

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 507**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

H01L 31/0216 (2006.01)

C09D 183/05 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

H01L 21/312 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/316 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2008 E 08836003 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2195398**

54 Título: **Método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, método para producir un material inorgánico base, agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, y dispositivo semiconductor**

30 Prioridad:

05.10.2007 JP 2007262513

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2013

73 Titular/es:

DOW CORNING TORAY CO., LTD. (50.0%)
1-5-1, Otemachi, Chiyoda-ku
Tokyo, 100-0004, JP y
DOW CORNING CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

HARIMOTO, YUKINARI;
MICHINO, TETSUYUKI;
KATSOULIS, ELIAS DIMITRIS;
KUSHIBIKI, NOBUO y
SUTO, MICHITAKA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 423 507 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

Método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, método para producir un material inorgánico base, agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, y dispositivo semiconductor

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, a un método para producir un material inorgánico base que tiene sobre la superficie un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, a un agente para formar un revestimiento que pueda convertirse en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, y a un dispositivo semiconductor en el cual al menos se forma una capa de semiconductor sobre un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio sobre un material inorgánico base.

10 Antecedentes de la técnica

Las propiedades básicas requeridas del sustrato usado para la formación de, por ejemplo, una capa electrodica, una capa semiconductor, una capa emisora de luz, y así sucesivamente, en un dispositivo semiconductor tal como, por ejemplo, una batería solar y dispositivos semejantes, son, entre otras, la ausencia de deformación, deterioro o tensión cuando se expone a las altas temperaturas del procedimiento de formación de la capa electrodica, la capa semiconductor, la capa emisora de luz, y así sucesivamente; ser muy plano; ausencia de alteraciones, por ejemplo, herrumbre, provocada por la humedad atmosférica; ausencia de defectos, tales como microagujeros, en la película semiconductor; y exento de alabeo, pelados y fisuras.

15 Acompañando a la tendencia de años recientes hacia dispositivos electrónicos y dispositivos semiconductores más ligeros, más pequeños y más diversos, y también en base a consideraciones económicas, la atención se está dirigiendo a elementos y dispositivos semiconductores, tales como baterías solares de película fina, transistores de película fina (TFTs) para dispositivos de pantallas de cristales líquidos del tipo reflexión, elementos para pantallas electroluminiscentes de película fina y así sucesivamente. En particular, con respecto a las baterías solares usadas en satélites, la reducción de peso es uno de los asuntos más críticos y hay una demanda para baterías solares de película fina de alta resolución. Los sustratos usados aquí incluyen sustratos metálicos, sustratos de vidrio, y sustratos cerámicos, y aunque éstos tienen superficies que son aparentemente planas, una estrecha inspección revela la presencia de asperezas microscópicas (por ejemplo, proyecciones, elevaciones, depresiones, trincheras, poros). La formación de una capa electrodica fina, una capa semiconductor fina, una capa emisora de luz fina, y así sucesivamente, sobre tal superficie da una capa fina no uniforme y no puede evitarse la generación de sitios defectuosos.

20 Por otra parte, acompañando el creciente grado de integración y el creciente número de capas en estos dispositivos semiconductores de película fina, los dispositivos semiconductores se han vuelto bastante complejos y los altos en escalón sobre la superficie de los dispositivos semiconductores han llegado a ser bastante sustanciales. Con el fin de hacer plana la topografía sobre la superficie de los dispositivos semiconductores o con el fin de proteger al dispositivo semiconductor del daño mecánico, daño químico, daño por contaminación estática, iónica, contaminación no iónica, contaminación por radiación, y así sucesivamente, se forma una película de pasivación sobre la superficie de los dispositivos semiconductores. Además, acompañando el creciente número de capas de circuitos eléctricos en los dispositivos semiconductores, puede formarse una película dieléctrica intercapas con el fin de proporcionar aislamiento eléctrico entre los conductores y conseguir el aplanamiento.

40 Las películas tipo óxido de silicio se usan típicamente para las películas dieléctricas intercapas y las películas de pasivación que se forman sobre las superficies de los dispositivos semiconductores. La deposición química en fase de vapor (CVD) y el revestimiento por rotación son ejemplos de los métodos usados para formar películas tipo óxido de silicio sobre superficies de dispositivos semiconductores; el uso del método de rotación sobre vidrio (SOG) para formar vidrios inorgánicos descrito en la referencia de patente 1 (JP H06-042478 B) y el uso del método SOG para formar vidrios orgánicos son ejemplos de los métodos usados para formar películas tipo óxido de silicio sobre superficies de dispositivos semiconductores mediante revestimiento por rotación.

45 Sin embargo, los revestimientos tipo óxido de silicio formados por aplicación de vidrio inorgánico mediante SOG experimentan formación de fisuras cuando su espesor de película supera 0,3 μm , lo cual ha necesitado múltiples revestimientos con el fin de enterrar, esto es, aplanar, los altos en escalón sobre los dispositivos semiconductores que tienen alturas en escalón de 1 μm o más. Por otra parte, el revestimiento en sí mismo tiene un mal rendimiento de aplanado en el caso de vidrios inorgánicos formados por SOG, lo cual ha necesitado de una etapa de aplanamiento basada en un decapado después de la formación del revestimiento.

50 Por otra parte, los revestimientos tipo óxido de silicio formados por vidrio orgánicos obtenidos por SOG tienen la capacidad de formar revestimientos tipo sílice exentos de fisuras a espesores de menos que 2 μm mediante una única aplicación. Sin embargo, como con los vidrios inorgánicos formados por SOG, el revestimiento en sí mismo tiene un mal rendimiento de aplanado, lo cual ha necesitado de una etapa de aplanamiento basada en un decapado después de la formación del revestimiento. También han existido otros problemas, tales como una alta higroscopicidad debida al gran número de grupos silanol y alcoxi residuales en el revestimiento tipo óxido de silicio,

el envenenamiento por carbono inducido por los grupos alcoxi residuales durante el tratamiento con el plasma de oxígeno, y la inferior fiabilidad eléctrica cuando se usa como un agente dieléctrico intercapas.

Como consecuencia de lo precedente, se han descrito métodos de mejora de los problemas asociados con los revestimientos tipo óxido de silicio formados por vidrios inorgánicos y orgánicos formados por SOG. Por ejemplo, en el método descrito en el documento JP H06-042477 B (referencia de patente 2), se reviste una disolución de resina de hidrogensilsesquioxano sobre un dispositivo electrónico; el disolvente se evapora para formar un revestimiento de resina de hidrogensilsesquioxano; y a continuación se forma un revestimiento tipo óxido de silicio formado por calentamiento de 150 a 1000°C. En el método descrito en el documento JP H03-183675 A (referencia de patente 3), se reviste una disolución de resina de hidrogensilsesquioxano sobre un sustrato, el disolvente se evapora para formar un revestimiento de resina de hidrogensilsesquioxano; y a continuación se forma un revestimiento tipo óxido de silicio similar a uno cerámico por calentamiento de 500 a 1000°C.

El mismo método también se describe en particular en el párrafo [0061] y en la figura 11(b) del documento JP 2005-026534 A (referencia de patente 4). En este método, la resina de hidrogensilsesquioxano en sí misma es fundida por calentamiento, lo cual da como consecuencia una excelente capacidad de aplanar los altos en escalón sobre la superficie del dispositivo semiconductor y hace innecesario el procedimiento de decapado. Además, puesto que la estructura de siloxano de la resina de hidrogensilsesquioxano no tiene grupos orgánicos, este método tiene la ventaja de evitar el problema del envenenamiento con carbono durante los tratamientos con plasma de oxígeno.

Sin embargo, no es fácil formar un revestimiento tipo óxido de silicio que tenga un espesor de película de 0,8 µm o más sin que se produzcan fisuras usando los métodos descritos en las referencias de patente 2 a 4 para formar películas tipo óxido de silicio. Como consecuencia, uno de los problemas de estos métodos ha sido su incapacidad para hacer completamente planos los altos en escalón de 0,8 µm o más sobre la superficie de dispositivos electrónicos y particularmente dispositivos semiconductores. Además, cuando se persigue la formación de un revestimiento tipo óxido de silicio de película gruesa usando estos métodos, pueden producirse fisuras y microagujeros en el revestimiento tipo óxido de silicio, lo cual ha dado lugar al problema de una reducción sustancial de la fiabilidad electrónica y, particularmente, de la fiabilidad del dispositivo semiconductor.

En los documentos JP 2007-111645 A (referencia de patente 5) y WO 2007/046560 A2 (referencia de patente 6) se describen métodos que resuelven estos problemas. Un dihidrógenpolisiloxano cíclico o ramificado se reviste sobre un sustrato inorgánico y el dihidrógenpolisiloxano se convierte en sílice mediante, por ejemplo, calentamiento, para formar una capa fina de vidrio tipo sílice sobre el sustrato inorgánico. Sin embargo, tanto el dihidrógenpolisiloxano cíclico como el ramificado son en general sintetizados a partir de un dihidrógendiclorosilano. El dihidrógendiclorosilano tiene un punto de ebullición de 8°C, es muy inflamable, y tiene una capacidad de hidrolizarse muy alta y, como resultado, requiere que se tomen precauciones exhaustivas con respecto a la manipulación para implantarse durante la síntesis del dihidrógenpolisiloxano cíclico o del ramificado. Además, debido a que tanto el dihidrógenpolisiloxano cíclico como el ramificado contienen la unidad $[H_2SiO_{2/2}]$, se requieren precauciones exhaustivas durante la producción y el almacenamiento. Esto es debido al hecho de que cuando están presentes impurezas activas para la reacción de condensación se produce vigorosamente una reacción de condensación deshidrogenante.

Sumario de la invención

Como resultado de una investigación intensa con el fin de desarrollar un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y un método de producir un material inorgánico base que tenga un revestimiento tipo óxido de silicio, donde estos métodos estarían exentos de los problemas anteriormente citados, los presentes inventores descubrieron que puede formarse un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano sobre un material inorgánico base y a continuación tratarse a altas temperaturas en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen).

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, un método para producir un material inorgánico base que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, un agente para formar un revestimiento que pueda convertirse en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, y un dispositivo semiconductor que use un sustrato inorgánico que tiene un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, el cual está en cada caso exento de los problemas anteriormente citados. Esto es, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que use un polímero tipo hidrogenosiloxano que no requiera la implantación de precauciones exhaustivas durante la producción y el almacenamiento, y que pueda aplanar un material inorgánico base y, en particular, que pueda aplanar un sustrato inorgánico cuya superficie exhiba asperezas microscópicas, en el que el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio formado de este modo está exento de fisuras y microagujeros incluso a un espesor de película superior a 1,0 µm, no contiene sustancialmente grupos silanol que inducen la higroscopicidad, y no contiene sustancialmente grupos alcoxi que inducen el envenenamiento por carbono.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un material inorgánico base que tenga dicho revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un agente que forme un revestimiento que pueda convertirse en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. Un

objeto más de la presente invención es proporcionar un dispositivo semiconductor que use el material inorgánico base anteriormente mencionado, que es muy fiable y muy durable, y que puede tomar la forma de una película fina.

La presente invención se refiere a:

- 5 [1] Un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, que comprende formar un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



- 10 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de 0,01 ≤ n ≤ 0,80, y n+m = 1) sobre la superficie de un material inorgánico base; y a continuación calentar el material inorgánico base revestido a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen) para convertir el revestimiento en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

[1-1] Un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [1], en el que n es un número con un valor medio de 0,05 ≤ n ≤ 0,50 en la fórmula de la unidad de siloxano (1).

- 15 [1-2] Un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [1] o [1-1], en el que R es un grupo metilo, un grupo fenilo, o un grupo metilo y un grupo fenilo en la fórmula de la unidad de siloxano (1).

[2] El método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [1], en el que el gas inerte es gas nitrógeno.

- 20 [2-1] El método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [1-1] o [1-2], en el que el gas inerte es gas nitrógeno.

[3] El método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [1] o [2], en el que la temperatura de calentamiento es 300 a 600°C.

[3-1] El método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [1-1], [1-2] o [2-1], en el que la temperatura de calentamiento es 300 a 600°C".

- 25 La presente invención se refiere además a:

"[4] Un método para producir un material inorgánico base que tiene sobre la superficie un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, que comprende formar un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



- 30 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de 0,01 ≤ n ≤ 0,80, y n+m = 1) sobre la superficie de un material inorgánico base; y a continuación calentar el material inorgánico base revestido a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen) para convertir el revestimiento en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

- 35 [4-1] Un método para producir un material inorgánico base que tiene sobre la superficie un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [1], en el que n es un número con un valor medio de 0,05 ≤ n ≤ 0,50 en la fórmula de la unidad de siloxano (1).

- 40 [4-2] Un método para producir un material inorgánico base que tiene sobre la superficie un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [4] o [4-1], en el que R es un grupo metilo, un grupo fenilo, o un grupo metilo y un grupo fenilo.

[4-3] Un método para producir un material inorgánico base que tiene sobre la superficie un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [4], [4-1] o [4-2], en el que el gas inerte es gas nitrógeno.

[4-4] Un método para producir un material inorgánico base que tiene sobre la superficie un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [4], [4-1], [4-2] o [4-3], en el que la temperatura de calentamiento es 300 a 600°C".

- 45 [5] El método para producir un material inorgánico base según [4], en el que el material inorgánico base es un sustrato metálico, un sustrato cerámico, un sustrato de vidrio, un sustrato de cuarzo o un dispositivo electrónico.

[5-1] El método para producir un material inorgánico base según [4-1], [4-2], [4-3] o [4-4], en el que el material inorgánico base es un sustrato metálico, un sustrato cerámico, un sustrato de vidrio, un sustrato de cuarzo o un dispositivo electrónico.

[6] El método para producir un material inorgánico base según [5], en el que el sustrato metálico es una placa metálica fina y flexible.

[6-1] El método para producir un material inorgánico base según [5-1], en el que el sustrato metálico es una placa metálica fina y flexible.

5 [7] El método para producir un material inorgánico base según [6], en el que la placa metálica fina y flexible es una lámina de acero inoxidable.

[7-1] El método para producir un material inorgánico base según [6-1], en el que la placa metálica fina y flexible es una lámina de acero inoxidable”.

La presente invención se refiere adicionalmente a:

10 “[8] Un agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, que comprende (A) un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



15 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de $0,0 \leq n \leq 0,80$, y $n+m = 1$), o comprende el componente (A) y (B) un disolvente orgánico en una cantidad requerida para la disolución o dilución del componente (A), y que puede convertirse en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio calentando a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen).

[9] El agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [8], en el que n es un número con un valor medio de $0,05 \leq n \leq 0,50$ en la fórmula de la unidad de siloxano (1).

20 [10] El agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [8] o [9], en el que en la fórmula de la unidad de siloxano (1) R es metilo, fenilo, o metilo y fenilo.

[10-1] El agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [8], [9] o [10], en el que el gas inerte es gas nitrógeno.

25 [10-2] El agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según [8], [9], [10] o [10-1], en el que la temperatura de calentamiento es 300 a 600°C.”

La presente invención se refiere además a:

“[11] Un método para producir un dispositivo semiconductor que comprende: formar un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



30 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de $0,01 \leq n \leq 0,80$, y $n+m = 1$) sobre la superficie de un material inorgánico base; y a continuación calentar el material inorgánico base revestido a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen) para convertir el revestimiento en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio; y a continuación formar la capa de semiconductor sobre el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio del sustrato metálico”.

35 [12] El método según [11], en el que el sustrato metálico es una lámina de acero inoxidable; la capa de semiconductor es una capa fina de un semiconductor de silicio o una capa fina de un semiconductor compuesto; y el dispositivo semiconductor es una batería solar de película fina.

40 Según el método de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio usando el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano, es posible formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio sobre un material inorgánico base tomando precauciones menos extensas durante las fases de formación y almacenamiento en comparación con el método convencional.

45 El método de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio de la presente invención tienen la capacidad de aplanar un material inorgánico base, en particular tienen la capacidad de hacer plana la superficie de un sustrato inorgánico que exhibe asperezas microscópicas y, específicamente, tienen la capacidad de aplanar incluso superficies que exhiban una aspereza superficial de 10 nm o más. Además, tienen la capacidad de aplanar un material inorgánico base y, particularmente, la superficie de un dispositivo electrónico que presenta diferencias de altura y, específicamente, tienen la capacidad de aplanar incluso superficies que tienen un alto en escalón de 1,0 μm o más.

50 El revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que se forma está exento de fisuras y microagujeros incluso a un

espesor de película que supere 1,0 µm, no contiene sustancialmente grupos silanol que inducen higroscopicidad y no contiene sustancialmente grupos alcoxi que inducen el envenenamiento por carbono.

5 El agente de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, cuando se reviste sobre un material inorgánico base y se calienta a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen), se convierte en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio; este revestimiento cerámico tipo óxido de silicio está exento de fisuras y microagujeros incluso a un espesor de película que supere 1,0 µm, no contiene sustancialmente grupos silanol que inducen higroscopicidad y no contienen sustancialmente grupos alcoxi que inducen el envenenamiento por carbono.

10 El dispositivo semiconductor de la presente invención, debido a que comprende al menos una capa de un semiconductor formada sobre el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio sobre un sustrato metálico, exhibe una excelente fiabilidad y durabilidad y puede tomar la forma de una película fina.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama transversal de una lámina de acero inoxidable que porta un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio sobre un lado, según el ejemplo práctico 1 de la presente invención.

15 La figura 2 es un diagrama transversal de una placa fina de vidrio que porta un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio sobre ambos lados, según el ejemplo práctico 3 de la presente invención.

20 La figura 3 es un diagrama transversal de un dispositivo semiconductor que es una realización de la presente invención; este dispositivo semiconductor tiene una capa de un semiconductor sobre el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio de la lámina de acero inoxidable que porta un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio sobre un lado.

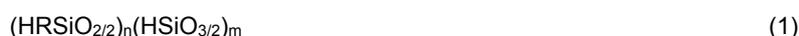
La figura 4 es un diagrama transversal de la célula de batería solar con un semiconductor compuesto de película fina del ejemplo práctico 4 de la presente invención.

Descripción de los símbolos de referencia

- 1: revestimiento cerámico tipo óxido de silicio
- 25 2: lámina de acero inoxidable
- 3: placa fina de vidrio
- 4: capa fina de un semiconductor
- 5a: capa fina de electrodo con parte posterior de Mo
- 5b: capa fina de electrodo transparente ITO
- 30 6: capa fina intermedia de CdS de alta resistencia
- 7: capa fina absorbente de luz tipo CIGS que comprende CuInGaSe_2
- 8: capa fina semiaislante de ZnO .

El mejor modo de llevar a cabo la invención

35 El método de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y el método de la presente invención para producir un material inorgánico base que tiene un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio sobre la superficie, se caracterizan cada uno por: formar un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



40 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C_{1-10} y un grupo arilo de C_{6-10} , n es un número con un valor medio de $0,01 \leq n \leq 0,80$, y $n+m = 1$) sobre la superficie de un material inorgánico base; y a continuación calentar el material inorgánico base revestido a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen) para convertir el revestimiento en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

45 El copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) es un copolímero que comprende la unidad $(\text{HRSiO}_{2/2})$ y la unidad $(\text{HSiO}_{3/2})$, y se convierte en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio cuando se coloca a altas temperaturas, es decir, 300 a 600°C, en un gas inerte o un gas inerte que contenga oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen).

En la fórmula de la unidad de siloxano (1), R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C_{1-10} y un grupo arilo de C_{6-10} . Este alquilo puede ser ejemplificado por metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo y octilo. El arilo puede ser ejemplificado por fenilo, toliilo y xililo. Desde los puntos de vista de la facilidad de producción y de la facilidad de conversión en el óxido cerámico de silicio, R es preferiblemente metilo, fenilo, o metilo y fenilo.

En la fórmula de la unidad de siloxano (1), n es en promedio $0,01 \leq n \leq 0,80$, en donde $n+m = 1$. Cuando n es menor que 0,01, se produce fácilmente gelificación durante la síntesis del copolímero representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1), e, incluso cuando no se produce gelificación durante la síntesis, se ve una tendencia en la que este copolímero experimenta un aumento del peso molecular durante el almacenamiento en forma de disolución. Además, el revestimiento es susceptible de fisurarse durante la conversión en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio por calentamiento a altas temperaturas. Preferiblemente, n es al menos 0,05 basado en la consideración de la estabilidad durante y después de esta síntesis y basado en la consideración de la resistencia a la formación de fisuras durante la conversión en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. Cuando n es mayor que 0,80, el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio no tiene una dureza aceptablemente alta y, debido al contenido relativamente alto de grupos orgánicos en el copolímero, no se obtiene una resistencia al decapado satisfactoria en ningún procedimiento de tratamiento con plasma de oxígeno llevado a cabo después de la formación del revestimiento. Preferiblemente, n no es mayor que 0,50 basado en la consideración de la dureza del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y de su resistencia al decapado. Así, en base a las consideraciones precedentes, n tiene preferiblemente un valor medio de $0,05 \leq n \leq 0,50$.

La estructura molecular de este copolímero varía en función del valor numérico de n y puede ser, por ejemplo, una estructura de cadena ramificada, una estructura ramificada, una estructura de red, una estructura tridimensional. El grado de ramificación aumenta cuando el valor numérico de n tiende a 0,01, dando lugar a una estructura tridimensional. El grado de ramificación disminuye cuando el valor numérico de n tiende a 0,80, dando lugar a una estructura de cadena ramificada. El peso molecular promedio en peso de este copolímero no está particularmente limitado, pero preferiblemente es al menos 1.000 y no mayor que 100.000 con el fin de, a través del flujo de la masa fundida durante el calentamiento, aplanar el material inorgánico base, particularmente las asperezas sobre un sustrato metálico, un sustrato cerámico o un sustrato de vidrio, y las asperezas y altos en escalón sobre un dispositivo electrónico o semiconductor.

Este copolímero es un líquido o un sólido a temperatura ambiente. La viscosidad del copolímero líquido no está particularmente limitada. El punto de ablandamiento del copolímero sólido no está particularmente limitado, pero preferiblemente no es mayor que 400°C desde el punto de vista de la fluidez de la masa fundida durante el calentamiento.

El método de producir el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) no está particularmente limitado en tanto y cuanto pueda producirse un copolímero que comprenda la unidad ($HRSiO_{2/2}$) y la unidad ($HSiO_{3/2}$). Por ejemplo, la producción puede llevarse fácilmente a cabo sometiendo n moles de (a) un organohidrógendiclorosilano representado por la fórmula $HRSiX_2$ (R en la fórmula es un grupo orgánico seleccionado del que consiste en un grupo alquilo de C_{1-10} y un grupo arilo de C_{6-10} , X es un átomo de halógeno o un grupo alcoxi) a una cohidrólisis/condensación con m moles de (b) $HSiX_3$ (X en la fórmula es un átomo de halógeno o un grupo alcoxi) en una relación molar tal que $0,01 \leq n \leq 0,80$ y $n+m = 1$ en un líquido mixto de disolvente orgánico no polar, ácido clorhídrico, y tensioactivo iónico y sometiendo a continuación la capa de disolvente orgánico no polar que contiene el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano producido a lavado con agua, secado, y separación por destilación de los componentes volátiles, tales como el disolvente orgánico no polar o el alcohol que se origina del grupo alcoxi.

Este R es preferiblemente sólo el grupo metilo, sólo el grupo fenilo, o un grupo metilo y un grupo fenilo. El disolvente orgánico no polar usado en la presente memoria puede ejemplificarse mediante disolventes orgánicos tipo hidrocarburos aromáticos y disolventes orgánicos tipo hidrocarburos alifáticos. Los disolventes orgánicos tipo hidrocarburos aromáticos pueden ejemplificarse mediante tolueno y xileno, mientras que los disolventes orgánicos tipo hidrocarburos alifáticos pueden ejemplificarse mediante hexano, heptano, octano y ciclohexano.

El ácido clorhídrico usado en la presente memoria es preferiblemente ácido clorhídrico concentrado y más preferiblemente es ácido clorhídrico que tiene un contenido de cloruro de hidrógeno de 15 a 37% en masa. El contenido de cloruro de hidrógeno está preferiblemente en el intervalo de 10 a 80% en masa con referencia al disolvente orgánico no polar.

El tensioactivo iónico usado en la presente memoria inhibe la gelificación que se produciría debido a la rápida hidrólisis/condensación y a la condensación del hidrógendiclorosilano y promueve la cohidrólisis/condensación con el organohidrógendiclorosilano. Este tensioactivo iónico engloba tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros.

El tensioactivo aniónico puede ejemplificarse mediante sales de metales alcalinos de ácidos hidrocarburo alifático-sulfónicos, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácidos alquilo de C_{6-20} -sulfónicos y sales de metales alcalinos de ácidos alqueno de C_{6-20} -sulfónicos; sales de metales alcalinos de ácidos alquilbencenosulfónicos; ácidos

hidrocarburo alifático-sulfónicos, por ejemplo ácidos alquilo de C₆₋₂₀-sulfónicos y ácidos alqueno de C₆₋₂₀-sulfónicos; ácidos alquilbencenosulfónicos; sales de metales alcalinos de ésteres alquil-sulfato; y sales de metales alcalinos de ácidos grasos superiores. Los metales alcalinos referenciados en la presente memoria son preferiblemente sodio y potasio.

- 5 El tensioactivo catiónico puede ejemplificarse mediante sales de amonio cuaternario, por ejemplo, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de benciltributilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio y cloruro de tetrabutylamonio; y mediante hidroccloruros de alquilamina, por ejemplo, hidroccloruro de dodecilamina.

- 10 El tensioactivo anfótero puede ejemplificarse mediante 2-alquil-N-carboximetil-N-hidroxiethylimidazolio betaína, undecilcarboximetoxiethylcarboximetilimidazolio betaína, undecilhidroxiethylimidazolio betaína, undecil-N-hidroxiethyl-N-carboximetilimidazolio betaína, hidroccloruro de alquildiaminoethylglicina, estearildihidroxiethyl betaína, ácido estearildimetilaminoacético betaína y estearildimetil betaína de sodio.

El tensioactivo iónico se usa preferiblemente en una concentración de 0,01 a 50% en masa y más preferiblemente en una concentración de 0,1 a 1,0% en masa, en cada caso con referencia al agua en el ácido clorhídrico.

- 15 La reacción de cohidrólisis/condensación se realiza, por ejemplo, mediante la adición gota a gota de una disolución en el disolvente orgánico no polar que contiene el organohidrógendiclorosilano y el hidrógeniclorosilano en una mezcla del disolvente orgánico no polar, ácido clorhídrico y tensioactivo iónico, y agitando. En este caso, la agitación se lleva preferiblemente a cabo durante la adición gota a gota.

- 20 Cuando el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano producido representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) es un líquido a temperatura ambiente, puede suministrarse sin dilución con un disolvente orgánico al revestimiento sobre la superficie del material inorgánico base. Sin embargo, este copolímero es preferiblemente diluido con un disolvente orgánico cuando exhibe una viscosidad que no permite la aplicación de un revestimiento fino. Cuando el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) es un sólido a temperatura ambiente, puede suministrarse al revestimiento sobre la superficie del material inorgánico base sin disolución en un disolvente orgánico en aquellos casos en los que puede licuarse a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición térmica. Sin embargo, el copolímero es preferiblemente disuelto en un disolvente orgánico cuando exhibe una viscosidad de la masa fundida que no permite la ejecución de un revestimiento fino. La disolución en un disolvente orgánico se requiere cuando el copolímero es un sólido a temperatura ambiente y tiene un punto de ablandamiento que es mayor que la temperatura a la cual comienza la descomposición.

- 30 El agente de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio característicamente comprende (A) un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



- 35 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de 0,0 ≤ n ≤ 0,80, y n+m = 1) o comprende el componente (A), y (B) un disolvente orgánico en la cantidad requerida para la disolución o dilución del componente (A), y que puede convertirse en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio calentando a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen). Como se describió anteriormente, el componente (B) es innecesario cuando el componente (A) en sí mismo puede ser finalmente revestido sobre la superficie del material inorgánico base. La disolución o dilución por el componente (B) llega a ser innecesaria cuando el componente (A) no es por sí mismo capaz de ser revestido finamente sobre la superficie del material inorgánico base.

- 45 El R y el valor de n preferibles en la fórmula de la unidad de siloxano (1) son los mismos que los escritos en el párrafo 3 de la página 7, la estructura molecular, las propiedades y el método para la preparación escrita del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano son los mismos que los escritos en los párrafos 4 y 5 de la página 7, el gas preferible es el mismo que el escrito en párrafo 3 de la página 11, y la temperatura y el tiempo preferibles son los mismos que los escritos en el párrafo 4 de la página 11.

- 50 El disolvente orgánico como componente (B) no está particularmente limitado en tanto y cuanto no tenga ningún efecto perjudicial y no sea capaz de disolver o diluir uniformemente el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano como componente (A). Tales disolventes orgánicos pueden ejemplificarse específicamente mediante alcoholes tales como metanol, etanol, y así sucesivamente; disolventes tipo cellosolve tales como metil cellosolve, es decir, etilenglicol monometil éter, etil cellosolve, es decir, etilenglicol monoetil éter; disolventes tipo cetonas tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona; disolventes tipo ésteres tales como acetato de butilo, acetato de isoamilo, acetato de metil cellosolve, es decir, acetato de etilenglicol metil éter, acetato de etil cellosolve, es decir, acetato de etilenglicol etil éter; y disolventes tipo siliconas tales como oligómeros de dimetilsiloxano en forma de cadena (por ejemplo, 1,1,1,3,3,3-hexametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano), oligómeros cíclicos de dimetilsiloxano (por ejemplo, 1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-tetraciclósiloxano, 1,3,5,7-tetrametil-tetraciclósiloxano),

compuestos de alquilsilano (por ejemplo, tetrametilsilano, dimetildietilsilano). Otros ejemplos son mezclas de dos o más de los disolventes orgánicos precedentes.

El agente de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio puede contener, en tanto y cuanto no haya ningún efecto negativo sobre el componente (A), componentes opcionales además de los componentes (A) y (B). Un catalizador para una reacción de condensación deshidrogenante es un ejemplo de tal componente opcional. Ejemplos específicos son catalizadores de compuestos de platino tales como ácido cloroplatínico, complejos de platino/alqueno, complejos de platino/ β -dicetonas, complejos de platino/diviniltetrametildisiloxanos, disoluciones de ácido cloroplatínico modificado con alcoholes; catalizadores de tetraalcoxititanio; catalizadores de compuestos tipo organoestaño; y catalizadores ácidos tales como ácido clorhídrico y ácido acético. Puesto que estos catalizadores aceleran la reacción de condensación deshidrogenante del componente (A) pueden añadirse inmediatamente antes del revestimiento en cantidades de pequeñas a trazas.

Otro componente opcional son los polvos inorgánicos finamente divididos. Ejemplos de polvos inorgánicos finamente divididos son las partículas microesféricas inorgánicas, los microtubos inorgánicos y las microplacas inorgánicas, en las que la sílice coloidal y la alúmina coloidal son ejemplos representativos. El co-uso de un polvo inorgánico finamente dividido con el componente (A) puede mejorar la durabilidad y las propiedades (por ejemplo, la resistencia y el coeficiente de expansión térmica) del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio formado por conversión por calentamiento a altas temperaturas. Se prefiere la sílice coloidal para este polvo inorgánico finamente dividido.

Una relación de mezcla preferida entre el componente (A) y la sílice coloidal es 1 a 100 partes en peso de la última por 100 partes en peso de la anterior. La sílice coloidal se usa preferiblemente en un disolvente orgánico con un punto de ebullición menor que 200°C. La mezcla del componente (A) y de la sílice coloidal dispersada en el disolvente orgánico tiene que tener una viscosidad adecuada para la ejecución de un revestimiento fino sobre la superficie del material inorgánico base.

En tanto y cuanto pueda formarse un revestimiento uniforme, no hay ninguna limitación particular en la presente invención acerca del procedimiento por el cual se forma el revestimiento que comprende el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) sobre la superficie del material inorgánico base. Los métodos siguientes son ejemplos específicos de este procedimiento.

(1-1) El copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano que es sólido a temperatura ambiente es licuado por calentamiento y revestido sobre la superficie del material inorgánico base mediante revestimiento por rotación, pulverización, cepillado, goteo u otra técnica;

(1-2) El copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano que es líquido a temperatura ambiente es revestido sobre la superficie del material inorgánico base mediante revestimiento por rotación, pulverización, cepillado, goteo u otra técnica, o una disolución del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano en un disolvente orgánico es revestida sobre la superficie del material inorgánico base mediante revestimiento por rotación, pulverización, cepillado, goteo u otra técnica; o

(1-3) El material inorgánico base se sumerge en, y se separa de, una disolución en un disolvente orgánico del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano, o, cuando el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano es un sólido a temperatura ambiente, el material inorgánico base se sumerge en, y se separa del, copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano que ha sido licuado por calentamiento, o, cuando el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano es un líquido a temperatura ambiente, el material inorgánico base se sumerge en y se separa del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano por sí mismo.

(2) A continuación, cuando se requiere, el disolvente orgánico se separa mediante, por ejemplo, reposo, soplado con aire caliente, y calentamiento en un horno de convección forzada.

El espesor del revestimiento que comprende el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) no está particularmente limitado, en tanto y cuanto sea al menos un espesor suficiente para aplanar, una vez que se haya llevado a cabo la conversión del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio por calentamiento a altas temperaturas, las asperezas o altos en escalón sobre la superficie del material inorgánico base. Entre los materiales inorgánicos bases, la profundidad (diferencia entre el punto más alto y el punto más profundo) de las asperezas microscópicas sobre la superficie del material inorgánico base es en general de 10 nm o de 100 nm a 1 μ m, lo cual requiere que el espesor del revestimiento en consideración sea mayor que éste. Sin embargo, dependiendo del tipo del sustrato inorgánico, la profundidad (diferencia entre el punto más alto y el punto más profundo) de las asperezas microscópicas sobre la superficie es de varios cientos de nanómetros a varios micrómetros (por ejemplo, 200 nm a 3 μ m), lo cual requiere que el espesor del revestimiento en consideración sea mayor que éste. Considerando dispositivos electrónicos dentro de la gama de los materiales inorgánicos base, y particularmente dispositivos semiconductores, dispositivos de cristales líquidos, o placas de circuitos impresos, el alto en escalón sobre estas superficies es típicamente de varios cientos de nanómetros a varios micrómetros (por ejemplo, 500 nm a 6 μ m), lo cual requiere que el espesor del revestimiento en consideración sea mayor que éste.

El revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que puede obtenerse por conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) calentando a altas temperaturas, puede formar, debido a que se caracteriza por ser más resistente a la formación de fisuras que los revestimientos tipo óxido de silicio de las resinas de hidrogensilsesquioxano conocidas hasta ahora, un revestimiento sin fisuras incluso a un espesor de revestimiento de 1 μm y por encima, 1,5 μm y por encima, ó 2 μm y por encima. El límite superior del espesor de este revestimiento no es crítico; sin embargo, el límite superior no tiene que ser mayor que el espesor que puede formarse sobre la superficie del material inorgánico base y puede llegar a un espesor en el cual no haya ningún residuo de los materiales y no tenga ningún efecto perjudicial con respecto al comportamiento una vez que se haya llevado a cabo la conversión en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio por calentamiento a altas temperaturas (por ejemplo, hasta 10 μm).

El material inorgánico base para la formación del revestimiento tipo óxido de silicio tiene que ser capaz de soportar las temperaturas que se producen cuando se lleva a cabo la conversión en el revestimiento tipo óxido de silicio por calentamiento del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1). Por lo tanto, tiene que tener una resistencia de al menos 350°C, preferiblemente más que 600°C, y más preferiblemente de al menos 700°C. Además, este material inorgánico base tiene que tener una resistencia mecánica y una durabilidad capaces de soportar las tensiones y desplazamientos encontrados durante el procesado y uso de la superficie.

Ejemplos representativos del material inorgánico base son sustratos inorgánicos tales como sustratos metálicos, sustratos cerámicos, sustratos de vidrio, y sustratos de cuarzo, y dispositivos electrónicos. Estos sustratos inorgánicos, por ejemplo, sustratos metálicos, sustratos cerámicos, sustratos de vidrio, y sustratos de cuarzo, pueden ser gruesos y carentes de flexibilidad o pueden ser finos y poseer flexibilidad, y pueden constituir una porción de un componente o un dispositivo o un instrumento electrónico. Sin embargo, para usar en elementos y dispositivos semiconductores, tales como baterías solares de película fina, transistores de película fina (TFTs) para pantallas de cristal líquido que actúan por reflexión y elementos y dispositivos para pantallas electroluminiscentes de película fina, se requiere un sustrato inorgánico fino y flexible.

El dispositivo electrónico puede ejemplificarse mediante dispositivos semiconductores, placas de circuitos impresos, placas vírgenes para aplicaciones de placas de circuitos impresos, y dispositivos para cristales líquidos. Los dispositivos semiconductores pueden ejemplificarse mediante elementos semiconductores discretos tales como transistores, transistores de efecto campo (FETs), tiristores (SCRs), diodos (rectificadores), diodos que emiten luz (LEDs), así como mediante circuitos integrados monolíticos (ICs monolíticos), circuitos integrados híbridos e intermedios en la fabricación de los precedentes (por ejemplo, un sustrato semiconductor que tenga los circuitos formados sobre su superficie). Las placas de circuitos impresos pueden ejemplificarse mediante placas de circuitos de una única cara, placas de circuitos de doble cara, placas de circuitos de múltiples capas, e intermedios en la fabricación de los dispositivos precedentes (por ejemplo, placas vírgenes que tengan circuitos impresos formados sobre su superficie). Los dispositivos para cristales líquidos pueden ejemplificarse mediante sustratos de vidrio para aplicaciones de cristales líquidos y láminas metálicas para aplicaciones de cristales líquidos.

El sustrato inorgánico es preferiblemente un sustrato metálico (por ejemplo, una placa metálica fina o una lámina metálica) cuando se considera desde la perspectiva de la resistencia mecánica. El metal puede ejemplificarse específicamente por oro, plata, cobre, níquel, titanio, aleaciones de titanio, aluminio, duraluminio, y acero y, particularmente, por acero inoxidable y acero al molibdeno. La lámina de acero inoxidable puede ejemplificarse mediante una lámina de acero inoxidable ferrítico, una lámina de acero inoxidable martensítico, y una lámina de acero inoxidable austenítico. Entre las precedentes, se prefiere una lámina de acero inoxidable desde las perspectivas de la resistencia térmica y la flexibilidad.

Cuando se mira desde la perspectiva de la transparencia, el sustrato inorgánico es preferiblemente un sustrato de vidrio o un sustrato de cuarzo. Se prefiere un sustrato cerámico (por ejemplo, un sustrato de aluminio) desde la perspectiva del aislamiento eléctrico, la moldeabilidad y la resistencia mecánica.

La placa fina englobada por el sustrato inorgánico tiene preferiblemente un espesor de al menos 10 μm pero menos que 1 mm, y más preferiblemente de al menos 20 μm pero menos que 100 μm . Cuando el espesor de la placa fina disminuye se obtiene un sustrato más flexible con una mayor capacidad de flexión. Sin embargo, a un espesor de menos que 10 μm , surge el problema de una pérdida de las propiedades de manipulación debido a la alta flexibilidad. Por encima de 100 μm y particularmente por encima de 1 mm hay poca flexibilidad. Una placa fina fuera del intervalo dado anteriormente no es adecuada como sustrato para dispositivos semiconductores de película fina tales como baterías solares de película fina. Sobre la superficie del sustrato inorgánico en consideración se producen asperezas y el método de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y el método de la presente invención para producir un material inorgánico base que tiene un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, pueden reducir la aspereza de la superficie de un sustrato inorgánico que exhiba estas asperezas y puede hacer plana una superficie sobre la que se produzcan asperezas.

El material inorgánico base que porta el revestimiento del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano anteriormente descrito representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) se calienta a continuación a altas temperaturas en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen),

convirtiendo de este modo el copolímero revestido en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

Debido a la presencia de la unidad organohidrogenosiloxano en el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1), este copolímero puede convertirse en un material cerámico tipo óxido de silicio en el cual la densidad de reticulación está bien controlada y las tensiones internas están completamente relajadas. Esto permite la formación de un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio exento de fisuras y microagujeros incluso a un espesor de película de 1 μm y superior y, particularmente, a un espesor de película de 2 μm y superior.

El gas inerte es preferiblemente un gas que es inerte con respecto al revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y al copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) durante el procedimiento en el que dicho copolímero se convierte en el revestimiento tipo óxido de silicio. Tal gas inerte puede ser específicamente ejemplificado por nitrógeno, argón y helio. El gas inerte puede contener gas oxígeno, pero la concentración de gas oxígeno tiene que ser menor que 20% en volumen. Por encima del 20% en volumen tienden a producirse fisuras y microagujeros en el revestimiento tipo óxido de silicio. Desde tal punto de vista, la concentración de gas oxígeno es preferiblemente menor que 0,5% en volumen.

En tanto y cuanto pueda efectuarse la conversión del copolímero en el óxido cerámico de silicio, no hay ninguna limitación particular acerca de la temperatura o el tiempo para calentar el material inorgánico base que porta el revestimiento del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1). Sin embargo, cuando el copolímero está en la forma de una disolución en un disolvente orgánico, en primer lugar se lleva preferiblemente a cabo un calentamiento, por ejemplo, durante 10 a 30 minutos a una temperatura de la ambiente a 200°C, con el fin de evaporar el disolvente orgánico. Eso es seguido por un calentamiento, preferiblemente durante al menos 30 minutos de 300 a 600°C en una atmósfera de un gas inerte o en un atmósfera de gas inerte que contiene gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen). En particular, es más deseable el calentamiento de 350 a 550°C.

La reacción de oxidación y la reacción de condensación deshidrogenante de los átomos de hidrógeno enlazados al silicio pueden avanzar cada una paso a paso puesto que la velocidad de la reacción de oxidación del hidrógeno enlazado al silicio en la unidad $(\text{HRSiO}_{2/2})_n$ en el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) $(\text{HRSiO}_{2/2})_n(\text{HSiO}_{3/2})_m$ es más lenta que la velocidad de la reacción de oxidación del hidrógeno enlazado al silicio en la unidad $(\text{HRSiO}_{3/2})_m$. Un mayor contenido de la unidad $\text{HRSiO}_{2/2}$ da lugar a una menor densidad de reticulación de la cadena de polisiloxano en la etapa de curado e impide que se produzca rápidamente la reacción de reticulación, permitiendo de este modo que se pare o se relaje la generación de tensiones internas. Esto es, con un mayor contenido de la unidad $\text{HRSiO}_{2/2}$, el proceso de reticulación y curado por formación del enlace SiOSi transcurre más gradualmente y se inhibe la generación de fisuras.

En este momento, la completa conversión del revestimiento de copolímero en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio es preferiblemente confirmada. Por ejemplo, la confirmación puede obtenerse midiendo, usando un espectrofotómetro de infrarrojos, el contenido del grupo SiH (picos agudos, de fuerte absorción, asignados al grupo SiH a 910 cm^{-1} y 2150 cm^{-1}), del grupo silanol (pico ancho, de absorción de intensidad media, asignado al grupo silanol a alrededor de 3500 cm^{-1}), y, dependiendo de las circunstancias, también del grupo alcoxi (pico agudo, de absorción débil, asignado al grupo alcoxi a 2870 cm^{-1}) en el revestimiento del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) formado sobre la superficie del material inorgánico base; y midiendo a continuación éstos en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio después del calentamiento a alta temperatura; y comparando las medidas.

La completa conversión en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio también puede confirmarse a partir del hecho de que, cuando después del calentamiento el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio se sumerge en un disolvente orgánico que disuelve fuertemente el copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1), el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio es insoluble en este disolvente orgánico.

El método de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y el método de la presente invención para producir un material inorgánico base que tiene un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, pueden formar un revestimiento cerámico plano tipo óxido de silicio sin producir fisuras o microagujeros. El revestimiento cerámico tipo óxido de silicio es duro y tiene una dureza medida con lápiz según el apartado 8.4.2 de JIS K 5400 de 2H a 9H, preferiblemente 4H a 9H, y más preferiblemente 7H a 9H.

El espesor del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio formado por conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) por calentamiento a altas temperaturas, no está particularmente limitado en tanto y cuanto tenga al menos un espesor suficiente para aplanar las asperezas y los altos en escalón sobre la superficie del material inorgánico base. Entre los materiales inorgánicos base, la profundidad (diferencia entre el punto más alto y el punto más profundo) de las asperezas microscópicas sobre la superficie de un sustrato inorgánico puede típicamente ser de 10 nm a 100 nm o de 100 nm a 1 μm , lo cual requiere que el espesor del revestimiento en consideración sea mayor que éste. Sin embargo, dependiendo del tipo del sustrato inorgánico, la profundidad (diferencia entre el punto más alto y el punto

más profundo) de las asperezas microscópicas sobre la superficie puede ser de varios cientos de nanómetros a varios micrómetros (por ejemplo, 200 nm a 3 μm), lo cual requiere que el espesor del revestimiento en consideración sea mayor que éste.

5 Considerando dispositivos electrónicos dentro de la gama de los materiales inorgánicos base, y particularmente dispositivos semiconductores, dispositivos de cristales líquidos, placas de circuitos impresos, el alto en escalón sobre estas superficies es típicamente de varios cientos de nanómetros a varios micrómetros (por ejemplo, 500 nm a 6 μm), lo cual requiere que el espesor del revestimiento en consideración sea mayor que éste.

10 El revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que puede obtenerse por conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) calentando a altas temperaturas, puede formar, debido a que se caracteriza por ser más resistente a la formación de fisuras que los revestimientos tipo óxido de silicio de las resinas de hidrogenosilsesquioxano conocidas hasta ahora, un revestimiento sin fisuras incluso a un espesor de revestimiento de 1 μm y por encima, 1,5 μm y por encima, ó 2 μm y por encima. El límite superior del espesor de este revestimiento no es crítico; sin embargo, el límite superior no tiene que ser mayor que el espesor que puede formarse sobre la superficie del material inorgánico base y puede llegar a un espesor en el cual no haya ningún residuo de los materiales y no tenga ningún efecto perjudicial con respecto al comportamiento (por ejemplo, hasta 10 μm).

20 Por otra parte, el método de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y el método de la presente invención para producir un material inorgánico base que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, son capaces de formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio a temperaturas menores que el punto de fusión del aluminio (660°C) y por tanto son capaces de evitar la fusión del aluminio, el cual se usa ampliamente para circuitos impresos de dispositivos semiconductores.

25 Por lo tanto, estos métodos son útiles para la formación de películas de intercapas dieléctricas y para la formación de películas de pasivación sobre la superficie de un dispositivo semiconductor. También son útiles para la formación de películas de intercapas dieléctricas en un dispositivo semiconductor de múltiples capas porque pueden formarse adicionalmente un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio o un revestimiento de una resina orgánica sobre la superficie del material inorgánico base obtenido que porta un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

30 El sustrato inorgánico que porta el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1), debido a que se ha transformado en plano mediante este revestimiento cerámico tipo óxido de silicio y debido al revestimiento cerámico tipo óxido de silicio en sí mismo, exhibe la combinación de una excelente resistencia térmica, excelente resistencia al frío, excelente eficacia como aislante eléctrico, excelente resistencia mecánica y excelente resistencia química, es útil como sustrato para la producción de dispositivos para baterías solares, pantallas de cristales líquidos del tipo reflexión o pantallas electroluminiscentes.

35 Cuando el sustrato inorgánico es una placa metálica fina y flexible, el sustrato inorgánico que porta el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1), es útil como un sustrato para los electrodos de baterías solares de película fina, transistores de película fina (TFTs) para dispositivos de pantallas de cristales líquidos del tipo reflexión, elementos y dispositivos para pantallas electroluminiscentes de película fina y baterías de litio de película fina. Cuando el sustrato inorgánico es una placa fina de vidrio, el sustrato inorgánico que porta el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1), es útil como un sustrato inorgánico para la producción de baterías solares de película fina, transistores de película fina (TFTs) para pantallas de cristales líquidos del tipo reflexión o dispositivos y elementos para pantallas electroluminiscentes de película fina.

45 Por ejemplo, puede fabricarse una batería solar de película fina formando una primera película fina como electrodo sobre la superficie de una placa metálica fina y flexible que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1); formando una película fina semiconductor de silicio sobre la primera película fina electródica; y formando a continuación una segunda película fina como electrodo sobre la película fina semiconductor de silicio.

50 O, puede fabricarse una batería solar de película fina formando una primera película fina como electrodo sobre la superficie de un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1); formando una película fina de un compuesto semiconductor sobre la primera película fina electródica; y sometiendo a continuación a la película fina de un compuesto semiconductor a tratamiento térmico.

Puede fabricarse un transistor de película fina formando una película fina semiconductor de silicio amorfo sobre la superficie de una placa metálica fina y flexible que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de

la unidad de siloxano (1), seguido por tratamiento térmico.

5 Puede, por ejemplo, fabricarse un elemento electroluminiscente (EL) de película fina formando una capa electrodica electroconductora que contenga silicio sobre la superficie de una placa metálica fina y flexible que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1); formando una capa de aislamiento eléctrico sobre la capa transparente electroconductora que contiene silicio; formando una capa emisora de luz sobre la capa de aislamiento eléctrico; y a continuación tratando térmicamente.

10 El material del electrodo positivo de una batería de litio puede fabricarse formando una capa que actúe como electrodo positivo, por ejemplo una película fina de óxido de manganeso, LiMn_2O_4 , y así sucesivamente, sobre la superficie de una placa metálica fina y flexible que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1).

15 Durante la fabricación de los dispositivos precedentes se llevan a cabo procedimientos tales como la deposición en fase de vapor a alta temperatura, CVD asistida por plasma, pulverización catódica, tratamiento térmico a alta temperatura, y como resultado la placa metálica fina y flexible es expuesta a temperaturas muy altas, por ejemplo de 400 a 700°C. Sin embargo, la placa metálica fina y flexible no experimenta alteración, deterioro o distorsión debido a que porta el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1).

20 Una batería solar de película fina, que es un ejemplo representativo de un dispositivo semiconductor de película fina, se fabrica típicamente por medio de un procedimiento que comprende, por ejemplo, lo que sigue en la secuencia dada: primero, deposición de una capa metálica, tal como molibdeno, sobre una placa metálica fina y formación a continuación de una capa electrodica de película fina por un medio tal como, por ejemplo, fotograbado: deposición de una capa semiconductor y formación a continuación de una capa semiconductor de película fina por un medio tal como, por ejemplo, fotograbado o trazado con láser; y deposición de una película electroconductora transparente sobre la capa semiconductor de película fina precedente y formación a continuación de una capa electrodica de película fina por un medio tal como, por ejemplo, fotograbado.

25 Como consecuencia, la placa metálica fina tiene que exhibir resistencia química y a la corrosión. Puesto que las baterías solares de película fina se usan en aplicaciones que requieren flexibilidad, la placa metálica fina tiene que ser flexible y, por ejemplo, el acero inoxidable, molibdeno, cobre o alúmina, son en particular adecuados desde los puntos de vista de la conductividad térmica, la resistencia química y la resistencia a la corrosión. Además de tener estas propiedades, particularmente se prefiere una placa de acero inoxidable, esto es, una lámina de acero inoxidable, desde los puntos de vista de la disponibilidad de adquisición y la economía. La lámina de acero inoxidable puede ejemplificarse mediante una lámina de acero inoxidable ferrítico, una lámina de acero inoxidable martensítico, y una lámina de acero inoxidable austenítico. Por lo tanto, un sustrato muy adecuado es una lámina de acero inoxidable que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1).

30 El tipo de metal en el electrodo metálico formado sobre el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1), no está particularmente limitado y puede ejemplificarse por molibdeno, aluminio, oro, plata, cobre, hierro o estaño, así como aleaciones de cada metal. El semiconductor en la capa semiconductor formada sobre este electrodo metálico puede ejemplificarse por semiconductores de silicio policristalino, semiconductores de silicio monocristalino, semiconductores de silicio amorfo, y semiconductores compuestos. Los semiconductores compuestos pueden ejemplificarse por CIS, CdTe y GICS. El electrodo transparente formado sobre esta capa semiconductor puede ejemplificarse por una aleación de óxido de indio-estaño, óxido de estaño, óxido de indio y óxido de cinc. Opcionalmente, también puede formarse una capa protectora sobre el electrodo transparente; esta capa protectora es convenientemente un material polimérico que exhiba una alta transmitancia de la luz y una excelente resistencia a la intemperie, tal como fluoresceína o una poliimida transparente.

35 Con respecto a una batería solar de película fina obtenida de esta manera, el sustrato de la misma es flexible y combable y no experimentará fisuras durante la producción o la manipulación, mientras que el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que es el producto de conversión del copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) no experimentará fisuras o separación de la lámina de acero inoxidable. Como consecuencia, una batería solar de película fina obtenida de esta manera exhibe una excelente productividad, excelentes características de manipulación y una excelente durabilidad.

40 Lo mismo aplica no sólo a las baterías solares de película fina, sino también a dispositivos semiconductores de película fina tales como transistores de película fina (TFTs) para dispositivos de pantallas de cristales líquidos del tipo reflexión, elementos y dispositivos para pantallas electroluminiscentes de película fina o baterías de litio de película fina.

Ejemplos

La presente invención se describe con mayor detalle en los ejemplos de referencia, ejemplos y ejemplos comparativos. El copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1) que se usa en los ejemplos de la presente invención y en los ejemplos comparativos fue producido por los métodos descritos en los siguientes ejemplos de referencia, pero su método de síntesis no está limitado a los métodos descritos en los siguientes ejemplos de referencia.

Las propiedades citadas en los ejemplos de referencia, ejemplos prácticos y ejemplos comparativos se midieron usando las condiciones descritas a continuación.

Viscosidad

La viscosidad del copolímero metilhidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano y del copolímero fenilhidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano se midió a 25°C usando un viscosímetro rotatorio tipo E (TOKIMEC INC).

Peso molecular promedio en peso y distribución de pesos moleculares

El peso molecular promedio en peso y la distribución de pesos moleculares del copolímero metilhidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano y del copolímero fenilhidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano se midieron por cromatografía de exclusión molecular (GPC). La instrumentación usada para esto fue un cromatógrafo de exclusión molecular (GPC) HLC-8020 (Tosoh Corporation) equipado con un detector de índice de refracción y dos columnas TSKgel GMHXL-L (Tosoh Corporation). La muestra se midió en forma de una disolución en cloroformo al 2% en masa. La curva de trabajo se construyó usando patrones de poliestireno de peso molecular conocido. Así, el peso molecular promedio en peso se determinó en base a patrones de poliestireno.

²⁹Si-RMN y ¹H-RMN

Los espectros ²⁹Si-RMN y ¹H-RMN del copolímero metilhidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano y del copolímero fenilhidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano se midieron usando un espectrómetro Bruker ACP-300.

La aspereza de la superficie del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, la lámina de acero inoxidable y la placa fina de vidrio se determinó usando un barrido de 25 μm con un microscopio de fuerzas atómicas AFM-DI5000 (abreviado como AFM). El espesor del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio se determinó midiendo su sección transversal con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FESEM-JEOL JSM-6335F. La formación de fisuras en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio se observó con un microscopio electrónico KEYENCE VH-7000.

Ejemplo de referencia 1

Se introdujeron 1,0 g de octilsulfonato de sodio, 100 mL de tolueno y 200 mL de ácido clorhídrico concentrado en un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, una entrada de gas nitrógeno y un embudo de adición. A continuación, mientras se agitaba de -25 a -20°C y se inyectaba un flujo de gas nitrógeno, desde el embudo de adición se añadió gota a gota una mezcla líquida de 4,7 g (0,040 mol) de metilhidrógendiclorosilano y 12,5 g (0,093 mol) de hidrógeniclorosilano (relación molar metilhidrógendiclorosilano:hidrógeniclorosilano = 0,30:0,70) en 60 minutos.

Se continuó la agitación a temperatura ambiente durante 1 hora después de finalizar la adición, después de lo cual la capa orgánica se aisló usando un embudo de separación, se lavó con agua hasta neutralidad y se secó sobre polvo de sulfato de magnesio anhidro. El polvo de sulfato de magnesio anhidro se separó a continuación por filtración; el tolueno se separó por calentamiento a presión reducida usando un evaporador rotatorio; y el residuo se secó a vacío.

El residuo seco fue un líquido incoloro y transparente; el rendimiento fue 65%; y la distribución de pesos moleculares presentó una pluralidad de picos. Su viscosidad fue 25.000 mPa.s; el peso molecular promedio en peso (Mw) fue $27,5 \times 10^3$; y la fórmula media de la unidad de siloxano del copolímero metilhidrogenosiloxano – hidrogenosiloxano, que se determinó a partir de los valores integrados en el espectro ²⁹Si-RMN de la señal a -32,4 ppm asignada a la unidad HMeSiO_{2/2} y la señal a -84,9 ppm asignada a la unidad HSiO_{3/2} o los valores integrados en el espectro ¹H-RMN de la señal a 4,71 ppm asignada a la unidad HMeSiO_{2/2} y la señal a 4,3 ppm asignada a la unidad HSiO_{3/2}, fue (HMeSiO_{2/2})_{0,28}(HSiO_{3/2})_{0,72}.

Ejemplo de referencia 2

Se obtuvo un sólido incoloro y transparente usando el mismo procedimiento que en el ejemplo de referencia 1, pero en este caso usando una mezcla de 2,20 g (0,012 mol) de hidrógenfenildiclorosilano y 15,0 g (0,085 mol) de hidrógeniclorosilano (relación molar hidrógenfenildiclorosilano:hidrógeniclorosilano = 12:88) en lugar del líquido mixto de metilhidrógendiclorosilano e hidrógeniclorosilano que se usó en el ejemplo de referencia 1. El rendimiento fue 65%; el peso molecular promedio en peso (Mw) fue 19.100; y la fórmula media de la unidad de siloxano del

copolímero fenilhidrogenosiloxano – hidrogenosiloxano, que se determinó a partir de los valores integrados en el espectro ^{29}Si -RMN de la señal a -50,4 ppm asignada a la unidad $\text{HPhSiO}_{2/2}$ y la señal a -84,9 ppm asignada a la unidad $\text{HSiO}_{3/2}$ o los valores integrados en el espectro ^1H -RMN de la señal a 5,1 ppm asignada a la unidad $\text{HMeSiO}_{2/2}$ y la señal a 4,3 ppm asignada a la unidad $\text{HSiO}_{3/2}$, fue $(\text{HPhSiO}_{2/2})_{0,11}(\text{HSiO}_{3/2})_{0,89}$.

5 Ejemplo práctico 1

Un agente líquido formador de revestimientos (concentración de sólidos = 20% en masa) que comprendía tolueno y el copolímero líquido metilhidrogenosiloxano – hidrogenosiloxano obtenido en el ejemplo de referencia 1 se revistió por revestimiento rotacional sobre una placa fina de acero inoxidable, es decir, una lámina de acero inoxidable (de 150 mm cuadrados) que tenía un espesor de 24 μm y una aspereza superficial R_{max} de 56,7 nm, seguido por calentamiento durante 2 horas a 200°C. La lámina de acero inoxidable resultante revestida con el copolímero se introdujo en un horno anular cilíndrico abierto y se calentó durante 1 hora a 400°C en una corriente de gas nitrógeno (concentración de gas oxígeno = 50 ppm) y subsiguientemente se extrajo. La lámina de acero inoxidable que tenía un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio se enfrió entonces gradualmente a temperatura ambiente en una atmósfera de gas nitrógeno.

La medida de las propiedades del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio formado sobre la lámina de acero inoxidable dio un espesor máximo de 2,39 μm , mientras que la inspección mediante AFM de la aspereza de la superficie del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio dio una R_{max} de 1,0 nm. Las asperezas de la superficie de esta lámina de acero inoxidable se habían transformado en uniformemente planas. La inspección microscópica confirmó que no estaban presentes fisuras y microagujeros en este revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

El análisis estructural por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier en modo transmisión confirmó que los picos del grupo SiH (910 cm^{-1} y 2150 cm^{-1}) y el pico del grupo silanol (alrededor de 3500 cm^{-1}) estaban completamente ausentes en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. Además, se encontró que el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio obtenido fue insoluble en disolventes orgánicos tales como MIBK y acetona.

25 Ejemplo práctico 2

Un agente líquido formador de revestimientos (concentración de sólidos = 20% en masa) que comprendía tolueno y el copolímero líquido fenilhidrogenosiloxano – hidrogenosiloxano obtenido en el ejemplo de referencia 2 se revistió por revestimiento rotacional sobre el mismo tipo de lámina de acero inoxidable que la lámina de acero inoxidable usada en el ejemplo 1 y a continuación se calentó durante 2 horas a 200°C. La lámina de acero inoxidable resultante revestida con el copolímero se introdujo en un horno anular cilíndrico abierto y se calentó durante 1 hora a 450°C en una corriente de gas nitrógeno (concentración de gas oxígeno = 10 ppm). La lámina de acero inoxidable que tenía un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio se enfrió entonces gradualmente a temperatura ambiente en una atmósfera de gas nitrógeno.

La medida de las propiedades del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio formado sobre la lámina de acero inoxidable dio un espesor máximo de 2,8 μm , mientras que la inspección mediante AFM de la aspereza de la superficie del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio dio una R_{max} de 1,0 nm. Las asperezas de la superficie de esta lámina de acero inoxidable se habían transformado en uniformemente planas. La inspección microscópica confirmó que no estaban presentes fisuras y microagujeros en este revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. El análisis estructural por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier en modo transmisión confirmó que los picos del grupo SiH (910 cm^{-1} y 2150 cm^{-1}) y el pico del grupo silanol (alrededor de 3500 cm^{-1}) estaban completamente ausentes en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. Además, se encontró que el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio obtenido fue insoluble en disolventes orgánicos tales como MIBK y acetona.

Ejemplo práctico 3

El copolímero fenilhidrogenosiloxano – hidrogenosiloxano obtenido en el ejemplo de referencia 2 se diluyó con tolueno para dar una concentración de sólidos de 20% en masa y se revistió por inmersión sobre una placa fina de vidrio que tenía una aspereza de la superficie de R_{max} de 30,6 nm y un espesor de 75 μm ; esto se por calentamiento durante 2 horas a 200°C.

La placa fina de vidrio resultante revestida con el copolímero se introdujo en un horno anular cilíndrico abierto y se calentó durante 1 hora a 450°C en una corriente de gas nitrógeno (concentración de gas oxígeno = 50 ppm). La placa fina de vidrio que tenía un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio se enfrió entonces gradualmente a temperatura ambiente en una atmósfera de gas nitrógeno.

La medida de las propiedades del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio formado sobre esta placa fina de vidrio dio un espesor máximo de 2,5 μm , mientras que la inspección mediante AFM de la aspereza de la superficie del revestimiento cerámico tipo óxido de silicio dio una R_{max} de 1,0 nm. Las asperezas de la superficie de esta placa fina de vidrio se habían transformado en uniformemente planas. La inspección microscópica confirmó que no

estaban presentes fisuras y microagujeros en este revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. El análisis estructural por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier en modo transmisión confirmó que los picos del grupo SiH (910 cm^{-1} y 2150 cm^{-1}) y el pico del grupo silanol (alrededor de 3500 cm^{-1}) estaban completamente ausentes en el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio. Además, se encontró que el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio obtenido fue insoluble en disolventes orgánicos tales como MIBK y acetona.

Ejemplo práctico 4

Se fabricaron células de baterías solares de semiconductores compuestos de película fina que tiene la sección transversal mostrada en la figura 4 depositando en fase de vapor una capa fina eléctrica en la parte posterior de una lámina de Mo, una capa fina absorbente de la luz tipo CIGS que comprendía CuInGaSe_2 , una capa fina intermedia de CdS de alta resistencia, una capa fina semiaislante de ZnO, y una capa fina eléctrica transparente ITO, por métodos conocidos en la secuencia dada sobre el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio de la lámina de acero inoxidable que porta el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio obtenida en el ejemplo 1 y sobre el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio de la lámina de acero inoxidable que porta el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio obtenida en el ejemplo 2. Estas células de baterías solares de película fina exhibieron altas eficiencias de fotoconversión.

Ejemplo comparativo 1

Se revistió por rotación un vidrio inorgánico formado por SOG (nombre comercial: OCD-tipo II) de Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., sobre el mismo tipo de lámina de acero inoxidable usada en el ejemplo 1 para formar un revestimiento de vidrio inorgánico formado por SOG que tenía un espesor máximo de $0,55\text{ }\mu\text{m}$. La lámina de acero inoxidable resultante revestida con vidrio inorgánico formado por SOG se introdujo en un horno anular cilíndrico abierto y se calentó durante 1 hora a 400°C en aire. A continuación, se llevó a cabo el enfriamiento gradual a temperatura ambiente en aire.

Cuando se intentó medir las propiedades del revestimiento tipo óxido de silicio formado sobre la lámina de acero inoxidable estaban presentes en grandes números fisuras visibles a simple vista y el espesor de la película no pudo ser medido.

Ejemplo comparativo 2

Según el ejemplo de referencia en el documento JP H11-106658 A, se disolvió hidrógentrietoxisilano en etanol, y, mientras se agitaba esto con enfriamiento de agua-hielo, se añadió suficiente agua gota a gota para dar 2 equivalentes-gramo de agua por equivalente-gramo de hidrógentrietoxisilano. Se continuó la agitación a temperatura ambiente después de finalizar la adición, después de lo cual el precipitado se separó por filtración y el etanol se separó; a continuación, el secado a vacío dio una resina de hidrógenpolisilsesquioxano. Se preparó una disolución al 30% en masa disolviendo esta resina de hidrógenpolisilsesquioxano, en una cantidad suficiente para dar una concentración de sólidos de 30% en masa, en metil isobutil cetona que había sido secada sobre un tamiz molecular.

Esta disolución se revistió por rotación sobre una lámina de acero inoxidable del mismo tipo que la lámina de acero inoxidable usada en el ejemplo 1 para formar una revestimiento de la resina de hidrógenpolisilsesquioxano que tenía un espesor máximo de $1,15\text{ }\mu\text{m}$.

La lámina de acero inoxidable resultante revestida con la resina de hidrógenpolisilsesquioxano se introdujo en un horno anular cilíndrico abierto y se calentó durante 1 hora a 400°C en aire. A continuación, la lámina de acero inoxidable se separó y se enfrió gradualmente a temperatura ambiente en aire. El espesor máximo del revestimiento tipo óxido de silicio formado sobre la lámina de acero inoxidable fue $0,98\text{ }\mu\text{m}$; sin embargo, la inspección microscópica confirmó que en este revestimiento tipo óxido de silicio se habían generado microfisuras en grandes números.

Ejemplo comparativo 3

La disolución en tolueno del copolímero metilhidrogenosiloxano – hidrogenosiloxano preparada en el ejemplo 1 se revistió por rotación sobre una lámina de acero inoxidable del mismo tipo que la lámina de acero inoxidable usada en el ejemplo 1, dando lugar a la formación de un revestimiento de copolímero metilhidrogenosiloxano – hidrogenosiloxano con un espesor máximo de $2,30\text{ }\mu\text{m}$ sobre la superficie de la lámina de acero inoxidable. La lámina de acero inoxidable resultante revestida con el copolímero se introdujo en un horno anular cilíndrico abierto y se calentó durante 1 hora a 400°C en aire.

A continuación, la lámina de acero inoxidable se separó y se enfrió gradualmente a temperatura ambiente en aire. El espesor máximo del revestimiento tipo óxido de silicio formado sobre la lámina de acero inoxidable fue $2,10\text{ }\mu\text{m}$; sin embargo, la inspección microscópica confirmó que en este revestimiento tipo óxido de silicio se habían generado microfisuras en grandes números.

Aplicabilidad industrial

5 El método de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio es útil para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio que está exento de fisuras y microagujeros y que es capaz de aplanar las asperezas y los altos en escalón sobre un material inorgánico base. El método de la presente invención para producir un material inorgánico base que tenga un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio es útil para producir un sustrato inorgánico para dispositivos electrónicos y particularmente dispositivos semiconductores, tales como baterías solares, pantallas de cristal líquido que actúan por reflexión o elementos para pantallas electroluminiscentes; en particular, es útil para producir un sustrato inorgánico para dispositivos semiconductores de película fina tales como baterías solares de película fina, transistores de película fina para pantallas de cristales líquidos que actúan por reflexión o elementos para pantallas electroluminiscentes de película fina; y es útil para producir un sustrato inorgánico para formar los electrodos de baterías de litio de película fina.

10 El agente de la presente invención para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio es útil para aplanar las asperezas y altos en escalón sobre la superficie de un material inorgánico base y es útil para la formación de un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio exento de fisuras y microagujeros sobre un material inorgánico base. Específicamente, este agente es útil para los revestimientos aislantes eléctricos de dispositivos electrónicos, para películas que hacen planas las superficies de dispositivos electrónicos, para las películas de pasivación de dispositivos electrónicos, y para las películas dieléctricas intercapas de dispositivos electrónicos. El dispositivo semiconductor de la presente invención es útil para casas solares, dispositivos para medios visuales, teléfonos portátiles, ordenadores, pantallas, electrodomésticos, equipamiento automático para oficinas, automóviles, aviones, satélites o barcos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, que comprende formar un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):

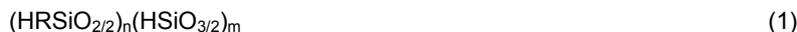


(en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de $0,01 \leq n \leq 0,80$, y $n+m = 1$) sobre la superficie de un material inorgánico base; y a continuación calentar el material inorgánico base revestido a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen) para convertir el revestimiento en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

2. El método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según la reivindicación 1, en el que el gas inerte es gas nitrógeno.

3. El método para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según la reivindicación 1 ó 2, en el que la temperatura de calentamiento es 300 a 600°C.

15 4. Un método para producir un material inorgánico base que tiene sobre la superficie un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, que comprende formar un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



20 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de $0,01 \leq n \leq 0,80$, y $n+m = 1$) sobre la superficie de un material inorgánico base; y a continuación calentar el material inorgánico base revestido a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen) para convertir el revestimiento en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio.

25 5. El método para producir un material inorgánico base según la reivindicación 4, en el que el material inorgánico base es un sustrato metálico, un sustrato cerámico, un sustrato de vidrio, un sustrato de cuarzo o un dispositivo electrónico.

6. El método para producir un material inorgánico base según la reivindicación 5, en el que el sustrato metálico es una placa metálica fina y flexible.

30 7. El método para producir un material inorgánico base según la reivindicación 6, en el que la placa metálica fina y flexible es una lámina de acero inoxidable.

8. Un agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio, que comprende (A) un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



35 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de $0,01 \leq n \leq 0,80$, y $n+m = 1$) o comprende el componente (A) y (B) un disolvente orgánico en una cantidad requerida para la disolución o dilución del componente (A), y que puede convertirse en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio calentando a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen).

40 9. El agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según la reivindicación 8, en el que n es un número con un valor medio de $0,05 \leq n \leq 0,50$ en la fórmula de la unidad de siloxano (1).

10. El agente para formar un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio según la reivindicación 8 ó 9, en el que en la fórmula de la unidad de siloxano (1) R es metilo, fenilo, o metilo y fenilo.

45 11. Un método para producir un dispositivo semiconductor, que comprende: formar un revestimiento que comprende un copolímero organohidrogenosiloxano-hidrogenosiloxano representado por la fórmula de la unidad de siloxano (1):



50 (en la fórmula, R es un grupo hidrocarbilo monovalente seleccionado del grupo que consiste en un grupo alquilo de C₁₋₁₀ y un grupo arilo de C₆₋₁₀, n es un número con un valor medio de $0,01 \leq n \leq 0,80$, y $n+m = 1$) sobre la superficie de un material inorgánico base; y a continuación calentar el sustrato metálico revestido a una alta temperatura en un gas inerte o un gas inerte que contenga gas oxígeno (gas oxígeno menos que 20% en volumen) para convertir el

revestimiento en un revestimiento cerámico tipo óxido de silicio; y a continuación formar la capa de semiconductor sobre el revestimiento cerámico tipo óxido de silicio del sustrato metálico.

- 5 **12.** El método según la reivindicación 11, en el que el sustrato metálico es una lámina de acero inoxidable; la capa de semiconductor es una capa fina de un semiconductor de silicio o una capa fina de un semiconductor compuesto; y el dispositivo semiconductor es una batería solar de película fina.

Figura 1

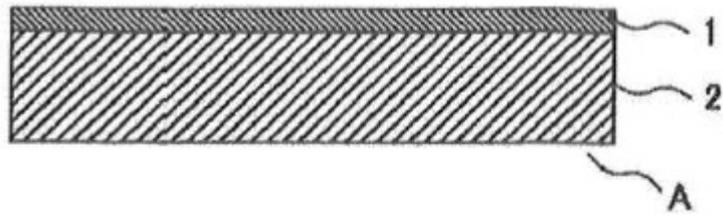


Figura 2

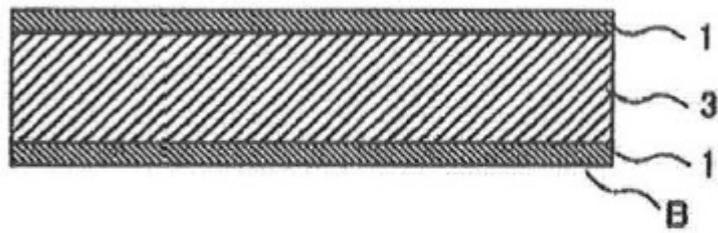


Figura 3

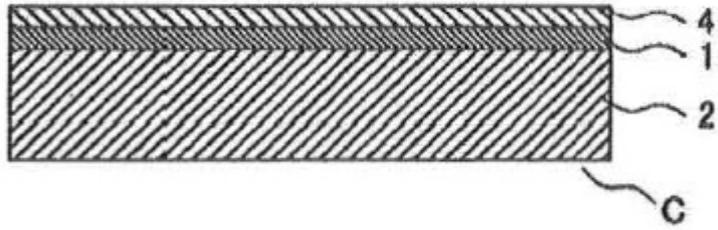


Figura 4

