

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 703**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

H01J 1/70 (2006.01)

H05B 33/26 (2006.01)

C09D 5/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2012 PCT/US2012/023660**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12106532**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2012 E 12708182 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2670885**

54 Título: **Soluciones precursoras de nanocomposites derivadas de una solución**

30 Prioridad:

02.02.2011 US 201161438862 P

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

06.08.2018

73 Titular/es:

**ADVENIRA ENTERPRISES, INC (100.0%)
788 Palomar Avenue
Sunnyvale, CA 94085, US**

72 Inventor/es:

RYABOVA, ELMIRA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 677 703 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).

- dicho disolvente polar aprótico para controlar la formación de gel en dicha solución precursora, y donde dicho disolvente polar aprótico se encuentra presente en dicha solución precursora entre 1 y 25% molar.
- 5 El metal en los precursores metálicos de sol-gel puede ser uno o varios de los metales de transición, los lantánidos, los actínidos, los metales alcalino-térreos y los metales del grupo IIIA al grupo VA o combinaciones de los mismos con otro metal o metaloide.
- El metaloide en los precursores metaloides de sol-gel puede ser uno o varios de boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio, telurio, bismuto y polonio o combinaciones de los mismos con otro metaloide o metal.
- 10 Los precursores metálicos de sol-gel pueden ser compuestos metálicos seleccionados de compuestos órgano-metálicos, sales orgánicas metálicas y sales inorgánicas metálicas. Los precursores metaloides de sol-gel pueden ser compuestos metaloides seleccionados de compuestos órgano-metaloides, sales orgánicas de metaloide y sales inorgánicas de metaloide. Cuando se usa más de un metal o metaloide, se prefiere que uno sea un compuesto orgánico tal como un alcóxido y el otro sea una sal orgánica o inorgánica.
- 15 El disolvente polar prótico, usado en la solución precursora según la invención, es preferiblemente un ácido orgánico. Otros disolventes polares próticos, que no son según la invención, incluyen un alcohol, por ejemplo un alcohol alquílico inferior tal como metanol y etanol. También puede estar presente agua en la solución.
- El disolvente polar aprótico según la invención es una alquilamina aprótica. Disolventes polares apróticos, que no son según la invención, incluyen un Alcano halogenado, éter alquílico, éster alquílico, cetonas, aldehído, alquilamina, alquilonitrilo o alquil-sulfóxido. disolventes polares, que no son según la invención, incluyen metilamina, etilamina y dimetilformamida.
- 20 En una forma de realización, el precursor metálico y/o metaloide se disuelve en el disolvente polar prótico. El disolvente polar aprótico se adiciona luego mientras se agita la solución en condiciones que impiden un flujo no laminar. Como catalizador para la polimerización de los precursores metálicos y/o metaloides se usa un ácido o una base; puede adicionarse antes o después de la adición del disolvente polar aprótico. Preferiblemente, el ácido o la base se adicionan gota a gota en un procedimiento de una etapa, mientras se agita.
- 25 Si se adiciona demasiado disolvente polar aprótico, puede ocurrir una gelificación. Por consiguiente, la cantidad de disolvente polar aprótico puede determinarse empíricamente para cada aplicación. La cantidad de disolvente polar aprótico necesita estar por debajo de la cantidad que causa gelificación durante el mezclado, pero ser suficiente para causar gelificación de la solución precursora después de que se aplica una fuerza de cizalla a la solución precursora, por ejemplo, durante la aplicación a una superficie, o cuando se aplica una fuerza de cizalla a una película delgada de la solución precursora que ha sido depositada sobre la superficie de sustrato, por ejemplo, mediante aplicación de una
- 30 raqueta a la película delgada de solución precursora.
- En otra forma de realización, se divulgan procedimientos para hacer una capa de película delgada sólida. El procedimiento incluye aplicar solución precursora a una o más superficies de un sustrato donde la solución precursora contiene (1) uno o varios precursores metálicos de sol-gel y/o precursores metaloides de sol-gel, (2) un disolvente polar prótico y (3) un
- 35 disolvente polar aprótico. Preferiblemente, la aplicación del precursor proporciona suficiente fuerza de cizalla para causar gelificación de la solución precursora para formar una capa delgada gelificada. De modo alternativo, puede aplicarse una fuerza de cizalla a una película delgada de la solución precursora depositada sobre un sustrato.
- En otras formas de realización de los procedimientos divulgados, la capa delgada gelificada es expuesta a UV, radiación visible y/o infrarroja. La irradiación causa una reacción química adicional de los precursores de sol-gel para formar el gel
- 40 delgado. También da lugar a la formación de una película delgada sólida.
- En otras formas de realización, en la solución precursora se encuentran presentes componentes orgánicos adicionales. Al exponer la película delgada gelificada a radiación, preferiblemente radiación UV, tales componentes se polimerizan para formar una película delgada de sol-gel híbrida (inorgánica/orgánica). Tales películas delgadas de sol-gel híbridas son deseables ya que es menos probable que formen grietas y otros defectos después de la formación de película delgada.
- 45 En otra forma de realización, la irradiación causa que se incremente la temperatura del gel y/o la película delgada a una temperatura que permite la formación de una microestructura deseable en la película delgada.
- La aplicación de la solución precursora puede ser mediante recubrimiento con inmersión y/o recubrimiento con centrífuga o mediante recubrimiento con rodillo. Cada uno de estos procedimientos puede proporcionar suficiente fuerza de cizalla para causar gelificación de la solución precursora.
- 50 También se divulgan películas delgadas hechas mediante los procedimientos divulgados y películas de capas múltiples que comprenden una o varias de tales películas delgadas. En algunas formas de realización, tales películas delgadas se caracterizan por el área de superficie que se recubre usando las soluciones precursoras de sol-gel divulgadas. En

particular, las soluciones precursoras de sol-gel son fácilmente adaptables para aplicaciones con recubridor de rodillo, las cuales permiten la producción de películas delgadas con un área hasta de aproximadamente 20-100 m².

También se divulgan dispositivos que comprenden las películas delgadas divulgadas o las pilas de película de capas múltiples que contienen una o varias películas delgadas de este tipo.

5 Descripción breve de los dibujos

La figura 1 muestra la relación de viscosidad dinámica como una función de fuerza de cizalla para una solución precursora de sol-gel típica.

Descripción detallada

10 La mayoría de soluciones en el estado de la técnica que se usan para hacer películas delgadas de sol-gel contienen precursores de sol-gel, un disolvente primario tal como un alcohol inferior (por ejemplo, metanol o etanol) y un catalizador de ácido o base. También pueden estar presentes componentes adicionales. Cuando se aplica como una película delgada, tales soluciones forman un gel después del paso del tiempo (por ejemplo, alrededor de 5 segundos a 500 segundos) y una capa delgada después de secar adicionalmente. La formación de gel puede facilitarse incrementando el pH y/o la densidad de la solución, aumentando la temperatura ambiente o exponiendo la capa de película delgada a radiación.

15 Las "soluciones precursoras de sol-gel" (algunas veces denominadas "soluciones precursoras de SDN" o "soluciones precursoras") divulgadas en el presente documento son diferentes en que la gelificación se determina por las propiedades del disolvente mezclado, usado para hacer la solución precursora de sol-gel. Antes que usar un solo disolvente, el disolvente usado es una mezcla de (1) un disolvente polar prótico y (2) un disolvente polar aprótico. Controlando las cantidades relativas de los disolventes polares apróticos y apróticos y la cantidad de precursores de sol-gel en solución
20 (y otros componentes que pueden estar presentes), la formación de gel en la solución precursora puede controlarse de modo que ocurra brevemente después de la aplicación sobre la superficie de un sustrato en forma de una solución húmeda delgada. El medio de aplicación de la solución precursora causa una fuerza de cizalla suficiente para causar la formación de gel. La formación de gel puede ocurrir a temperatura ambiente sin la aplicación de calor o de radiación.

25 Los precursores metálicos y/o metaloides de sol-gel en la solución se seleccionan de manera que la formación de polímeros de sol-gel se favorezca de manera termodinámica. Sin estar ligados por la teoría, se cree que la mezcla de disolventes polares apróticos y polares apróticos da lugar a un disolvente mezclado que tiene una polaridad alterada (en comparación con sistemas de disolventes individuales) que efectivamente reduce la energía de activación para la formación de polímero por parte de los precursores metálicos y/o metaloides. Si se usa demasiado disolvente polar aprótico, la solución precursora de sol-gel se vuelve inestable y puede formar un gel durante su mezclado o antes de su
30 aplicación como una solución en forma de una solución de película delgada. Esto no es deseable y puede dar lugar a la obstrucción del equipo usado para aplicar la solución precursora. También puede interferir con la formación de una capa delgada uniforme de solución precursora sobre la superficie del sustrato. El gel formado a partir de una capa no uniforme de este tipo también será no uniforme y contendrá probablemente defectos no deseables. Si se usa demasiado poco disolvente polar aprótico, la solución precursora aplicada no gelificará de una manera eficiente en el tiempo sobre la
35 superficie del sustrato.

Por consiguiente, la formulación de las composiciones precursoras de sol-gel puede requerir determinar de manera semi-empírica las cantidades relativas de los precursores metálicos y/o metaloides y los disolventes próticos polares y apróticos polares. Cuando se realizan tales ensayos, se prefiere que se encuentre presente un catalizador ácido o básico en la cantidad prevista para el uso eventual del precursor de sol-gel. El catalizador facilita la polimerización de los precursores
40 en presencia del disolvente mezclado. Tales determinaciones toman en consideración la cantidad de fuerza de cizalla que ha de ser aplicada durante la aplicación de la solución precursora. En términos generales, tales fuerzas de cizalla son desde aproximadamente 1N a aproximadamente 1000N, más típicamente de aproximadamente 1N a aproximadamente 100N y habitualmente de alrededor de 1 N a alrededor de 10N para el grosor de capa húmeda promedio. El grosor de tales películas de capa húmeda puede ser de alrededor de 1 nm a aproximadamente 1 mm, alrededor de 10 nm a
45 alrededor de 100 micrómetros, alrededor de 10 nm a alrededor de 1 micrómetro, alrededor de 50 nm a alrededor de 1 micrómetro, alrededor de 100 nm a alrededor de 100 micrómetros y desde alrededor de 1 micrómetro a alrededor de 1 mm. Como alternativa, para una solución precursora particular, la fuerza de cizalla necesaria para la formación apropiada de gel de película delgada puede determinarse y usarse durante el procedimiento de aplicación.

El tiempo para la formación de gel después de la aplicación de la fuerza de cizalla a la solución de sol-gel se encuentra preferiblemente entre alrededor de 1 segundo y 1000 segundos, alrededor de 1 segundo a 100 segundos, alrededor de 1
50 segundo a alrededor de 10 segundos, alrededor de 1 segundo a menos de 5 segundos y alrededor de 1 segundo a alrededor de 4 segundos.

Las soluciones precursoras de SDN son soluciones dilatantes, típicamente no newtonianas. Tal como se usa en el presente documento, "dilatante" se refiere a una solución en la cual aumenta la viscosidad dinámica de una manera no
55 lineal a medida que se incrementa la fuerza de cizalla. La cantidad de fuerza de cizalla aplicada a la solución precursora y

la viscosidad dinámica para una solución precursora típica se expone en la figura 1. En la figura 1, la viscosidad se define como la proporción de tensión de cizalla a tasa de cizalla:

$$\eta = \tau/\dot{\gamma}$$

(viscosidad)

5 La fuerza de cizalla τ que actúa sobre el área unitaria se conoce como tensión de cizalla:

$$\tau = F/A$$

(tensión de cizalla)

El gradiente de velocidad dv/dx a través de la capa es constante, donde dv es el cambio incremental en velocidad correspondiente a un grosor, dx , de la capa líquida. Este término es conocido como tasa de cizalla se da por:

10

$$\dot{\gamma} = dv/dx$$

(tasa de cizalla)

En la figura 1, ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 , ϕ_4 son cuatro proporciones diferentes para compuestos de metal/metaloides y disolventes en orden ascendente para un precursor usado para hacer un recubrimiento anti-refletivo.

15

Tal como se usa en el presente documento, el término "película delgada gelificada", "gel de película delgada", "película delgada de sol-gel" o equivalentes gramaticales significan una película delgada de donde los precursores de sol-gel metálicos y/o metaloides en una solución precursora forman polímeros que son suficientemente grandes y/o reticulados para formar un gel. Tales geles contienen normalmente la mayoría o toda la solución mezclada original y tienen un grosor de alrededor de 1 nm a alrededor de 10,000 nm, más preferiblemente de alrededor de 1 nm a alrededor de 50,000 nm, más preferiblemente de alrededor de 1 nm a alrededor de 5,000 nm y típicamente alrededor de 1 nm a alrededor de 500 nm.

20

Las películas delgadas gelificadas, y las soluciones precursoras usadas para hacerlas, también pueden contener fracciones polimerizables tales como monómeros orgánicos y oligómeros o polímeros capaces de reticularse. Ejemplos incluyen la reacción catalizada con base entre melamina o resorcinol y formaldehído seguida por acidificación y tratamiento térmico.

25

En algunos casos, uno o más precursores metálicos y/o metaloides pueden contener monómeros capaces de reticularse que pueden adherirse al metal cual metaloide normalmente a través de un enlazador orgánico. Ejemplos incluyen diorganodiosilanos que reaccionan con sodio o aleaciones de sodio-potasio en disolventes orgánicos para producir una mezcla de organosilanos lineales y cíclicos.

30

Cuando se usan fracciones capaces de reticularse, se prefiere que la solución precursora también contenga un iniciador de polimerización. Ejemplos de iniciadores foto-inducibles incluyen titanocenos, benzofenonas/aminas, tioxantonas/aminas, éteres de bezoína, óxidos de acilofosfina, cetales de bencilo, acetofenonas, y alquilfenonas. También pueden usarse iniciadores inducibles por el calor que son bien conocidos por expertos en la materia.

35

Tal como se usa el presente documento, el término "película delgada", "película delgada de sol-gel" o equivalentes gramaticales significan la película delgada obtenida después de que se retira la mayor parte o todo el disolvente de una película delgada gelificada. El disolvente puede retirarse mediante evaporación simple a temperatura ambiente, evaporación por exposición a temperatura incrementada de la aplicación de UV, radiación visible o IR. Tales condiciones también favorecen la polimerización continuada de cualquier precursor metálico y/u metaloide no reaccionado o parcialmente reaccionado. Preferiblemente, 100% en volumen del disolvente se retira aunque en algunos casos puede retenerse hasta 30% en volumen en el gel delgado. Las películas delgadas de una sola capa normalmente tienen un grosor entre alrededor de 1 nm y alrededor de 10,000 nm, entre alrededor de 1 nm y 1,000 nm y alrededor de 1 nm y 100 nm. Cuando se aplica más de una capa de composición precursora a una película delgada, puede permitirse que la primera capa se gelifique y luego se convierta en una película delgada. Luego puede aplicarse una segunda capa de la misma solución precursora o de una diferente y se deja gelificarse, seguido por su conversión en una película delgada. En una forma alternativa de realización, la segunda capa de la composición precursora puede aplicarse a la primera capa gelificada. Después, la primera y la segunda capas gelificadas se convierten en la primera y en la segunda películas delgadas. Pueden agregarse capas adicionales de una manera similar a las estrategias descritas anteriormente.

45

Cuando están presentes una o más fracciones de polimerización, se prefiere que el gel de película delgada se exponga a una condición iniciadora apropiada para promover la polimerización de las fracciones polimerizables. Por ejemplo, puede usarse radiación UV con los iniciadores foto-inducibles identificados antes.

Tal como se usa en el presente documento, un "gel de película delgada híbrida" o equivalentes gramaticales se refieren a un gel de película delgada que contiene un componente orgánico polimerizable.

Tal como se usa en el presente documento, una "película delgada híbrida" o equivalentes gramaticales se refieren a una película delgada que contiene un componente orgánico que ácido polimerizado o parcialmente polimerizado.

- 5 El metal en dicho uno o más precursores metálicos de sol-gel se selecciona del grupo que consiste en metales de transición, lantánidos, actínidos, metales alcalino-térreos y metales del grupo IIIA al grupo VA. Metales particularmente preferidos incluyen Al, Ti, Mo, Sn, Mn, Ni, Cr, Fe, Cu, Zn, Ga, Zr, Y, Cd, Li, Sm, Er, Hf, In, Ce, Ca y Mg.

El metaloide en dicho uno o varios precursores metaloides de sol-gel se selecciona de boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio, telurio, bismuto y polonio. Metaloides particularmente preferidos incluyen B, Si, Ge, Sb, Te y Bi.

- 10 Los precursores metálicos de sol-gel son compuestos que contienen metal, seleccionados del grupo que consiste en compuestos órgano-metálicos, sales orgánicas metálicas y sales inorgánicas metálicas. El compuesto órgano-metálico puede ser un alcóxido de metal, tal como un metóxido, un etóxido, un propóxido, un butóxido o un fenóxido.

Las sales orgánicas metálicas pueden ser, por ejemplo, formiatos, acetatos o propionatos.

- 15 Las sales inorgánicas metálicas pueden ser sales de haluro, sales de hidróxido, sales de nitrato, sales de fosfato y sales de sulfato.

Los metaloides pueden formularse de modo similar.

Disolventes

- 20 Los disolventes pueden clasificarse ampliamente en dos categorías: polares y apolares. En términos generales la constante dieléctrica de los disolventes proporciona una medida gruesa de la polaridad de un disolvente. La fuerte polaridad del agua se indica, a 20 °C, por una constante dieléctrica de 80. Los disolventes con una constante dieléctrica de menos de 15 se consideran generalmente apolares. Técnicamente, la constante dieléctrica mide la capacidad de reducir la fuerza de campo del campo eléctrico que rodea una partícula cargada sumergida en él. Esta reducción se comparan luego con la fuerza de campo de la partícula cargada en vacío. La constante dieléctrica de un disolvente o de un disolvente mezclado, tal como se divulga en el presente documento, puede ser concebida como su capacidad para reducir la carga interna del soluto. Esta es la base teórica para la reducción en la energía de activación discutida antes.

- 25 Los disolventes con una constante dieléctrica más grande de 15 pueden seguir dividiéndose en próticos y apróticos. Los disolventes próticos disuelven aniones de modo fuerte por medio de enlazamiento de hidrógeno. El agua es un disolvente prótico. Los disolventes apróticos tales como acetona o diclorometano tienden a tener momentos de dipolo grandes (separación de cargas parciales positivas y parciales negativas dentro de la misma molécula) y disuelven positivamente especies cargadas por medio de su dipolo negativo.

Disolventes polares próticos

Ejemplos de la constante bioeléctrica y del momento de dipolo para algunos de disolventes polares próticos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1

Disolventes polares próticos					
Disolvente	Fórmula química	Punto de ebullición	Constante dieléctrica	Densidad	Momento de dipolo
Ácido fórmico	H-C(=O)OH	101° C	58	1,21 g/ml	1,41 D
<i>n</i> -Butanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	118° C	18	0,810 g/ml	1,63 D
Isopropanol (IPA)	CH ₃ -CH(-OH)-CH ₃	82° C	18	0,785 g/ml	1,66 D
<i>n</i> -Propanol	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	97° C	20	0,803 g/ml	1,68 D
Etanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	79° C	30	0,789 g/ml	1,69 D
Metanol	CH ₃ -OH	65° C	33	0,791 g/ml	1,70 D
Ácido acético	CH ₃ -C(=O)OH	118° C	6,2	1,049 g/ml	1,74 D
Agua	H-O-H	100° C	80	1,000 g/ml	1,85 D

35

ES 2 677 703 T3

Disolventes polares próticos preferidos tienen una constante dieléctrica entre alrededor de 20 y 40. Los disolventes polares apróticos preferidos tienen un momento de dipolo entre alrededor de 1 y 3.

Los disolventes polares próticos se seleccionan del grupo que consiste en ácidos orgánicos, preferiblemente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico, de la manera más preferible ácido acético y/o ácido propiónico.

- 5 Cuando se usa un alcohol orgánico como un disolvente polar prótico que no es según la invención, este puede ser un alcohol alquílico inferior tal como alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico o alcohol butílico.

Disolventes polares apróticos

Ejemplos de la constante dieléctrica y del momento de dipolo para algunos disolventes polares apróticos se exponen en la tabla 2.

10 Tabla 2

Disolventes polares apróticos					
Disolvente	Fórmula química	Punto de ebullición http://en.wikipedia.org/wiki/Solvent-cite-note-boil-6#cite-note-boil-6	Constante dieléctrica	Densidad	Momento de dipolo
Diclorometano (DCM)	CH ₂ Cl ₂	40° C	9,1	1,3266 g/ml	1,60 D
Tetrahidrofurano (THF)	/- CH ₂ -CH ₂ -O- CH ₂ -CH ₂ -	66° C	7,5	0,886 g/ml	1,75 D
Acetato de etilo	CH ₃ -C (=O)-O- CH ₂ -CH ₃	77° C	6,02	0,894 g/ml	1,78 D
Acetona	CH ₃ -C (=O)-CH ₃	56° C	21	0,786 g/ml	2,88 D
Dimetilformamida (DMF)	H-C(=O)N (CH ₃) ₂	153° C	38	0,944 g/ml	3,82 D
Acetonitrilo (MeCN)	CH ₃ -C≡N	82° C	37,5	0,786 g/ml	3,92 D
Dimetil sulfóxido (DMSO)	CH ₃ -S (=O)-CH ₃	189° C	46,7	1,092 g/ml	3,96 D

Disolventes polares apróticos preferidos tienen una constante dieléctrica entre alrededor de 5 y 50. Disolventes polares apróticos preferidos tienen un momento de dipolo entre alrededor de 2 y 4.

- 15 El disolvente polar aprótico según la invención se selecciona del grupo que consiste en alquilaminas apróticas. Los disolventes polares apróticos de alquilamina incluyen dietilentriamina y hexametilentetramina. Disolventes polares apróticos que no son según la invención incluyen alcanos halogenados asimétricos, éteres alquílicos, ésteres alquílicos, cetonas, aldehídos, alquilamidas, alquilonitrilos, alquilsulfóxidos o los siguientes disolventes polares apróticos.

Alcanos halogenados asimétricos incluyen diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropano, 2,2-dicloropropano, dibromometano, diyodometano, bromoetano y similares.

- 20 Disolventes polares apróticos de éter alquílico incluyen tetrahidrofurano, metilcianuro y acetonitrilo.

Disolventes polares apróticos de cetona incluyen acetona, metilisobutilcetona, etilmetilcetona y similares.

Disolventes polares apróticos de alquilamida incluyen dimetilformamida, dimetilfenilpropionamida, dimetilclorobenzamida y dimetilbromobenzamida y similares.

Un disolvente aprótico de alquilonitrilo conocido es acetonitrilo.

- 25 Un disolvente polar aprótico de alquilsulfóxido conocido es dimetilsulfóxido. Otros incluyen dietilsulfóxido y butilsulfóxido.

Otro disolvente aprótico polar conocido es hexametilfosforamida.

Soluciones precursoras

La cantidad total de precursores metálicos y/o metaloides en la solución precursora se encuentra generalmente alrededor de 5 % en volumen a 40 % en volumen cuando los precursores son un líquido. Sin embargo, la cantidad puede ser desde alrededor de 5 % en volumen a alrededor de 25 % en volumen y preferiblemente desde alrededor de 5 % en volumen a 15 % en volumen.

5 El disolvente polar-prótico constituye la mayor parte del disolvente mezclado en la solución precursora. Se encuentra presente tal como se mide para todo el volumen de la solución precursora desde alrededor de 50 % en volumen a alrededor de 90 % en volumen, más preferiblemente alrededor de 50 a alrededor de 80 % en volumen y del modo más preferible alrededor de 50-70 % en volumen.

10 El disolvente polar aprótico de la solución precursora es 1-25 vol % de la solución, más preferiblemente 1-15 % en volumen y del modo más preferible 1-5 % en volumen.

La aplicación de la solución precursora puede ser mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifuga o una combinación de ambos. De modo alternativo, la aplicación puede ser mediante recubrimiento con rodillo o recubrimiento de rodillo a rodillo cuando se usan sustratos flexibles.

15 El uso de las soluciones precursoras divulgadas permiten el recubrimiento de las superficies de estructuras tridimensionales usando recubrimiento por inmersión para formar una película delgada que envuelve la estructura. Esta estrategia puede suplementarse haciendo girar la estructura tridimensional recubierta.

De modo alternativo, una superficie predeterminada de una estructura puede recubrirse con la solución precursora usando recubrimiento mediante centrifugación o recubrimiento con rodillo. En algunas formas de realización pueden recubrirse superficies múltiples usando recubridores de rodillos múltiples.

20 Cuando se recubre una superficie plana, el recubrimiento con rodillo es el procedimiento preferido para aplicar la solución precursora. Los recubridores de rodillo también pueden usarse en el recubrimiento de rodillo a rodillo de sustratos flexibles. En cualquier caso, la superficie recubierta tiene un área de al menos 50 cm², al menos 100 cm², al menos 1000 cm², al menos 5000 cm², al menos 10000 cm², al menos 15000 cm², al menos 20000 cm² y del modo más preferible al menos 25000 cm². El límite superior de una dimensión del área recubierta es la longitud del rodillo en el recubridor de rodillo. La longitud de un rodillo puede ser desde alrededor de 5 o 10 centímetros a alrededor de 4 o 5 metros. Por consiguiente, una dimensión de la película delgada también puede tener una longitud dentro de estos intervalos. La otra dimensión se limita por la longitud del sustrato que puede trasladarse a través del recubridor de rodillo. En una aplicación de rodillo a rodillo, la segunda dimensión se limita a la longitud del sustrato flexible. Por consiguiente, el uso de soluciones precursoras de sol-gel en aplicaciones con recubridor de rodillo permite la producción de películas delgadas con un área hasta de

25 alrededor de 20 m², 100 m², 500 m² y tanto como 1000 m² o más. Por lo tanto, el área de la película delgada puede abarcar un intervalo desde 50 cm² a 1000 m².

Si se aplica una sola capa de solución precursora, se prefiere que la película delgada formada sea desde alrededor de 1 nm a alrededor de 500 nm de gruesa, más preferiblemente alrededor de 1 nm a alrededor de 250 nm de gruesa y del modo más preferible alrededor de 1 nm a alrededor de 100 nm de gruesa.

35 Otras características de las películas delgadas formadas usando precursores de sol-gel se refieren a la tensión interna en la capa delgada y la concentración de defecto en la capa delgada. Mientras que las películas delgadas del estado de la técnica, tales como aquellas hechas mediante pulverización, tienen tensiones internas en el intervalo de GPa, las películas delgadas tal como se divulgan en el presente documento tienen tensiones internas en el intervalo de KPa, por ejemplo, 1000 Pa a menos de alrededor de 1,000,000 Pa. Sin embargo, la tensión interna en la película delgada también puede encontrarse en el intervalo de MPa. En cuanto a la concentración de defecto, las películas del estado de la técnica, tales como aquellas hechas mediante pulverización, tienen concentraciones de defecto entre 1,5-2%. Las películas delgadas hechas de acuerdo con la divulgación del presente documento tienen normalmente una concentración de defecto inferior a 0,001%, pero pueden ser tan altas como 0,01%, 0,1% o 1,0%. El intervalo de concentración de defecto es, por lo tanto, 0,001% o menos de alrededor de 1,0%.

45 La soluciones precursoras preferidas son tal como siguen:

Forma de realización (1): la solución precursora preferida comprende uno o más, preferiblemente dos o más, precursores metálicos de sol-gel y/o precursores metaloides de sol-gel, uno o más disolventes polares próticos y uno o más disolventes polares apróticos, en cuyo caso la solución precursora forma un gel después de que se aplica una fuerza de cizalla a dicha solución precursora.

50 Forma de realización (2): La solución precursora preferida anterior en la cual la viscosidad de la solución se incrementa con el incremento de la fuerza de cizalla.

Forma de realización (3): La solución precursora preferida anterior en la cual el metal en una o más precursores metálicos de sol-gel se selecciona del grupo que consiste en metales de transición, lantánidos, actínidos, metales alcalino-térreos y

metales del grupo IIIA al grupo VA, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

5 Forma de realización (4) La solución precursora preferida anterior en la cual el metaloides en uno o más precursores metaloides de sol-gel se selecciona del grupo que consiste en boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio, telurio, bismuto y polonio, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

10 Forma de realización (5): La solución precursora preferida anterior en la cual uno o más precursores metálicos de sol-gel son compuestos metálicos seleccionados del grupo que consiste en compuestos órgano-metálicos, sales metálicas orgánicas y sales metálicas inorgánicas, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo. Cuando se usan uno o más compuestos órgano-metálicos, el compuesto órgano-metálico preferido es un alcóxido de metal. En tales casos, el alcóxido de metal se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en metóxidos, etóxidos, propóxidos, butóxidos y fenóxidos, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

15 Cuando se usan sales metálicas orgánicas, la solución precursora preferida comprende una sal metálica orgánica preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en formiatos, acetatos y propionatos, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo. Cuando se usan una o más sales metálicas inorgánicas, la sal metálica inorgánica se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en haluro, hidróxido, nitrato, fosfato y sulfato, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

20 Forma de realización (6): La solución precursora preferida anterior en la cual uno o más disolventes polares próticos se seleccionan del grupo que consiste en ácidos orgánicos.

25 El ácido orgánico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo. Cuando se usa uno o más alcoholes orgánicos, no según la invención, el alcohol orgánico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y alcohol butílico, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

30 Forma de realización (7): La solución precursora preferida anterior en la cual uno o más disolventes polares apróticos se seleccionan de alquilaminas. En formas de realización que no son de acuerdo con la invención, uno o más disolventes polares apróticos se seleccionan de alquinitrilos y alquilsulfóxidos, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo. Cuando se usan uno o más disolventes polares apróticos alquílicos halogenados, no según la invención, el disolvente polar aprótico alquílico halogenado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en diclorometano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropano, 2,2-dicloropropano, dibromometano, diiodometano y bromoetano, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo. Cuando se usan uno o más disolventes polares, apróticos, de éter alquílico, no según la invención, el disolvente polar aprótico de éter alquílico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en tetrahidrofurano, metilcianuro y acetonitrilo, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo. Cuando se usan uno o más disolventes polares apróticos de cetona, no de acuerdo con la invención, el disolvente polar aprótico de cetona se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en acetona, metilisobutilcetona y etilmetilcetona, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

40 Cuando se usan uno o más disolventes polares apróticos de alquilamida, no de acuerdo con la invención, el disolvente polar aprótico de alquilamida se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dimetilformamida, dimetilfenilpropionamida, dimetilclorobenzamida y dimetilbromobenzamida, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

45 Cuando se usan uno o más disolventes polares apróticos de alquilamina según la invención, el disolvente polar aprótico de alquilamina se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dietilnetriamina y hexametilnetetramina, o cualquier combinación de miembros del grupo. Cuando se usan uno o más disolventes apróticos de alquinitrilo, no según la invención, al menos uno puede comprender acetonitrilo.

50 Cuando se usan uno o más disolventes apróticos de alquilsulfóxido, no según la invención, el disolvente de alquilsulfóxido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en dimetilsulfóxido, dietilsulfóxido y butilsulfóxido, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

Forma de realización (8): La solución precursora preferida anterior en la cual al menos uno de los precursores metálicos o metaloides es un compuesto órgano-metálico u órgano-metaloides que comprende una fracción orgánica polimerizable.

Forma de realización (9): La solución precursora preferida anterior que comprende además un monómero orgánico polimerizable, un oligómero orgánico o un polímero orgánico.

5 Forma de realización (10): la solución precursora de cualquiera de las formas de realización anteriores que comprende un catalizador de polimerización foto-inducible. El catalizador de polimerización foto-inducible se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en titanocenos, benzofenonas/aminas, tioxantonas/aminas, éteres de bezoína, óxidos de acilfosfina, bencilcetales, acetofenonas, y alquilfenonas, cualquier subconjunto del grupo o cualquier combinación de miembros del grupo o subconjunto del grupo.

Forma de realización (11): la solución precursora de cualquiera de las formas de realización anteriores que además comprende un catalizador ácido o básico.

Procedimiento para hacer películas delgadas

10 Un procedimiento para hacer una capa de película delgada comprende la etapa de aplicar la solución precursora divulgada en el presente documento, que incluye las formas de realización específicas anteriores, a una o más superficies de un sustrato, en cuyo caso la aplicación proporciona suficiente fuerza de cizalla para causar una gelificación de la solución precursora para formar una capa delgada gelificada.

15 El procedimiento puede comprender además exponer dicha capa delgada gelificada a UV, radiación visible o infrarroja. En tales formas de realización, la radiación causa preferiblemente la formación de una película delgada sólida. Esto puede ocurrir debido a un incremento en la temperatura de la capa delgada gelificada para formar una estructura cristalina.

La aplicación de la solución precursora puede ser mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación o una combinación de ambos. También puede usarse recubrimiento con rodillo o recubrimiento de rodillo a rodillo.

Películas delgadas y dispositivos que contienen películas delgadas

20 Ejemplos de películas delgadas según la publicación del presente documento por tal como se caracterizan en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, y electrodos de óxido conductor transparente (TCO), películas de pasivación, capaz de campo de superficie trasera (BSF), barreras de fusión, convertidores de incremento de frecuencia, convertidores de reducción de frecuencia, máscaras emisoras selectivas, capaz de almacenamiento de iones tales como se encuentran en las baterías de iones de litio o en dispositivos electrocrómicos, electrolitos sólidos, barreras de humedad, capaz de resistencia a la abrasión, barreras térmicas, capas de corrección de impedancia, capaz de modificación de superficie, películas delgadas dieléctricas, capaz reflectivas y anti-reflectivas y similares.

25 Los dispositivos que pueden contener la capa delgada incluyen, pero no se limitan a, celdas solares, especialmente celdas solares de área grande, vidrio electrocrómico, vidrio de baja emisión y vidrio ultra delgado.

Ejemplo 1 (ejemplo de referencia, no de acuerdo con la invención)

30 Puede hacerse una barrera de película delgada a la corrosión y a la humedad a partir de Al_2O_3 . Se hizo una solución precursora tal como sigue. Se disolvieron brevemente 129 mg de $AlCl_3 (H_2O)_6$ y 20 mg de $AlNO_3 (H_2O)_3$ en 1,1 litros de etanol en un contenedor forrado con Teflon™ que fue agitado magnéticamente para mantener el flujo laminar. Fueron adicionados dos ml de SiO_2 reforzado con Y en 40 ml de ácido nítrico al 2%. 0,8 ml de metilamina en metanol se adicionaron lentamente para impedir la formación de gel. La solución precursora resultante fue aplicada sobre sustratos anodizados usando recubrimiento por inmersión en forma de una capa anticorrosiva y sobre una película plástica como una capa de barrera a la humedad usando recubrimiento por centrifugación para producir una capa húmeda de aproximadamente 130 nm de gruesa. El gel formado dentro de 90 segundos fue tratado luego con radiación IR para formar una película delgada que tenía un grosor de alrededor de 40 nm. El incremento resultante en grosor dieléctrico efectivo, tal como se midió mediante el método de corriente de Eddy, fue equivalente a 7 micras.

Ejemplo 2 (ejemplo de referencia, no de acuerdo con la invención)

40 Óxido de Al/Zn forma una película delgada de óxido conductor transparente. Fue hecha una solución precursora combinando 280 ml de acetato de Zn $(H_2O)_2$ y 2,2 ml de nitrato de aluminio $(H_2O)_9$ en 2,5 litros de etanol y mezclada tal como se describe en el ejemplo 1. Se adicionaron lentamente 1,4 ml de etilamina en etanol para impedir la formación de gel. La solución precursora resultante fue aplicada la superficie de vidrio usando recubrimiento por centrifugación para formar una capa húmeda de alrededor de 80 nm de gruesa. Luego el gel fue expuesto a radiación IR para formar una capa delgada que era de alrededor de 25 nm de gruesa. Las pilas de película combinadas de 6-8 capas de AZO demostraron >88% de T (350-850nm) y 5-10 Ohm.cm de resistividad.

REIVINDICACIONES

1. Una solución precursora que comprende:
- un primer precursor metálico de sol-gel o un precursor metaloides de sol-gel;
- un disolvente polar prótico,
- 5 en la cual el disolvente polar prótico es un ácido orgánico; y un disolvente polar aprótico de alquilamina,
- en la cual dicha solución precursora forma un gel después de que se aplica una fuerza de cizalla a dicha solución precursora, en cuyo caso se seleccionan cantidades relativas de dicho disolvente polar prótico y dicho disolvente polar aprótico para controlar la formación de gel la solución precursora, y en cuyo caso dicho disolvente polar aprótico se encuentra presente en dicha solución precursora entre 1 y 25 % en volumen.
- 10 2. La solución precursora de la reivindicación 1, en la cual una viscosidad de dicha solución precursora se incrementa con el incremento de la fuerza de cizalla aplicada a dicha solución precursora.
3. La solución precursora de la reivindicación 1, en la cual un metal en dicho precursor metálico de sol-gel se selecciona del grupo que consiste en metales de transición, lantánidos, actínidos, metales alcalino-térreos y metales del grupo IIIA al grupo VA.
- 15 4. La solución precursora de la reivindicación 1, en la cual un metaloide en dicho precursor metaloide de sol-gel se selecciona del grupo que consiste en boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio, telurio, bismuto y polonio.
5. La solución precursora de la reivindicación 1, en la cual dicha solución precursora comprende el precursor metálico de sol-gel, y el precursor metálico de sol-gel se selecciona del grupo que consiste en compuestos órgano-metálicos, sales metálicas orgánicas y sales metálicas inorgánicas.
- 20 6. La solución precursora de la reivindicación 5, en la cual dichos compuestos órgano-metálicos comprenden un alcóxido de metal.
7. La solución precursora de la reivindicación 6, en la cual dicho alcóxido de metal se selecciona del grupo que consiste en metóxidos, etóxidos, propóxidos butóxidos, y fenóxidos.
- 25 8. La solución precursora de la reivindicación 5, en la cual dicha sal metálica orgánica se selecciona del grupo que consiste en formiatos, acetatos y propionatos.
9. La solución precursora de la reivindicación 5 en la cual dicha sal metálica inorgánica se selecciona del grupo que consiste en haluro, hidróxido, nitrato, fosfato y sulfato.
10. La solución precursora de la reivindicación 1, en la cual dicho ácido orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, y ácido butírico.
- 30 11. La solución precursora de la reivindicación 1, en la cual dicho disolvente polar aprótico se selecciona del grupo que consiste en dietilenetriamina y hexametilenetetramina.
12. La solución precursora de la reivindicación 1, en la cual el primero de dicho precursor metálico o el precursor metaloide es un compuesto órgano-metálico o un compuesto órgano-metaloide que comprende una fracción orgánica polimerizable.
- 35 13. La solución precursora de la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de un monómero orgánico polimerizable, un oligómero orgánico o un polímero orgánico.
14. La solución precursora de la reivindicación 1, que comprende además un catalizador de polimerización foto-inducible.
15. La solución precursora de la reivindicación 14, en la cual el catalizador de polimerización foto-inducible se selecciona del grupo que consiste en titanocenos, benzofenonas/aminas, tioantonas/aminas, ésteres de bezoína, óxidos de acilfosfina, bencilcetales, acetofenonas, y alquilfenonas.

40

FIGURA 1

