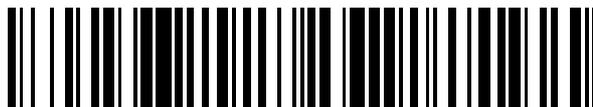


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 428**

21 Número de solicitud: 201231050

51 Int. Cl.:

C01B 21/072 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B32B 15/04 (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

04.07.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.02.2014

71 Solicitantes:

**ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.
(100.0%)
Campus Palmas Altas, C/ Energía Solar 1
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**GUILERA GRANDES, Núria;
LÓPEZ GARCÍA, Laura;
FRANCESCH DE CASTRO, Laia;
DELGADO SÁNCHEZ, José María y
SÁNCHEZ CORTEZÓN, Emilio**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **Formulación de tintas con base de nanopartículas cerámicas**

57 Resumen:

Formulación de tintas con base de nanopartículas cerámicas.

La presente invención hace referencia a formulaciones que comprenden nanopartículas de nitruro de aluminio, al menos un dispersante y al menos un disolvente acuoso, al procedimiento de obtención de dichas formulaciones así como a su uso para la obtención de una capa barrera nivelante.

ES 2 441 428 A1

DESCRIPCIÓN

Formulación de tintas con base de nanopartículas cerámicas

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de la formulación de nanopartículas cerámicas en solución para la fabricación de capas barreras nivelantes sobre un sustrato.

10 **Antecedentes de la invención**

En el diseño de células solares fotovoltaicas se pueden utilizar sustratos metálicos.

15 En la fabricación de células solares fotovoltaicas es necesario que el material que se use como sustrato tenga baja rugosidad y planitud, y de forma más crítica cuando el sustrato empleado es de carácter metálico. De otro modo, es probable el contacto eléctrico entre el electrodo posterior, el electrodo anterior, y el sustrato metálico; si esto se produce, se formaría un cortocircuito local (*pinhole*), que influye de manera negativa en el rendimiento de la célula solar.

20 Si la rugosidad del sustrato es excesiva, puede darse el caso de que la rugosidad impida que la deposición de las capas recubra de forma uniforme y conformal la topología del sustrato, en particular cuando las capas que se depositan para formar la estructura del semiconductor son capas delgadas (del orden de centenas de nanómetros). En este caso, habría zonas de la célula donde el contacto entre las intercaras de las capas depositadas no sea el adecuado, repercutiendo de forma negativa en el rendimiento de la célula solar.

25 Otra ventaja de usar sustratos con baja rugosidad, es que se minimizan los efectos de migración de impurezas no deseadas desde el sustrato hacia las capas activas ulteriores de la célula solar fotovoltaica. De igual modo, la presencia de estas impurezas favorece la recombinación de portadores que repercute de forma negativa en el rendimiento de la célula solar.

30 En el caso de sustratos metálicos no hay valores aceptados en la literatura como criterios universales; existen artículos relacionados que reportan una rugosidad promedio entre 20 y 60nm (Ra) [F. Kessler D. Rudmann, "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules", *Solar Energy* 77, 685 (2004); K. Otteet *al*, "Flexible Cu(Ga,In)Se₂ thin-film solar cells for space application", *Thin Solid Films* 511-512, 613 (2006); N.G. Dhareet *al*, "Lightweight CIGS₂ thin-film solar cells on stainless steel foil", 17th EUPVSEC (2001); y R. Wuerzet *al*, "CIGS thin-film solar cells on steel substrates", *Thin Solid Films* 517, 2415 (2009)]. Proveedores comerciales de este material usan valores similares.

40 Los sustratos metálicos que se pueden usar (titanio, aceros en sus diferentes aleaciones, aluminio, etc...) contienen elementos inherentes que les confieren sus propiedades de dureza, conductibilidad, ductilidad, brillo, etc. pero que en algunos casos son perjudiciales para el funcionamiento de las células solares, ya que durante los procesos térmicos necesarios para formar las células, por ejemplo de Si, CIGSe (Cobre Indio Galio Selenio), CIS (Cobre Indio Selenio), entre otras, impurezas metálicas se difunden desde el sustrato hasta la unión pn del semiconductor, favoreciendo la recombinación de portadores y acusando un descenso drástico de la eficiencia fotoeléctrica. Es el caso por ejemplo del hierro, el níquel o el cromo. Pero prescindir de estos materiales no es evidente: por ejemplo, el níquel dota al acero de flexibilidad, o el cromo lo dota de resistencia frente a la humedad.

50 Es así necesario incluir en el diseño de la célula solar, una capa que impida la difusión de estas impurezas metálicas cuando la estructura de capas se somete a procesos térmicos. Para conseguir esto, se debe elegir un material adecuado que no reaccione ni con el sustrato ni con la célula, que tenga un coeficiente de expansión térmica similar al del semiconductor, una estructura de red que permita el crecimiento de las capas ulteriores de la célula, y que tenga una microestructura que no permita la difusión de elementos metálicos a su través.

55 Por tanto, en el diseño de células solares fotovoltaicas de tecnología CIGS sobre sustratos flexibles, la solución óptima pasa por el uso de sustratos metálicos de baja rugosidad y la inserción en la estructura de la célula de una capa nivelante es requisito imprescindible para evitar la formación de cortocircuitos e impedir la difusión de impurezas metálicas desde el sustrato hacia la célula.

60 El documento US 2004/0144419 A1 hace referencia al uso de una capa de barrera entre el sustrato y el electrodo para evitar la difusión de especies del sustrato al electrodo. Dichas capas están basadas en un material cerámico, tales como nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, nitruro de aluminio, oxinitruro de aluminio, óxido de silicio y oxinitruro de silicio. Sin embargo, en dichos sistemas es imprescindible que el sustrato disponga de una rugosidad pequeña (o buena planitud) para evitar cortocircuitos y asegurar un correcto funcionamiento de la célula.

65

Tradicionalmente, las capas barreras se depositan por medios físicos tales como evaporación, *e-beam* (haz de electrones) o pulverización catódica. Sin embargo, la capa que se deposita es siempre conformal, esto es, reproduce la morfología del sustrato, por lo que no es posible compensar los defectos superficiales. Utilizando estos métodos no es habitual depositar capas de espesores mayores, pues de otro modo el tiempo que se necesita de proceso hace que el mismo no sea competitivo en coste, además de que la probabilidad de deslaminación de la capa es alta por el estrés acumulado.

El espesor de la capa absorbente involucrada en el diseño de células solares de tecnología CIGS es aproximadamente de 1 a 1,5 μm . Es importante así, que el sustrato sobre el que se fabrican disponga de una rugosidad pequeña, o lo que es lo mismo, de buena planitud. De otro modo, los picos del sustrato podrían favorecer cortocircuitos entre el contacto trasero y frontal de la célula, bien por continuidad eléctrica entre ambas capas o bien por efecto túnel al ser el material semiconductor entre ellas de poco espesor.

Definir estas especificaciones a los proveedores de material para sustrato metálico, conlleva las desventajas de reducir significativamente los proveedores disponibles, un alto coste de la materia prima y por lo tanto un alto coste del producto final, así como disponer de herramientas de verificación o plan de calidad a la recepción de la materia prima.

Por lo tanto, es deseable reducir los costes asociados a la producción de células solares y las desventajas mencionadas previamente.

En este sentido, la denominada técnica del doctor blade permite reducir los costes asociados al proceso de producción ya que no es necesario que el sustrato sobre el que se deposita la capa disponga de una rugosidad muy pequeña, puesto que dicha técnica permite depositar capas de mayores espesores. Por lo tanto, permite trabajar con sustratos metálicos de peor calidad, a menor coste de materia prima, y disponer de un abanico más amplio de suministradores. Mediante esta tecnología, es posible además evitar el uso de disolventes orgánicos y que las formulaciones a depositar comprendan agua como disolvente o agente dispersante.

Aunque existen otras tecnologías de deposición para formulaciones acuosas, éstas también conllevan algunos problemas. Así, la técnica denominada spin coating (o recubrimiento por rotación) permite la utilización de dichas formulaciones y un espesor de capa delgado pero no es una técnica industrializable. Por su parte, la serigrafía permite la utilización de formulaciones acuosas y es industrializable, pero no se obtienen espesores de capa bajos necesarios para la obtención de una capa nivelante.

Además, los métodos de deposición utilizados en el estado de la técnica comprenden el uso de disolventes orgánicos, cuyo uso conlleva problemas medioambientales.

Una alternativa para la formación de una capa barrera nivelante sobre sustratos sólidos es el empleo de formulaciones basadas en dispersiones de nanopartículas. Los factores que determinan las propiedades de las dispersiones de nanopartículas son el tamaño y forma de las partículas, las propiedades superficiales de la dispersión, las interacciones entre partículas, las interacciones entre partículas y moléculas del medio de dispersión y las interacciones entre partículas y moléculas del medio con otras posibles moléculas presentes procedentes de aditivos (dispersantes o defloculantes, estabilizadores, humectantes). Las dispersiones de nanopartículas deben ser homogéneas y presentar estabilidad con el tiempo y una fácil redispersión, aparte de un tamaño de partícula pequeño y una elevada mojabilidad ya que el objetivo de su utilización es la nivelación de la capa del sustrato. Además de estas características, los sistemas a formular deben poseer una viscosidad y comportamiento reológico adecuados para su aplicación mediante la técnica del doctor blade.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, para la fabricación de capas nivelantes sobre sustratos rugosos, preferentemente metálicos, pudiendo realizarse la deposición de dicha formulación sobre dicho sustrato mediante la técnica del doctor blade. De forma especialmente ventajosa, la formulación de la presente invención comprende agua como disolvente. La elección del agua como disolvente en la formulación de la capa cerámica evita el uso de solventes orgánicos y por consiguiente se alinea con la normativa REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical substances*, es decir, registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas), cuyo principal objetivo es garantizar un alto nivel de protección de la salud humana y del medio ambiente.

Además, la formulación de la presente invención es homogénea y estable con el tiempo, de fácil redispersión, elevada mojabilidad, y una viscosidad y comportamiento reológico adecuados.

Por lo tanto, en un primer aspecto la invención está dirigida a una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, al menos un dispersante y al menos un disolvente acuoso.

En un segundo aspecto la invención está dirigida a un procedimiento de obtención de una formulación según el primer aspecto que comprende:

- (a) proveer el (los) disolvente(s);
- (b) mezclar el (los) dispersante(s) con el (los) disolventes de la etapa (a); y
- (c) mezclar las nanopartículas de nitruro de aluminio con la mezcla de la etapa (b).

En un tercer aspecto la invención está dirigida al uso de una formulación según se ha definido en el primer aspecto para la obtención de una capa barrera nivelante sobre un sustrato.

10 Descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la caracterización reológica de la formulación A del ejemplo 1.

La Figura 2 muestra la caracterización reológica de la formulación B del ejemplo 3.

15 Descripción detallada de la invención

Formulaciones

20 En un primer aspecto la invención está dirigida a una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, al menos un dispersante y al menos un disolvente acuoso.

25 En una realización de la invención, la razón en peso del (de los) dispersante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,001 y 5 y la razón en peso del (de los) disolvente(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 25 y 50. Preferiblemente, la razón en peso del (de los) dispersante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,01 y 5, más preferiblemente entre 0,05 y 1. Preferiblemente la razón en peso del (de los) disolvente(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 35 y 50. En una realización particular, la razón en peso del (de los) dispersante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,05 y 1 y la razón en peso del (de los) disolvente(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 35 y 50.

30 La razón en peso hace referencia al cociente entre el peso del componente referido de la formulación y el peso de nanopartículas de nitruro de aluminio de la formulación.

35 Las nanopartículas de nitruro de aluminio preferiblemente presentan un tamaño máximo comprendido en el intervalo de 1 nm y 900 nm, más preferiblemente entre 10 nm y 500 nm, más preferiblemente entre 10 nm y 50 nm, aún más preferiblemente entre 30 nm y 50 nm. En una realización particular de la invención, las nanopartículas de nitruro de aluminio presentan un tamaño máximo de 40 nm.

40 En el contexto de la presente invención el tamaño máximo de las nanopartículas hace referencia al diámetro medio máximo de las mismas.

45 Los dispersantes favorecen la homogeneidad de las nanopartículas en la combinación de polímero-disolvente. Preferiblemente su naturaleza es polimérica y se seleccionan preferiblemente de sales de ácidos poliacrílicos y sales de polímeros sulfatados.

50 Las sales de ácidos poliacrílicos hacen referencia a polímeros del monómero $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{COOM})-$, en donde M se selecciona del grupo que consiste en sodio, potasio, litio y amonio.

Las sales de polímeros sulfatados hacen referencia a sales de alquilsulfatos y cationes correspondientes, como por ejemplo, cationes sodio, potasio y amonio. Ejemplos de sales de polímero sulfatados son dodecilsulfato sódico, docecilsulfato amónico, preferentemente dodecilsulfato sódico.

55 En una realización preferida de la invención, el dispersante es la sal sódica del ácido poliacrílico.

El disolvente acuoso de las formulaciones de la presente invención se selecciona del grupo que consiste en agua y mezclas de agua y disolventes orgánicos.

60 En el contexto de la presente invención, debe entenderse como disolvente acuoso un disolvente que consiste en agua o una mezcla de disolventes que comprende agua, en donde el agua es el componente mayoritario de dicha mezcla. Por lo tanto, la mezcla de agua y disolventes orgánicos debe entenderse como una mezcla en donde el agua es el componente mayoritario. Preferiblemente es una mezcla que comprende al menos el 60% en peso de agua respecto al peso total de la mezcla de disolvente acuoso, más preferiblemente al menos el 70%, más preferiblemente al menos el 80%, aún más preferiblemente al menos el 90%, aún más preferiblemente al menos el 95%, lo más preferido al menos el 99%.

En el contexto de la presente invención, los disolventes orgánicos hacen referencia a alcoholes, cetonas y ésteres.

5 En término “alcohol” hace referencia a compuestos orgánicos hidrocarbonados de entre 1 y 6 átomos de carbono que presenta un grupo hidroxilo. Ejemplos de alcoholes son metanol, etanol, isopropanol, 1-propanol, butanol, entre otros.

10 El término “cetona” hace referencia a compuestos orgánicos hidrocarbonados de entre 1 y 6 átomos de carbono que presentan un grupo cetona, además pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo. Ejemplos de cetonas son metiletilcetona y diacetona alcohol, entre otros.

15 El término “éster” hace referencia a compuestos ácidos carboxílicos de entre 1 y 6 átomos de carbono esterificados con un alcohol de entre 1 y 4 átomos de carbono. Ejemplos de ésteres son acetato de etilo y acetato de isobutilo, entre otros.

En una realización preferida de la invención el disolvente consiste en agua.

20 La elección de un disolvente acuoso como disolvente en la formulación de la capa cerámica evita el uso de solventes orgánicos y por consiguiente se alinea con la normativa REACH (*Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical substances*, es decir, registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas), cuyo principal objetivo es garantizar un alto nivel de protección de la salud humana y del medio ambiente.

25 En una realización de la invención, la formulación comprende además al menos un agente humectante.

30 Los agentes humectantes permiten controlar la mojabilidad o el ángulo de contacto de la composición según la invención. Hay una gran variedad de agentes humectantes conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente los agentes humectantes se seleccionan de sustancias poliméricas hidrofílicas, tales como tensioactivos aniónicos o no iónicos, como por ejemplo, derivados del polietilenglicol (por ejemplo, alquiléteres de polietilenglicol y polímeros de oxietileno), polioles, ácidos grasos etoxilados y siloxanos. Preferiblemente los agentes humectantes se seleccionan de alquiléteres de polietilenglicol, polímeros de oxietileno, siloxanos y polioles. Preferiblemente los agentes humectantes de seleccionan de alquiléteres de polietilenglicol, polímeros de oxietileno y polioles. Más preferiblemente los agentes humectantes se seleccionan de Triton X100 (polietilenglicol *terc*-octil éter de peso molecular medio 625 g/mol), PEG 400 (polietilenglicol de peso molecular medio 400 g/mol), glicerol y mezclas de los mismos.

40 En el contexto de la presente invención, el término “alquil” o “alquilo” se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que consiste en átomos de carbono e hidrógeno, que no contiene insaturación, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, y que está unido al resto de la molécula mediante un enlace sencillo, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, terc-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, sec-heptilo, terc-heptilo, n-octilo, iso-octilo, sec-octilo, terc-octilo, etc. Los radicales alquilo pueden estar sustituidos opcionalmente por uno o más sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, alcoxilo, O-propilo, O-bencilo, O-benzoato, carboxilo, ciano, carbonilo, acilo, alcoxycarbonilo, amino, imino, nitro, mercapto y alquiltio.

50 En el contexto de la presente invención, el término “polímeros de oxietileno” hace referencia a compuestos de estructura $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$, preferiblemente con un peso molecular comprendido entre 200 g/mol y 600 g/mol, aún más preferiblemente entre 300 g/mol y 500 g/mol.

55 En el contexto de la presente invención, el término “poliol” hace referencia a compuestos hidrocarbonados con varios grupos hidroxilo. Ejemplos de polioles son trioles como glicerol, dioles como etilenglicol, azúcares alcohólicos como pentaeritritol, sorbitol, manitol, maltitol, xilitol, lactitol e isomalta,

60 En el contexto de la presente invención el término “ácido graso etoxilado” hace referencia a un ácido carboxílico de entre 6 y 30 átomos de carbono, saturado o con de 1 a 5 insaturaciones, esterificados con de 1 a 20 grupos oxialquilenilo. Ejemplos de ácidos grasos etoxilados son ácido oleico etoxilado, ácido láurico etoxilado entre otros.

65 En el contexto de la presente invención, el término “siloxano” hace referencia a compuestos hidrocarbonados que comprenden átomos de Si en su estructura unidos a un átomo de oxígeno y además pueden estar opcionalmente sustituidos por grupos alcohol, metilos, etilos. Ejemplos de siloxanos son aditivos como el TegoWet 270 o TegoWet500 de la compañía Evonik.

En otra realización de la invención, la razón en peso del (de los) agente(s) humectante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,2 y 2,5, preferiblemente entre 1 y 2, aún más preferiblemente entre 1,1 y 1,6.

5 En otra realización de la invención, la formulación comprende además al menos un polímero. La presencia de dicho polímero es opcional. Las formulaciones libres de polímero presentan la ventaja de menor coste energético ya que se puede eliminar una etapa de curado en el uso de dichas formulaciones para la obtención de una capa barrera nivelante, tal como se explica más adelante.

10 Sin embargo, los polímeros provocan una disminución de la viscosidad y de la tensión superficial en la formulación resultante, y por consiguiente mayor facilidad de procesamiento y humectación de la dispersión. Dichos polímeros se seleccionan preferentemente de entre polivinilpirrolidona (PVP), ácido poliacrílico (PAA), alcohol polivinílico (PVA) hidrolizado y resina de polioles en base de aceite de ricino, entre otros. Preferiblemente, el polímero es polivinilpirrolidona.

15 La polivinilpirrolidona es un polímero del monómero vinilpirrolidona cuyo peso molecular promedio está comprendido entre 10.000 g/mol y 40.000 g/mol, preferiblemente entre 20.000 g/mol y 30.000 g/mol.

20 El ácido poliacrílico es un polímero aniónico del monómero ácido acrílico, el peso molecular promedio está comprendido entre 500 g/mol y 5000 g/mol, preferiblemente entre 1000 g/mol y 3500 g/mol, aún más preferiblemente entre 1200 g/mol y 2200 g/mol.

25 El alcohol polivinílico es un polímero del monómero alcohol vinílico. Dicho polímero se obtiene de la hidrólisis del acetato de polivinilo y por lo tanto puede estar parcialmente hidrolizado, es decir, comprender además grupos monoméricos de acetato de vinilo. El peso molecular promedio está comprendido entre 20.000 g/mol y 50.000 g/mol, preferiblemente entre 25.000 g/mol y 35.000 g/mol.

30 La resina de polioles en base de aceite de ricino hace referencia a polímeros que comprenden el monómero del aceite de ricino (o éster de ácido ricinoleico y glicerina), preferiblemente en al menos un 80% respecto al peso total de la resina de polioliol, más preferiblemente en al menos un 85% del peso total de la resina de polioliol, aún más preferiblemente en al menos un 90 % del peso total de la resina de polioliol.

35 En otra realización de la invención, la razón en peso del (de los) polímero(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 1 y 15, preferiblemente entre 5 y 15, aún más preferiblemente entre 7 y 10.

40 En una realización de la invención, la formulación comprende además nanopartículas cerámicas que se seleccionan del grupo que consiste en nitruro de silicio (SiN_x), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_x), oxinitruro de silicio (SiN_xO_y), oxinitruro de aluminio (AlN_xO_y), nitruro de aluminio de silicio (AlSi_yN_x), óxido de aluminio de silicio (AlSiO_x) y mezclas de las mismas. Preferiblemente, dichas nanopartículas cerámicas se seleccionan de entre óxido de aluminio, nitruro de silicio y mezclas de las mismas.

45 En otra realización de la invención, la razón en peso de las nanopartículas cerámicas definidas anteriormente, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,5 y 2.

50 Preferiblemente, el tamaño máximo de cada tipo de nanopartículas cerámicas citado anteriormente está comprendido en el intervalo de 1 nm y 900 nm. Más preferiblemente, entre 10 nm y 500 nm. Más preferiblemente, entre 10 nm y 50 nm. Aún más preferiblemente entre 10 nm y 30 nm. En una realización particular de la invención, las nanopartículas cerámicas citadas anteriormente presentan un tamaño máximo de 20 nm.

55 La proporción de nanopartículas de nitruro de aluminio respecto a nanopartículas de nitruro de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio, nitruro de aluminio de silicio, óxido de aluminio de silicio y mezclas de las mismas está comprendida en el intervalo de 100:0 hasta 60:40, preferiblemente de 100:0 hasta 80:20, más preferiblemente de 100:0 hasta 90:10.

60 En una realización preferida de la invención, las nanopartículas comprendidas en las formulaciones definidas anteriormente, presentan igual tamaño máximo. Por ejemplo, en una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, dichas nanopartículas presentan todas el mismo tamaño máximo. Otro ejemplo es una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio y otro tipo de nanopartículas seleccionadas de nitruro de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio, nitruro de aluminio de silicio, óxido de aluminio de silicio y mezclas de las mismas, preferiblemente, nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas, en que todas las nanopartículas de un mismo tipo presentan el mismo tamaño máximo y además los diferentes tipos de nanopartículas presentan el mismo tamaño máximo. En una realización

preferida, el tamaño máximo de las nanopartículas de la formulación está comprendido entre 1 nm y 900 nm. Más preferiblemente entre 10 nm y 500 nm. Aún más preferiblemente entre 10 nm y 50 nm.

En otra realización preferida de la invención, las nanopartículas comprendidas en las formulaciones definidas anteriormente, presentan diferente tamaño máximo. Por ejemplo, en una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, dichas nanopartículas presentan diferente tamaño máximo. Otro ejemplo es una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio y otro tipo de nanopartículas seleccionadas de nitruro de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio, nitruro de aluminio de silicio, óxido de aluminio de silicio y mezclas de las mismas, preferiblemente, nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas, en las nanopartículas de un mismo tipo presentan diferente tamaño máximo y/o los diferentes tipos de nanopartículas presentan diferente tamaño máximo. En una realización preferida, el tamaño máximo de las nanopartículas de la formulación está comprendido entre 1 nm y 900 nm. Más preferiblemente entre 10 nm y 500 nm. Aún más preferiblemente entre 10 nm y 50 nm.

En el contexto de la presente invención debe entenderse que las nanopartículas presentan el mismo tamaño máximo si su tamaño máximo difiere menos de un 10%, preferiblemente menos de un 5%, aún más preferiblemente menos de un 1%, todavía más preferiblemente menos de un 0,5%, lo más preferido menos de un 0,05%. Alternativamente, si bajo la definición anterior las nanopartículas no presentan el mismo tamaño máximo debe entenderse que dichas nanopartículas presentan tamaños máximo diferentes.

Procedimiento de obtención de las formulaciones

En un segundo aspecto la invención está dirigida al procedimiento de obtención de una formulación de la invención, según se ha definido anteriormente, que comprende:

- (a) proveer el (los) disolvente(s);
- (b) mezclar el (los) dispersante(s) con el (los) disolventes de la etapa (a); y
- (c) mezclar las nanopartículas de nitruro de aluminio con la mezcla de la etapa (b).

El disolvente de la etapa (a) se selecciona del grupo que consiste en agua y mezclas de agua y disolvente orgánico, en donde el disolvente orgánico se selecciona de alcoholes, ésteres y cetonas, tal como se ha definido anteriormente. Preferiblemente el disolvente es agua.

El (los) dispersante(s) de la etapa (b) se selecciona(n) preferiblemente de sales de ácidos poliacrílicos y sales de polímeros sulfatados, tal como se han definido anteriormente. Preferiblemente, el dispersante es la sal sódica del ácido poliacrílico.

El dispersante de la etapa (b) se mezcla con el disolvente de la etapa (a) preferiblemente con agitación, más preferiblemente con un agitador de alta cizalla. Dicha mezcla puede realizarse en un rango de temperaturas comprendido entre 10 y 35°C, más preferiblemente entre 20 y 30°C.

En el caso en el que la formulación de la invención comprenda un agente(s) humectante(s), en la etapa (b) del procedimiento de obtención de la formulación se añade dicho(s) agente(s) humectante(s) a la mezcla del (de los) disolvente(s) y el (los) dispersante(s). Se puede añadir primero el (los) dispersante(s) y después el (los) agente(s) humectante(s). O se puede añadir primero el (los) agente(s) humectante(s) y después el (los) dispersante(s). O se pueden añadir simultáneamente el (los) dispersante(s) y el (los) agente(s) humectante(s). Opcionalmente, después de la adición de cada uno del (los) dispersante(s) y el (los) agente(s) humectante(s), se agita la mezcla obtenida. Preferiblemente se realiza la adición y/o agitación en un rango de temperaturas comprendido entre 10 y 35°C, más preferiblemente entre 20 y 30°C.

Preferiblemente los agentes humectantes se seleccionan de sustancias poliméricas hidrofílicas, tensioactivos aniónicos o no iónicos, como por ejemplo, derivados del polietilenglicol, polioles, ácidos grasos etoxilados y siloxanos, tal como se han definido anteriormente. Preferiblemente los agentes humectantes se seleccionan de alquiléteres de polietilenglicol, polímeros de oxietileno, siloxanos y polioles. Preferiblemente los agentes humectantes se seleccionan de alquiléteres de polietilenglicol, polímeros de oxietileno y polioles. Preferiblemente los agentes humectantes se seleccionan de Triton X100 (polietilenglicol *terc*-octil éter de peso molecular medio 625 g/mol), PEG 400 (polietilenglicol de peso molecular medio 400 g/mol), glicerol y mezcla de los mismos.

En la etapa (c) del procedimiento de obtención de la formulación según la invención se añade a la mezcla obtenida en la etapa (b) definida anteriormente, las nanopartículas de nitruro de aluminio.

Las nanopartículas de nitruro de aluminio preferiblemente presentan un tamaño máximo comprendido en el intervalo de 1 nm y 900 nm. Más preferiblemente, entre 10 nm y 500 nm. Más preferiblemente entre 10 nm y 50 nm. Aún más preferiblemente entre 30 nm y 50 nm. En una realización particular de la invención, las nanopartículas de nitruro de aluminio presentan un tamaño máximo de 40 nm.

Las nanopartículas incorporadas a la formulación en la etapa (c) se mezclan con la mezcla obtenida en la etapa (b) preferiblemente con agitación, más preferiblemente con un agitador de alta cizalla. Dicha mezcla puede realizarse en un rango de temperaturas comprendido entre 10 y 35°C, más preferiblemente entre 20 y 30°C. Dicha mezcla se realiza hasta obtener una dispersión homogénea y estable con el tiempo. Preferiblemente se agita la mezcla obtenida durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 2 horas, preferiblemente entre 15 minutos y 45 minutos, aún más preferiblemente durante 30 min.

En una realización de la invención, la razón en peso del (de los) dispersante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,001 y 5 y la razón en peso del (de los) disolvente(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 25 y 50. Preferiblemente, la razón en peso del (de los) dispersante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,01 y 5, más preferiblemente entre 0,05 y 1. Preferiblemente la razón en peso del (de los) disolvente(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 35 y 50. En una realización particular, la razón en peso del (de los) dispersante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,05 y 1 y la razón en peso del (de los) disolvente(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 35 y 50.

En una realización de la invención, la formulación comprende además polímero(s). Por lo tanto, el procedimiento de obtención de dichas formulaciones comprende además la adición de polímero(s) al (a los) disolvente(s) de la etapa (a) y/o a la mezcla de la etapa (b), es decir, dicho(s) polímero(s) se pueden añadir al (a los) disolvente(s) de la etapa (a), a la mezcla que comprende disolvente(s), agente(s) dispersante(s) y opcionalmente agente(s) humectante(s) de la etapa (b) o en ambas mezclas. La mezcla de polímero(s) con los otros componentes de la formulación se realiza preferiblemente mediante agitación en un rango de temperaturas comprendido 10 y 35°C, más preferiblemente entre 20 y 30°C.

Los polímeros proporcionan al sistema una consistencia uniforme y permite una mayor facilidad de dispersión de las nanopartículas en la formulación. Los polímeros son opcionales, tal como se ha indicado anteriormente y se seleccionan preferentemente de polivinilpirrolidona (PVP), ácido poliacrílico (PAA), alcohol polivinílico (PVA) hidrolizado y resina de polioles en base de aceite de ricino, entre otros, tal como se han definido anteriormente. Preferiblemente, el polímero es polivinilpirrolidona.

En una realización de la invención, la razón en peso del (de los) polímero(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 1 y 15, preferiblemente entre 5 y 15, aún más preferiblemente entre 7 y 10.

En una realización de la invención, la formulación comprende además nanopartículas cerámicas que se seleccionan del grupo que consiste en nitruro de silicio (SiN_x), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de silicio (SiO_x), oxinitruro de silicio (SiN_xO_y), oxinitruro de aluminio (AlN_xO_y), nitruro de aluminio de silicio (AlSi_yN_x), óxido de aluminio de silicio (AlSiO_x) y mezclas de las mismas. Preferiblemente, dichas nanopartículas cerámicas se seleccionan entre óxido de aluminio, nitruro de silicio y mezclas de las mismas. Por lo tanto, el procedimiento de obtención de dichas formulaciones comprende además la adición de las nanopartículas cerámicas a la mezcla de la etapa (b) y/o a la mezcla de la etapa (c), es decir, se añaden o bien la mezcla que comprende disolvente(s), agente(s) dispersante(s) y opcionalmente agente(s) humectante(s) de la etapa (b), o bien a la mezcla que comprende disolvente(s), agente(s) dispersante(s), opcionalmente agente(s) humectante(s) y nanopartículas de nitruro de aluminio de la etapa (c) o en ambas mezclas. La formulación resultante se mezcla, por ejemplo, en un rango de temperaturas comprendido entre 10 y 35°C, más preferiblemente entre 20 y 30°C. Dicha mezcla se realiza hasta obtener una dispersión homogénea y estable con el tiempo. Preferiblemente se agita la mezcla obtenida durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 minutos y 2 horas, preferiblemente entre 15 minutos y 45 minutos, aún más preferiblemente durante 30 min.

La razón en peso de las nanopartículas cerámicas anteriormente definidas, preferiblemente seleccionadas del grupo que consiste en nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,5 y 2.

Preferiblemente, el tamaño máximo de cada tipo de nanopartículas cerámicas citado anteriormente está comprendido en el intervalo de 1 nm y 900 nm. Más preferiblemente, entre 10 nm y 500 nm. Más preferiblemente, entre 10 nm y 50 nm. Aún más preferiblemente entre 10 nm y 30 nm. En una realización particular de la invención, las nanopartículas cerámicas citadas anteriormente presentan un tamaño máximo de 20 nm.

La proporción de nanopartículas de nitruro de aluminio respecto a nanopartículas de nitruro de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio, nitruro de aluminio de silicio, óxido de aluminio de silicio y mezclas de las mismas está comprendida en el intervalo de 100:0 hasta 60:40, preferiblemente de 100:0 hasta 80:20, más preferiblemente de 100:0 hasta 90:10.

En una realización, las nanopartículas comprendidas en las formulaciones definidas anteriormente, presentan igual tamaño máximo. Por ejemplo, en una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, dichas nanopartículas presentan todas el mismo tamaño máximo. Otro ejemplo es una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio y otro tipo de nanopartículas seleccionadas de nitruro de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio, nitruro de aluminio de silicio, óxido de aluminio de silicio y mezclas de las mismas, preferiblemente, nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas, en que todas las nanopartículas de un mismo tipo presentan el mismo tamaño máximo y además los diferentes tipos de nanopartículas presentan el mismo tamaño máximo. En una realización preferida, el tamaño máximo de las nanopartículas de la formulación está comprendido entre 1 nm y 900 nm. Más preferiblemente entre 10 nm y 500 nm. Aún más preferiblemente entre 10 nm y 50 nm.

En otra realización, las nanopartículas comprendidas en las formulaciones definidas anteriormente, presentan diferente tamaño máximo. Por ejemplo, en una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, dichas nanopartículas presentan diferente tamaño máximo. Otro ejemplo es una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio y otro tipo de nanopartículas seleccionadas de nitruro de silicio, óxido de aluminio, óxido de silicio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio, nitruro de aluminio de silicio, óxido de aluminio de silicio y mezclas de las mismas, preferiblemente, nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas, en las nanopartículas de un mismo tipo presentan diferente tamaño máximo y/o los diferentes tipos de nanopartículas presentan diferente tamaño máximo. En una realización preferida, el tamaño máximo de las nanopartículas de la formulación está comprendido entre 1 nm y 900 nm. Más preferiblemente entre 10 nm y 500 nm. Aún más preferiblemente entre 10 nm y 50 nm.

Opcionalmente, las formulaciones obtenidas mediante el procedimiento según la invención se pueden filtrar para evitar aglomerados.

Las formulaciones de la presente invención pueden comprender además otros componentes, tales como plastificantes, antiespumantes, bactericidas, entre otros.

Uso de las formulaciones

En un tercer aspecto la invención está dirigida al uso de una formulación de la invención para la obtención de una capa barrera nivelante sobre un sustrato.

En el contexto de la presente invención, el término "capa barrera" hace referencia a una superficie que impide el paso de impurezas desde un sustrato (preferentemente un sustrato metálico) sobre el que se ha depositado dicha capa barrera.

En general, dicha capa barrera nivelante se deposita sobre un sustrato, generalmente un sustrato habitual en el campo de las células solares, como por ejemplo, un sustrato metálico.

La característica nivelante de la capa compensa las irregularidades de la superficie del sustrato, es decir, impide la reproducción en la capa depositada de defectos en la topología del sustrato. Dichos defectos, por ejemplo en el campo de células solares afectan al rendimiento de las mismas. La capa barrera nivelante obtenida mediante el uso de una formulación según la presente invención además impide el paso de impurezas del sustrato metálico sobre la que se ha depositado a la célula solar cuando se somete a procesos térmicos habituales en la fabricación de dichas células. Además, la capa barrera nivelante según la invención favorece la disipación térmica debido a las propiedades térmicas del nitruro de aluminio, logrando así que el rango de temperaturas de trabajo sea inferior.

La deposición de la formulación según la invención se realiza mediante la técnica del doctor blade, es decir, mediante una cuchilla que se encuentra sujeta a un cabezal y que se desliza sobre una plataforma que contiene el sustrato y sobre éste se halla la formulación a depositar.

El grosor de la capa está directamente relacionado con el ángulo de posición de la cuchilla, la dureza de la misma, la distancia entre cuchilla y sustrato y la velocidad de arrastre. Preferiblemente la capa presenta un grosor superior o igual a 500 nm.

El ángulo de posición de la cuchilla está comprendido en el intervalo de 45° a 75°. Preferiblemente, el ángulo de posición de la cuchilla se selecciona de 45°, 50°, 55°, 60° y 75°. Más preferiblemente el ángulo de posición de la cuchilla es de 55°.

La dureza de la cuchilla es una propiedad relacionada con el material de la misma. Preferiblemente la cuchilla presenta una dureza Brinell de entre 100 y 300, más preferiblemente de 160. Preferiblemente, la cuchilla es de acero inoxidable.

La distancia entre la cuchilla y el sustrato está comprendida en el intervalo de 0,05 mm a 0,15 mm. Preferiblemente, la distancia entre la cuchilla y el sustrato se selecciona de 0,05 mm, 0,10 mm o 0,15 mm. Más preferiblemente la distancia entre la cuchilla y el sustrato es de 0,05 mm.

5 La velocidad de arrastre está comprendida en el intervalo de 0,07m/s y 0,7m/s. Preferiblemente, la velocidad de arrastre es constante y es 0,2m/s.

10 Una vez depositada la capa, se somete a un tratamiento térmico que se realiza a temperaturas comprendidas en el intervalo de 400°C y 750°C, preferiblemente entre 550 °C y 650 °C, más preferiblemente a 600 °C. El tratamiento térmico se realiza en atmósfera de aire, argón, nitrógeno, preferiblemente en atmósfera de aire; durante un intervalo de tiempo comprendido entre 40 segundos y 15 min, preferiblemente durante 1 min.

15 Si la formulación depositada sobre el sustrato comprende polímero(s) se realiza un tratamiento térmico previo a temperaturas comprendidas en el intervalo de entre 70°C y 250°C, preferiblemente entre 100 °C y 150 °C; durante 5 min y 45 min; preferiblemente entre 5 min y 15 min; en atmósfera de aire, argón o nitrógeno, preferiblemente en atmósfera de aire.

20 En el contexto de la presente invención, los rangos de valores de los parámetros correspondientes se expresan comprendidos entre dos valores o extremos. Dichos rangos incluyen los valores de los extremos además de los valores intermedios definidos por dichos extremos.

Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos y no se deben considerar como limitativos de la invención.

25 Ejemplos

Materiales y métodos

30 Agitador: La mezcla de las formulaciones se realiza con un agitador de alta cizalla Silverson L5M, el sistema permite una agitación máxima de 8000rpm, seleccionando 3000rpm para la agitación de las mezclas

Ángulo de contacto: Las medidas de ángulo de contacto se han realizado con un equipo KrüssDSA100. El sistema permite la medición del ángulo de contacto, tensión superficial y energía superficial.

35 Reómetro: Las medidas de viscosidad se han realizado mediante el equipo de reología AntonPaarPhysica MCR 301. El método se ha basado en la aplicación de un barrido de velocidades de cizalla y la medición del esfuerzo de cizalla para cada velocidad.

40 Perfilómetro mecánico: Las rugosidades de capa se han medido con el perfilómetro mecánico VeecoDektak 150. El sistema tiene una resolución vertical de 5 a 10 nm, un radio de curvatura de punta de 2 µm y una fuerza de punta de 0,03-15mg. El método utilizado se ha basado en la medición de un recorrido de 2000µm con una fuerza de 3mg.

Ejemplo 1. Preparación de la formulación A

45 A 9,2 g de agua miliQ en un vaso de precipitados de 25 mL se añade 0,15 g de la sal sódica del ácido poliacrílico (Sigma Aldrich) y se agita a temperatura ambiente con el agitador de alta cizalla hasta obtener una disolución. A continuación se añaden 0,13 g Triton X100 (Sigma Aldrich, polietilenglicol *terc*-octil éter de peso molecular medio 625 g/mol) y 0,18 g de PEG400 (Sigma Aldrich, polietilenglicol de peso molecular medio 400 g/mol). Se agita la mezcla en el agitador de alta cizalla a temperatura ambiente hasta obtener una disolución. Seguidamente se añaden 0,2 g de nanopartículas de AIN de diámetro menor de 40 nm (SkySpringNanomaterials) y se agita la mezcla 30 min en el agitador de alta cizalla a temperatura ambiente y se filtra la mezcla obtenida con un tamiz de 0,2 µm.

50 La formulación A obtenida presenta un ángulo de contacto de 40° y una viscosidad de 3 mPa·s (a 100 s⁻¹ de velocidad de cizalla). En la Figura 1 se muestra el gráfico de caracterización reológica (esfuerzo de cizalla y viscosidad).

Ejemplo 2. Deposición de la formulación A

60 Se calibra el equipo de deposición doctor blade provisto de una cuchilla de acero inoxidable a una altura (gap) de la cuchilla de 0,05 mm, una inclinación de 55°. A continuación se coloca el sustrato de acero inoxidable (SS430 de rugosidad estándar, Ra 204nm) en el portamuestras del equipo de deposición. Mediante dosificación por jeringuilla se añade 0,1 mL de la formulación A preparada en el ejemplo1. Se ajusta la velocidad en el equipo de deposición y se da orden de avance a la barra obteniéndose una capa de formulación A sobre el sustrato metálico. A continuación se seca en la mufla durante 1 min a 600 °C. Se repite el proceso: Mediante dosificación por jeringuilla se añade 0,05 mL de la formulación A preparada en el ejemplo 1. Se ajusta la velocidad en el

equipo de deposición y se da orden de avance a la barra obteniéndose una segunda capa de formulación A sobre el sustrato metálico. A continuación se seca en la mufla durante 1 min a 600 °C. Se caracteriza la capa depositada con perfilómetro mecánico VeecoDektak 150.

- 5 Espesor de la capa de AlN = 1 μm ; rugosidad inicial del sustrato = 208 nm; rugosidad de la capa de formulación A depositada = 106 nm.

Ejemplo 3. Preparación de la formulación B

- 10 A 7,8g de agua miliQ en un vaso de precipitados de 25 mL se añaden 0,1 g de la sal sódica del ácido poliacrílico (Sigma Aldrich) y 1,8 g de polivinilpirrolidona (Sigma Aldrich) y se agita a temperatura ambiente con un agitador de alta cizalla hasta obtener una disolución. A continuación se añaden 0,09 g Triton X100 (Sigma Aldrich, polietilenglicol *terc*-octil éter de peso molecular medio 625 g/mol), 0,1 g de PEG400 (Sigma Aldrich, polietilenglicol de peso molecular medio 400 g/mol) y 0,05 g de glicerol (Sigma Aldrich de peso molecular medio 92 g/mol). Se agita la mezcla en el agitador de alta cizalla a temperatura ambiente hasta obtener una disolución.
- 15 Seguidamente se añaden 0,2 g de nanopartículas de AlN de diámetro menor de 100 nm (Sigma Aldrich) y se agita la mezcla 30 min en el agitador de alta cizalla a temperatura ambiente.

- 20 La formulación B obtenida presenta un ángulo de contacto de 40° y una viscosidad de 0,18 Pa·s (a 100s⁻¹ de velocidad de cizalla). En la Figura 2 se muestra el gráfico de caracterización reológica (esfuerzo de cizalla y viscosidad).

Ejemplo 4. Deposición de la formulación B

- 25 Se calibra el equipo de deposición doctor blade provisto de una cuchilla de acero inoxidable a una altura (gap) de la cuchilla de 0,05 mm, una inclinación de 55°. A continuación se coloca el sustrato metálico (SS 430 de rugosidad estándar, Ra 204nm) en el portamuestras del equipo de deposición. Mediante dosificación por jeringuilla se añade 0,1 mL de la formulación B preparada en el ejemplo 3. Se ajusta la velocidad en el equipo de deposición y se da orden de avance a la barra obteniéndose una capa de formulación B sobre el sustrato metálico.
- 30 Se dispone el sustrato con la formulación B depositada sobre él en un agitador orbital durante 30 min a 560 rpm. A continuación se somete a una etapa de curado en la estufa a 130 °C durante 10 min y en atmósfera de aire. Finalmente se seca en la mufla durante 1 min a 600 °C. Se caracteriza la capa depositada con perfilómetro mecánico VeecoDektak 150.
- 35 Espesor de la capa de AlN = 1 μm ; rugosidad inicial del sustrato = 208 nm; rugosidad de la capa de formulación B depositada = 180 nm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio, al menos un dispersante y al menos un disolvente acuoso.
- 10 2. Formulación según la reivindicación 1, en donde la razón en peso del (de los) dispersante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,001 y 5 y la razón en peso del (de los) disolvente(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 25 y 50.
- 15 3. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el dispersante se selecciona del grupo que consiste en sales de ácidos poliacrílicos y sales de polímeros sulfatados.
- 20 4. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente acuoso se selecciona del grupo que consiste en agua y mezclas de agua y disolvente orgánico, en donde el disolvente orgánico se selecciona de alcoholes, cetonas y ésteres.
- 25 5. Formulación según la reivindicación 4, en donde el disolvente acuoso consiste en agua.
- 30 6. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un agente humectante.
- 35 7. Formulación según la reivindicación 6, en donde los agentes humectantes se seleccionan del grupo que consiste en alquiléteres de polietilenglicol, polímeros de oxietileno, siloxanos y polioles.
- 40 8. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 7, en donde la razón en peso del (de los) agente(s) humectante(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,2 y 2,5.
- 45 9. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un polímero.
- 50 10. Formulación según la reivindicación 9, en donde el polímero se selecciona del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, alcohol polivinílico, resina de polioles, y mezcla de los mismos.
- 55 11. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en donde la razón en peso del (de los) polímero(s) con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 1 y 15.
- 60 12. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además nanopartículas que se seleccionan del grupo que consiste en nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas.
- 65 13. Formulación según la reivindicación 12, en donde la razón en peso de las nanopartículas seleccionadas del grupo que consiste en nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas con respecto al peso de nanopartículas de nitruro de aluminio está comprendido entre 0,5 y 2.
14. Formulación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño máximo de las nanopartículas de nitruro de aluminio y las nanopartículas definidas en las reivindicaciones 12 y 13 está comprendido entre 1 nm y 900 nm.
15. Formulación según la reivindicación 14, en donde el tamaño máximo de las nanopartículas de nitruro de aluminio y las nanopartículas definidas en las reivindicaciones 11 y 12 está comprendido entre 10 nm y 500 nm.
16. Procedimiento de obtención de una formulación según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
 - (a) proveer el (los) disolvente(s);
 - (b) mezclar el (los) dispersante(s) con el (los) disolventes de la etapa (a); y
 - (c) mezclar las nanopartículas de nitruro de aluminio con la mezcla de la etapa (b).
17. Procedimiento según la reivindicación 16, que comprende además la adición de al menos un agente humectante a la mezcla de la etapa (b).
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17, que comprende además la adición de polímero(s) al (a los) disolvente(s) de la etapa (a) y/o a la mezcla de la etapa (b).

19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, que comprende además la adición de nanopartículas que se seleccionan del grupo que consiste en nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas a la mezcla de la etapa (b) y/o a la mezcla de la etapa (c).
- 5 20. Uso de una formulación según se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 para la obtención de una capa barrera nivelante sobre un sustrato.

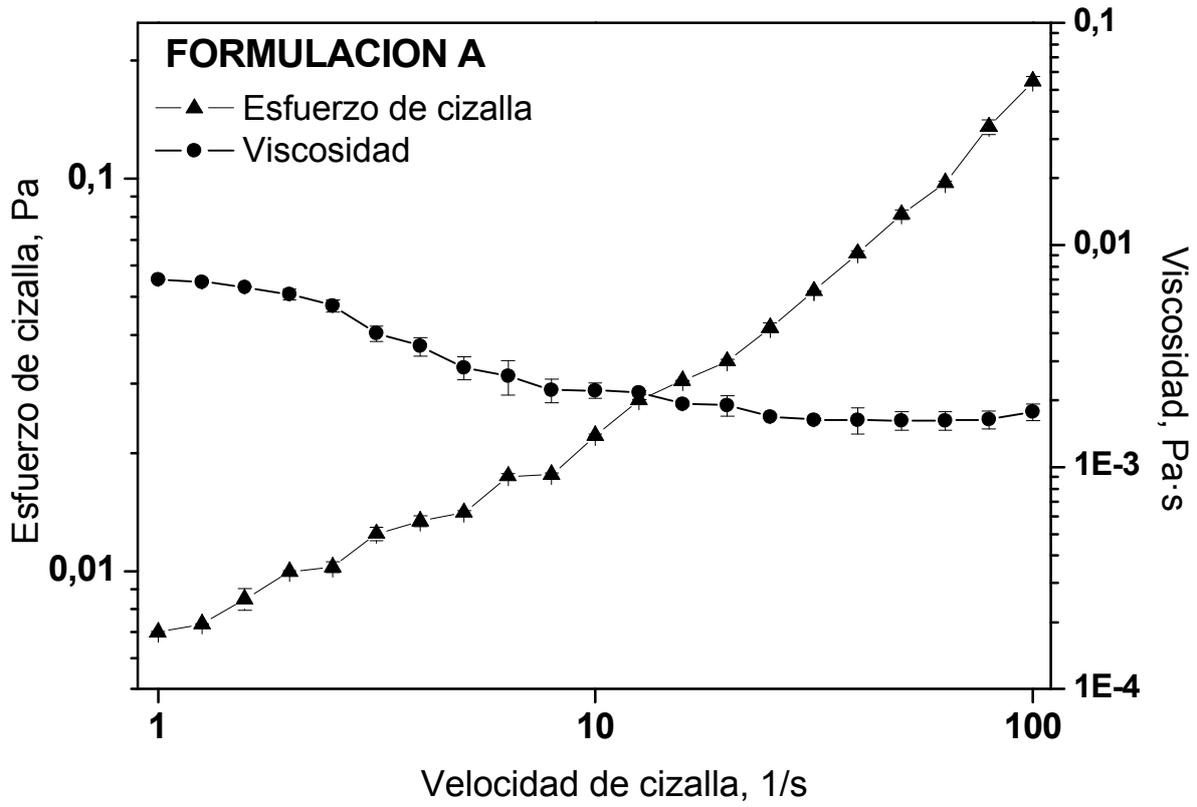


FIG. 1

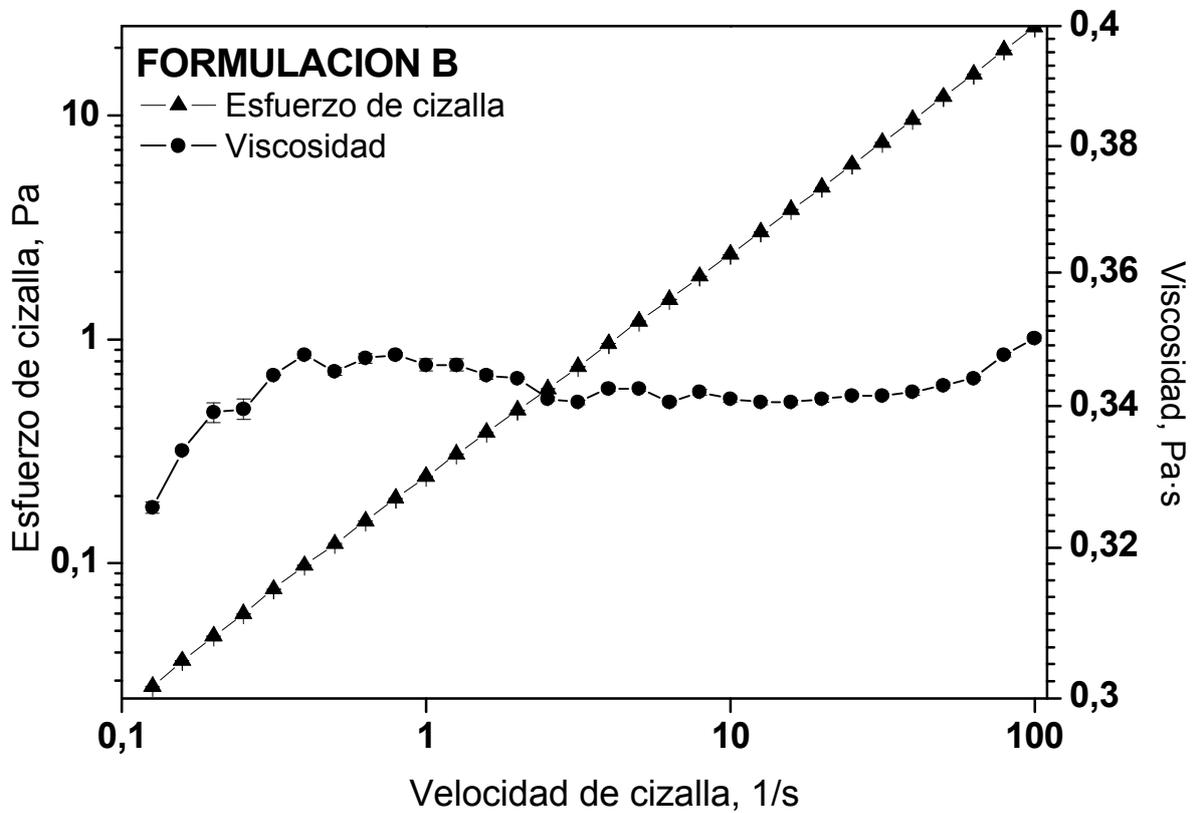


FIG. 2



- ②① N.º solicitud: 201231050
②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.07.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	X-J. LUO et al., "Characteristic and dispersion of a treated AlN powder in aqueous solvent", Mat. Sci. & Engineering: A, 2004, vol. 368, páginas 126-130.	1-5,14-16
Y		6-11,17,18
X	S. WILDHACK et al., "Processing of aqueous aluminum nitride suspensions with high solid loading", J. Am. Ceram. Soc., 2005, vol. 88, nº 9, páginas 2391-2395.	1-5,16
Y	WO 200907648 A1 (TEH EX ONE COMPANY) 05.02.2009, página 10, líneas 7-21; página 12, líneas 1-20; página 13, líneas 1-13; página 14, líneas 13-16; página 15, líneas 5-8; reivindicaciones 1-6.	6-11,17,18
A	US 5498382 A1 (K. SEITZ et al.) 12.03.1996, columna 2, líneas 10-67; ejemplos 1,6,7; reivindicaciones.	1-20
A	EP 2400556 A2 (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 28.11.2011, párrafos [0020]-[0024],[0039]; ejemplos; reivindicaciones.	1-20
A	US 20040144419 A1 (R. FIX et al.) 29.07.2004, párrafo [0011]; reivindicaciones 1-13.	1-20

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.05.2013

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B21/072 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B32B15/04 (2006.01)

H01L31/042 (2006.01)

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

C01B, B82B, B82Y, B32B, H01L

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.05.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 6-13,17-20	SI
	Reivindicaciones 1-5,14-16	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 12,13,19,20	SI
	Reivindicaciones 1-11,14-18	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	X-J. LUO et al., Mat. Sci. & Engineering: A, 2004, vol. 368, pgs. 126-130.	
D02	S. WILDHACK et al., J. Am. Ceram. Soc., 2005, vol. 88, nº 9, pgs. 2391-2395.	
D03	WO 200907648 A1 (TEH EX ONE COMPANY)	05.02.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a una formulación que comprende nanopartículas de nitruro de aluminio con al menos un dispersante (sales de ácidos poliácridícos, sales de polímeros sulfatados) en un disolvente acuoso (agua y mezclas con alcoholes, cetonas y ésteres). Adicionalmente la formulación puede contener agentes humectantes, polímeros y nanopartículas de nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas. La invención también se refiere al procedimiento de obtención de la formulación y el uso de la misma para formar una capa barrera nivelante sobre un sustrato.

El documento D01 divulga una formulación de partículas de AIN de tamaño medio de 0,5 µm en un disolvente acuoso utilizando como dispersantes una sal de poliácridato NH₄PAA y un éster de poliácridato DP270 en proporciones de 0,6% y 0,4% en peso respectivamente respecto al peso de partículas de AIN (ver Apartado 2.1). Las partículas de nitruro de aluminio son tratadas con ácido fosfórico para limitar su hidrólisis en contacto con el medio acuoso.

El documento D02 divulga suspensiones acuosas de partículas de AIN en las que se utilizan diferentes aditivos para la estabilización de las partículas (ácido cítrico, ácido poliácridíco, glicerol, citrato triamónico, ácido oxálico, ácido silícico), agentes dispersantes (poliácridato amónico Dolapix PC33, trietilamina) y gelificantes (ver pág. 2392, Tabla 1). Las partículas de AIN tienen un tamaño medio de 1,5 y 8 µm y en las suspensiones se incluye un 2% en peso de partículas de Y₂O₃.

El documento D03 divulga una suspensión de nanopartículas de distintos metales, óxidos metálicos o nitruros, entre ellos AIN, en un medio líquido volátil que puede ser agua, tolueno o alcoholes (metanol, etanol, propanol, etc.) en presencia de un ligante polimérico (alcohol polivinílico, polivinil butiral o polivinilpirrolidona) y un agente dispersante con funciones polares ácidas y/o hidroxílicas en una cadena hidrocarbonada como ácidos grasos, glicoles (etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol), α-terpineol, etilenglicol butiléter y carbonato de propileno (ver págs.10,12-15, reivindicaciones 1-6). En el único ejemplo recogido en D03 se divulga la preparación de una suspensión de nanopartículas de Ag en alcohol isopropílico que se dispersan en agua en presencia de polivinilpirrolidona como polímero ligante y etilenglicol monobutil éter como dispersante (ver pág. 16).

Las características de las reivindicaciones independientes 1,16 y dependientes 2-5,14,15 ya son conocidas a partir de lo divulgado en los documentos D01 y D02. Por lo tanto, estas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

Respecto a las reivindicaciones dependientes 6-11,17,18, aunque no se han encontrado divulgadas en el estado de la técnica anterior formulaciones de nanopartículas de AIN con un dispersante en un disolvente acuoso y que además comprendan un agente humectante y/o un componente polimérico, a la vista de lo descrito en D03 el hecho de que sean específicamente nanopartículas de AIN como en la presente solicitud sería una mera elección dentro de las numerosas posibilidades de nanopartículas que se pueden utilizar en las formulaciones divulgadas en D03, entre las cuales se menciona nitruro de aluminio (pág. 10, línea 16, reivindicación 1), aunque el único ejemplo recogido en el documento se refiera a una suspensión en agua de nanopartículas de Ag en presencia de polivinilpirrolidona y etilenglicol monobutil éter (pág. 16, líneas 10-15). Por lo tanto, las reivindicaciones 6-11,17,18 no se consideran con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículo 8.1 LP 11/1986).

Ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga formulaciones de nanopartículas de AIN en un disolvente acuoso en presencia de un dispersante y que incluyan además nanopartículas de nitruro de silicio, óxido de aluminio y mezclas de las mismas con las características recogidas en las reivindicaciones 12,13,19 ni tampoco divulgan el uso de estas formulaciones acuosas de nanopartículas de AIN para formar una capa barrera nivelante sobre un sustrato como lo recogido en la reivindicación 20. Además, no sería obvia para un experto en la materia dichas formulaciones o su uso a partir de los documentos citados.

Por lo tanto, las características de las reivindicaciones dependientes 12,13,19,20 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.