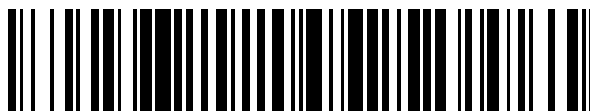


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 834**

51 Int. Cl.:

C01G 23/053 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2005** **E 05754070 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013** **EP 1761462**

54 Título: **Procedimiento de síntesis de materiales de óxido metálico híbridos y aplicaciones de los mismos**

30 Prioridad:

15.06.2004 US 868624

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

16.08.2013

73 Titular/es:

BRAGGONE OY (100.0%)

KAITOVAYLA 1

FI-90570 OULU, FI

72 Inventor/es:

KÄRKKÄINEN, ARI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 418 834 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis de materiales de óxido metálico híbridos y aplicaciones de los mismos

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a materiales de recubrimiento de óxido metálico que pueden usarse como recubrimientos de película fina y recubrimientos de película fina que pueden estamparse litográficamente o no litográficamente en diversas superficies de sustratos. Además, la invención se refiere a materiales que pueden usarse para construir diversas estructuras de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de materiales de óxido metálico.

15 **Descripción de la técnica relacionada**

Como se sabe en la técnica, pueden usarse dióxidos de silicio organomodificados para formar capas ópticamente transparentes y que son buenas aislantes eléctricas usándolos como polímeros de organo-siloxano, también conocidos como "polímeros sol-gel". Por ejemplo, en el caso más sencillo, se hidroliza tetraetóxido de silicio o tetracloruro de silicio y la polimerización por condensación del monómero hidrolizado da como resultado un polímero de siloxano que puede convertirse en un material de dióxido de silicio mediante un tratamiento térmico. Además, los organo-siloxanos pueden fabricarse litográficamente estampables uniendo covalentemente restos fotorreticulables al esqueleto de óxido de silicio. Un material de óxido de silicio a base de dióxido de silicio puro o incluso dióxidos de silicio organomodificados muestra, sin embargo, un índice de refracción relativamente bajo. Los índices de refracción de estos materiales son típicamente de aproximadamente 1,5 y sus constantes dieléctricas están en el intervalo de aproximadamente 4,2 a 2,5, dependiendo de su estructura y de los restos unidos al silicio. Cuando el silicio se reemplaza por otros elementos de la tabla periódica de los elementos que tengan un número de electrones superior, tales como germanio, titanio, estaño, antimonio, tántalo, hafnio o circonio, pueden obtenerse índices de refracción y constantes dieléctricas muy superiores.

30

Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención eliminar al menos algunos de las desventajas de la técnica anterior y proporcionar un procedimiento de formación de una película fina sobre la parte superior de un sustrato.

35

Este y otros objetos, junto con las ventajas de los mismos frente a procedimientos y composiciones conocidos, se logran mediante la presente invención tal como se describe y se reivindica más adelante en el presente documento.

La presente invención se basa en la idea de proporcionar una composición de precursor de óxido metálico complejo que pueden procesarse en fase líquida.

40

Una composición y un procedimiento para formar estampados de película fina de óxido metálico sobre un sustrato se divulga en el documento US-A-5637440. La tecnología conocida comprende combinar un compuesto organometálico hidrolítico con un fotosensibilizador que libera agua mediante la irradiación con rayos activos. El compuesto metálico hidrolítico se somete a hidrólisis mediante reacción con agua y se transforma en un gel por medio de un sol de un óxido metálico que contiene agua. Al desarrollarse la reacción posteriormente, tiene lugar una reacción de polimerización en la que la combinación del metal y el oxígeno da como resultado un endurecimiento de la película. Otros documentos describen la producción de una composición de organoalcóxido de silicio y un alcóxido metálico a partir de alcóxido de aluminio y un organoalcóxido de silicio hidrolizable (documento EP-A-263428), así como recubrimientos formados por condensados de alcóxido de Si (documento JP-A-8-269398) y composiciones de resina fotocurables de compuestos de precursor de alcóxido metálico (documento JP-A-61-130382).

50

La invención se refiere a un procedimiento de formación de una película fina sobre la parte superior de un sustrato, que comprende las etapas de

55

- aplicar sobre la superficie del sustrato una composición obtenida convirtiendo una composición de precursor de óxido metálico complejo en un producto intermedio, que está disuelto en fase líquida y que puede polimerizarse;
- formar una capa fina sobre la superficie;
- 60 — eliminar el disolvente de la solución; y
- polimerizar el producto intermedio dando una película reticulada,

procesándose el producto intermedio a partir de una fase líquida para producir una película que tiene un espesor en el intervalo de 1 nm a 1000 nm con una única ejecución de la deposición,

65

en el que la composición de precursor de óxido metálico comprende al menos dos precursores de óxido metálico seleccionados del grupo de halogenuros metálicos que tienen la fórmula I



en la que Me representa germanio, titanio, estaño, antimonio, tántalo, hafnio, circonio o silicio, X representa halogenuro y m representa la valencia del metal, y alcóxidos metálicos, que tienen la fórmula II



15 en la que R¹ representa un grupo alquilo alifático o alicíclico lineal o ramificado que opcionalmente está sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidróxido, carboxi, anhídrido, oxo, nitro y amido, y Me y m tienen el mismo significado que anteriormente, y en el que existen dos tipos diferentes de moléculas presentes en relaciones molares de aproximadamente 1:10 a 10:1 para formar una mezcla de halogenuros metálicos y alcóxidos metálicos.

20 La invención se refiere a un procedimiento de formación de una película fina sobre la parte superior de un sustrato, que comprende las etapas de

- aplicar sobre la superficie del sustrato una composición obtenida convirtiendo una composición de precursor de óxido metálico complejo en un producto intermedio, que está disuelto en fase líquida y que puede polimerizarse;
- formar una capa fina sobre la superficie;
- 25 – eliminar el disolvente de la solución; y
- polimerizar el producto intermedio dando una película reticulada,

30 procesándose el producto intermedio a partir de una fase líquida para producir una película que tiene un espesor en el intervalo de 1 nm a 1000 nm con una única ejecución de la deposición,

en el que la composición de precursores de óxido metálico comprende al menos dos precursores de óxido metálico seleccionados del grupo de halogenuros metálicos que tienen la fórmula I



en la que Me representa germanio, titanio, estaño, antimonio, tántalo, hafnio, circonio o silicio, X representa halogenuro y m representa la valencia del metal, y alcóxidos metálicos, que tienen la fórmula II



45 en la que R¹ representa un grupo alquilo alifático o alicíclico lineal o ramificado que opcionalmente está sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidróxido, carboxi, anhídrido, oxo, nitro y amido, y Me y m tienen el mismo significado que anteriormente, y en el que existen dos tipos diferentes de moléculas presentes en relaciones molares de aproximadamente 1:10 a 10:1 para formar una mezcla de halogenuros metálicos y alcóxidos metálicos.

50 Se ha hallado que los precursores de materiales de óxido metálico usados para formar una película de óxido metálico sobre un sustrato pueden estabilizarse haciéndolos reaccionar con un compuesto orgánico que sea capaz de reaccionar con el precursor formando un compuesto químico o un complejo metálico. El complejo químico formado es soluble en un disolvente de bajo punto de fusión, preferentemente en agua, y puede recuperarse en forma de una solución acuosa. Cuando sea necesario, el disolvente de procesamiento puede intercambiarse por un disolvente con propiedades más adecuadas, tales como un punto de ebullición más elevado.

55 En la invención, las composiciones de precursor de óxido metálico complejo se usan como precursores de los materiales de óxido metálico. Algunas composiciones complejas comprenden típicamente al menos dos precursores de óxido metálico diferentes que comprenden el mismo metal o metales diferentes pero con diferentes residuos inorgánicos u orgánicos unidos al metal o combinaciones de los mismos. Dichos materiales precursores se convierten en productos intermedios que están disueltos en fase líquida y que pueden polimerizarse.

60 También se describen en el presente documento composiciones de recubrimiento que comprenden el producto de reacción entre un precursor de óxido metálico y un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el elemento metálico del precursor. La composición está disuelta en un líquido y la deposición del material puede realizarse, por ejemplo, a partir de una fase líquida acuosa. No obstante, el material

puede depositarse a partir de otros disolventes de procesamiento si se han estabilizado fijando las condiciones (tales como el valor del pH de la solución) para mantener el material de óxido metálico híbrido estable en solución.

Las presentes composiciones pueden usarse en un procedimiento de formación de una película fina sobre la parte superior de un sustrato. En el procedimiento de formación de una película fina, se aplica sobre la superficie del sustrato una composición obtenida convirtiendo precursores de óxido metálico en un producto intermedio, que está disuelto en fase líquida y que puede polimerizarse.

Más específicamente, el procedimiento de formación de una película fina mediante lo que se establece en la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

La presente invención proporciona ventajas considerables. De este modo, los recubrimientos y estructuras con un índice de refracción alto y una constante dieléctrica alta pueden fabricarse a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, 150 °C o de hasta 50 °C o superiores), que permiten su uso en diversos sustratos, incluso en plástico o papel. El índice de refracción del material puede ajustarse seleccionando el precursor de óxido metálico para la síntesis. La síntesis puede llevarse a cabo usando un único precursor de óxido metálico, pero también es posible introducir dos o más precursores de óxido metálico diferentes al material. Esto proporciona también la posibilidad de ajustar las propiedades ópticas y eléctricas y las propiedades de conductividad térmica de las películas producidas. Además de usar más de un precursor de óxido metálico, es posible introducir componentes orgánicos en los polímeros de óxido metálico. Los restos orgánicos pueden usarse para facilitar, por ejemplo la capacidad de fotoestampar la película final de material depositado. Los restos orgánicos introducidos también pueden usarse para ajustar la procesabilidad y la estabilidad del material sintetizado final. Además, los recubrimientos descritos pueden fabricarse para que sean recubrimientos resistentes a la abrasión muy eficaces.

El material puede procesarse fácilmente con diversos procedimientos de estampado. La invención posibilita procesar películas de óxido metálico a partir de soluciones acuosas. Se obtienen materiales que pueden reticularse por UV por medio de los restos orgánicos unidos.

A continuación, la invención se examinará con más detalle con la ayuda de los dibujos adjuntos y la descripción detallada siguiente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra de un modo esquemático las diversas etapas del procesamiento litográfico de materiales de tono negativo;
La figura 2 muestra en una vista lateral en secciones una estructura litográfica de varias capas que contiene capas de BARC o TARC formadas mediante procesamiento litográfico;
La figura 3 muestra en una vista lateral en secciones la estructura de un componente óptico con una(s) capa(s) de ARC superpuesta(s);
La figura 4 muestra en una vista lateral en secciones una estructura emisora de luz orgánica que contiene una cubierta/un sellado del presente material;
La figura 5 muestra en una vista lateral en secciones de una célula solar de varias capas que contiene una capa de material formada como una capa para mejorar la eficacia entre el ánodo y el material orgánico de la célula;
La figura 6 representa en una vista lateral en secciones un ejemplo de realización de un filtro de película fina;
Las figuras 7a, 7b muestran en una vista lateral en secciones y en una vista superior la estructura de un filtro de pila;
La figura 8 muestra en una vista lateral en secciones la estructura de una realización alternativa de un filtro de película fina;
La figura 9 muestra en una vista lateral en secciones la estructura de una cavidad resonante de varias capas para un OLED; y
La figura 10 proporciona una representación esquemática de la síntesis de los polímeros híbridos de óxido metálico.

Descripción detallada de la invención

Tal como se ha discutido anteriormente, es un objeto de la invención proporcionar un procedimiento de síntesis y de fabricación de materiales, recubrimientos y estructuras de óxido metálico híbridos de alta calidad, alto índice de refracción y alta constante dieléctrica.

Según una realización para convertir el material precursor de óxido metálico en productos intermedios que están disueltos en fase líquida y que pueden polimerizarse, comprende típicamente las etapas de

- proporcionar una composición de precursor de óxido metálico con al menos un precursor que contiene un único elemento metálico o un precursor preformado que contiene una combinación de dos o más elementos metálicos;

- proporcionar un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el elemento metálico, o con al menos un elemento metálico, del precursor;
- hacer reaccionar el precursor, o al menos un precursor, con el compuesto orgánico, preferentemente en un medio líquido para proporcionar un producto de reacción; y
- recuperar el producto de reacción.

Dentro del alcance de la presente invención, el término “precursor” se usa para designar cualquier compuesto que contenga el metal del material del óxido metálico, de forma que el átomo de metal sea capaz de reaccionar durante las etapas de procesamiento subsiguientes formando una red de óxido metálico. El precursor está incluido en una “composición de precursor de óxido metálico compleja” que se describirá con más detalle más adelante con respecto a las fórmulas I a m.

Típicamente, el precursor y el compuesto orgánico se mezclan conjuntamente en un medio líquido, o el precursor se disuelve en el compuesto orgánico, para proporcionar una mezcla de reacción y la reacción se deja desarrollar en la mezcla de reacción durante un periodo de reacción de 0,1 a 24 horas. La reacción puede llevarse a cabo en una etapa o como una reacción de varias etapas. En la última alternativa, la reacción, por ejemplo, se deja desarrollar en primer lugar durante aproximadamente 0,05 a 5 horas con agitación intensa. Después, la mezcla de reacción se deja reposar durante el resto del periodo de reacción predeterminado. La temperatura de reacción es habitualmente la temperatura ambiente o una temperatura elevada, preferentemente es aproximadamente de 10 a 80 °C.

El producto de reacción comprende un producto intermedio formado por el precursor, que está al menos parcialmente hidrolizado, y el compuesto orgánico, que se une al precursor o se coordina con el mismo. Por lo tanto, la síntesis del producto de reacción se basa en la técnica de síntesis química de hidrólisis y condensación; el precursor se hace reaccionar preferentemente con el compuesto orgánico en presencia de una cantidad suficiente de agua para hidrolizar al menos una parte del precursor.

Según una realización preferente, la reacción se lleva a cabo en fase acuosa, por ejemplo mezclando el precursor con el compuesto orgánico en agua para formar una solución salina. También es posible llevar a cabo la reacción en un disolvente orgánico que contiene una cantidad suficiente de agua. El disolvente orgánico puede comprender el compuesto orgánico usado para formar el producto de reacción. Opcionalmente, se usa entonces un exceso del compuesto orgánico. La cantidad de agua es típicamente al menos de 4 veces, preferentemente al menos de 10 veces, con respecto a la cantidad equivalente en base a grupos hidrolizables del precursor de óxido metálico. El agua necesaria para la hidrolización también puede proporcionarse por medio del agua de cristalización liberada a partir de una sal metálica.

En muchos casos, el precursor de óxido metálico es muy reactivo frente al agua y puede disolver o diluir ventajosamente al precursor de óxido metálico en un disolvente orgánico para reducir la reactividad antes de poner en contacto el precursor con el compuesto orgánico y/o el agua. Los disolventes orgánicos típicos que pueden reducir la reactividad incluyen hidrocarburos clorados o fluorados, tales como alcanos sustituidos con cloro (cloroformo, diclorometano y dicloroetano). También puede usarse como disolvente tolueno y xileno.

Según la invención, el procedimiento de formación preferente de un compuesto intermedio comprende las etapas de

- proporcionar al menos dos reactivos de partida, comprendiendo al menos uno de los mismos un precursor de óxido metálico;

- hacer reaccionar los reactivos entre sí para formar un producto de reacción que comprende un precursor de óxido metálico modificado;
- recuperar el producto de reacción; y
- hacer reaccionar el producto de reacción con un compuesto seleccionado del grupo de compuestos orgánicos, agua y soluciones acuosas, para convertir el producto de reacción en un producto intermedio que sea adecuado para el procesamiento en fase líquida.

Opcionalmente, el producto de reacción puede hacerse reaccionar tanto con compuestos orgánicos como con agua o soluciones acuosas, secuencial o simultáneamente, para obtener la conversión y la estabilización junto con la hidrolización de los precursores.

El producto intermedio es capaz de polimerizarse para formar una película. En particular, el producto intermedio es capaz de polimerizarse con la influencia de calor y opcionalmente la evaporación del disolvente. Otras formas de polimerizar el producto intermedio (prepolímero) incluyen el uso de radiación y de fotoiniciadores. También se pueden usar iniciadores térmicos.

De este modo, el producto intermedio es capaz de polimerizarse para formar un polímero reticulado que tiene un peso molecular (promedio en peso) superior a 5.000 g/mol y de hasta 250.000 g/mol. Típicamente, el producto de reacción comprende, por lo tanto, un prepolímero que tiene un peso molecular (promedio en peso) de 200 a 5.000 g/mol.

Según la presente invención, el precursor de óxido metálico es una "composición de precursor de óxido metálico compleja" que comprende preferentemente al menos dos compuestos seleccionados del grupo de halogenuros metálicos que tienen la fórmula I



en la que Me representa un metal, X representa un halogenuro y m representa la valencia del metal, y alcóxidos metálicos, que tienen la fórmula II



en la que R¹ representa un grupo alquilo alifático o alicíclico lineal o ramificado que opcionalmente está sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidróxido, carboxi, anhídrido, oxo, nitro y amido, y Me y m tienen el mismo significado que anteriormente.

Me se selecciona preferentemente del grupo que consiste en germanio, titanio, estaño, antimonio, tántalo, hafnio, circonio y silicio. X es preferentemente un cloruro. Es adecuado cualquier alcóxido, pero preferentemente se usan metóxidos o etóxidos debido a su reactividad.

El precursor de óxido metálico puede comprender dos o más halogenuros metálicos de la fórmula I o alcóxidos metálicos que tienen la fórmula II, que tienen diferentes elementos metálicos Me. En esta última alternativa, el precursor de óxido metálico comprende, por ejemplo, un segundo precursor de óxido metálico que tiene las fórmulas I o II, en el que el metal representa lantano, indio o plomo. Naturalmente, también pueden usarse mezclas de halogenuros/alcóxidos metálicos de los grupos anteriores de germanio, titanio, estaño, antimonio, tántalo, hafnio, circonio y silicio. El precursor de óxido metálico también puede comprender un halogenuro metálico o un alcóxido metálico que en sí mismo contiene dos átomos metálicos diferentes.

En la composición de precursor de óxido metálico compleja, que contiene dos o más compuestos según las fórmulas I y II, están presentes dos tipos diferentes de moléculas en relaciones molares de aproximadamente 1:10 a 10:1. Las cantidades equimolares son habitualmente convenientes.

Según la invención, es posible estabilizar al menos uno, o preferentemente todos los precursores de óxido metálico, usando un compuesto orgánico. El compuesto orgánico se selecciona de modo que sea capaz de estabilizar el precursor de óxido metálico en una medida en la que no forme una matriz polimérica totalmente reticulada, que no sería soluble en un disolvente acuoso u orgánico.

En general, el compuesto orgánico necesita reactivarse con el elemento metálico usado en la síntesis y ser capaz de estabilizar los precursores de óxido metálico para que no formen una matriz polimérica totalmente reticulada de tipo "gelatinoso", que no es soluble en disolventes acuosos u orgánicos. Dentro del alcance de la presente invención, el término "reactivo" significa que el compuesto orgánico es capaz de formar un compuesto químico o un complejo químico con el precursor de óxido metálico. Con este fin, el compuesto orgánico debería tener al menos uno, preferentemente de 1 a 3, grupos funcionales capaces de reaccionar con el precursor de óxido metálico. Los ejemplos de dichos grupos son grupos carboxi, anhídrido carboxílico, oxo, amida y nitro. Otra característica es que el compuesto orgánico puede contener grupos que pueden inducir reacciones de reticulación durante una etapa de recocido o de polimerización. Por ejemplo, el compuesto orgánico puede contener enlaces dobles carbono-carbono.

En el ejemplo siguiente se usa ácido metacrílico, pero la invención no está limitada a dichos compuestos orgánicos estabilizantes y complejantes. Preferentemente, el compuesto orgánico puede ser cualquier compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos, alcóxidos, cetonas, beta-dicetonas, acetilacetonas, bencilacetonas, óxidos de arilo, beta-cetoésteres, alcanolaminas, glicoles, oximas, alquilhidroxilaminas, beta-cetoaminas, bases de Shiff, tioles y aldehídos. Por lo tanto, los ejemplos de compuestos orgánicos adecuados incluyen, pero sin limitación, ácido acético, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido trifluoroacético. Otros ejemplos están formados por cetonas, tales como acetona y beta-dicetona, y aldehídos.

Durante la reacción, la relación molar entre el precursor de óxido metálico y el compuesto orgánico es de aproximadamente 10:1 a 1:10, preferentemente de aproximadamente 5:1 a 1:5. De forma adecuada, la cantidad molar del compuesto orgánico es al menos igual a las valencias del metal presente en el precursor de óxido metálico.

Después de la reacción, el producto de reacción se recupera. Debido a que es generalmente soluble en el medio de reacción, se recupera en solución, por ejemplo en una solución acuosa. También puede recuperarse en la solución formada por un disolvente orgánico y después disolverse en una fase acuosa mediante desplazamiento del disolvente. También es posible recuperar el producto de reacción en solución acuosa y disolverlo en un disolvente orgánico que tenga un punto de ebullición superior al agua mediante desplazamiento del disolvente. Como ejemplo de dicho disolvente, pueden mencionarse éteres cíclicos, tales como gamma-butirolactona. Además, pueden usarse mezclas de disolventes como disolvente de procesamiento.

La figura 10 proporciona una representación esquemática de la síntesis de los polímeros híbridos de óxido metálico. Este procedimiento de síntesis puede usarse para los precursores de óxido metálico mencionados anteriormente usando uno o dos precursores de elementos metálicos Me (el mismo metal o diferentes metales), halogenuros o alcóxidos puros o un precursor que tenga como ligandos tanto halogenuros como alcóxidos. Por lo tanto, puede aplicarse a la preparación de composiciones de un único precursor óxido metálico o de composiciones de precursor de óxido multimetálico complejas. El procedimiento de síntesis varía de caso a caso dependiendo de los precursores usados (solubilidad, reactividad), necesarios para la neutralización del material, los compuestos orgánicos usados y la selección del disolvente de procesamiento para el material (acuoso, orgánico).

A continuación, el flujo del procedimiento de síntesis se describe en general con referencia a la figura 10 y usando óxido de titanio como ejemplo. A continuación se ofrecen tres ejemplos detallados.

Etapas A:

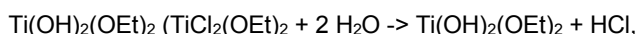
En la etapa A se hacen reaccionar los reactivos de partida entre sí. Los reactivos R1 y R2 pueden ser ambos precursores de óxido metálico que tienen el mismo elemento Me o elementos Me diferentes; pueden ser halogenuros o alcóxidos puros o precursores combinados que tienen ambos halogenuros o alcóxidos como ligandos. La reacción puede llevarse a cabo en un disolvente inerte, si se prefiere. En algunos casos la reacción puede llevarse a cabo usando un precursor de elemento metálico como reactivo R1 y un disolvente reactivo (por ejemplo un alcohol) como reactivo R2. En tal caso, si el reactivo R1 es, por ejemplo, tetracloruro de titanio (TiCl_4) que se hace reaccionar con etanol (EtOH , R2), el producto 1 (P1) de esta reacción es un precursor de titanio sustituido "combinado" $\text{TiCl}_2(\text{OEt})_2$. Esta reacción también produce ácido clorhídrico HCl (S1) como subproducto.

Típicamente, si se usa un disolvente inerte en la etapa A, este se elimina una vez hayan reaccionado los reactivos R1 y R2 (antes de la etapa B).

Etapas B:

Típicamente el producto 1 (P1) en esta etapa de la síntesis tiene la fórmula general $X_m\text{MeOR}_m^j$ o $X_m\text{MeO}_m\text{MeOR}_m^j$, en las que X, Me y R^j tienen los mismos significados que anteriormente.

Ahora pueden disolverse en un disolvente los precursores de partida que han reaccionado previamente y se hacen reaccionar ya opcionalmente en esta etapa con compuestos orgánicos (para formar complejos diferentes), agua o agua ácida (para inducir la hidrólisis y la condensación de los precursores de óxido metálico. En algunos casos en los que es preferente neutralizar totalmente el material, y si el producto 1 (P1) contiene todavía ligandos halógeno, la reacción de P1 se continúa preferentemente adicionalmente. Esto puede realizarse, por ejemplo, añadiendo una cantidad estequiométrica de agua destilada en la mezcla de reacción. Para los materiales mencionados anteriormente en la etapa A, esta reacción produce un producto de reacción (P2) en base a la ecuación siguiente:



y un subproducto (S2), por ejemplo HCl .

Etapas C:

Cuando se usan precursores metálicos de halogenuros (por ejemplo, cloruro) en la reacción, los productos de reacción (P2 y P3) son habitualmente muy ácidos después de las etapas A y B. Esto es debido a los subproductos (S1 y S2, por ejemplo HCl) formados durante la síntesis. El material puede neutralizarse en este punto usando, por ejemplo, trietilamina (NEt_3) en la reacción. También pueden aplicarse otros procedimientos de neutralización. NEt_3 reacciona con HCl formando $\text{Et}_3\text{N-HCl}$ (subproducto S3). Cuando la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte, $\text{Et}_3\text{N-HCl}$ precipita y puede eliminarse usando filtración.

Etapas D:

El material se filtra usando, por ejemplo, filtración con presión o filtración con recirculación.

Etapas E:

En algunos casos, en esta etapa el material está preparado para usar sin la necesidad de ningún aditivo adicional. Puede ser necesario cambiar el disolvente usado durante la síntesis por un disolvente más adecuados para el procesamiento. Esto puede realizarse usando un procedimiento de intercambio de disolvente.

En algunos casos es preferente por razones de procesamiento y estabilidad de materiales hacer reaccionar el material de óxido metálico con compuestos orgánicos (para formar complejos diferentes y estabilizar el material) y con agua ácida (para inducir la hidrólisis y la condensación de los precursores de óxido metálico). Si se añaden compuestos orgánicos y agua ácida, como última etapa habitualmente se elimina el agua ácida del material usando

destilación. También el disolvente de síntesis puede cambiarse por un disolvente más adecuado con fines de procesamiento.

Es evidente a partir de lo anterior que una composición de recubrimiento según la presente invención comprende, según una realización, el producto de reacción entre un precursor de óxido metálico y un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el elemento metálico del precursor. La composición de recubrimiento contiene aproximadamente 0,001 a 10 mol/l del producto de reacción. Generalmente, la concentración del producto de reacción en la composición líquida es de aproximadamente el 0,1 al 60 % en peso, en particular de aproximadamente el 5 al 50 % en peso. También es posible eliminar por evaporación el disolvente/líquido del producto recuperado para obtener un producto seco o semiseco que puede disolverse en un disolvente adecuado para la etapa de procesamiento de formación de película subsiguiente.

La solución obtenida (bien acuosa o en un disolvente orgánico) puede usarse como tal para la deposición mediante, por ejemplo deposición por centrifugación en fase líquida, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por menisco, huecogrado y/o recubrimiento flexográfico.

El procedimiento de formación de película comprende las etapas de

- aplicar sobre la superficie del sustrato una composición de recubrimiento,
- formar una capa fina sobre la superficie;
- eliminar el disolvente de la solución; y
- polimerizar el producto intermedio dando una película sólida.

El sustrato se selecciona típicamente del grupo de vidrio, plásticos, papel, materiales cerámicos y laminados.

Generalmente, el producto de reacción puede procesarse en fase líquida para obtener como resultado unos espesores de película que varían de 1 nm a 1000 nm con una ejecución única de la deposición. Si son necesarias temperaturas de procesamiento altas, el espesor de la película es preferentemente inferior a 500 nm para evitar daños en la película debidos a agrietamiento.

La concentración de la composición durante la aplicación depende del espesor objetivo de la película. Diluyendo la composición, es posible formar películas más finas. Generalmente, es preferente una concentración de aproximadamente el 5 al 30 % en peso.

Si son necesarias películas más finas con una ejecución única de la deposición, se puede variar la cantidad y tipo de disolvente en el material. Además, el disolvente acuoso puede reemplazarse por un disolvente orgánico adecuado, si es necesario. Por ejemplo, la gamma-butirolactona es un disolvente adecuado para usar con los presentes polímeros híbridos de óxido metálico. La gamma-butirolactona puede usarse por sí misma o como una mezcla con agua.

Variando la cantidad de disolvente de procesamiento es posible, por ejemplo, fabricar una película polimérica híbrida de óxido de titanio con un espesor superior a 1000 nm. No obstante, si son necesarias temperaturas de procesamiento altas (de 350 °C o superiores), el espesor de película que puede obtenerse se encuentra en el intervalo de 300 a 600 nm con un único proceso de centrifugación. Si se realizan varias ejecuciones de deposición, pueden lograrse películas más gruesas.

Una película fina formada de este modo puede recocerse a bajas temperaturas para dar como resultado recubrimientos con un índice de refracción alto y una constante dieléctrica alta. Por lo tanto, por mencionar un ejemplo, para materiales híbridos de óxido de titanio puede lograrse un índice de refracción de 1,94 (típicamente de 1,9 o superior) a una temperatura de 150 °C, y cuando la temperatura se aumente a 350 °C, un índice de refracción de 2,03 (típicamente de 2,0 o superior).

Generalmente, cuando la capa fina se recuece a una temperatura en el intervalo de 80 a 350 °C se produce una película de óxido metálico, que contiene al menos algunos residuos del compuesto orgánico. No obstante, cuando el compuesto orgánico contiene enlaces dobles de carbono sensibles a la radiación, también puede realizarse la polimerización del producto intermedio mediante fotorreticulación, tal como se ha discutido anteriormente.

Dependiendo de la aplicación la película formada también puede recocerse a temperaturas muy altas (de 500 a 1000 °C o superiores) para eliminar totalmente el compuesto orgánico (por ejemplo, ácido metacrílico) de la película, lo que conduce a la formación de una película fina de óxido metálico.

Los materiales de óxido metálico híbridos descritos en el presente documento pueden estamparse usando litografía UV, repujado, repujado en caliente, repujado UV, recubrimiento con capa fina de otro color e impresión (*flash and print*), nanoimpresión, impresión rodillo a rodillo e impresión por huecogrado.

Debido a que los materiales pueden curarse a baja temperatura durante el procesamiento, el uso de diversos tipos

de sustratos, tales como plástico y papel, es posible.

Las diversas aplicaciones de la invención se examinarán a continuación. Resumiendo, puede indicarse en el presente documento que las presentes composiciones de recubrimiento (formadoras de película) según la invención pueden usarse para formar un recubrimiento de película fina óptico o eléctrico sobre un sustrato, para formar una película con un índice de refracción alto sobre la parte superior de una estructura de rejilla, para formar una película con una constante dieléctrica alta (valor de k superior a 3,9), para formar recubrimientos antirreflectantes, para formar una capa de detección de grabado químico y en seco en procesamiento litográfico, para formar un recubrimiento protector en un dispositivo emisor de luz orgánico y para formar una capa para mejorar la eficacia en una célula solar. Además, la invención puede usarse para formar un material con un alto índice en un filtro de película fina óptica y para formar una rejilla difractiva y una rejilla difractiva de película fina híbrida mediante repujado, litografía holográfica y nanoimpresión de la película fina.

Los presentes materiales también forman recubrimientos resistentes a la abrasión con un índice de refracción alto excelentes.

Los ejemplos no limitantes siguientes divulgan la preparación de las composiciones de recubrimiento nuevas:

Ejemplo 1: Polímero híbrido de óxido de titanio 1.

Se dispuso $\text{Ti}(\text{iOPr})_4$ (0,05277 mol) en un matraz de fondo redondo. Se añadió TiCl_4 (0,05277 mol) mediante una jeringa y una aguja. La solución que contenía un sólido blanco se agitó a temperatura ambiente (TA) durante 10 min. Se añadieron 125,04 g de 2-isopropoxietanol y la solución de color amarillo claro se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. ($\text{Nd}=1,4332$). Se añadieron 3,80 g de H_2O (0,21099 mol) y la solución de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 min adicionales (Nd 1,4322). Se añadieron 21,36 g de TEA (0,211088 mol) para neutralizar la mezcla de reacción. La suspensión blanca obtenida se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La suspensión de reacción blanca se filtró usando un filtro con presión (tamaño del papel de filtro 0,45 μm) $\text{Nd}=1,423$ y $\text{pH}=6,5-7$ (se usó para la determinación un papel medidor de pH). La cantidad de material en gramos después de la filtración fue de 92,71 g. Se añadió a la mezcla de reacción una solución de agua ácida (ácido nítrico, HNO_3 , 0,0652 mol). Después se añadió gota a gota ácido metacrílico (MAA, 0,1304 mol) después de unos pocos minutos. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante toda una noche. Finalmente, el agua ácida se eliminó usando un evaporador rotatorio [evaporación, presión = 77 hPa, t (temp. del baño) = 48 °C, t = 10 min, pH = 5,01, $\text{Nd}=1,4255$]. El material obtenido de este modo estaba listo para la deposición.

Ejemplo 2: Polímero híbrido de óxido de tántalo 1.

Se dispuso TaCl_5 (0,007342 mol) en un matraz de fondo redondo y se añadió metanol (MeOH) (26 ml). A la solución de reacción transparente se añadió $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ (0,007342 mol). La solución de reacción transparente se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. El intercambio de disolventes de MeOH a 2-isopropoxietanol (5x) se llevó a cabo usando un evaporador rotatorio (p = 200-51 hPa, t del baño = 40 °C). La solución de reacción transparente se agitó a temperatura ambiente durante unos pocos minutos y después de ello se neutralizó la solución de reacción usando TEA (m = 4,62 g; 0,04566 mol). La suspensión blanca se agitó a temperatura ambiente durante 2 h y después se filtró usando un filtro con presión (0,45 μm). La solución transparente obtenida se dispuso en el congelador durante toda la noche. Después de ello, la suspensión se filtró. El disolvente usado durante la síntesis se eliminó mediante el evaporador rotatorio ($p=100-1$ hPa, $t(\text{baño})$ = 40 °C, a 1 hPa durante 10 min). Se añadieron 6,82g de solución de IPA: MeOH :1-butanol (6:3:1) como disolvente de procesamiento al material. La solución de reacción transparente tenía un pH de 7,14. El material estaba listo para la deposición.

PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Procesamiento (ejemplo de deposición por centrifugación)

Polímeros de óxido metálico con un índice de refracción alto

Para fines de caracterización, los polímeros de óxido metálico descritos anteriormente (ejemplos de polímeros I, II y III) se usaron como películas finas ópticas y, de este modo, las películas se depositaron sobre sustratos de silicio de tipo p de 4" (10,2 cm) aplicando el procedimiento de procesamiento por centrifugación. La solución se vertió sobre un sustrato estático después de lo cual es material se vertió con centrifugación sobre la oblea en cuatro (3) etapas: en primer lugar, la solución se dispersó sobre el sustrato a una velocidad de 50 rpm durante 10 segundos, después a una velocidad de 100 rpm durante 10 segundos y finalmente a una velocidad de 1500 rpm durante 30 segundos. La eliminación de las gotas de los bordes (eliminación de 5 mm de los bordes de la oblea) y el lavado de la cara posterior se realizaron manualmente usando 2-propanol como disolvente de lavado. El curado de la película después del recubrimiento por centrifugación se realizó en dos etapas. Se realizó un precocido inicial a 130 °C durante 5 minutos usando una placa caliente de laboratorio al aire libre convencional con una temperatura uniforme ± 2 °C a lo largo de la placa. Después de esto, las películas se curaron en un horno (atmósfera de nitrógeno) usando el ciclo de temperatura siguiente: A) 30 minutos de aumento a 250 °C; B) 60 minutos de cocido a 250 °C; C) 30

minutos de aumento a 400 °C; D) 60 de cocido a 400 °C; E) 90 minutos de descenso a temperatura ambiente. Las mediciones de caracterización ópticas de las películas curadas se llevaron a cabo usando un elipsómetro.

Caracterización de la película:

5 Las mediciones del espesor de la película, el índice de refracción y el coeficiente de extinción (k) se realizaron usando un SCI FilmTek 4000, que es una herramienta metrológica a base de espectrofotometría (véase el resumen de datos en la tabla 2). Los datos ópticos espectrales se tomaron de 450 nm a 1700 nm.

10 La estabilidad de las películas curadas se caracterizó usando un ensayo de grabado con una solución de hidróxido de potasio KOH al 10 % en peso (por ciento en peso) a 50 °C durante 5 minutos. Todas las películas tenían una buena resistencia al grabado frente a la solución de KOH sin ningún cambio en las propiedades ópticas o la morfología de las películas. La adhesión sobre sustratos, por ejemplo silicio de tipo p, vidrio y plásticos (polipropileno, PMMA, policarbonato) también se descubrió que era buena.

15 La tabla 1 resume los valores del índice de refracción y de k para los polímeros de óxido metálico mencionados anteriormente (ejemplos 1 y 2).

20 **Tabla 1.** Índices de refracción y valores del coeficiente de extinción (a 632,8 nm) para películas poliméricas de óxido de metal y de metaloide.

Material polimérico	Espesor de película (nm)	Coeficiente de extinción (k) a 632,8 nm	Índice de refracción a 632,8 nm
Ejemplo 1	70 nm	k = 0,01573	n = 2,12291
Ejemplo 2	120 nm	k = 0,0007	n = 2,0017

Materiales alternativos y procedimientos de procesamiento

25 Tal como se ha mencionado anteriormente, pueden usarse otras sales metálicas (además de tetracloruro de titanio) y/o precursores de alcóxido en la síntesis de estos materiales híbridos. Además, también es posible elegir otros precursores orgánicos (además de ácido metacrílico) para llevar a cabo la síntesis y modificar las propiedades de los materiales híbridos resultantes.

30 Por ejemplo, usando tetracloruro de estaño como molécula precursora metálica se observa un comportamiento de formación de película óptica muy similar: Se hicieron reaccionar 0,1 mol de cloruro de estaño (IV) usando el procedimiento de síntesis descrito anteriormente con 0,1 mol de ácido metacrílico. El polímero híbrido de óxido de estaño sintetizado se depositó a partir de una fase acuosa usando recubrimiento por centrifugación (3000 rpm, 30 s). La película se recoció a 200 °C durante 4 horas. La película dio como resultado un espesor de 85 nm con un índice de refracción de aproximadamente 2,0 a un intervalo de 632,8 nm. Estas películas también son eléctricamente conductoras en alguna medida y sus propiedades ópticas y conductividad pueden afinarse mediante codopado de la matriz con otro componente de óxido metálico, tal como óxido de antimonio.

40 Tal como se ha descrito anteriormente, estos materiales pueden usarse como recubrimientos ópticos y eléctricos, pero también pueden estamparse, por ejemplo, usando litografía, repujado, impresión rodillo a rodillo e impresión por huecogrado. Más específicamente, el material en el que existen enlaces dobles de carbono puede exponerse a luz UV o UV profundo y, de este modo, se hace reaccionar el enlace doble y se reticula, y hace que las partes expuestas no se puedan disolver en un disolvente orgánico (un desarrollador tal como isopropanol). Por lo tanto, el material se comporta como una capa protectora de tipo negativo en el procedimiento litográfico.

Aplicaciones potenciales para los materiales

Tal como se ha discutido anteriormente de forma breve, los presentes materiales tiene una serie amplia de aplicaciones de interés. Los ejemplos incluyen:

- 50 A. Recubrimientos ópticos y eléctricos
- B. Óxidos de puerta con una constante dieléctrica alta (k alta) y dieléctricos de alta k entre capas
- C. Recubrimientos ARC (antirreflectantes)
- D. Capas de detención de grabado y CMP
- 55 E. Protección y sellado (OLED, etc.)
- F. Células solares orgánicas
- G. Filtros de películas finas ópticas
- H. Rejillas difractoras ópticas y estructuras de rejilla difractoras de película fina híbridas
- I. Recubrimientos resistentes a la abrasión con un índice de refracción alto

60 Estas aplicaciones se examinarán con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos. En los dibujos, los números

de referencia 100, 200, 300, 400, 500, 525, 600, 800 y 900 se usan para designar diversos sustratos.

Ejemplos de procesamiento litográfico

5 Procedimiento fotolitográfico negativo

Cuando el precursor de óxido metálico se modifica con un resto orgánico que contiene enlaces dobles de carbono sensibles a la radiación, tales como acrilatos, el material puede polimerizarse mediante fotoreticulación de los compuestos orgánicos

La figura 1 muestra las diversas etapas de un procesamiento litográfico típico de materiales de tono negativo.

Sobre un sustrato (oblea) 100, puede depositarse una capa de película fina 105 que forma una capa óptica mediante el procesamiento por centrifugación. Después se alinea/dispose una fotomáscara 110 sobre la superficie de la película fina. La capa de la fotomáscara se proporciona con aberturas para exponer la capa de película fina a polimerización, que se lleva a cabo típicamente con radiación de alta intensidad, tal como radiación ultravioleta (UV), UV profundo o de haz de electrones, antes de la formación final del esqueleto de óxido metálico continuo ("Exposición" en la figura 1). De este modo, se producen estructuras ópticas y optoelectrónicas 105 en el material mediante una fotomáscara 110 en una única etapa de litografía directamente sobre la superficie de la oblea sin necesidad de enmascarar el complejo (típicamente se lleva a cabo con resina fotosensible) y etapas de grabado.

A continuación, las regiones no expuestas se eliminan durante la etapa de desarrollo químico ya que esas regiones son menos solubles a un desarrollador que las regiones fotopolimerizadas expuestas. Por lo tanto, puede establecerse que el material funciona como un material de tono negativo.

Los productos químicos desarrolladores típicos en la etapa de desarrollo incluyen disolventes orgánicos tales como 2-propanol, acetona, metil-isobutil-cetona o ácidos y bases diluidos o incluso diversas combinaciones de los compuestos anteriores. Después del desarrollo, el procesamiento de las estructuras estampadas se finaliza típicamente con el recocido de la muestra a temperaturas elevadas. El procedimiento de recocido puede incluir una "incineración" de la matriz polimérica orgánica formada previamente si la temperatura de recocido es superior a la temperatura de descomposición de los compuestos poliméricos orgánicos. Este recocido con "incineración" se ejecuta preferentemente en una atmósfera que contenga oxígeno para que pueda formarse la matriz de óxido metálico de forma totalmente estequiométrica. No obstante, también pueden aplicarse otros gases oxidantes tales como N_2O , CO y CO_2 .

A. Recubrimientos ópticos y eléctricos:

En base a lo anterior, las películas producidas a partir de las presentes composiciones pueden usarse como recubrimientos finos ópticos y eléctricos 105 en diversas superficies de sustratos, tales como vidrio, plásticos, materiales cerámicos y laminados (tales como materiales de placas de circuito impresas, por ejemplo FR4). Las películas tienen funcionalidades ópticas, tales como propiedades antirreflectantes y una absorción alta relativa en los intervalos de longitudes de onda de UV y UV profundo (es decir, inferiores a 400 nm) y/o tienen funcionalidades térmicas y/o eléctricas, tales como conductividad térmica o eléctrica, resistencia a la ruptura dieléctrica alta y una constante dieléctrica alta y combinaciones de las mismas. Con determinadas composiciones de óxido metálico, los materiales también son conductores. Este es el caso, en particular, cuando se usa estaño (Sn) para formar la matriz de óxido metálico.

Los espesores de las películas de recubrimiento pueden variar de 1 nm a 2,0 μm dependiendo de la composición del material, la relación de dilución y el procedimiento de deposición y la temperatura de procesamiento.

Cuando el material se sintetiza contiene óxido metálico así como funcionalidad orgánica. Dependiendo de la temperatura de procesamiento, la película puede ser amorfa o cristalina. A temperatura de procesamiento bajas, la funcionalidad orgánica permanece en el material y la película es amorfa. Cuando se aumenta la temperatura de recocido (sobre aproximadamente 300 a 350 °C, los residuos orgánicos se incineran a partir de la película de material y solo permanece el dióxido metálico en la película, pero el material continúa siendo amorfo. Cuando se aumenta más la temperatura de recocido (típicamente a más de 600 °C), el material comienza a cristalizar y formar estructuras cristalinas características del óxido metálico usado en la síntesis.

El material también puede usarse como un sobrerrecubrimiento con un índice de refracción alto sobre la parte superior de una topografía óptica, tal como sobre una estructura de rejilla, para mejorar las propiedades de difracción de la rejilla. Al mismo tiempo, el material es capaz de proteger la topografía óptica contra daños, ya que el recubrimiento actúa al mismo tiempo como un recubrimiento resistente a la abrasión. Además, la película puede usarse como una guía de luz plana (es decir, una guía de ondas bidimensional) o guía de luz estampada (por ejemplo, una guía de ondas de canal).

La ventaja de usar un material con un índice de refracción alto en combinación con materiales de índice inferior en

componentes de guía de luz es que las dimensiones del componente pueden reducirse drásticamente y pueden usarse radios de flexión muy altos debido a la diferencia de índices de refracción alta entre la guía de luz de índice alto y los materiales de revestimiento circundantes.

- 5 Debido al hecho de que los materiales pueden usarse para recubrimiento o para depositarlos a partir de recubrimientos ópticos y eléctricos en fase líquida, pueden formarse sobre partes superiores de diversas formas, tales como sobre fibras o tipos de fibra, así como sobre superficies flexibles/dobladas, tales como láminas plásticas, usando diversos procedimientos de deposición.

10 **B. Material con constante dieléctrica alta (k alta)**

Para construir los transistores de la siguiente generación, es ventajoso trabajar con materiales que pueden reemplazar el dieléctrico puerta de dióxido de silicio en el que una pérdida de espesor continua dificulta de forma creciente el control de fugas de corriente. Esta clase de material más grueso, conocidos como "de k alta",
 15 reemplazará tecnología de dióxido de silicio comúnmente usada en dispositivos de alto rendimiento. "k alta" representa una constante dieléctrica alta, que es una medición de cuánta carga puede portar un material. De forma similar, materiales diferentes tienen una capacidad diferente para portar carga. El aire es el punto de referencia para esta constante y tiene un valor de "k" de 1. Los materiales de k alta, tales como dióxido de hafnio (HfO_2), dióxido de circonio (ZrO_2) y dióxido de titanio (TiO_2) tienen inherentemente una constante dieléctrica o "k" superior a 3,9, la k de dióxido de silicio. La constante dieléctrica también está relacionada directamente con el rendimiento del transistor. Cuando mayor sea k, mayor será la capacitancia del transistor, lo que significa que el transistor puede cambiar apropiadamente entre los estados "encendido" y "apagado", y tiene una corriente muy baja en el estado "apagado" y una corriente muy alta cuando se enciende. Típicamente, el espesor de estos materiales con k alta varía en el intervalo de aproximadamente unos pocos nanómetros a aproximadamente 10 nm, mientras que si se usa dióxido
 25 de silicio las necesidades de espesor serán tan finas como 1 nm a 90 nm de tamaño de nodo de tecnología, que es obviamente difícil de procesar y de controlar.

Usando materiales proporcionados por la presente invención, los materiales con k alta pueden aplicarse de un modo sencillo en diversas superficies y topografías a temperaturas de procesamiento bajas ventajosas, así como
 30 estamparse sencillamente mediante estampado litográfico directo.

Convencionalmente, los materiales de k alta se procesan por CVD (deposición química de vapor) y ALD (deposición de capa atómica), que requieren equipos caros, así como esquemas complejos de enmascaramiento y grabado.

35 **C. Recubrimientos ARC (antirreflectantes)**

Las figuras 2 y 3 muestran el uso de los presentes materiales en forma de películas finas como capas de recubrimiento antirreflectantes (ARC) durante el procesamiento y sobre la capa superior de estructuras de dispositivos acabados. Más específicamente, la figura 2 muestra cómo pueden aplicarse los materiales como capas
 40 BARC y TARC durante el procesamiento litográfico, y la figura 3 cómo se aplican los materiales como capa(s) ARC en superficies de componentes ópticos.

De este modo, el material puede aplicarse como capas antirreflectantes 205 en la parte inferior y/o como capas antirreflectantes 215 en la parte superior para usar en procesamiento litográfico. Los números de referencia 210 en la figura 2 representan una película de material de protección.

El material también puede usarse en la parte superior 310 de estructuras ópticas 305 para que actúe como capa de recubrimiento antirreflectante. El procesamiento también puede afinarse para dar como resultado el espesor de película deseado. El espesor de película de la capa ARC 310 debe optimizarse para cada estructura y usar longitudes de onda por separado.
 50

D. Capas de detención de grabado y CMP

El material también puede aplicarse como una capa de detección de grabado química en húmedo y en seco en
 55 procesamientos litográficos. También puede usarse en procesamientos de pulido mecánico químico.

E. Protección y sellado (OLED, etc.)

El material también puede usarse como recubrimiento protector de, por ejemplo, dispositivos emisores de luz orgánicos. La figura 4 muestra cómo puede aplicarse el material 420 a dispositivos emisores de luz orgánicos de cubierta/sellado que comprenden una estructura de tres capas con una capa de ánodo 405, al menos una capa orgánica 410 y una capa de cátodo 415, depositadas sobre un sustrato 400.
 60

F. Células solares orgánicas y ventanas activas

65 El material novedoso también puede usarse como una capa para mejorar la eficacia o de activación de energía solar

510 (véase la figura 5) por ejemplo en células solares conocidas como células TDS (sensibilizadas con tintes de titanio).

- Las células TDS usan dos láminas transparentes de vidrio 500, 525 con recubrimientos conductores y un electrolito 505, 510, 515, 520 emparedado entre las mismas, permitiendo de este modo usarlas como panel solar de tipo ventana. El número de referencia 505 representa una capa de ánodo, el 515 representa una(s) capa(s) orgánica(s) y el 520 representa una capa de cátodo. La figura 5 muestra cómo puede usarse el material como una capa para mejorar la eficacia 510 entre el ánodo 505 y el material orgánico 515. Las TDS producen actualmente electricidad comercialmente a aproximadamente el 10 % de eficacia y producen aproximadamente 50 vatios por metro cuadrado.
- Cuando se usan como ventana, tienen el potencial de ser capaces de reducir la ganancia de calor en un edificio y también proporcionar energía al mismo. Parte del atractivo de este tipo de célula es el coste potencialmente bajo de la misma y su construcción relativamente sencilla. Tiene una estructura cristalina de anatasa y es de blanca a semitransparente. Los electrodos y la exposición a la luz se proporcionan mediante una lámina de vidrio emparedada con recubrimientos conductores. El dióxido de titanio se trata con un tinte a base de rutenio-bipiridilo sintético en la superficie de incidencia de la luz y actúa junto con un electrolito de yoduro/triyoduro de la otra superficie conductora para producir un potencial de voltaje. La capa "negra" tiene un recubrimiento de catalizador, tal como carbón, sobre su capa de SnO_2 . El tinte fotoexcitado inyecta un electrón a través de la capa de TiO_2 , que se hace pasar a la superficie de SnO_2 y hacia fuera al circuito exterior. La capa de SnO_2 es conductora debido a la existencia de vacantes de oxígeno que actúan como donantes. Dentro del electrolito de yoduro este (yoduro/triyoduro) experimenta una oxidación en el tinte y la regeneración en el electrodo de SnO_2 recubierto con catalizador en el lado opuesto, manteniendo de este modo un equilibrio electrolítico y completando el circuito.

- Este tipo de célula solar tendrá un rendimiento superior particularmente a niveles de luz inferiores con respecto a los tipos de "semiconductores" de PV típicos debido a que no sufren la recombinación electrón-hueco en el material semiconductor, lo que afecta gravemente a la eficacia de células PV.

G. Filtros de películas finas ópticas

- Los materiales pueden aplicarse en estructuras de filtro de película fina en pila. La figura 6 muestra un ejemplo de un filtro de película fina. Los materiales son necesarios para la fabricación de un filtro de película fina: Un material con un índice alto 605 (materiales que pueden producirse según la presente invención) y un material de índice bajo 610 (por ejemplo SiO_2 metilsilsesquioxano y polímeros fluorados).

- Las figuras 7a y 7b muestran cómo puede afinarse el filtro de pila calentándolo. En las figuras se usan los números de referencia siguientes:

600	sustrato
605	capa de índice alto
610	capa de índice bajo
700	electrodo inferior
705	electrodo superior
710	almohadillas de contacto

- La figura 8 muestra otro ejemplo en el que se aplica la idea de filtro de película fina. La construcción puede realizarse también de modo que pueda afinarse térmicamente tal como se muestra anteriormente en la figura 7a y 7b. El número de referencia 805 representa la capa de índice alto según la presente invención y los números 810 y 815 representan la capa de índice bajo y una capa de material gruesa.

- La figura 9 muestra una cavidad de resonancia para un OLED (véase la figura 5) que comprende depositada en un sustrato 900 una capa de índice alto 905, una capa de índice bajo 910, un ánodo 915, una capa orgánica 920 y un cátodo de reflexión 925.

H. Rejillas de difracción ópticas y estructuras de rejilla de difracción de película fina híbridas mediante repujado, litografía holográfica y nanoimpresión

- La película recubierta, pero no totalmente endurecida, puede estamparse con una resolución muy fina por repujado (se pueden aplicar el repujado en caliente y el repujado por UV), litografía holográfica o nanoimpresión. Durante los procedimientos de repujado y nanoimpresión, las películas se estructuran presando mecánicamente un sello o una cuña estampados contra la superficie de la película, lo que da como resultado la imagen negativa replicada del sello o la cuña en la película. La estructura replicada se "congela" después mediante un procedimiento térmico y/o UV mientras que el sello/la cuña mecánico está aún en el sitio o justo después de retirar el sello/la cuña. Después de completar la etapa de replicación pueden aplicarse tratamientos adicionales tales como eliminaciones del disolvente.

Para lo fines de estampado de litografía holográfica, la película precisa contener componentes fotorreticulables que se hacen reaccionar, es decir, se reticulan, en el transcurso del proceso litográfico. Después de la litografía holográfica, es obligatorio, típicamente, el uso de tratamientos químicos adicionales para eliminar zonas no expuestas de la película.

- 5
- I. Recubrimientos resistentes a la abrasión con un índice de refracción alto**
- 10 Un esqueleto de óxido metálico (tal como Ti-O-Ti) genera una estructura de película muy resistente y dura. Por otra parte, el carácter orgánico de los materiales descritos en la presente invención proporciona una adhesión excelente a superficies plásticas. Para lograr una propiedad conocida como comportamiento resistente a la abrasión con películas finas en superficies plásticas relativamente débiles, se requiere que una adherencia dura, resistente y buena. Además, ya que las películas con resistencia a la abrasión se depositan típicamente en sustratos térmicamente inestables también se requieren temperaturas de procesamiento y de recocido bajas, lo que es uno de los objetivos clave para los usos descritos para la presente invención. También es preferente que la película resistente a la abrasión tenga un índice de refracción alto para que pueda usarse como recubrimiento antirreflectante y, simultáneamente, como película protectora.
- 15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de formación de una película fina sobre la parte superior de un sustrato, que comprende las etapas de

- aplicar sobre la superficie del sustrato una composición obtenida convirtiendo una composición de precursor de óxido metálico complejo en un producto intermedio, que está disuelto en una fase líquida y que puede polimerizarse;
- formar una capa fina sobre la superficie;
- eliminar el disolvente de la solución; y
- polimerizar el producto intermedio dando una película reticulada,

procesándose el producto intermedio a partir de la fase líquida para producir una película que tiene un espesor en el intervalo de 1 nm a 1000 nm con una única ejecución de la deposición, en el que la composición de precursor de óxido metálico complejo comprende al menos dos precursores de óxido metálico del grupo de halogenuros metálicos que tienen la fórmula I



en la que Me representa germanio, titanio, estaño, antimonio, tántalo, hafnio, circonio o silicio, X representa un halogenuro y m representa la valencia del metal, y alcóxidos metálicos que tienen la fórmula II



en la que R¹ representa un grupo alquilo alifático o alicíclico lineal o ramificado que opcionalmente está sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidróxido, carboxi, anhídrido, oxo, nitro y amido, y Me y m tienen el mismo significado que anteriormente, y

en el que existen dos tipos diferentes de moléculas presentes en relaciones molares de aproximadamente 1:10 a 10:1 para formar una mezcla de halogenuros metálicos y alcóxidos metálicos.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos uno de los precursores de óxido metálico de la composición de precursor de óxido metálico complejo se hace reaccionar con un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo funcional capaz de reaccionar con el elemento metálico del precursor para producir un producto intermedio que está disuelto en fase líquida y puede polimerizarse.

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el producto intermedio se procesa a partir de una fase líquida acuosa.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el producto intermedio se procesa a una temperatura superior a 500 °C para producir una película que tiene un espesor inferior a 500 nm para evitar daños en la película debidos a agrietamiento.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el producto intermedio se procesa para dar un recubrimiento con un índice de refracción alto.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la capa fina se recuece a una temperatura en el intervalo de 80 a 350 °C, para producir una película de óxido metálico que contiene al menos algunos residuos del compuesto orgánico.

7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que el producto intermedio se procesa a una temperatura de aproximadamente 150 °C para dar una película que tiene un índice de refracción de 1,9 o superior y a 350 °C para dar un índice de refracción de 2,0 o superior.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto orgánico contiene enlaces dobles de carbono sensibles a la radiación para permitir la polimerización del producto intermedio mediante fotoreticulación.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende formar una película fina sobre un sustrato seleccionado del grupo de vidrio, plásticos, papel, materiales cerámicos y laminados.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende formar un recubrimiento de película fina óptico o eléctrico sobre un sustrato.

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película fina forma una película

con un índice de refracción alto sobre la parte superior de una estructura de rejilla o actúa como una capa protectora sobre la parte superior de la estructura de rejilla.

- 5 **12.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende formar una película con una constante dieléctrica alta.
- 13.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende formar un recubrimiento antirreflectante.
- 10 **14.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende formar una capa de detención de grabado químico y en seco en un procesamiento litográfico.
- 15.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende formar un recubrimiento protector en un dispositivo emisor de luz orgánico.
- 15 **16.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende formar una capa para mejorar la eficacia en una célula solar.
- 20 **17.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende formar una rejilla de difracción óptica y una rejilla de difracción de película fina híbrida mediante repujado, litografía holográfica y nanoimpresión de la película fina.
- 18.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende formar un recubrimiento resistente a la abrasión con un índice de refracción alto.
- 25 **19.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la película fina se deposita sobre el sustrato mediante deposición por centrifugación.
- 20.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto intermedio es capaz de polimerizarse con la influencia de calor y opcionalmente por evaporación del disolvente.
- 30 **21.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el producto intermedio es capaz de polimerizarse para formar un polímero reticulado que tiene un peso molecular superior a 5.000 g/mol y de hasta 250.000 g/mol.
- 35 **22.** Un procedimiento de formación de una composición de precursor de óxido metálico tal como se ha definido en la reivindicación 1 que comprende las etapas de
 - 40 - proporcionar al menos dos reactivos de partida que comprenden una mezcla de halogenuros metálicos y alcóxidos metálicos de germanio, titanio, estaño, antimonio, tántalo, hafnio, circonio o silicio;
 - hacer reaccionar los reactivos entre sí para formar un producto de reacción que comprende un precursor de óxido metálico modificado;
 - recuperar el producto de reacción; y
 - 45 - hacer reaccionar el producto de reacción con un compuesto seleccionado del grupo de compuestos orgánicos, agua y soluciones acuosas para convertir el producto de reacción en un producto intermedio que sea adecuado para el procesamiento en fase líquida.
- 23.** El procedimiento según la reivindicación 22, en el que los reactivos comprenden precursores de óxido metálico que tienen el mismo elemento metálico o elementos metálicos diferentes y que están formados por halogenuros o alcóxidos o precursores combinados que tienen como ligandos tanto halogenuros como alcóxidos.
- 50 **24.** El procedimiento según la reivindicación 22 o 23, en el que la reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte, que opcionalmente se elimina después de la reacción.
- 55 **25.** El procedimiento según la reivindicación 24, en el que los reactivos comprenden al menos un precursor de elemento metálico y un disolvente reactivo.
- 26.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en el que el producto de reacción se hace reaccionar con compuestos orgánicos para formar complejos diferentes, o con agua o agua ácida para inducir la hidrólisis y la condensación de los precursores de óxido metálico.
- 60 **27.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 26, en el que el producto de reacción se neutraliza.
- 65 **28.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 27, en el que se neutralizan y se eliminan todos los subproductos ácidos.

- 29.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 28, en el que el producto de reacción intermedio se filtra usando, por ejemplo, filtración con presión o filtración por recirculación.
- 5 **30.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 29, en el que el producto de reacción se recupera en solución acuosa.
- 10 **31.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 30, en el que el producto de reacción se recupera en la solución formada por un disolvente orgánico y se disuelve en una fase acuosa mediante desplazamiento del disolvente.
- 15 **32.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 31, en el que el producto de reacción se recupera en solución acuosa y se disuelve en un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición superior al agua mediante desplazamiento del disolvente.
- 20 **33.** El procedimiento según la reivindicación 32, en el que el producto de reacción se disuelve en un éter cíclico, tal como gamma-butirolactona.
- 25 **34.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 33, en el que el compuesto orgánico es capaz de estabilizar el precursor de óxido metálico en una medida en la que no forme una matriz polimérica totalmente reticulada, que no sería soluble en un disolvente acuoso u orgánico.
- 30 **35.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 34, en el que el compuesto orgánico es un compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos, alcóxidos, cetonas, beta-dicetonas, acetilacetonas, bencilacetonas, óxidos de arilo, beta-cetoésteres, alcanolaminas, glicoles, oximas, alquilhidroxilaminas, beta-cetoaminas, bases de Shiff, tioles y aldehídos.
- 35 **36.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 35, en el que el compuesto orgánico contiene enlaces dobles de carbono.
- 37.** El procedimiento según la reivindicación 36, en el que el compuesto orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácidos acrílicos, ácidos (alc)acrílicos, ácido acético, ácido trifluoroacético y beta-dicetona.
- 38.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 37, en el que la relación molar entre el precursor de óxido metálico y el compuesto orgánico es de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5.
- 39.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 38, que comprende preparar una composición de precursor de óxido metálico o una composición de precursor de óxido multimetálico complejo.

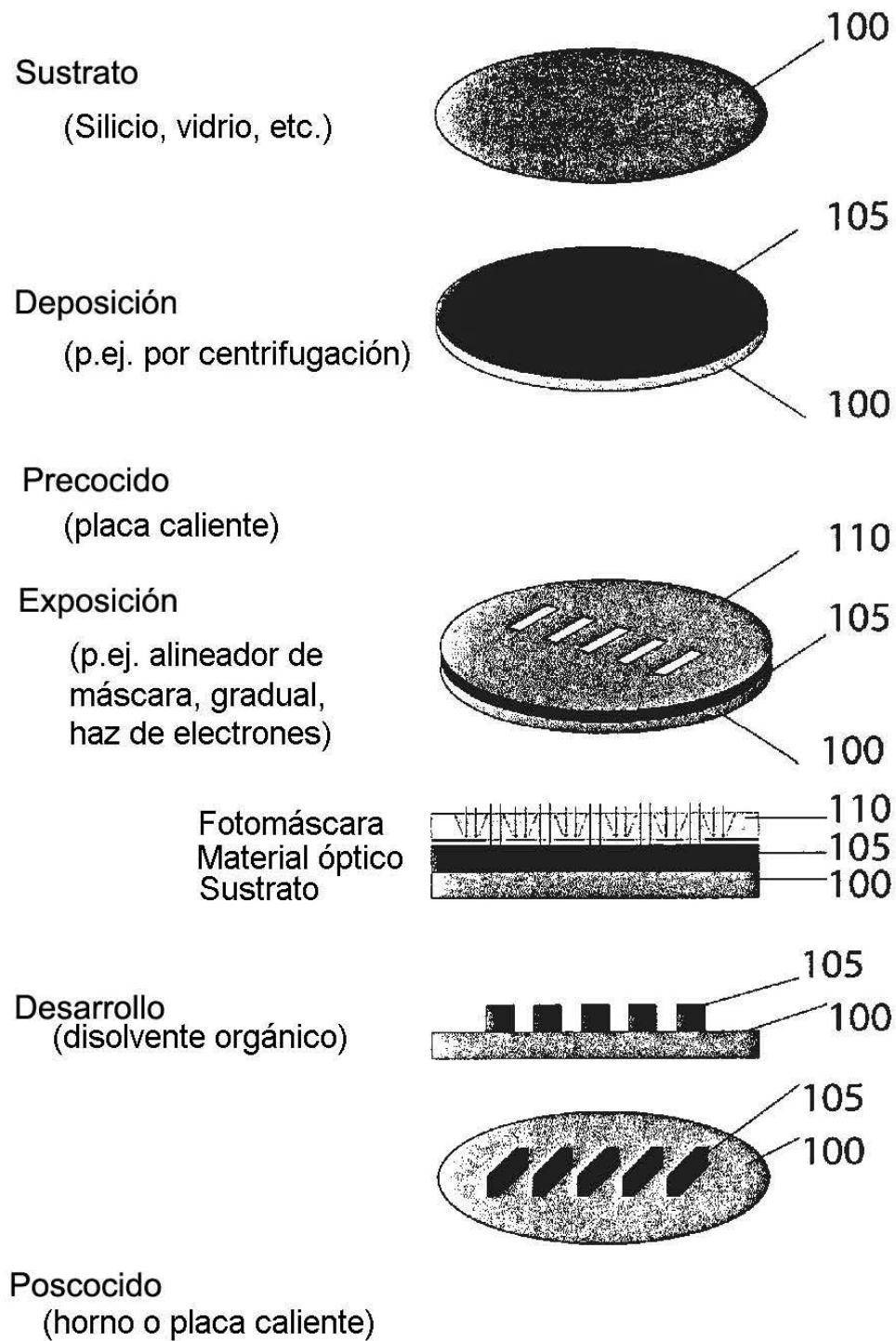


Fig. 1

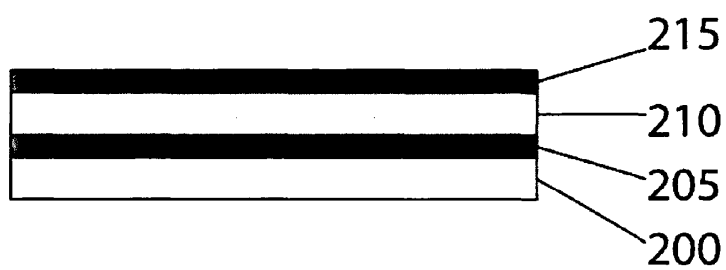


Fig. 2

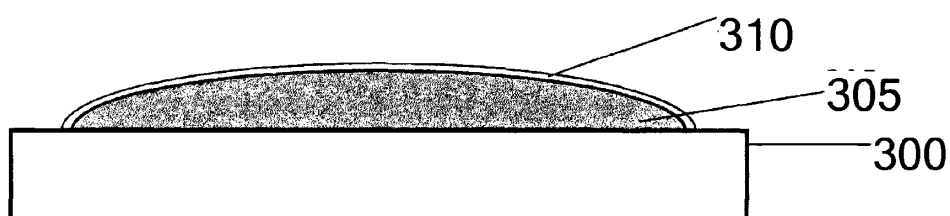


Fig. 3

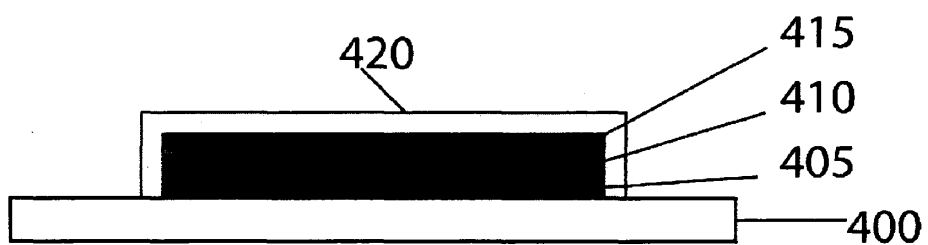


Fig. 4

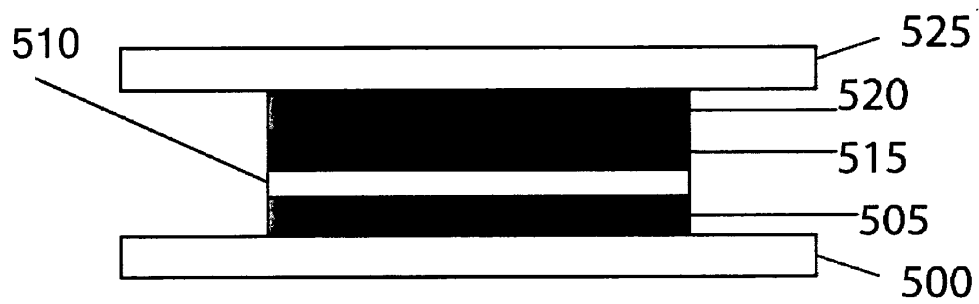


Fig. 5

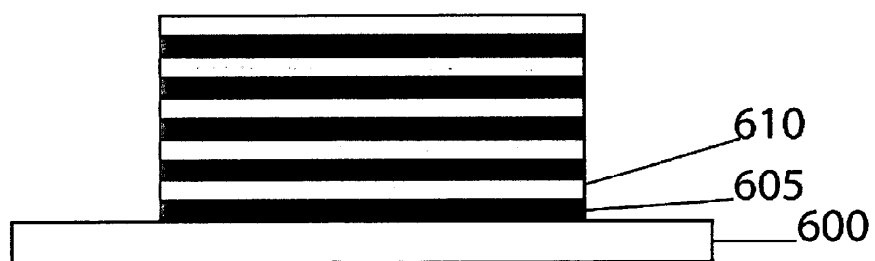


Fig. 6

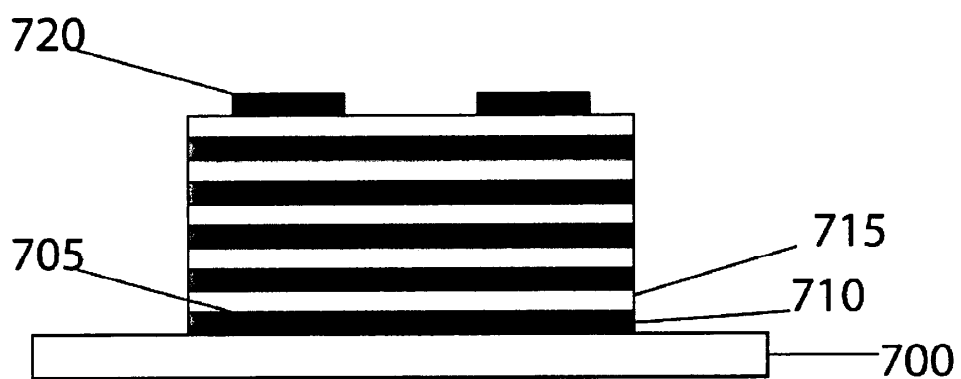


Fig. 7a

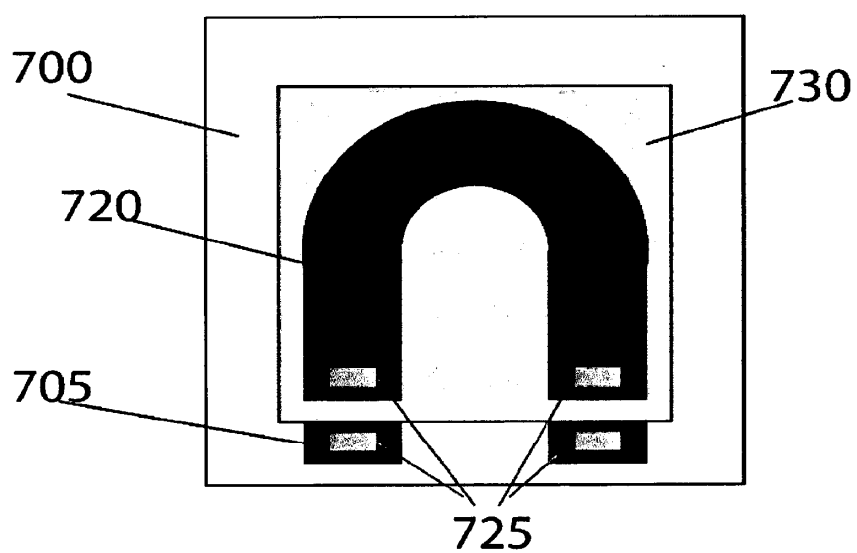


Fig. 7b

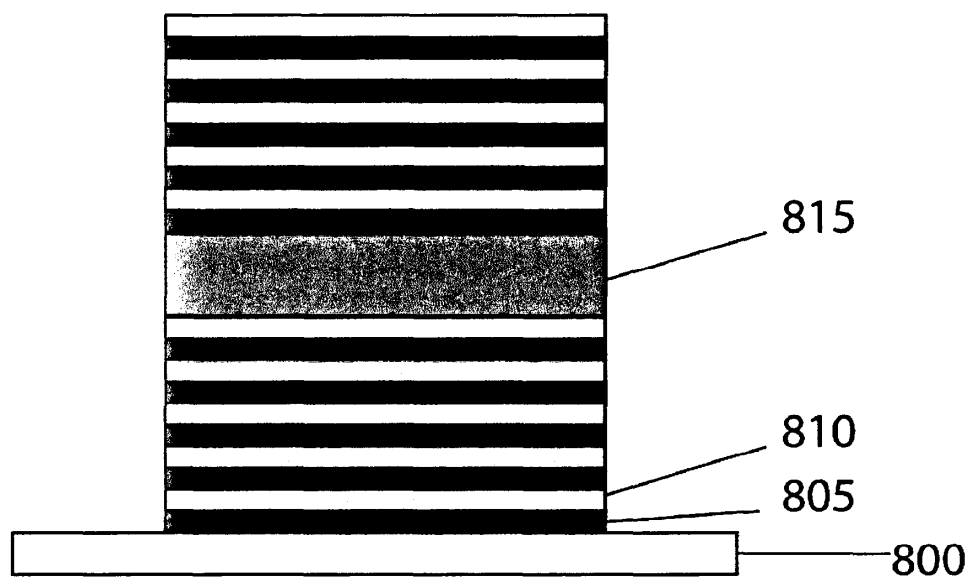


Fig. 8

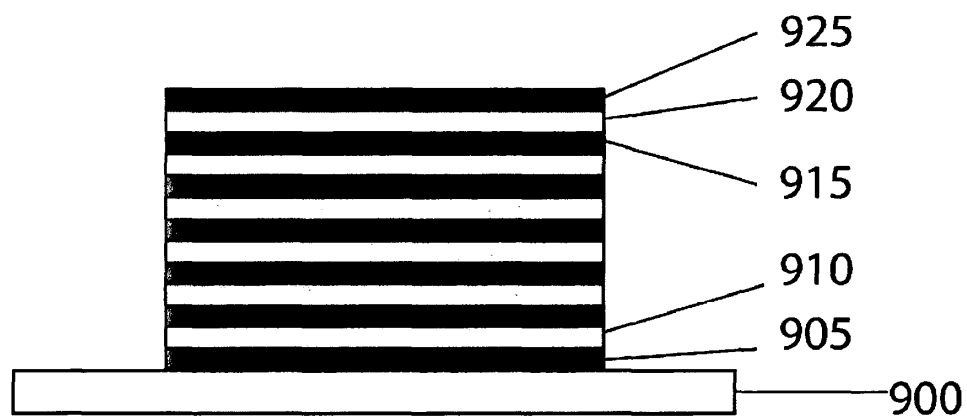


Fig. 9

Descripción del procedimiento de síntesis general

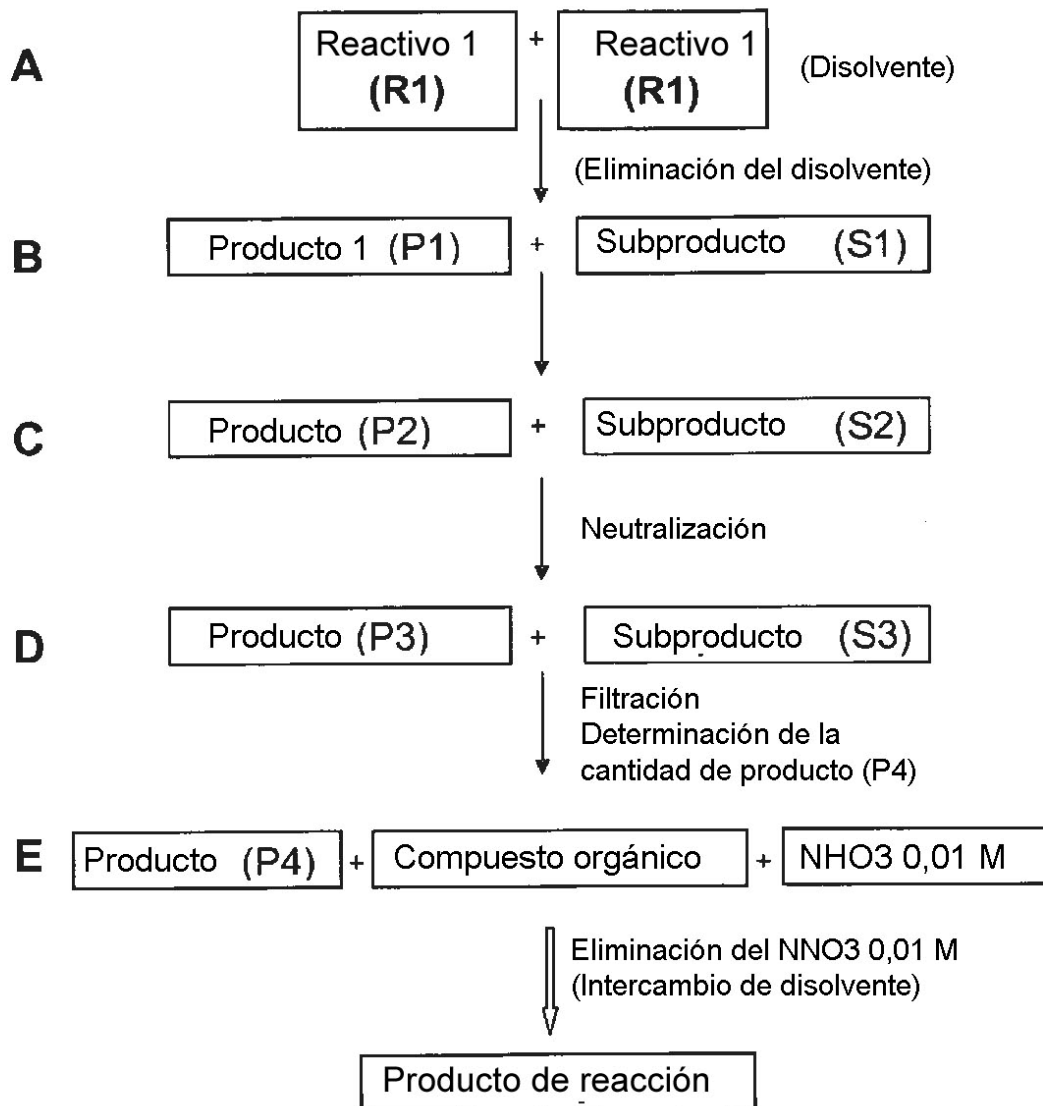


Fig. 10