtiene desde el lado del sustrato.

40 Los electrodos para este tipo de elementos orgánicos EL o LCD (pantalla de cristal líquido) requieren que la superficie sea una película conductora transparente delgada lisa. En particular, en caso de un electrodo de un elemento orgánico EL, se forma una película ultrafina a partir de un compuesto orgánico en la parte superior del electrodo, siendo conveniente que la película conductora transparente delgada tenga una superficie extremadamente suave. La suavidad de la superficie se ve en gran parte influida por la cristalinidad de la película. Incluso para películas de la misma composición, una película conductora transparente delgada de estructura no cristalina (película no cristalina) en la que no hay un límite de grano, tiene mayor suavidad superficial que una película conductora transparente delgada de estructura cristalina (película cristalina).

50 Incluso en el caso de una película ITO con una composición convencional, la película no cristalina tiene mayor suavidad superficial. El ITO-no cristalino se puede obtener reduciendo la temperatura del sustrato durante la formación de película, a continuación, formando la película a baja temperatura (inferior a la temperatura de cristalización del ITO, de 150°C) mediante evaporación por haz de electrones, deposición iónica, evaporación

asistida con plasma de alta densidad o sputtering. Sin embargo, la resistividad de la película ITO no cristalina se limita a $9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y, con el fin de formar una película de resistencia superficial baja, es necesario formar la propia película de manera que sea gruesa. Sin embargo, a medida que la película ITO se va engrosando, se produce el problema de que se colorea.

5 También, incluso para una película ITO que se forma a temperatura ambiente sin calentar el sustrato, en un método de formación de película que implica un plasma, tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica, evaporación asistida con plasma de alta densidad o sputtering, la temperatura de la superficie del sustrato se eleva localmente debido a los efectos del calor recibido desde el plasma, lo que facilita la obtención de una película con una fase cristalina muy pequeña y una fase no cristalina. La existencia de una mínima fase cristalina se puede
10 comprobar por difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión o difracción por haz de electrones. Sin embargo, cuando este tipo de fase cristalina mínima se forma en parte de la película, tiene un efecto significativo en la suavidad de la superficie. Además, cuando se da a la película conductora transparente delgada una forma específica mediante grabado usando un ácido débil, aparece el problema de que puede ocurrir que no se elimine sólo la fase cristalina y ésta permanece.

15 Para una película ITO no cristalina, además del problema ya mencionado de resistividad, también existe un problema con la estabilidad. Cuando la película ITO no cristalina se utiliza como electrodo para un elemento orgánico EL o LCD, la película conductora transparente delgada puede llegar a cristalizarse durante el proceso de fabricación cuando se calienta a 150°C en el régimen de calentamiento después de que el electrodo se ha formado. La razón de esto es que la fase no cristalina es una fase metaestable. Cuando la fase no cristalina cristaliza, se
20 forman partículas cristalinas, por lo que existe el problema de que la suavidad de la superficie se convierte en insuficiente y, al mismo tiempo, la resistividad cambia en gran medida.

La suavidad de la superficie y la escasa resistividad específica mencionadas son convenientes en una película conductora transparente delgada de un dispositivo de visualización tal como un elemento orgánico EL o LCD; sin embargo, como los inventores explican en el documento de patente 2 (publicación de solicitud de patente japonesa 2004-52102), una película transparente conductora de óxido no cristalina que contiene indio como
25 componente principal y también incluye una determinada cantidad de tungsteno (película tipo In-W-O no cristalina) es adecuada como película transparente conductora para dispositivos de visualización tales como elementos orgánicos EL o LCD. El In-W-O tiene mayor temperatura de cristalización que ITO, por lo que, incluso cuando la película se forma mediante un método que utiliza plasma, es posible obtener una película no cristalina estable. Además, una película de tipo In-W-O no cristalina no sólo tiene una excelente suavidad superficial, sino que también
30 tiene una baja resistividad, por lo que es especialmente adecuada para su uso en casos donde se requiere una superficie lisa y una resistividad específica baja, como en el caso de un dispositivo de visualización tal como un elemento orgánico EL o LCD.

Particularmente en el caso de las películas conductoras transparentes delgadas empleadas en elementos
35 orgánicos EL, en la parte superior de esta película se forma una película ultrafina de compuesto orgánico, por lo que se requiere una suavidad superficial para la película conductora transparente delgada, y tanto una película tipo In-W-O no cristalina como una película conductora transparente delgada es adecuada para su utilización en elementos orgánicos EL. Cuando la superficie de la película conductora transparente delgada no es lisa, se producirán daños por fugas en la película ultrafina de compuesto orgánico.

40 Además, como los inventores dan a conocer en el documento 3 (publicación de solicitud de patente japonesa 2004-50643), las películas delgadas en capas obtenidas a partir de una película de óxido de indio no cristalina que contiene tungsteno (película tipo In-W-O no cristalina) y una capa de película conductora metálica, tienen una excelente suavidad superficial, una baja resistencia intercapa, de entre 1 y 5Ω por metro cuadrado, incluso con un grosor de película de entre 100 y 150 nm, una excelente transparencia y son útiles como electrodos
45 transparentes para elementos orgánicos EL o LCD grandes o de alta definición. Con esta estructura de película delgada, una película de óxido de indio que contenga tungsteno es una película no cristalina, y puede formarse mediante evaporación al vacío o deposición iónica; y al formarse sobre la superficie de una capa de película conductora metálica, protege la capa de película conductora metálica.

La película tipo In-W-O no cristalina descrita anteriormente se puede fabricar utilizando una placa hecha de
50 un cuerpo de óxido sinterizado que contiene los elementos de dicha película (es decir, un placa hecha a partir de un cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O) como materia prima, y formarse mediante un tipo de evaporación al vacío, tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad. Teniendo en cuenta la mejora de la productividad y la reducción de los costes de fabricación, es necesario formar la película a gran velocidad y, mediante la al formar la película utilizando sobre todo evaporación por haz de
55 electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad, es posible fabricar una película de tipo In-W-O no cristalina con una excelente conductividad y transparencia y a gran velocidad. En estos métodos de

formación de película, aumentando el haz de electrones que se irradia hacia la placa de cuerpo de óxido sinterizado que es la materia prima es posible formar la película a gran velocidad.

5 Sin embargo, cuando se utiliza un haz de electrones elevado con el fin de formar una película tipo In-W-O no cristalina a alta velocidad, la placa del cuerpo de óxido sinterizado se rompe y no es posible formar una película estable. Cuando la placa del cuerpo de óxido sinterizado se rompe durante la formación de película, la velocidad de formación de película disminuye bruscamente. Por tanto, es necesario detener la formación de película y reemplazar la placa por una placa de cuerpo de óxido sinterizado nueva, lo que hace que la productividad sea escasa.

Documento de Patente 1:

Publicación de Solicitud de Patente Japonesa 2004-42851

10 Documento de Patente 2:

Publicación de Solicitud de Patente Japonesa 2004-52102

Documento de Patente 3

Publicación de Solicitud de Patente Japonesa 2004-50643

Documento no de patente 1

15 "Handbook of Manufacturing and Evaluating Thin Film, and Related Application Technology", Fujitec Corporation, November 5, 1984, pg., 250 a 255.

Documento no de patente 2

"Vacuum", vol. 44, No. 4, 2001, pg. 435 - 439.

Documento no de patente 3

20 "Transparent Conductive Film Technology", Ohmsha Ltd., 1999, pg. 205 - 211.

SUMARIO DE LA INVENCION

25 Teniendo en cuenta los problemas mencionados, el objeto de la presente invención es proporcionar un cuerpo de óxido sinterizado en el que no se produzca rotura ni agrietamiento cuando se utiliza el cuerpo de óxido sinterizado para fabricar una película conductora transparente de óxido utilizando un método de evaporación al vacío tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica y evaporación asistida con plasma de alta densidad, incluso cuando se irradia con un haz de electrones de alta intensidad.

El cuerpo de óxido sinterizado de una primera realización de la presente invención contiene óxido de indio en el que el tungsteno está contenido en solución sólida, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio es de 0,001 a 0,034, y la densidad es de entre 4,0 g/cm³ y 5,9 g/cm³.

30 El cuerpo de óxido sinterizado de una segunda realización de la presente invención contiene óxido de indio en el que el tungsteno y el zinc están contenidos en solución sólida, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034, entre el zinc y el indio de 0,00018 a 0,017, y la densidad de entre 4,0 g/cm³ y 6,5 g/cm³.

Es preferible que el cuerpo de óxido sinterizado mencionado no contenga ninguna fase metálica.

35 Preferentemente el cuerpo de óxido sinterizado mencionado presenta un tamaño medio de grano cristalino inferior o igual a 10 μm y la resistividad específica del cuerpo de óxido sinterizado es inferior o igual a 1 kΩ·cm.

40 Una primera realización de un método de fabricación para el cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención comprende: un primer proceso de preparar y mezclar polvo de óxido de indio y polvo de óxido de tungsteno, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034; y un segundo proceso de llevar a cabo una sinterización a presión en caliente del compuesto obtenido en el proceso 1 a una temperatura entre 700°C y 900°C, durante un tiempo igual o superior a 1 hora e inferior a 3 horas, y a una presión de entre 2,45 MPa y 29,40 MPa, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado.

45 Una segunda realización de un método de fabricación para el cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención comprende: un primer proceso de preparar y mezclar polvo de óxido de indio, polvo de óxido de tungsteno y polvo de óxido de zinc, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034 y entre el zinc y el indio de 0,00018 a 0,017; y un segundo proceso de llevar a cabo una sinterización a presión en caliente del compuesto obtenido en el proceso 1 a una temperatura entre 700°C y 900°C, durante un tiempo igual o superior a 1 hora e inferior a 3 horas, y a una presión entre 2,45 MPa y 29,40 MPa, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado

Una tercera realización de un método de fabricación para el cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención comprende: un primer proceso de preparar y mezclar polvo de óxido de indio y polvo de óxido de tungsteno, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034; un segundo proceso presionar bajo presión isostática en frío el compuesto obtenido en el proceso 1, a una presión entre 9,8 MPa y 294 MPa, para formar un elemento compacto; y un tercer proceso de llevar a cabo una sinterización del elemento compacto obtenido en el proceso 2 a presión atmosférica, a una temperatura de 1.300°C o superior, durante un tiempo de 5 horas o más, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado.

Una cuarta realización de un método de fabricación para el cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención comprende: un primer proceso de preparar y mezclar polvo de óxido de indio, polvo de óxido de tungsteno y polvo de óxido de zinc, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034 y entre el zinc y el indio de 0,00018 a 0,017; un segundo proceso de presionar bajo presión isostática en frío el compuesto obtenido en el proceso 1, a una presión entre 9,8 MPa y 294 MPa, para formar un elemento compacto; y un tercer proceso de llevar a cabo una sinterización del elemento compacto obtenido en el proceso 2 a presión atmosférica, a una temperatura entre 1.000°C y 1.300°C, durante un tiempo entre 1 hora y 5 horas, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado.

Preferentemente los procesos de sinterización mencionados se realizan bajo una atmósfera en la que se introduzca oxígeno en el horno de sinterización en una proporción entre 3 y 8 l/min para 0,1 m³ de volumen de horno. Además, es preferible que cuando se enfríe el horno después del proceso de sinterización, se detenga la introducción de oxígeno.

La película conductora transparente de óxido de la presente invención es una película conductora transparente de óxido fabricada mediante un método de evaporación al vacío utilizando una placa de cualquiera de los cuerpos de óxido sinterizado mencionados y presenta una resistividad específica inferior o igual a $9 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, un factor de transmitancia medio de la propia película superior o igual al 82% para una luz de una longitud de onda entre 400 y 800 nm.

Preferentemente la película conductora transparente de óxido mencionada tiene una transmitancia media de la propia película superior o igual al 80% para una luz de una longitud de onda entre 900 y 1.100 nm.

El método de fabricación de una película conductora transparente de óxido de la presente invención se caracteriza porque se utiliza la placa de cuerpo de óxido sinterizado mencionada y, después de fabricar una película mediante evaporación al vacío en un sustrato de vidrio a una temperatura inferior a 130°C o inferior, la película fabricada se somete a un tratamiento térmico bajo gas inerte o a vacío a una temperatura de entre 200°C y 400°C.

El cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención y la película de conductora transparente de óxido con él fabricada se hace principalmente de óxido de indio y óxido de tungsteno, o de óxido de indio, óxido de tungsteno y óxido de zinc; sin embargo, dentro de una gama que no obstaculiza las características de la presente invención, es posible incluir uno o más elementos seleccionados de entre Sn, Ga, Cd, Ti, Ir, Ru, Re, Mo y Os y el cuerpo de óxido sinterizado y la película conductora transparente de óxido que incluyen estos elementos también entran en el ámbito de aplicación de la presente invención.

Efectos de la invención

Empleando las placas hechas a partir del cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención como fuente de evaporación en un método de evaporación al vacío, tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica y evaporación asistida con plasma de alta densidad, es posible formar una película de forma estable, sin la aparición de roturas o grietas en el cuerpo de óxido sinterizado y sin tener que detener la formación de película, incluso aunque se irradie con un haz de electrones de alta intensidad.

Con el uso de placas del cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención en los diversos métodos de evaporación al vacío, es posible fabricar de forma estable y a gran velocidad una película conductora transparente de óxido que tenga poca resistencia y una alta transmitancia entre el rango de luz visible y el infrarrojo cercano, lo cual se puede utilizar de manera conveniente en baterías solares, y fabricar una película de óxido conductor transparente que tenga poca resistencia y una suavidad superficial excelente que pueda ser convenientemente utilizada en dispositivos de visualización, por lo que es posible mejorar la productividad. Por tanto, utilizando el cuerpo de óxido sinterizado de esta invención, es posible fabricar baterías solares de alta eficiencia y LE orgánicos y pantallas LCD con un excelente rendimiento a bajo coste.

Descripción de las realizaciones preferentes

Con el fin de obtener un placa como fuente de evaporación para utilizar en todos los tipos de evaporación al vacío, tales como evaporación por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad, que ayudan en la realización de la formación de película de forma estable, sin que se rompa o agriete la placa al ser irradiada por un haz de electrones fuerte y sin tener que detener el proceso de formación de la película, los inventores se han dedicado diligentemente a investigar y desarrollar, mediante la fabricación en diferentes condiciones de fabricación de placas de cuerpos de óxido sinterizado que tienen óxido de indio como componente principal mezclado con tungsteno en solución sólida (en lo sucesivo denominada placa de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O) y placas de cuerpo de óxido sinterizado que tienen óxido de indio como componente principal mezclado con tungsteno y zinc en solución sólida (en lo sucesivo denominada placa de cuerpo de óxido sinterizado tipo W-Zn-O) y mediante la fabricación de placas para evaporación que tienen diferentes densidades.

Las placas se irradiaron con un haz de electrones durante un periodo fijo de tiempo, después de lo cual se comprobó si las placas se habían roto o agrietado. Se descubrió que, mezclando una determinada cantidad de tungsteno en una placa de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O y haciendo que la densidad estuviera dentro de un intervalo específico, la placa no se rompía incluso aunque se irradiase con un haz de electrones fuerte, y era posible formar una película a alta velocidad utilizando un método de evaporación al vacío, tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad.

Además se descubrió que, mezclando una cantidad específica de tungsteno y zinc en una placa de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O y haciendo que la densidad se mantuviera en un intervalo específico, la placa no se rompía incluso aunque se irradiase con un haz de electrones alto, y era posible formar una película a alta velocidad utilizando un método de evaporación al vacío, tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad.

Además, se descubrió que mezclando una determinada cantidad de zinc en un óxido de indio y tungsteno, se mejoraba mucho la sinterabilidad.

También se descubrió que cuando el tamaño medio de grano cristalino es de un tamaño específico o inferior y la resistividad específica es un valor específico o menor, es posible irradiar de forma estable la placa con un haz de electrones alto durante un largo periodo de tiempo y mantener una formación de película a alta velocidad.

La presente invención se desarrolla en base a los anteriores descubrimientos y conocimientos. El cuerpo de óxido sinterizado y la película conductora transparente de óxido de la presente invención se explican en detalle más adelante.

1. Cuerpo de óxido sinterizado

El cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O de la presente invención contiene tungsteno en una proporción atómica W/In de 0,001 a 0,034, y la densidad oscila entre $4,0 \text{ g/cm}^3$ y $6,5 \text{ g/cm}^3$.

El cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O de la presente invención contiene tungsteno en una proporción atómica W/In de 0,001 a 0,034 y zinc en una proporción atómica Zn/In de 0,00018 a 0,017, y la densidad oscila entre $4,0 \text{ g/cm}^3$ y $6,5 \text{ g/cm}^3$.

El tungsteno tiene la función de aumentar la densidad de electrones portadores en la película de óxido conductor obtenida y mejorar la conductividad. Cuando la proporción atómica W/In es inferior a 0,001, no se obtiene el efecto mencionado y cuando es superior a 0,034 se produce un descenso notable de la movilidad debido a la dispersión de impurezas, aumentando la resistencia de la película conductora de óxido obtenida.

Cuando la densidad del cuerpo de óxido sinterizado es inferior a $4,0 \text{ g/cm}^3$, su resistencia es escasa, por lo que resulta fácil que se rompa o agriete debido a una pequeña cantidad de dilatación térmica localizada. Cuando la densidad es superior a $6,5 \text{ g/cm}^3$ no es posible que absorba la tensión o el esfuerzo que se generan localmente durante la irradiación con haz de electrones y, por tanto, es fácil que se produzcan grietas. En un método de evaporación al vacío, tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad, la película se forma irradiando un haz de electrones en parte de la superficie de la placa del cuerpo de óxido sinterizado y calentando localmente la placa para generar un evaporante. Cuando la placa se calienta localmente, se produce una dilatación térmica en esa parte, creándose tensión o esfuerzo en el cuerpo sinterizado.

El zinc tiene el efecto de mejorar en gran medida la sinterabilidad. Cuando la proporción atómica Zn/A es inferior a 0,00018, no se obtiene el efecto adicional de mejorar la sinterabilidad del cuerpo sinterizado. Por otro lado, cuando la proporción atómica Zn/A es superior a 0,017, no se mejora más la sinterabilidad del cuerpo sinterizado aunque se añada Zn.

- 5 Para un cuerpo de óxido sinterizado de tipo In-W-O que no contiene zinc, cuando se fabrica una placa con una densidad de $4,0 \text{ g/cm}^3$ o superior mediante sinterización a presión atmosférica, la fabricación sólo es posible en condiciones de sinterización a alta temperatura y durante un largo periodo de tiempo, a 1.300°C o más durante 5 horas o más. Además, sólo es posible obtener un cuerpo sinterizado con una baja densidad de entre $4,0$ y $4,2 \text{ g/cm}^3$.
 10 Para un cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O que no contiene zinc, con el fin de obtener un cuerpo sinterizado con una densidad superior a $4,2 \text{ g/cm}^3$ e igual o inferior a $6,5 \text{ g/cm}^3$ es necesario utilizar un método de sinterización en prensa caliente.

Por otra parte, mezclando óxido de zinc en una proporción atómica Zn/In de 0,00018 a 0,017 es posible fabricar fácilmente una placa de cuerpo de óxido sinterizado con una densidad entre $4,0 \text{ g/cm}^3$ y $6,5 \text{ g/cm}^3$ mediante sinterización a presión atmosférica a una temperatura entre 1.000°C y 1.200°C .

- 15 Incluso para un óxido sinterizado que tiene una densidad entre $4,0 \text{ g/cm}^3$ y $6,5 \text{ g/cm}^3$, incluso cuando el cuerpo sinterizado contiene una pequeña cantidad de una fase metálica, no es posible obtener la suficiente durabilidad como para irradiar la placa con un haz de electrones. En general, el coeficiente de dilatación térmica del metal es mayor que la de un óxido, por lo que, cuando se calienta localmente mediante irradiación con haz de electrones, la dilatación térmica parcial de la fase metálica llega a ser grande y hace que se produzcan grietas.

- 20 Para el cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O y el cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O de esta invención, es preferente que el tamaño medio de grano cristalino sea igual o inferior a $10 \mu\text{m}$ y que la resistividad específica sea igual o inferior a $1 \text{ k}\Omega\text{-cm}$. Dentro de esta relación de tamaño medio de grano cristalino y resistividad específica, es posible irradiar un haz de electrones más fuerte durante un período de tiempo más largo y de manera más estable y, por tanto, es eficaz para la formación de película a alta velocidad.

- 25 Cuando el tamaño medio de grano cristalino es superior a $10 \mu\text{m}$, es fácil que la tensión se llegue a concentrar en un cristal que tiene un tamaño de grano grande debido al calentamiento localizado mediante haz de electrones y, por tanto, se producen con facilidad grietas y roturas. Además, cuando la resistividad específica del cuerpo sinterizado es superior a $1 \text{ k}\Omega\text{-cm}$, aumenta la carga eléctrica cuando se irradia con haz de electrones y el cuerpo se carga, con lo que es difícil irradiar de manera estable un haz de electrones fuerte durante un largo periodo
 30 de tiempo.

- También, siempre que se encuentren dentro de una gama que no obstaculice las características de la presente invención, es posible incluir otros elementos en el cuerpo de óxido sinterizado de la invención (por ejemplo, Sn, Ga, Cd, Ti, Ir, Ru, Re, Mo, Os, etc.). Sin embargo, dependiendo de los elementos añadidos (por ejemplo, en el caso de Bi o Pb), la transmitancia de la película puede disminuir o la resistividad específica puede ser insuficiente y,
 35 cuando se añade este tipo de elementos, las características del cuerpo de óxido sinterizado de esta invención se verán afectadas.

A continuación se explica el método de fabricación del cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O y del cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O de esta invención.

- 40 Para fabricar un cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O se utiliza polvo de In_2O_3 con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1 \mu\text{m}$ y polvo de WO_3 con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1 \mu\text{m}$, como polvo de materia prima, y se prepara el polvo de In_2O_3 y de WO_3 de manera que la proporción atómica W/In sea una específica. Estas materias primas se mezclan uniformemente en un molino de bolas seco, una mezcladora en V o similar, y después se colocan en un recipiente de carbono y se sinterizan utilizando un método de prensado en caliente. La temperatura de sinterización puede ser de entre 700°C y 900°C , la presión puede ser de entre $2,45 \text{ MPa}$ y $29,40 \text{ MPa}$ (entre 25 kgf/cm^2 y 300 kgf/cm^2), y el tiempo de sinterización puede oscilar entre 1 y 10 horas.
 45 Preferentemente la atmósfera durante el prensado en caliente es un gas inerte, tal como Ar, o un vacío. También es posible fabricar el cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O mediante sinterización a presión atmosférica; sin embargo, como ya se ha explicado, es necesario llevar a cabo la fabricación en condiciones de sinterización de alta temperatura y durante un largo período de tiempo.

- 50 Para fabricar un cuerpo de óxido sinterizado de tipo In-W-Zn-O se utiliza polvo de In_2O_3 con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1 \mu\text{m}$, polvo de WO_3 con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1 \mu\text{m}$ y polvo de ZnO con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1 \mu\text{m}$ como polvo de materia prima, y se prepara el polvo de In_2O_3 , de WO_3 y de ZnO de manera que la proporción atómica W/In y Zn/In sean específicas. Estas materias primas

se colocan en un depósito de resina y se mezclan en un molino de bolas húmedas o equivalente. Al hacer esto, se pueden utilizar bolas de ZrO_2 duras para la mezcla. Después de mezclar, se retira la mezcla y se filtra, seca y granula. A continuación, se presuriza la materia granulada a una presión entre 9,8 MPa ($0,1 \text{ ton/cm}^2$) y 294 MPa (3 ton/cm^2), utilizando una prensa isostática fría.

5 A continuación, se sinteriza el elemento compacto obtenido en un horno de sinterización bajo atmósfera de oxígeno a una temperatura entre 1.000°C y 1.300°C durante un tiempo de entre 1 y 5 horas (sinterización a presión atmosférica). En ese momento, para que no se pierda el calor uniforme del interior del horno, es preferente que la temperatura se eleve aproximadamente $1^\circ\text{C}/\text{min}$ y que, al enfriarse después de la sinterización, se detenga el suministro de oxígeno y la temperatura descienda a 1.000°C a aproximadamente $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Además, preferentemente la cantidad de oxígeno que se introduce en el horno de sinterización fluye a una velocidad entre 3 y 10 8 l/min por cada $0,1 \text{ m}^3$ de volumen del horno. Cuando la cantidad de oxígeno introducido desciende, la volatilidad del WO_3 y el ZnO se vuelve severa y es difícil obtener un cuerpo sinterizado con la composición específica. Cuando la cantidad de oxígeno introducido aumenta, la uniformidad del calor dentro disminuye. Cuando se fabrica un cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O, también es posible llevar a cabo la sinterización utilizando un método de 15 prensado en caliente similar a cuando se fabrica un cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O.

2. Película conductora transparente de óxido

Como ya se ha descrito anteriormente, la película conductora transparente de óxido tipo In-W-O es útil como electrodo transparente en una batería solar o dispositivo de visualización. La razón de ello se explica a continuación.

20 Cuando se fabrica una película conductora transparente de óxido a partir de un cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O, la posición del indio, que tiene una valencia atómica de tres, es ocupada por el tungsteno, que tiene una valencia atómica de entre 4 y 6, como iones de impureza y, con ello, se descargan electrones portadores, lo que aumenta la conductividad. En general, cuando aumentan los iones de impurezas en un semiconductor de tipo n tal como de óxido de indio, aumenta el número de electrones portadores; sin embargo, desciende la movilidad de los 25 electrones portadores debido a la dispersión de los iones de impurezas. Sin embargo, cuando se añade tungsteno al óxido de indio como iones de impureza, es posible aumentar el número de electrones portadores sin disminuir en gran medida la movilidad. Por tanto, cuando se incluye tungsteno es posible aumentar el número de electrones portadores en un estado de alta movilidad de electrones portadores, por lo que es posible obtener una película conductora transparente de óxido con poca resistencia y alta transmisión infrarroja. En esta invención, esta es la 30 razón principal para la inclusión de tungsteno.

Las condiciones de fabricación para fabricar una película conductora transparente de óxido no se ven particularmente limitadas; sin embargo, más específicamente, cuando se utiliza el cuerpo de óxido sinterizado de esta invención es posible fabricar una película conductora transparente de óxido especialmente no cristalina en un sustrato a una temperatura de 130°C o menos mediante un método de evaporación al vacío, tal como evaporación 35 por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad.

La película obtenida tiene una rugosidad media (R_a) en la línea central de la superficie de $1,5 \text{ nm}$ o inferior, la suavidad de la superficie es buena y tiene una alta conductividad, con una resistividad específica de $9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ o menos y, debido a que la transmitancia media de la propia película a una longitud de onda entre 400 y 800 nm es del 82% o más y la tensión interna es baja, la película es útil como electrodo transparente para un EL orgánico y 40 equivalentes.

Además, después de fabricar la película conductora transparente de óxido utilizando el método descrito anteriormente, es preferente calentar la película obtenida bajo un gas inerte o al vacío a una temperatura entre 200°C y 400°C . Cuando el calentamiento se lleva a cabo en el intervalo mencionado de temperatura de calentamiento, se obtiene una película conductora transparente de óxido cristalina. Esta película conductora 45 transparente de óxido cristalina tiene una resistividad específica de $9 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ o inferior, una transmitancia media de la propia película del 82% o más para luz a una longitud de onda entre 400 y 800 nm y, además, una transmitancia media de la propia película del 80% o más para una luz de una longitud de onda entre 900 y 1.100 nm , teniendo la película conductora transparente de óxido poca resistencia y alta transmitancia en el rango de luz visible e infrarrojo cercano.

50 Cuando se fabrica una película conductora transparente de óxido según un procedimiento como el que ya se ha descrito, utilizando el cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención y un método de evaporación al vacío, tal como evaporación por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad, es posible obtener una película conductora transparente de óxido que tenga poca resistencia y una gran transmitancia en el rango de luz visible e infrarrojo cercano.

5 Por tanto, fabricando una película conductora transparente de óxido utilizando el cuerpo de óxido sinterizado de la presente invención mediante varios métodos de evaporación al vacío, tales como evaporación por haz de electrones, deposición iónica o evaporación asistida con plasma de alta densidad, es posible fabricar de forma estable y a gran velocidad una película conductora transparente de óxido que tiene poca resistencia y una gran transmitancia o una película conductora transparente de óxido que tiene una superficie muy suave, poca resistencia y una tensión interna baja.

Ejemplos

A continuación se explicará en detalle la presente invención utilizando ejemplos

Ejemplos 1 a 5 y ejemplo de referencia 6:

10 **Fabricación de una placa de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O usando un método de prensado en caliente (entre 4,1 y 6,4 g/cm³)**

15 Se preparó polvo de In₂O₃ con un tamaño medio de grano de 1 μm o menos y polvo de WO₃ con un tamaño medio de grano de 1 μm o menos, como materias primas, y se preparó un polvo de In₂O₃ y un polvo de WO₃ de forma que la proporción atómica W/In fuera de 0,006. Estas materias primas se mezclaron uniformemente en un molino de bolas seco, una mezcladora en V o similar, y después se colocaron en un recipiente de carbono y se sinterizaron bajo diferentes condiciones utilizando un método de prensado en caliente. La temperatura de sinterización se seleccionó de entre el intervalo entre 700°C y 900°C y la presión se seleccionó de entre el intervalo de 2,45 MPa y 29,40 MPa (entre 25 kgf/cm² y 300 kgf/cm²), fijándose el tiempo de sinterización en 1 hora. La sinterización se realizó bajo atmósfera de gas inerte (gas Ar).

20 Al cuerpo de óxido sinterizado obtenido se le dio forma cilíndrica, con un diámetro de 30 mm y un grosor de 40 mm, se midieron el volumen y la masa y se calculó la densidad. Cambiando la temperatura de sinterización y la presión de sinterización se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado con diferentes densidades. La densidad de las placas de cuerpo de óxido sinterizado obtenidas oscilaba entre 4,1 y 6,4 g/cm³. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

25 El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, al realizar una medición de difracción por rayos X del polvo utilizando un rayo CuKα, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se llevó a cabo un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada y se constató que el tungsteno y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno estaba contenido en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

30 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado con un microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se encontró el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado y, en cada caso, fue de entre 4 y 9 μm. También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es la superficie de irradiación con haz de electrones, en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad de cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era menor o igual a 0,9 kΩ·cm. También se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado y se encontró que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

35 Se empleó un aparato de evaporación por haz de electrones del tipo deflexión de campo magnético en la fabricación de las películas conductoras transparentes. El sistema de evacuación de vacío de este aparato de evaporación se construyó a partir de un sistema de evacuación de bajo vacío utilizando una bomba rotatoria y un sistema de evacuación de alto vacío utilizando una bomba criogénica, y fue posible llegar a un vacío de hasta $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. El haz de electrones se generó calentando un filamento y se aceleró mediante un campo eléctrico aplicado entre un cátodo y un ánodo, y después de curvarse en un campo magnético mediante un imán permanente, se irradió en una placa que se colocó dentro de un crisol de tungsteno. La intensidad del haz de electrones se pudo ajustar cambiando el voltaje aplicado al filamento. Además, se pudo cambiar la posición de la irradiación del haz cambiando el voltaje de aceleración entre el cátodo y el ánodo.

50 Al realizar una formación de película según el procedimiento que se describe a continuación para la placa de óxido sinterizado obtenida, se ejecutaron pruebas de resistencia. Se introdujeron gas Ar y gas O₂ en una cámara de vacío, y la presión se mantuvo a $1,5 \cdot 10^{-2}$ Pa. Las placas cilíndricas de los ejemplos 1 a 5 y del ejemplo de

referencia 6 se pusieron de pie y se colocaron en un crisol de tungsteno, irradiándose un haz de electrones continuamente sobre la sección central de la superficie circular de la placa durante 60 minutos. El voltaje del cañón de electrones se fijó en 9 kV y la corriente era de 150 mA. El sustrato sobre el que se formó la película delgada era un sustrato de vidrio (1,1 mm de grosor Coming 7059) y la temperatura del sustrato oscilaba entre temperatura ambiente y 130°C. Después de la irradiación con haz de electrones durante 60 minutos, se observaron y comprobaron visualmente roturas y grietas en la placa que estaba en el interior del crisol.

Las pruebas de resistencia se realizaron en las condiciones anteriores en 20 placas, cada una de las placas de los ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6, y no se produjo ninguna rotura ni se formaron grietas en ninguna de las placas. El uso de este tipo de placa es útil porque se puede utilizar en la formación de películas de forma estable y a alta velocidad.

Utilizando la placa de cuerpo de óxido sinterizado obtenida se llevó a cabo la formación de película utilizando el aparato de evaporación por haz de electrones de tipo desviación de campo magnético mencionado anteriormente. La película se formó sobre un sustrato de vidrio (1,1 mm de grosor Coming 7059) sólo durante el periodo de tiempo calculado desde la velocidad de formación de película correspondiente, para que el grosor de cada película alcanzase 200 nm, obteniéndose una película delgada. La temperatura del sustrato de vidrio oscilaba entre temperatura ambiente y 130°C.

La resistencia superficial de la película delgada obtenida se midió utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.) y se calculó la resistividad específica. Además, se midió la transmitancia de la película incluyendo el sustrato de vidrio (sustrato de vidrio con película) ($T_{\text{película + sustrato}} (\%)$) y la transmitancia de el sustrato de vidrio sólo ($T_{\text{sustrato}} (\%)$) con un espectrofotómetro (U-4000, Hitachi Co., Ltd). También se calculó la transmitancia de la propia película ($T_{\text{película + sustrato}}/T_{\text{sustrato}} \times 100 (\%)$).

Se midió también la rugosidad media (Ra) en la línea central de la superficie en una zona de 10 μm x 10 μm de la película utilizando un microscopio de fuerza atómica (NS-III, DS5000 System, Digital Instruments). La cristalinidad de la película se midió mediante difracción de rayos X con un rayo CuK α . La composición de la película se midió por espectrometría de emisión ICP.

Como resultado, en todas las películas delgadas obtenidas, la resistividad específica era inferior o igual a $7 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, la transmitancia media de la propia película en la zona del visible (400 a 600 nm) era de entre el 83 y el 90%, la transmitancia media de la propia película en el rango infrarrojo cercano de entre 900 y 1.100 nm era de entre el 60 y el 74%, la rugosidad media (Ra) en la línea central superficial de la superficie de película era inferior o igual a 1,5 nm y la película no era cristalina. Una película con estas características es útil como electrodo transparente para un elemento de visualización, por ejemplo un elemento orgánico EL o LCD. La composición de la película era casi la misma que la composición de la placa de cuerpo de óxido sinterizado.

Además, esta película se recoció durante 1 hora a 250°C bajo atmósfera de nitrógeno y también se evaluaron del mismo modo sus características. Se descubrió por medición de difracción de rayos X que la película recocida era una película de cristal de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita. Como resultado, en comparación con la película antes del recocido, la película presentaba una buena transmisión de luz en el rango infrarrojo cercano, así como en el rango del visible, alcanzando la transmitancia media de la propia película en el rango visible (entre 400 y 800 nm) entre el 87 y el 93%, y en el rango infrarrojo cercano, entre 900 y 1.100 nm, de entre el 85 y el 89%. Además, la resistividad específica de la película fue de entre $3 \cdot 10^{-4}$ y $6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. Mediante la utilización de este tipo de película de óxido conductora transparente para un electrodo transparente de una batería solar, es posible utilizar con eficacia también la energía del infrarrojo cercano, con lo cual es útil.

Ejemplo Comparativo 1:

Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado de tipo In-W-O (3,8 g/cm³) utilizando sinterización en prensa caliente

Excepto para una temperatura de sinterización de 700°C, un tiempo de sinterización de 0,5 horas y una presión de sinterización de 4,91 MPa, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 utilizando un método de sinterización en prensa caliente, siendo la densidad de 3,8 g/cm³. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, al realizar una medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo CuK α , se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se

realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada y se constató que el tungsteno y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno estaba contenido en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

5 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo, en cada caso, de entre 4 y 9 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,9 k Ω -cm. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, descubriéndose que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

15 Se llevaron a cabo pruebas de resistencia similares a las de los ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 para 20 placas y se constató que todas las placas se rompían. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 2:

Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado de tipo In-W-O (6,7 g/cm³) por sinterización en prensa caliente

20 Excepto para una temperatura de sinterización de 900°C, un tiempo de sinterización de 3 horas y una presión de sinterización de 29,40 MPa, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 utilizando un método de sinterización en prensa caliente, siendo la densidad de 6,7 g/cm³. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

25 El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, mediante medida de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo CuK α , se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). También, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno estaba contenido en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

30 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo, en cada caso, de entre 4 y 9 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,9 k Ω -cm. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

40 Además, se realizaron pruebas de resistencia similares a las de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 para 20 placas, constatándose que cinco de las placas tenían grietas. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3:

Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado de tipo In-W-O con una fase metálica (6,7 g/cm³) utilizando sinterización en prensa caliente

45 Excepto para una temperatura de sinterización de 1.000°C, un tiempo de sinterización de 1 hora y una presión de sinterización de 14,70 MPa, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado en las mismas condiciones que en los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 utilizando un método de sinterización en prensa caliente, siendo la densidad de 6,6 g/cm³. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

5 El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS) y una fase cristalina de indio metálico (fase que aparece como 5-642 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose la presencia de oxígeno, estando la mayor parte en la fase de óxido; sin embargo, también se descubrió una fase metálica en la que no aparecía oxígeno. Por tanto, se consideró que el tungsteno estaba contenido en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio. Además, la fase metálica aparecía con un tamaño de entre 10 y 500 μm , siendo el componente principal indio metálico, y fue la fase cristalina de indio metálico la que se descubrió mediante la medida de difracción de rayos X antes mencionada.

15 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo, en cada caso, de entre 4 y 9 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,4 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, descubriéndose que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

20 Además, se realizaron pruebas de resistencia similares a las de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 para 20 placas, y se constató que 16 de las placas tenían grietas. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Relación Atómica W/In	Temperatura sinterización ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo sinterización (h)	Presión sinterización (MPa)	Densidad sinterizado (g/cm^3)
Ex-1	0,006	700	1	19,60	4,1
Ex-2	0,006	700	1	20,40	4,7
Ex-3	0,006	750	1	14,70	5,1
Ex-4	0,006	800	1	14,70	5,4
Ex-5	0,006	850	1	4,91	5,9
Re-6	0,006	900	1	2,45	6,4
Ce-1	0,006	700	0,5	4,91	3,8
Ce-2	0,006	900	3	29,40	6,7
Ce-3	0,006	1000	1	14,70	6,6
	Fase metálica		Defectos en la prueba de resistencia		
Ex-1	No		0		
Ex-2	No		0		
Ex-3	No		0		
Ex-4	No		0		
Ex-5	No		0		
Re-6	No		0		
Ce-1	No		20		
Ce-2	No		5		

(Ex= Ejemplo, Ce=Ejemplo Comparativo, Re=Ejemplo de referencia)

Ejemplos 7 a 11:**Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado de tipo In-Zn-O utilizando sinterización a presión atmosférica**

5 Se utilizó polvo de In_2O_3 con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1\ \mu\text{m}$, polvo de WO_3 con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1\ \mu\text{m}$ y polvo de ZnO con un tamaño medio de grano igual o inferior a $1\ \mu\text{m}$ como materia prima, y se preparó el polvo de In_2O_3 , de WO_3 y de ZnO de manera que la proporción atómica W/In fuera de 0,006 y la proporción atómica Zn/In oscilara entre 0,00018 y 0,017; a continuación, se colocaron en un depósito de plástico y se mezclaron en un molino de bolas húmedas. Para ello se utilizó una bola de ZrO_2 dura como bola de mezcla, siendo el tiempo de mezcla de 18 horas. Después de mezclar, se retiró la mezcla, se filtró, secó y granuló.

10 Se utilizó una prensa isostática fría para aplicar una presión de 294 MPa ($3\ \text{T/cm}^2$) al material granulado, formándose el material como un elemento compacto.

15 A continuación, el elemento compacto se sinterizó como se describe a continuación. La sinterización se realizó durante 2 horas a 1.100°C bajo una atmósfera en la que se introdujo oxígeno a una velocidad de 5l/min por $0,1\ \text{m}^3$ de volumen del horno (sinterización a presión atmosférica). Al hacer esto, la temperatura se elevó 1°C/min y, cuando se enfrió después de la sinterización, se detuvo la introducción de oxígeno y se bajó la temperatura a 1.000°C a una velocidad decreciente de 10°C/min .

20 La placa de cuerpo de óxido sinterizado obtenida se transformó en una forma cilíndrica con un diámetro de 30 mm y un grosor de 40 mm, después de lo cual se midieron el volumen y la masa para calcular la densidad. Se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado con varias densidades cambiando la temperatura y el tiempo de sinterización. La densidad de las placas de cuerpo de óxido sinterizado oscilaba entre 4,4 y $5,8\ \text{g/cm}^3$. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

25 El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno, el zinc y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno y el zinc estaban contenidos en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

30 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo, en cada caso, de entre 2 y $7\ \mu\text{m}$. También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a $1\ \text{k}\Omega\text{-cm}$. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, descubriéndose que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

35 Se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se realizaron en las mismas condiciones que antes para 20 placas de cada ejemplo 7 a 11, y se constató que ninguna de las placas se rompió ni se agrietó. Este tipo de placa se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

45 Gracias a la mezcla de Zn en una proporción atómica Zn/In de entre 0,00018 y 0,017, se mejora la sinterabilidad y en esta invención es posible conseguir la densidad prescrita de cuerpo sinterizado (entre $4,0$ y $6,5\ \text{g/cm}^3$) a una temperatura más baja que cuando no contiene Zn.

Este resultado es el mismo, aun cuando la composición es tal que la proporción atómica W/In es 0,001, 0,025 ó 0,034. De este resultado, podemos deducir que se mejora la sinterabilidad cuando está contenido Zn en una proporción atómica Zn/In de entre 0,00018 y 0,017.

Ejemplo Comparativo 4:

5 **Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O (3,7 g/cm³) utilizando sinterización a presión atmosférica**

10 Salvo que la cantidad de ZnO en la preparación de materia prima se cambió de manera que la proporción atómica de Zn/In era 0,00015, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado utilizando una sinterización a presión atmosférica en las mismas condiciones que en los Ejemplos 7 a 11, siendo la densidad de 3,7 g/cm³. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

15 El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo CuK α , se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno, el zinc y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno y el zinc estaban contenidos en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

20 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo, en cada caso, de entre 2 y 7 μ m. Además, se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 1 k Ω -cm. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

30 Se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se llevaron a cabo en las mismas condiciones que anteriormente para 20 placas, y se constató que hubo rotura en todas las placas. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 5:

35 **Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O (3,2 g/cm³) utilizando sinterización a presión atmosférica**

40 Se utilizó polvo de In₂O₃ con un tamaño medio de grano igual o inferior a 1 μ m y polvo de WO₃ con un tamaño medio de grano igual o inferior a 1 μ m como materia prima y se preparó el polvo de In₂O₃ y de WO₃ de manera que la proporción atómica W/In fuera de 0,006; a continuación, las materias primas se colocaron en un depósito de plástico y se mezclaron en un molino de bolas húmedas. Para ello se utilizó una bola de ZrO₂ dura como bola de mezcla y el tiempo de mezcla fue de 18 horas. Después de mezclar, se retiró la mezcla, se filtró, secó y granuló.

Se utilizó una prensa isostática fría para aplicar una presión de 294 MPa (3 T/cm²) al material granulado y el material se formó como un elemento compacto.

45 A continuación, el elemento compacto se sinterizó como se describe a continuación. La sinterización se realizó durante 2 horas a 1.100°C bajo una atmósfera en la que se introdujo oxígeno a una velocidad de 5l/min por 0,1 m³ del volumen del horno (sinterización a presión atmosférica). Al hacer esto, la temperatura se elevó 1°C/min y, cuando se enfrió después de la sinterización, se detuvo la introducción de oxígeno y se bajó la temperatura a 1.000°C a una velocidad decreciente de 10°C/min.

50 La placa de cuerpo de óxido sinterizado obtenida se transformó en una forma cilíndrica con un diámetro de 30 mm y un grosor de 40 mm, después de lo cual se midieron el volumen y la masa para calcular la densidad. La densidad de las placas de cuerpo de óxido sinterizado obtenidas era de 3,2 g/cm³. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno estaba contenido en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 2 y 8 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 1 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

También se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se realizaron para 20 placas y se constató que había grietas en todas las placas. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 6:

Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O (entre 3,4 y 3,8 g/cm^3) utilizando sinterización a presión atmosférica

Excepto para una temperatura de sinterización de entre 1.150 y 1.250°C y un tiempo de sinterización de entre 1 y 5 horas, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 5, siendo la densidad de 3,4 a 3,8 g/cm^3 . Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 2.

Por tanto, cuando no hay ZnO, se considera imposible obtener un cuerpo sinterizado con una densidad igual o superior a 4,0 g/cm^3 mediante sinterización a presión atmosférica a una temperatura igual o inferior a 1.250°C.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno estaba contenido en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 2 y 7 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 1 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

Además, se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se realizaron para 20 placas y se constató que había roturas en todas las placas. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

Esta tendencia fue exactamente la misma que en el caso de la fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado con una composición (proporción atómica W/In, proporción atómica Zn/In) de (0,001, 0), (0,025, 0) y (0,034, 0).

Ejemplo 12:**Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-O (4,1 g/cm³) utilizando sinterización a presión atmosférica**

5 Excepto para una temperatura de sinterización de 1.300°C y un tiempo de sinterización de 5 horas, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado a presión atmosférica en las mismas condiciones que en el Ejemplo comparativo 5, siendo la densidad de 4,1 g/cm³. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 2.

Por tanto, cuando no hay ZnO, son necesarias las condiciones de alta temperatura de sinterización de 1.300°C y un largo periodo de tiempo de sinterización para obtener un cuerpo sinterizado con una densidad igual o superior a 4,0 g/cm³ mediante sinterización a presión atmosférica.

10 El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo CuK α , se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno estaba contenido en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

20 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 2 y 7 μ m. También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 1 k Ω -cm. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

25 Además, se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se realizaron para 20 placas y se constató que no hubo roturas o grietas en ninguna de las placas. Este tipo de placa se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

30 Esta tendencia fue exactamente la misma que en el caso de la fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado con una composición (proporción atómica W/In, proporción atómica Zn/In) de (0,001,0), (0,025,0) y (0,034,0). Por tanto, aun cuando sin contener ZnO, mediante sinterización a presión atmosférica en condiciones de 1.300°C y 5 horas es posible obtener un cuerpo sinterizado con una densidad de entre 4,0 y 4,2 g/cm³ y sin grietas cuando se evalúa mediante pruebas de resistencia.

35 Ejemplos 13 a 17 y ejemplo de referencia 18:**Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O (entre 4,2 y 6,5 g/cm³) utilizando sinterización a presión atmosférica**

40 Se utilizó como materia prima polvo de In₂O₃ con un tamaño medio de grano igual o inferior a 1 μ m, polvo de WO₃ con un tamaño medio de grano igual o inferior a 1 μ m y polvo de ZnO con un tamaño medio de grano igual o inferior a 1 μ m, y se prepararon el polvo de In₂O₃, de WO₃ y de ZnO de manera que la proporción atómica W/In fuera de 0,012 y la proporción atómica Zn/In fuera de 0,008; a continuación, se colocaron las materias primas en un depósito de plástico y se mezclaron en un molino de bolas húmedas. Para ello se utilizó una bola de ZrO₂ dura como bola de mezcla y el tiempo de mezcla fue de 18 horas. Después de mezclar, se retiró la mezcla, se filtró, secó y granuló.

45 Se utilizó una prensa isostática fría para aplicar una presión de 294 MPa (3 T/cm²) al material granulado y el material se formó como un elemento compacto.

50 A continuación, el elemento compacto se sinterizó como se describe a continuación. La sinterización se realizó durante 2 horas a una temperatura de entre 1.000°C y 1.200°C bajo una atmósfera en la que se introdujo oxígeno a una velocidad de 5l/min por 0,1 m³ del volumen del horno. Al hacer esto, la temperatura se elevó 1°C/min y, cuando se enfrió después de la sinterización, se detuvo la introducción de oxígeno y se bajó la temperatura a 1.000°C a una velocidad decreciente de 10°C/min.

La placa de cuerpo de óxido sinterizado obtenida se transformó en una forma cilíndrica con un diámetro de 30 mm y un grosor de 40 mm, después de lo cual se midieron el volumen y la masa para calcular la densidad. Se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado con varias densidades cambiando la temperatura de sinterización y el tiempo de sinterización. La densidad de las placas de cuerpo de óxido sinterizado oscilaba entre 4,2 y 6,5 g/cm³. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo CuK α , se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno, el zinc y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno y el zinc estaban contenidos en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 1 y 9 μ m. También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,9 k Ω ·cm. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

Se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se realizaron en las mismas condiciones que antes para 20 placas de cada ejemplo 13 a 18, y se constató que ninguna de las placas se rompió ni se agrietó. Este tipo de placa se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

Utilizando la placa de cuerpo de óxido sinterizado obtenida, se realizó la formación de película utilizando el aparato de evaporación por haz de electrones de tipo desviación de campo magnético. La película se formó sobre un sustrato de vidrio (1,1 mm de grosor Coming 7059) sólo durante el periodo de tiempo calculado desde la velocidad de formación de película correspondiente para que el grosor de cada película alcanzase 200 nm, y se fabricó una película delgada. El sustrato de vidrio no se calentó.

Al igual que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6, se evaluaron la resistividad específica, la transmitancia de la propia película, la rugosidad de la superficie (Ra) y la cristalinidad.

Como resultado, en todas las películas delgadas obtenidas, la resistividad específica era entre $3,2 \cdot 10^{-4}$ y $8 \cdot 10^{-4} \Omega$ ·cm o inferior, la transmitancia media de la propia película en el rango visible (400 a 800 nm) era de entre el 82 y el 89%, la transmitancia media de la propia película en el rango infrarrojo cercano, de entre 900 y 1.100 nm, fue de entre el 61 y el 75%, la rugosidad media (Ra) en la línea central superficial de la superficie de película era inferior o igual a 1,7 nm, y la película no era cristalina. Una película que tiene estas características es útil como electrodo transparente de un elemento de visualización, por ejemplo el elemento orgánico EL o LCD. La composición de la película fue casi la misma que la composición de la placa de cuerpo de óxido sinterizado.

Además, esta película se recoció durante 1 hora a 230°C bajo atmósfera de nitrógeno y se evaluaron del mismo modo sus características. Se descubrió por medición de difracción de rayos X que la película recocida era una película de cristal de óxido de indio con una estructura tipo bixbita. Como resultado, la película tenía una buena transmisión de luz en el rango infrarrojo cercano, así como en el visible, la transmitancia llegó a ser buena, alcanzando la transmitancia media de la propia película en el visible (entre 400 y 800 nm) entre el 87 y el 91%, y en el infrarrojo cercano, entre 900 y 1.100 nm, llegó a ser de entre el 80 y el 86%. Además, la resistividad específica de la película fue de entre $4,2 \cdot 10^{-4}$ y $7 \cdot 10^{-4} \Omega$ cm. Con el uso de este tipo de película de óxido conductor transparente para un electrodo transparente de una batería solar, es posible utilizar con eficacia también la energía del infrarrojo cercano, con lo cual es útil.

50 Ejemplo comparativo 7:

Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado de tipo In-W-Zn-O (entre 3,8 g/cm³) utilizando sinterización a presión atmosférica

Excepto para un periodo de tiempo de sinterización de 0,5 horas, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 13, siendo la densidad de 3,8 g/cm³. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 2.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno, el zinc y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno y el zinc estaban presentes en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 1 y 9 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,9 $\text{k}\Omega\text{-cm}$. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

Además, se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se realizaron para 20 placas y se constató que cinco de las placas tenían grietas. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable y a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 8:

Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O ($6,8 \text{ g/cm}^3$) utilizando sinterización a presión atmosférica

Excepto para una temperatura de sinterización de 1.200°C y un tiempo de sinterización de 4 horas, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado en las mismas condiciones que en el Ejemplo de referencia 18, siendo la densidad de $6,8 \text{ g/cm}^3$. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 2.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, constatándose que el tungsteno, el zinc y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Por tanto, se consideró que el tungsteno y el zinc estaban contenidos en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio.

Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 1 y 9 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,9 $\text{k}\Omega\text{cm}$. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

Además, se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. Las pruebas de resistencia se realizaron para 20 placas y se constató que cinco de las placas tenían grietas. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 9:

Fabricación de placas de cuerpo de óxido sinterizado tipo In-W-Zn-O ($6,2 \text{ g/cm}^3$ con fase metálica) utilizando sinterización a presión atmosférica

Excepto por la no introducción de oxígeno en el horno de sinterización durante la sinterización, se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado utilizando sinterización a presión atmosférica en las mismas condiciones que en el Ejemplo 17, siendo la densidad de $6,2 \text{ g/cm}^3$. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 2.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una fase

5 cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS) y una fase cristalina de indio metálico. Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, se descubrió la presencia de oxígeno, la mayoría se encontraba en la fase de óxido; sin embargo, también se descubrió una fase metálica en la que no existía oxígeno. Se descubrió que el tungsteno, el zinc y el indio se distribuían de manera uniforme dentro de la fase de óxido. Por tanto, se consideró que el tungsteno y el zinc estaban contenidos en solución sólida en la fase cristalina de óxido de indio. Además, la fase metálica presentaba un tamaño de entre 20 y 400 μm , siendo el componente principal indio metálico con una pequeña cantidad de zinc en solución sólida, y fue la fase cristalina de indio metálico la que se descubrió a través de la mencionada medición de difracción por rayos X.

15 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 4 y 9 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie por irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que inferior o igual a 0,5 $\text{k}\Omega\text{-cm}$. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

20 Por otra parte, se realizaron pruebas de resistencia similares a las de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 para 20 placas, y se constató que 15 de las placas se habían roto. Este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable a alta velocidad. Los resultados de medición se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Relación Atómica W/In	Relación Atómica Zn/In	Temperatura sinterización ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo sinterización (h)	Presión sinterización
Ex-7	0,006	0,00018	1100	2	AP
Ex-8	0,006	0,0005	1100	2	AP
Ex-9	0,006	0,002	1100	2	AP
Ex-10	0,006	0,008	1100	2	AP
Ex-11	0,006	0,017	1100	2	AP
Ce-4	0,006	0,00015	1100	2	AP
Ce-5	0,006	-	1100	2	AP
Ce-6	0,006	-	1150-1250	1-5	AP
Ex-12	0,006	-	1300	5	AP
Ex-13	0,012	0,008	1000	1	AP
Ex-14	0,012	0,008	1000	2	AP
Ex-15	0,012	0,008	1100	2	AP
Ex-16	0,012	0,008	1125	2	AP
Ex-17	0,012	0,008	1150	2	AP
Re-18	0,012	0,008	1200	2	AP
Ce-7	0,012	0,008	1000	0,5	AP
Ce-8	0,012	0,008	1200	4	AP
Ce-9 [*])	0,012	0,008	1150	2	AP
	Densidad del cuerpo sinterizado		Fase metálica		Defectos en la prueba de

	(g/cm ³)		resistencia
Ex-7	4,4	No	0
Ex-8	4,5	No	0
Ex-9	4,9	No	0
Ex-10	5,1	No	0
Ex-11	5,8	No	0
Ce-4	3,7	No	20
Ce-5	3,2	No	20
Ce-6	3,4-3,8	No	20
Ex-12	4,1	No	0
Ex-13	4,2	No	0
Ex-14	4,5	No	0
Ex-15	5,1	No	0
Ex-16	5,5	No	0
Ex-17	6,0	No	0
Re-18	6,5	No	0
Ce-7	3,8	No	20
Ce-8	6,8	No	5
Ce-9*)	6,2	Encontrado	15

(Ex=Ejemplo, Ce=Ejemplo comparativo, Re=Ejemplo de referencia)

*) No se introdujo oxígeno en el horno de sinterización durante la sinterización

Ejemplo 19:

5 Se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado por evaporación con diferentes densidades y en diferentes condiciones de sinterización utilizando un método de sinterización en prensa caliente similar al llevado a cabo para los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6, de forma que las composiciones de las placas de cuerpo de óxido (proporción atómica W/In, proporción atómica Zn/In) fueran (0,001,0), (0,025,0), (0,034,0), y la durabilidad se examinó de manera similar mediante irradiación con haz de electrones.

10 Los resultados mostraron exactamente las mismas tendencias y, cuando la densidad de las placas de cuerpo de óxido sinterizado estaba entre 4,0 y 6,5 g/cm³, se pudieron utilizar las placas de forma estable, sin roturas ni grietas.

15 También se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado por evaporación con diferentes densidades y en diferentes condiciones de sinterización mediante sinterización a presión atmosférica, de manera similar a como se hizo para los Ejemplos 13 a 17 y el ejemplo de referencia 18, de modo que las composiciones de las placas de cuerpo de óxido sinterizado (proporción atómica W/In, proporción atómica Zn/In) fueron (0,001, 0,001) (0,025, 0,008), (0,034, 0,017), y la durabilidad se examinó de manera similar mediante irradiación con haz de electrones.

Los resultados mostraron exactamente las mismas tendencias y, cuando la densidad de las placas de cuerpo de óxido sinterizado estaba entre 4,0 y 6,5 g/cm³, se pudieron utilizar las placas de forma estable, sin roturas ni grietas.

20 Los cuerpos de óxido sinterizado obtenido se molieron en un mortero hasta convertirlos en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo CuK α , se descubrió que estaban estructurados en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta

JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada y se constató que cada uno de los elementos metálicos se distribuía de manera uniforme dentro de cada grano cristalino.

Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado, siendo en cada caso de entre 1 y 9 μm . También se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,8 k Ω -cm. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

Utilizando la placa de cuerpo de óxido sinterizado obtenida, se llevó a cabo la formación de película utilizando el mencionado aparato de evaporación por haz de electrones de tipo desviación de campo magnético como en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6. La película se formó sobre un sustrato de vidrio (1,1 mm de grosor Coming 7059) sólo durante el periodo de tiempo calculado desde la velocidad de formación de película correspondiente para que el grosor de cada película alcanzase 200 nm, fabricándose una película delgada. El sustrato de vidrio no se calentó.

Al igual que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6, se evaluaron la resistividad específica, la transmitancia de la propia película, la rugosidad de la superficie (R_a) y la cristalinidad.

Como resultado, en todas las películas delgadas obtenidas, la resistividad específica estaba entre $2,1 \cdot 10^{-4}$ y $9 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, la transmitancia media de la propia película en el visible (400 a 800 nm) fue de entre el 85 y el 90%, la transmitancia media de la propia película en el rango infrarrojo cercano, entre 900 y 1.100 nm, fue de entre el 63 y el 73%, la rugosidad media (R_a) en la línea central superficial (R_a) de la superficie de película era inferior o igual a 1,6 nm, y la película no era cristalina. Una película con estas características es útil como electrodo transparente para elementos de visualización, por ejemplo el elemento orgánico EL o LCD. La composición de la película era casi la misma que la composición de la placa de cuerpo de óxido sinterizado.

Además, esta película se recoció durante 1 hora a una temperatura entre 200 y 400°C bajo atmósfera de nitrógeno y se evaluaron del mismo modo las características. Se descubrió por medición de difracción por rayos X que la película recocida era una película de cristal de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita. Como resultado, la película tenía una buena transmisión de luz en el rango infrarrojo cercano, así como en el de luz visible, la transmitancia llegó a ser buena, alcanzando la transmitancia media de la propia película en el visible (entre 400 y 800 nm) entre el 88 y el 92% y en el rango infrarrojo cercano, entre 900 y 1.100 nm, alcanzado entre el 80 y el 90%. Además, la resistividad específica de la película oscilaba entre $1,9 \cdot 10^{-4}$ y $8,5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. Empleando este tipo de película de óxido conductora transparente para un electrodo transparente de una batería solar, es posible utilizar con eficacia también la energía infrarroja cercana, con lo cual es útil.

Ejemplo comparativo 10:

Excepto por el uso de polvo de In_2O_3 con un tamaño medio de grano de aproximadamente 10 μm , se fabricaron placas de cuerpo de óxido sinterizado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, siendo la densidad de 4,5 g/cm³. Además, se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era inferior o igual a 0,9 k Ω -cm.

El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo $\text{CuK}\alpha$, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, y se constató que cada uno de los elementos metálicos se distribuía de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. También se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado con un microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió que el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado era de 21 μm , mayor que el de los Ejemplos 1 a 15 (10 μm o menos).

Se realizaron pruebas de resistencia en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 para 20 placas de las placas de cuerpo de óxido sinterizado con este tipo de tamaño medio de grano cristalino grande y se constató que dos de las placas tenían grietas. Por tanto se descubrió que este tipo de placa no se puede utilizar para formar una película de forma estable a alta velocidad.

5 Ejemplo comparativo 11:

Resistividad específica de 2,5 kΩ·cm

10 Cuando se fabrican placas de cuerpo de óxido sinterizado con una composición (proporción atómica W/In, proporción atómica Zn/In) de (0,018, 0,008), excepto por la disminución de la temperatura cuando se enfrían después de la sinterización a presión atmosférica mientras se mantiene la introducción de oxígeno en el horno de sinterización a 5 l/min, las placas de cuerpo de óxido sinterizado se fabricaron en las mismas condiciones que el Ejemplo 14, siendo la densidad de 4,7 g/cm³.

15 El cuerpo de óxido sinterizado obtenido se molió en un mortero hasta convertirlo en polvo y, por medición de difracción de rayos X de polvo utilizando un rayo CuKα, se descubrió que estaba estructurado en una única fase cristalina de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita (fase que aparece como 6-416 en la tarjeta JCPDS). Además, con el fin de investigar la distribución de la composición del cuerpo de óxido sinterizado, se realizó un análisis superficial por EPMA para la superficie de una sección fracturada, y se constató que cada uno de los elementos metálicos se distribuía de manera uniforme dentro de cada grano cristalino. Además, se realizó un análisis composicional mediante espectrometría de emisión ICP para todos los cuerpos de óxido sinterizado, y se descubrió que tenían una composición formulada (composición basada en la proporción de mezcla de polvos de materia prima).

20 Después de la observación de la superficie de la sección fracturada del cuerpo de óxido sinterizado bajo microscopio electrónico de barrido (S-800, Hitachi, Ltd.), se descubrió que el valor medio del tamaño de grano cristalino de 100 cristales del cuerpo de óxido sinterizado era de 8 μm. Sin embargo, se midió la resistencia superficial de la superficie circular, que es una superficie de irradiación con haz de electrones en el cuerpo de óxido sinterizado, utilizando un medidor de resistividad con cuatro puntas de prueba Loresta EP (MCP-T360, Dia Instruments Co., Ltd.), se calculó la resistividad específica y se descubrió que era de 2,5 kΩ·cm, una resistencia alta en comparación con los cuerpos de óxido sinterizado de los Ejemplos 1 a 5, y 7 a 19 y los ejemplos de referencia 6 y 18 (1 kΩ·cm o menos).

25 Se realizaron pruebas de resistencia utilizando irradiación con haz de electrones en las mismas condiciones que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6 para las placas de cuerpo de óxido sinterizado con este tipo de resistencia alta. Cinco minutos después de comenzar la irradiación con haz de electrones, la posición irradiada del haz de electrones no se encontraba en un lugar determinado y era inestable. Por tanto, no se pudo realizar la formación de película de manera estable. La razón era que, dado que la resistencia de la placa era alta, se produjo un aumento de la carga en la placa por la irradiación con haz de electrones. Este tipo de placa no se puede utilizar para la formación de película de manera estable a alta velocidad.

Ejemplo 20

30 Utilizando las placas de cuerpo de óxido sinterizado de los Ejemplos 1 a 5 y 1 a 19, los ejemplos de referencia 6 y 18 y los ejemplos comparativos 1 a 11, se llevó a cabo la formación de película utilizando un método de evaporación asistida con plasma de alta densidad (método HDPE) que utiliza una pistola de plasma, y se examinó la resistencia de las placas de cuerpo de óxido sinterizado. Los resultados mostraron la misma tendencia que los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 a 5 y 1 a 19, los ejemplos de referencia 6 y 19 y los ejemplos comparativos 1 a 11, y mediante el uso de placas de cuerpo de óxido sinterizado con una densidad entre 4,0 y 6,5 g/cm³, se descubrió que era posible obtener placas para evaporación en las que no se produjo rotura ni agrietamiento.

45 Al igual que en el caso de los Ejemplos 1 a 5 y el ejemplo de referencia 6, se evaluaron la resistividad específica, la transmitancia de la propia película, la rugosidad de la superficie (Ra) y la cristalinidad de la película delgada obtenida.

50 Como resultado, para la película delgada formada en un sustrato de vidrio no calentado (1,1 mm de grosor Coming 7059), se descubrió que la resistividad específica era entre $1,8 \cdot 10^{-4}$ y $9 \cdot 10^{-4}$ Ω, la transmitancia media de la propia película en el visible (400 a 800 nm) era de entre el 85 y el 88%, la transmitancia media de la propia película en el rango infrarrojo o cercano, entre 900 y 1.100 nm, era de entre el 61 y el 75%, la rugosidad media (Ra) en la línea central superficial de la superficie de película era inferior o igual a 1,6 nm, y la película no era cristalina. Una película con estas características es útil como electrodo transparente de elemento de visualización, por ejemplo el elemento orgánico EL o LCD. La composición de la película era casi la misma que la composición de la placa de cuerpo de óxido sinterizado.

55

Además, esta película se recoció durante 1 hora a una temperatura entre 200 y 400°C bajo atmósfera de nitrógeno y se evaluaron del mismo modo sus características. Se descubrió por medición de difracción por rayos X que la película recocida era una película de cristal de óxido de indio con una estructura de tipo bixbita. Como resultado, la película tenía una buena transmisión de luz en el rango infrarrojo cercano, así como en el visible, alcanzando la transmitancia media de la propia película en el visible (entre 400 y 800 nm) entre el 87 y el 91% y en el infrarrojo cercano, entre 900 y 1.100 nm, entre el 80 y el 90%. Además, la resistividad específica de la película oscilaba entre $1,8 \cdot 10^{-4}$ y $9,0 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Con el uso de este tipo de película de óxido conductora transparente para un electrodo transparente de una batería solar, es posible utilizar con eficacia también la energía del infrarrojo cercano, con lo cual es útil.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación que contiene óxido de indio y donde está contenido tungsteno en solución sólida, de forma que la proporción atómica entre el tungsteno y el indio es de 0,001 a 0,034 y la densidad está entre 4,0 g/cm³ y 5,9 g/cm³, no conteniendo el cuerpo de óxido sinterizado ninguna fase metálica y presentando un tamaño medio de grano cristalino inferior o igual a 10 µm.
2. Cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación que contiene óxido de indio y donde están contenidos tungsteno y zinc en solución sólida, de forma que la proporción atómica entre el tungsteno y el indio es de 0,001 a 0,034, la proporción atómica entre el zinc y el indio es de 0,00018 a 0,017 y la densidad está entre 4,0 g/cm³ y 6,0 g/cm³, no conteniendo el cuerpo de óxido sinterizado ninguna fase metálica y presentando un tamaño medio de grano cristalino inferior o igual a 10 µm.
3. Cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la resistividad específica es inferior o igual a 1 kΩ·cm.
4. Método de fabricación de un cuerpo de óxido sinterizado que comprende: un primer paso de preparación y mezcla de polvo de óxido de indio y polvo de óxido de tungsteno donde la proporción atómica entre el tungsteno y el indio es de 0,001 a 0,034; y un segundo paso de llevar a cabo una sinterización a presión en caliente del compuesto obtenido en el proceso del primer paso, a una temperatura entre 700°C y 900°C, durante un tiempo igual o superior a 1 hora e inferior a 3 horas, y a una presión de entre 2,45 MPa y 29,40 MPa, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación que contiene óxido de indio, donde el tungsteno se encuentra en solución sólida, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034 y la densidad de entre 4,0 g/cm³ y 5,9 g/cm³, no conteniendo el cuerpo de óxido sinterizado ninguna fase metálica y presentando un tamaño medio de grano cristalino inferior o igual a 10 µm.
5. Método de fabricación de un cuerpo de óxido sinterizado que comprende: un primer paso de preparación y mezcla de polvo de óxido de indio, polvo de óxido de tungsteno y polvo de óxido de zinc, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034 y la proporción atómica entre el zinc y el indio de 0,00018 a 0,017; y un segundo paso de llevar a cabo una sinterización a presión en caliente del compuesto obtenido en el primer paso, a una temperatura entre 700°C y 900°C, durante un tiempo igual o superior a 1 hora e inferior a 3 horas, y a una presión de entre 2,45 MPa y 29,40 MPa, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación que contiene óxido de indio, donde el tungsteno y el zinc se encuentran en solución sólida, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034, la proporción atómica entre el zinc y el indio de 0,00018 a 0,017, y la densidad entre 4,0 g/cm³ y 6,0 g/cm³, no conteniendo el cuerpo de óxido sinterizado ninguna fase metálica y presentando un tamaño medio de grano cristalino inferior o igual a 10 µm.
6. Método de fabricación de un cuerpo de óxido sinterizado que comprende: un primer paso de preparación y mezcla de polvo de óxido de indio y polvo de óxido de tungsteno, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034; un segundo paso de realizar una presión isostática en frío del compuesto obtenido en el primer paso a una presión entre 9,8 MPa a 294 MPa para formar un elemento compacto; y un tercer paso de llevar a cabo una sinterización del elemento compacto obtenido en el segundo paso en un horno de sinterización a presión atmosférica, a una temperatura de 1300°C o superior, durante un período de 5 horas o más, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación que contiene óxido de indio, donde el tungsteno se encuentra en solución sólida, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034 y la densidad de entre 4,0 g/cm³ y 5,9 g/cm³, no conteniendo el cuerpo de óxido sinterizado ninguna fase metálica y presentando un tamaño medio de grano cristalino inferior o igual a 10 µm.
7. Método de fabricación de un cuerpo de óxido sinterizado que comprende: un primer paso de preparación y mezcla de polvo de óxido de indio, polvo de óxido de tungsteno y polvo de óxido de zinc, siendo las proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034 y la proporción atómica entre el zinc y el indio de 0,00018 a 0,017; un segundo paso de realización de una presión isostática en frío del compuesto obtenido en el primer paso a una presión de entre 9,8 MPa a 294 MPa para formar un elemento compacto; y un tercer paso de llevar a cabo una sinterización del elemento compacto obtenido en el segundo paso en un horno de sinterización a presión atmosférica, a una temperatura entre 1.000°C y 1.300°C, durante un período de entre 1 hora y 5 horas, para obtener un cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación que contiene óxido de indio, donde el tungsteno y el zinc se encuentran en solución sólida, siendo la proporción atómica entre el tungsteno y el indio de 0,001 a 0,034, la proporción atómica entre el zinc y el indio de 0,00018 a 0,017 y la densidad de entre 4,0 g/cm³ y 6,0 g/cm³, no conteniendo el cuerpo de óxido sinterizado ninguna fase metálica y presentando un tamaño medio de grano cristalino inferior o igual a 10 µm.

8. Método de fabricación de un cuerpo de óxido sinterizado según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque el proceso de sinterización se realiza bajo una atmósfera en la que se introduce oxígeno en el horno de sinterización en una proporción de entre 3 y 8 l/min para 0,1 m³ de volumen de horno.
- 5 9. Método de fabricación de un cuerpo de óxido sinterizado según la reivindicación 8, caracterizado porque cuando se enfría el horno después del proceso de sinterización, se detiene la introducción de oxígeno.
10. Película de óxido conductora transparente fabricada mediante un método de evaporación al vacío utilizando una placa que se obtiene procesando el cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, siendo la película cristalina y presentando una resistividad específica inferior o igual a $9 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, un factor de transmitancia medio de la propia película superior o igual al 82% para una luz de una longitud de onda de entre 400 y 800 nm y superior o igual al 80% para una luz de una longitud de onda de entre 900 y 1.100 nm.
- 10 11. Método de fabricación de una película de óxido conductora transparente donde se utiliza una placa que se obtiene procesando el cuerpo de óxido sinterizado para una placa de fuente de evaporación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, y donde después de fabricar una película mediante evaporación al vacío en un sustrato de vidrio a una temperatura inferior a 130°C o menor, la película fabricada se somete a un tratamiento térmico bajo gas inerte o a un vacío a una temperatura de entre 200 y 400°C.
- 15