

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 553**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2009 PCT/EP2009/008280**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010 WO10057653**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009 E 09818654 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2367965**

54 Título: **Revestimientos conductivos a base de ITO**

30 Prioridad:

20.11.2008 DE 102008058365

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

22.05.2019

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)**

**Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**DE OLIVEIRA, PETER WILLIAM;
HEUSING, SABINE;
SCHNEIDER, HEIKE;
QUILITZ, MARIO y
VEITH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 713 553 T3

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

DESCRIPCIÓN

Revestimientos conductivos a base de ITO

La invención se refiere a revestimientos a base de óxido de indio-estaño.

Estado de la técnica

- 5 Los óxidos de indio-estaño están caracterizados por sus propiedades optoelectrónicas. Por ejemplo en forma de capas transparentes delgadas, éstos son aptos para reflejar luz infrarroja, y simultáneamente se distinguen por una conductividad electrónica relativamente elevada en el caso de transparencia presente en sistemas de capas.

Por este motivo, existen muchas posibilidades de aplicación para sistemas de óxido de indio-estaño (ITO) y, por consiguiente, también muchas investigaciones para su producción.

- 10 Los procedimientos más comunes para la aplicación de capas transparentes son técnicas en fase gaseosa, en las que el ITO de la fase gaseosa se precipita sobre el sustrato en forma de una capa cohesiva delgada. Como otros procedimientos se emplean el proceso sol-gel y tecnologías de polvo y pasta.

- 15 El sistema de sustancias indio y oxígeno está caracterizado por una pluralidad de compuestos. El más estable termodinámicamente es In_2O_3 . Habitualmente se forman óxidos de indio de composición In_4O_3 , In_4O_5 , In_2O e In_7O_9 mediante reducción de In_2O_3 en corriente de hidrógeno. El In_2O_3 es amarillo oscuro a amarillo claro a temperatura ambiente, marrón a pardo rojizo a temperaturas más elevadas, y soluble en ácidos minerales. Mediante rayos X se puede identificar solo la modificación cúbica.

- 20 Óxido de indio es un n-semiconductor de gran desfase, cuya conducción de electrones intrínseca se basa en defectos de oxígeno. La movilidad de los soportes de carga se limita, además de mediante efectos intracristalinos, sobre todo mediante la inhibición de transiciones electrónicas intercristalinas. Una posibilidad de aumentar la baja densidad de soporte de carga del óxido de indio puro es la incorporación selectiva de elementos tetravalentes, como por ejemplo estaño.

- 25 En los últimos años ha ganado significado en gran medida el interés en una producción y aplicación definida de capas transparentes conductivas sobre diversos sustratos. Mientras que la aplicación de capas de óxido de estaño dopadas con Sb y F es conocida desde hace tiempo debido a su conductividad, su transparencia en el intervalo espectral visible y sus propiedades de reflexión en la zona IR para el calentamiento de superficies de vidrios para aviones, barcos, cámaras, y también para fines de apantallamiento electrostático, recientemente se han producido requisitos múltiples en tales capas para las aplicaciones en la micro- y optoelectrónica. A éstos pertenecen, por ejemplo:

- 30 1. electrodos de control transparentes para pantallas líquidas, pantallas de electroluminiscencia de película delgada y pantallas electrocrómicas.
2. Capas transparentes conductivas para detectores de radiación altamente sensibles, fotoconductores ferroeléctricos y disposiciones de almacenaje.
- 35 3. Películas de óxido transparentes conductivas como electrodos de entrada para disposiciones acopladas por carga, inyección y carga.

Estas aplicaciones en la optoelectrónica están vinculadas igualmente a requisitos más elevados en la conductividad, transparencia y estructurabilidad de las capas. Debido a las propiedades de estructuración desfavorables de capas de óxido de estaño dopadas, para estas aplicaciones se han impuesto predominantemente capas de óxido de indio dopadas con estaño (ITO) en la estructuración habitual mediante tecnologías de corrosión químicas.

- 40 Además, en comparación con capas de óxido de estaño dopadas, estas capas de ITO muestran una conductividad y transparencia claramente mejoradas. Las capas de óxido de indio dopadas con estaño representan actualmente los revestimientos más conductores que se encuentran disponibles comercialmente. En el ensayo rutinario, la resistencia específica alcanzable se sitúa en aproximadamente $1-2 \times 10^4 \text{ Ohm.cm}$, lo que conduce a una resistencia de superficie de 15 Ohm/sq con una capa cubriente de aproximadamente 30 nm de grosor constituida por SiO_2 ya a 45 120 nm de grosor de capa. (Transparencia > 90 %). Debido a la producción en el procedimiento de pulverización

catódica, o bien CVD, los costes para este tipo de revestimiento son relativamente elevados, y los revestimientos de gran superficie se pueden realizar solo difícilmente.

5 La alta densidad de soporte de carga en combinación con una movilidad de soporte de carga en el intervalo de 40-60 cm²/Vs conduce a una transparencia muy elevada en la zona visible, con excelente reflexión en el intervalo IR simultáneamente. La proporción de óxido de estaño se sitúa habitualmente entre un 7-12 % en peso.

El documento US 5,518,810 se refiere a la producción de materiales especiales que bloquean IR a base de ITO, en especial en polímeros.

Los documentos JP 8 067837 y DE 198 49 048 dan a conocer procedimientos para la producción de un revestimiento bajo empleo de una composición que contiene partículas de ITO.

10 Por lo tanto, para la producción de revestimientos conductivos y/o transparentes a base de ITO, frecuentemente se emplean suspensiones de partículas de ITO. Para garantizar en este caso una transparencia elevada, es necesario no solo que las partículas empleadas presenten un tamaño de partícula promedio de no más de 200 nm, sino que también éstas no formen esencialmente aglomerados en la suspensión, conservándose más bien prácticamente el tamaño de partícula primaria.

15 Por motivos de costes, precisamente para la producción en masa es de gran interés un contenido lo menor posible en indio.

20 Ya que, precisamente en la optoelectrónica, se plantean requisitos muy elevados en los materiales empleados, las composiciones del estado de la técnica no son suficientes para producir capas transparentes y/o conductivas a base de ITO con contenido en indio reducido. En el desarrollo actual, precisamente la conductividad de capas especialmente delgadas juega un papel importante.

Tarea

Es tarea de la invención indicar un procedimiento para la producción de revestimientos a base de óxido de indio-estaño, que permita producir capas transparentes y/o conductivas con propiedades muy ventajosas y contenido en indio reducido.

25 Solución

30 Esta tarea se soluciona mediante las invenciones con las características de las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones subordinadas se caracterizan perfeccionamientos ventajosos de las invenciones. En el presente documento, el enunciado de todas las reivindicaciones se convierten en contenido de esta descripción mediante referencia. La invención comprende también todas las combinaciones razonables, y en especial todas las combinaciones mencionadas de reivindicaciones independientes y/o dependientes.

A continuación se describen más detalladamente pasos de procedimiento individuales. Los pasos no se deben llevar a cabo ventajosamente en el orden indicado, y el procedimiento a describir puede presentar también otros pasos adicionales no citados.

35 La tarea se soluciona sorprendentemente mediante un procedimiento para la producción de revestimientos y/o cuerpos moldeados a base de óxido de indio-estaño (ITO) que contiene los siguientes pasos:

a) producción de una composición que contiene

a1) nanopartículas de ITO; y

a2) al menos un compuesto hidrolizable del grupo 4, 5, 6, 13 o 14 del sistema periódico;

a3) al menos un agente aglutinante inorgánico con modificación orgánica;

40 b) aplicación de la composición de revestimiento sobre un sustrato o introducción de la composición en un molde;

c) endurecimiento de la composición.

Se descubrió que los revestimientos o cuerpos moldeados obtenidos mediante el procedimiento indicado presentan una conductividad específica o transparencia mejorada, como los revestimientos o cuerpos moldeados de composiciones constituidas solo por ITO. En este caso se comparan revestimientos o cuerpos moldeados, que se produjeron a partir de composiciones con la proporción en % en peso de ITO similar. Mediante la invención se pueden producir revestimientos y cuerpos moldeados con contenido reducido en ITO, que presentan propiedades iguales o mejoradas. En este caso es de significado especial la conductividad de los revestimientos y cuerpos moldeados producidos. Adicionalmente, las propiedades ópticas apenas se modifican.

Se entiende por nanopartículas de óxido de indio-estaño nanopartículas que están constituidas esencialmente por un óxido mixto de indio y estaño. El indio y el estaño se pueden presentar en uno o en diferentes grados de oxidación en las mismas. A modo de ejemplo se presentan In (+I) y/o In (+III), así como Sn (+II) y/o Sn (+IV). Sn se presenta preferentemente como Sn (+IV). En caso dado, indio y estaño también se pueden presentar parcialmente como In (0) o Sn (0). Las nanopartículas de ITO también pueden estar modificadas superficialmente.

En el caso del polvo ITO se trata preferentemente de un óxido de indio dopado con estaño, es decir, la proporción de óxido de estaño es menor que la proporción de óxido de indio. La proporción de óxido de estaño, referida al óxido de indio-estaño, sin consideración de los componentes modificados superficialmente, asciende, a modo de ejemplo, a un 2 hasta un 30 % en moles, preferentemente a un 5 hasta un 12 % en moles. Las nanopartículas de ITO se pueden expresar, a modo de ejemplo sin consideración del componente modificado superficialmente, mediante la fórmula $\text{In}_{2-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ con $0 \leq y \leq 2$ en especial $0 \leq y \leq 1$ (exceso de carga: e^-_y).

Naturalmente, el polvo de indio-estaño puede contener impurezas.

El grado aceptable depende del fin de empleo. A través de los eductos puede estar contenido, por ejemplo, SO_4^{2-} , Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, K o Na. Mediante empleo de eductos puros se pueden llevar SO_4^{2-} , Ca, Co, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn a menos de un 0,005 % en peso, y Na, K a menos de un 0,01 % en peso. A través del procedimiento puede llegar al producto, por ejemplo, NH_4^+ y Cl^- , que se puede eliminar prácticamente por completo según número de ciclos de lavado. No obstante, referido al polvo de óxido de indio-estaño, bajo consideración del componente modificado superficialmente está contenido menos de un 5 % en peso, preferentemente menos de un 1 % en peso, en especial preferentemente menos de un 0,1 % en peso de impurezas.

Las nanopartículas de ITO presentan preferentemente un tamaño de partícula promedio preferentemente de no más de 200 nm, en especial no más de 50 nm, y de modo especialmente preferente no más de 30 nm. Un intervalo especialmente preferente se sitúa en 5 a 30 nm.

Son preferentes nanopartículas de ITO que se obtienen mediante precipitación de precursores de indio-estaño en presencia de uno o varios componentes modificados superficiales, calcinación posterior y subsiguiente tratamiento de desmenuzado o dispersión.

Como componentes modificados superficialmente se pueden emplear, a modo de ejemplo, ácidos mono- o policarboxílicos, dicetonas, aminoácidos, derivados de óxido de polietileno, aminas o amidas de ácido, o mezclas de dos o más de estos componentes.

Son ejemplos de otros componentes modificados superficialmente apropiados mono- y poliaminas, en especial aquellas de la fórmula general $\text{R}_{3-n}\text{NH}_n$, donde n es = 0,1 o 2 y los restos R, independientemente entre sí, representan grupos alquilo con 1 a 12, en especial 1 a 6, y de modo especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo metilo, etilo, n- e i-propilo y butilo) y polietilenaminas; compuestos β -dicarbonílicos con 4 a 12, en especial 5 a 8 átomos de carbono; organoalcoxilanos, como por ejemplo aquellos que se emplean para la modificación superficial de ácido silícico coloidal (por ejemplo aquellos de la fórmula general $\text{R}_{4-m}\text{Si}(\text{OR}')_m$, donde los grupos R y R', independientemente entre sí, representan C_1 - C_4 -alquilo y m es 1, 2, 3 o 4, y alcoholatos modificados, en los que una parte de los grupos OR (R como se define anteriormente) está sustituido por grupos inertes orgánicos y a través de los grupos OR aún presentes se efectúa un enlace (condensación) a la superficie de partículas, y los grupos orgánicos emprenden el apantallamiento. Son ejemplos a tal efecto, por ejemplo, alcoholatos de circonio y titanio $\text{M}(\text{OR})_4$ (M = Ti, Zr), en los que una parte de los grupos OR también están sustituidos por un complejante, como por ejemplo un compuesto β -dicarbonílico o un ácido (mono)carbónico.

Otro grupo de componentes modificados superficialmente empleables son agentes tensioactivos, por ejemplo agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros.

- 5 Son preferentes agentes tensioactivos no iónicos, siendo especialmente preferentes derivados de óxido de polietileno. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de derivados con ácidos (mono)carboxílicos saturados o insaturados, en especial con ácidos carboxílicos con más de 7, preferentemente más de 11 átomos de carbono, por ejemplo derivados de óxido de polietileno con ácido esteárico, palmítico u oleico, por ejemplo los productos disponibles bajo la marca "Emulsogen". También se puede tratar de derivados con ésteres de sorbitano (sorbitano + ácido carboxílico), entrando en consideración, a modo de ejemplo, los citados anteriormente como ácido carboxílico. Estos productos se encuentran disponibles en el comercio bajo la marca "Tween". Además se emplean (mono)alquiléteres de óxido de polietileno, a modo de ejemplo con alcoholes con más de 7, preferentemente más de 11 átomos de carbono, por ejemplo los productos disponibles bajo la marca "Brij".
- 10 Son ejemplos concretos de componentes modificados superficialmente empleables
- a. ácidos mono y policarboxílicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cítrico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido esteárico, y en especial ácido 3,6,9-trioxadecanoico, así como los correspondientes anhídridos,
- 15 b. dicetonas, como acetilacetona, 2,4-hexanodiona, 3,5-heptanodiona, ácido acetoacético, acetoacetato de C₁-C₄-alquilo, como acetoacetato de etilo, diacetilo y acetilacetona,
- c. aminoácidos, en especial β-alanina, pero también glicina, valina, ácido aminocaprónico, leucina e isoleucina,
- 20 d. derivados de óxido de polietileno, en especial Tween 80 (monooleato de sorbitano-polioxilalquilenos), pero también Emulsogen® (monoestearato de hexaglicol), Emulsogen® OG (derivado de ácido oleico) y Brij® 30 (polioxietilenaureiléter),
- e. amidas de ácido, en especial caprolactama, y
- f. aminas, como por ejemplo metilamina, dimetilamina, trimetilamina, anilina, N-metilalanina, difenilamina, trifenilamina, toluidina, etilendiamina, dietilentriamina.
- 25 Estos componentes modificados superficialmente se pueden emplear por separado o como mezcla. Son compuestos especialmente preferentes ácido 3,6,9-trioxadecanoico, β-Alanin, Tween® 80 y caprolactama.
- La proporción de componente(s) modificados superficialmente, respecto a las partículas de ITO, se sitúa preferentemente entre un 2 y un 30 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 2 y un 7 % en peso.
- 30 Las partículas obtenidas tras la precipitación se calcinan, a modo de ejemplo a temperaturas entre 200 y 400°C, preferentemente entre 230 y 280°C, de modo especialmente preferente a 250°C. El tiempo de permanencia isotérmico se sitúa, a modo de ejemplo, entre 15 y 120 minutos, preferentemente entre 45 y 90 minutos, de modo especialmente preferente 60 minutos. La calcinación se efectúa preferentemente bajo condiciones reductoras, aplicándose igualmente las condiciones de procedimiento citadas anteriormente. Las condiciones reductoras se obtienen preferentemente mediante paso de un gas reductor/mezcla de gases reductores, o de un vapor reductor.
- 35 Antes del empleo del componente reductor se puede lavar el horno con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Como gas reductor/mezcla de gases reductores o vapor reductor se puede emplear, a modo de ejemplo, monóxido de carbono, monóxido de carbono/nitrógeno, una atmósfera de vapor de agua o gas inerte (hidrógeno/nitrógeno). En este caso es especialmente preferente el empleo de gas inerte. El flujo de gas empleado depende de la cantidad de polvo a calentar y del componente reductor.
- 40 Si la calcinación no se llevó a cabo bajo condiciones reductoras, la reducción se puede llevar a cabo también tras la calcinación, a modo de ejemplo en un paso de procedimiento posterior del procedimiento según la invención.
- 45 Las nanopartículas de ITO preferentes se obtienen a continuación mediante un tratamiento de desmenuzado o dispersión a partir del polvo calcinado, añadiéndose otros componentes modificados superficialmente y/o otros disolventes. Preferentemente se trata de un tratamiento de desmenuzado mecánico. Además es preferente la adición de componentes modificados superficialmente, en especial ácido 3,6,9-trioxadecanoico. Respecto al polvo calcinado, el componente modificado superficialmente se añade preferentemente en una cantidad de un 2 a un 30 % en peso, de modo especialmente preferente de un 2-10 % en peso.

En el caso del tratamiento se puede añadir también uno o varios disolventes. Como disolventes se emplean preferentemente líquidos de punto de ebullición elevado, por ejemplo líquidos con un punto de ebullición de más de 120°C, preferentemente más de 150°C. Preferentemente se emplean glicoles o glicoléteres de punto de ebullición elevado, preferentemente etilen, propilen o butilenglicol, o los correspondientes di-, tri-, tetra-, penta- o hexámeros, así como los correspondientes mono- o diéteres, estando sustituidos uno o ambos grupos hidroxilo, por ejemplo, por un grupo metoxi, etoxi, propoxi o butoxi. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de estos disolventes.

El disolvente se puede añadir en el desmenuzado o la dispersión, respecto al polvo de óxido de indio-estaño empleado, en una cantidad de un 5 a un 150 % en peso, preferentemente un 10 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 30 y un 50 % en peso. Una proporción especialmente preferente es 75:25. La cantidad de disolvente se emplea preferentemente de modo que se obtienen suspensiones pastosas, o bien altamente viscosas. Alternativamente, también se pueden obtener polvos mediante eliminación del disolvente.

Las partículas producidas de este modo se distinguen en especial por que son sensiblemente redispersables a tamaño primario.

Tales partículas se describen, a modo de ejemplo, en el documento WO 00/14017 A1 del solicitante.

La composición contiene un compuesto hidrolizable de los grupos 4, 5, 6, 13 o 14 del sistema periódico. La composición puede contener un 1 a un 80 % en peso de este compuesto, referido al contenido en ITO, son preferentes un 1 a un 30 % en peso, son especialmente preferentes un 3 a un 15 % en peso, en especial un 5 a un 10 % en peso, referido al contenido en ITO, dependiendo el contenido óptimo de este compuesto del contenido en ITO, ya que éste se refiere al contenido en ITO. Dependiendo el contenido en ITO puede variar el intervalo óptimo.

El contenido del compuesto hidrolizable referido a su óxido correspondiente, por ejemplo en el caso de $Ti(OR)_4$ referido a TiO_2). Éste es generalmente el óxido del grado de oxidación más estable de este compuesto. En este caso se trata preferentemente de compuestos de la fórmula MX_a , siendo M un metal de los grupos 4, 5, 6, 13 o 14 del sistema periódico (en este caso, Si no es un metal), como por ejemplo B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Me es preferentemente Sn, Ti, Al o Zr, de modo especialmente preferente Ti. X es un resto hidrolizable, como por ejemplo átomos de halógeno (en especial cloro y bromo), grupos alcoxi, grupos alquilcarbonilo o grupos aciloxi, siendo preferentes grupos alcoxi, en especial grupos C_{1-4} -alcoxi, de modo especialmente preferente grupos etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, iso-butoxi. a corresponde a la valencia de M. Son titanatos empleados preferentemente $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$ y $Ti(n- \text{ o } i-OC_3H_7)_4$. También se pueden emplear mezclas.

El contenido en partículas de ITO en la capa endurecida o en el cuerpo moldeado endurecido se sitúa preferentemente por encima de un 70 % en peso, de modo especialmente preferente por encima de un 75 % en peso, o por encima de un 80 % en peso, pero por debajo de un 95 % en peso, o por debajo de un 90 % en peso, en especial entre un 70 % en peso y un 95 % en peso, preferentemente entre un 75 % en peso y un 90 % en peso. En el caso de empleo de un agente aglutinante inorgánico con modificación orgánica, referido a los componentes inorgánicos del agente aglutinante. En este caso se entiende por componentes inorgánicos el óxido del agente aglutinante y el óxido del compuesto hidrolizable.

Las nanopartículas de ITO y el compuesto hidrolizable se pueden mezclar entre sí de cualquier modo conocido por el especialista. Es preferente el mezclado de una dispersión o de un sol de partículas ITO y un sol de compuesto hidrolizable. Las nanopartículas de ITO se pueden añadir tanto directamente a partir del procedimiento de producción, como también en forma de polvo. Como disolvente se pueden emplear disolventes conocidos apropiados por el especialista. Son preferentes disolventes orgánicos. Como disolventes orgánicos son apropiados disolventes tanto polares como también apolares y apróticos. Son ejemplos a tal efecto alcoholes, como por ejemplo alcoholes alifáticos con 1 a 6 átomos de carbono (en especial metanol, etanol, n- e i-propanol, 2-isopropoxietanol y butanol); cetonas, como por ejemplo acetona y butanona; ésteres, como por ejemplo acetato de etilo; éteres, como por ejemplo dietiléter, tetrahidrofurano y tetrahidropirano; amidas, como por ejemplo dimetilacetamida y dimetilformamida; sulfóxidos y sulfonas, como por ejemplo sulfolano y dimetilsulfóxido; e hidrocarburos alifáticos (en caso dado halogenados), como por ejemplo pentano, hexano y ciclohexano. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de tales disolventes.

Dependiendo del empleo de la composición, también se pueden eliminar o añadir disolventes tras el mezclado, a modo de ejemplo para ajustar una determinada viscosidad.

La composición puede contener adicionalmente aditivos, como agentes humectantes, estabilizadores, sensibilizadores o similares, preferentemente por debajo de un 5 % en peso, referido a la composición.

La composición puede contener adicionalmente uno o varios agentes aglutinantes. Los agentes aglutinantes se pueden añadir en una cantidad tal que resulte el grado de llenado de ITO y el producto hidrolizable del compuesto hidrolizable de un 1 a un 95 % en volumen, preferentemente de un 5 a un 80 % en volumen. En este caso, se entiende por grado de llenado la cantidad de ITO y óxido de compuesto hidrolizable en % en volumen, referido al contenido en producto sólido total de la composición tras endurecimiento, o bien secado. En la composición endurecida, o bien desecada, el contenido en agente aglutinante, referido a los componentes inorgánicos, se puede situar entre un 1 y un 20 % en peso de la capa, preferentemente entre un 3 y un 10 % en peso, referido al óxido del respectivo agente aglutinante (por ejemplo SiO_2 en el caso de silanos).

En este caso, también se puede añadir el agente aglutinante ya en el tratamiento de desmenuzado de las nanopartículas de ITO preferentes. En principio, en tanto presente una viscosidad apropiada, el agente aglutinante se puede emplear también en lugar de un disolvente.

Como agente aglutinante se pueden emplear en principio todos los agentes aglutinantes inorgánicos con modificación orgánica conocidos por el especialista, o mezclas de los mismos. Son ejemplos de agentes aglutinantes inorgánicos con modificación orgánica poliorganosiloxanos, o bien esmaltes de poliorganosiloxanos, o bien esmaltes de silicona. Los poliorganosiloxanos, o bien los esmaltes de silicona, se producen preferentemente según el procedimiento sol-gel (esmalte sol-gel). Para la producción se emplean preferentemente silanos hidrolizables. Los silanos hidrolizables pueden presentar preferentemente restos no hidrolizables. Por lo tanto, el agente aglutinante inorgánico con modificación orgánica comprende al menos un silano hidrolizable con al menos un resto no hidrolizable.

En el caso de los silanos hidrolizables se trata preferentemente de silanos de la fórmula general $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$. En el caso del grupo o los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes, y preferentemente son idénticos, se trata de restos hidrolizables, en el caso de R no se trata de restos hidrolizables. Los restos X se seleccionan preferentemente a partir de átomos de halógeno (en especial cloro y bromo), grupos alcoxi, grupos alquilcarbonilo y grupos aciloxi, siendo especialmente preferentes grupos alcoxi, en especial grupos C_{1-4} -alcoxi, como metoxi y etoxi. n puede adoptar los valores 1, 2 o 3, preferentemente 1 o 2, y de modo especialmente preferente 1. Los silanos hidrolizables empleados pueden comprender también silanos hidrolizables completamente de la anterior fórmula, en la que n es igual a 0, preferentemente en una proporción de menos de un 50 % en moles, a base de todos los silanos monoméricos hidrolizables empleados.

El grupo R o los grupos R, que pueden ser iguales o diferentes, pueden ser alquilo, alqueno, arilo, alquilarilo, arilalquilo o R'Y. R' es alqueno de cadena lineal o ramificado, que puede estar interrumpido por átomos de oxígeno o azufre o grupos NH, fenileno, alquilfenileno o alquifenileno. Y es el grupo funcional a través del cual es posible una reticulación. Son ejemplos de Y grupos amino, amida, alquilcarbonilo, en caso dado sustituidos, grupos anilino, aldehído, ceto, carboxilo, hidroxilo, alcoxi, alcocarbonilo, mercapto, ciano, hidroxifenilo, carboxilato de alquilo, ácido sulfónico, ácido fosfórico, acriloxi, metacriloxi, glicidiloxi, epóxido, hidroxilo o amino, en caso dado sustituidos. El grupo R es preferentemente un resto (met)acriloxi-(C_{1-6})-alquilo, como por ejemplo (met)acriloxipropilo. Son ejemplos concretos de silanos viniltrióxidosilano, viniltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), metacriloxipropiltrióxidosilano, acriloxipropiltrimetoxisilano y acriloxipropiltrióxidosilano, empleándose MPTS ventajosamente. Son ejemplos ulteriores de epoxisilanos 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS) o 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano.

En las anteriores fórmulas, restos R, R', X, o bien Y, presentes varias veces, pueden tener respectivamente el mismo o diferente significado en un compuesto. También se pueden emplear mezclas de diversos silanos hidrolizables.

Son ejemplos de agentes aglutinantes inorgánicos esmaltes de silicona, que se producen, por ejemplo, a partir de silanos hidrolizables, que no presentan sustituyentes no hidrolizables, es decir, por ejemplo compuestos de la anterior fórmula $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$, donde n = 0 y X se define como anteriormente.

La composición presenta preferentemente solo uno o varios agentes aglutinantes inorgánicos con modificación orgánica, y no presenta agentes aglutinantes orgánicos.

Son preferentes agentes aglutinantes que contienen grupos reticulables, el resto no hidrolizable presenta al menos un grupo funcional, a través del cual es posible una reticulación. Dependiendo de la reacción de reticulación, se pueden añadir aún iniciadores o catalizadores correspondientes. Como catalizadores/iniciadores, o bien iniciador de reticulación, entran en consideración todos los iniciadores/sistemas iniciadores comunes y conocidos por el especialista, incluyendo fotoiniciadores radicalarios, termoiniciadores radicalarios, fotoiniciadores catiónicos, termoiniciadores catiónicos, y cualquier combinación de los mismos.

Bajo ciertas circunstancias se puede prescindir completamente del iniciador de reticulación, como por ejemplo, en caso dado, en el caso de endurecimiento por haz de electrones o láser.

5 Son ejemplos concretos de fotoiniciadores radicalarios empleables Irgacure® 184 (1-hidroxiclohexilfenilcetona), Irgacure® 500 (1-hidroxiclohexilfenilcetona, benzofenona), Irgacure® 819 (óxidos de fosfina, fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoilo), y otros fotoiniciadores disponibles en la firma Ciba-Geigy de tipo Irgacure®, Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 y 1020 (Fa. Merck), benzofenona, 2-clorotioxantona, 2-metiltioxantona, 2-isopropiltioxantona, benzoína, 4,4'-dimetoxibenzoína, etiléter de benzoína, isopropiléter de benzoína, bencildimetilcetal, 1,1,1-tricloroacetofenona, dietoxiacetofenona y dibenzosuberona.

10 Son ejemplos de termoiniciadores radicalarios preferentemente peróxidos orgánicos en forma de peróxidos de diacilo, peroxidicarbonatos, alquilperésteres, alquilperóxidos, dialquilperóxidos, peracetales, peróxidos de cetona y alquilhidroperóxidos, así como compuestos azoicos. Como ejemplos concretos, en este caso se deberían mencionar en especial peróxido de dibenzoilo, perbenzoato de terc-butilo y azobisisobutironitrilo. Un ejemplo de un fotoiniciador catiónico es Cyracure® UVI-6974, mientras que un termoiniciador catiónico preferente es 1-metilimidazol.

15 Los catalizadores que inducen la policondensación son, por ejemplo, ácidos y bases de Brønsted, como ácidos minerales o aminas terciarias, para la policondensación aniónica, y ácidos de Lewis, como alcoholatos metálicos (por ejemplo alcoholatos de aluminio en el caso de epoxisilanos), para la policondensación catiónica. En el caso de participación de grupos epóxido es especialmente ventajosa la adición de catalizadores de apertura de anillo, como por ejemplo N-alquilimidazoles.

20 En una forma de realización preferente, el compuesto hidrolizable o un sol del compuesto hidrolizable se añade a un sol que contiene nanopartículas de ITO, agentes aglutinantes, y eventualmente aditivos o iniciadores/catalizadores. Preferentemente se añade un sol de agente aglutinante, en el caso de silanos preferentemente un sol (o condensado previo) obtenido mediante catálisis ácida, a una dispersión de nanopartículas de ITO. Solo como último componente se añade el compuesto hidrolizable.

25 Son preferentes agentes aglutinantes que se pueden endurecer mediante calor o radiación, preferentemente de luz UV. El agente aglutinante es preferentemente un hidrolizado de silanos con grupos reticulables, preferentemente silanos con grupos epóxido, metacrilato o acrilato, de modo especialmente preferente un hidrolizado de MPTS.

La composición se somete a continuación a un proceso de conformación. Éste incluye la producción de revestimientos, así como también la introducción en un molde para la producción de cuerpos moldeados.

30 En el caso de cuerpos moldeados, los cuerpos moldeados se pueden producir a través de procedimientos de conformación conocidos por el especialista. A modo de ejemplo cítense extrusión, fundición por deslizamiento, moldeo por inyección, electroforesis, colada en láminas, serigrafía o impresión calcográfica (huecograbado).

En este caso, según procedimiento aplicado, también se pueden emplear agentes aglutinantes. Como agentes aglutinantes entran en consideración, por ejemplo, los citados anteriormente.

35 Como cuerpos moldeados se pueden producir, por ejemplo, capas o cuerpos sinterizados, en especial blancos. Se emplean blancos en especial en procedimientos de pulverización catódica para el revestimiento de sustancias. Una ventaja especial de las composiciones según la invención consiste en que los cuerpos moldeados obtenidos presentan una proporción de indio menor en el caso de conductividad específica similar.

Se emplean cuerpos de moldeo como componentes o cuerpos funcionales para sistemas conductivos en la opto- y microelectrónica, o como fuente de ITO en instalaciones de pulverización catódica.

40 Es preferente la producción de revestimientos mediante aplicación de la composición sobre un sustrato. Los procedimientos apropiados para el revestimiento son los convencionales y conocidos por el especialista. Son ejemplos a tal efecto inmersión, pulverización, aplicación por rasqueta, extensión, cepillado y centrifugado. Para el revestimiento son apropiados sustratos de cualquier material, como por ejemplo material sintético, metal, vidrio, semiconductor (por ejemplo obleas de silicio) o cerámica.

45 En el siguiente paso se endurece la composición. Esto incluye también el secado simple de la composición. Este tratamiento térmico se efectúa a temperaturas entre 200 y 600°C, preferentemente a temperaturas entre 200 y 400°C, de modo especialmente preferente entre 210 y 260°C.

Si la composición presenta componentes reticulables, a modo de ejemplo correspondientes agentes aglutinantes, el endurecimiento se puede llevar a cabo también mediante un tratamiento bajo condiciones que ocasionen la reticulación. Es preferente un tratamiento térmico o irradiación. En el caso de irradiación es preferente una irradiación con luz UV.

5 También es posible llevar a cabo varios tratamientos sucesiva o simultáneamente. En el caso de empleo de un correspondiente agente aglutinante, es preferente la irradiación, preferentemente con luz UV, y a continuación un tratamiento térmico a temperaturas entre 200 y 600°C, pudiendo provocar temperaturas más elevadas una mejora ulterior de las propiedades. En este caso son preferentes temperaturas más elevadas, entre 500 y 600°C. Como ya se ha mencionado, los revestimientos obtenidos mediante el procedimiento según la invención se distinguen por una
10 resistencia específica, o bien conductividad específica mejorada, respecto a revestimientos constituidos por ITO puro en el caso de empleo de dispersiones de revestimiento con el mismo contenido en ITO (% en peso). Las capas obtenidas de este modo tienen una proporción de ITO, menor en comparación con capas de ITO puras, en la proporción de producto sólido, y a pesar de ello una resistencia específica mejorada. En este caso, mejorada significa que la resistencia específica de la capa según la invención es menor en un más de un 20 %, preferentemente más de un 30 %. Esto significa que, con capas con menor contenido en producto sólido de ITO, se puede alcanzar una resistencia específica mejorada, y de este modo se puede ahorrar ITO. De esta manera, las capas se pueden producir de modo claramente más conveniente con con mejor conductividad. Sin vincularse a una teoría determinada, podría ser que la adición del compuesto hidrolizable facilita el transporte de carga entre las nanopartículas de ITO y, por lo tanto, contribuye a una mejora de la conductividad. No obstante, éste parece ser el
20 caso solo en una determinada proporción.

Simultáneamente, los revestimientos según la invención presentan también la calidad óptica de las correspondientes capas de ITO. De este modo, éstos muestran una transmisión, opacidad o claridad similar a revestimientos de ITO producidos análogamente. Solo en el caso de proporciones elevadas de compuesto hidrolizable, los valores pueden ser algo menores. Ya que la conductividad de las capas de ITO y los cuerpos moldeados obtenidos es especialmente importante, si bien los revestimientos y cuerpos moldeados obtenidos presentan calidades ópticas análogamente buenas en comparación con las correspondientes capas de ITO, las propias capas de ITO no obtienen las propiedades umbral de IR descritas, a modo de ejemplo, en el documento US 5,518,810, de más de un 90 % para longitudes de onda por encima de 700 nm. De este modo, las partículas de ITO empleadas en el documento US 5,518,810 se producen bajo atmósfera inerte, presión y a temperaturas elevadas.

30 También en el caso de grosor de capa reducido, las capas obtenidas muestran una buena conductividad (resistencia específica de menos de 10 Ω cm, incluso por debajo de 2 Ω cm o 1 Ω cm tras tratamiento térmico). Mediante el menor contenido en ITO, éstas se pueden producir de modo claramente más económico.

La adición de nanopartículas correspondientes en lugar de un compuesto hidrolizable no condujo a una mejora de las propiedades de los cuerpos moldeados o revestimientos obtenidos.

35 Por lo demás, la invención se refiere también a revestimientos o cuerpos moldeados producidos con el procedimiento según la invención.

Las composiciones producidas según la invención se emplean preferentemente como material de revestimiento en la opto- y microelectrónica o para revestimientos ópticos (transparentes), que bloquean IR o conductivos.

40 Además, éstas se pueden emplear para pastas de serigrafía o pastas de impresión en huecograbado. A modo de ejemplo, éstas se pueden emplear para electrodos de control transparentes para pantallas líquidas, pantallas electroluminiscentes de película delgada, fotodiodos orgánicos, pantallas electrocrómicas, capas transparentes conductivas para selectores de radiación altamente sensibles, fotoconductores ferroeléctricos, dispositivos de almacenaje, películas de óxido transparentes conductivas como electrodos de entrada para dispositivos de carga, inyección y acoplados por carga, así como para la producción de pastas de imprenta, que son apropiados para el
45 estampado de vidrio, cerámica y materiales sintéticos, para el apantallamiento de ondas electromagnéticas, para capas que reflejan IR, o bien materiales sintéticos, electrodos conductivos para pilas solares, o películas antiestáticas, por ejemplo para tubos de televisor, monitores o pantallas de contacto. Los revestimientos se pueden emplear para el bloqueo IR y para el acabado antiestático. El bloqueo IR se puede efectuar, por ejemplo, mediante absorción IR o mediante reflexión IR.

50 Otras posibilidades de empleo son el empleo para acristalamientos de plástico, protectores IR para proyectores, protectores IR tras lámparas, pinturas y esmaltes que absorben IR, discos termoprotectores B como revestimiento de planchas de vidrio para hornos), colectores solares, capas en cambiadores de calor, así como absorbentes de radiación térmica transparentes sobre metales, vidrio, cerámicas y materiales sintéticos, como revestimientos

antirocío, y revestimientos calentables sobre todos los sustratos y objetos (por ejemplo vehículos, ventanas, fachadas, instrumentos, señales de tráfico, carteles indicadores y ventanas de instalaciones de refrigeración).

Por lo demás, la invención se refiere también a artículos que contienen revestimientos según la invención, así como al empleo de estos artículos en las aplicaciones citadas anteriormente.

5 Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

Otras particularidades y características resultan de la siguiente descripción de ejemplos de realización preferentes en combinación con las reivindicaciones subordinadas. En este caso, las características respectivas se pueden realizar en sí mismas o en combinación conjuntamente. Las posibilidades de solucionar la tarea no están limitadas a los ejemplos de realización. De este modo, a modo de ejemplo los datos de intervalos comprenden siempre todos los valores intermedios – no citados – y todos los intervalos parciales concebibles.

Ejemplos de realización:

Producción de los soles

Se efectuó una dispersión de partículas de ITO (preferentemente producida según el documento WO 00/14017), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) hidrolizado previamente (la hidrólisis previa de MPTS se lleva a cabo con ácido clorhídrico diluido (0,1 mol/l) en proporción MPTS:H₂O = 1:2 (24 h a 40 °C), y a continuación se separa por destilación el metanol y agua a 40°C y en vacío (10 mbar). El hidrolizado previo de MPTS obtenido de este modo es viscoso y se puede almacenar en la nevera más tiempo (aproximadamente 1 año) sin modificación, se produce fotoiniciador (preferentemente Irgacure 819, Irgacure 184) y un disolvente alcohólico (preferentemente 1-propanol o etanol, también posible: isopropoxietanol con una adición de agua). A esta dispersión se añadió ortotitanato de tetraisopropilo, correspondientemente al % en peso de TiO₂ deseado, refiriéndose el dato en % en peso de TiO₂ al contenido en ITO. El orden se aplicó en el orden descrito anteriormente. El orden de adición no es de gran significado, aunque preferentemente se debía añadir el ortotitanato de tetraisopropilo como último educto.

La dispersión se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 15 min hasta 24 h, preferentemente 1 h a 18 h, de modo especialmente preferente 2 a 6 h), y a continuación se empleó para el revestimiento. Para la conservación más prolongada de la dispersión durante varios días a semanas, el almacenaje se debía efectuar en la nevera.

Las tablas 1, 1a y 1b muestran las composiciones producidas.

Producción de revestimientos

Con las composiciones producidas se revistieron sustratos (preferentemente vidrio, vidrio de borosilicato) con ayuda de revestimiento por pulverización (Spin Coater Convac 1001). La tabla 2 muestra los revestimientos producidos en diferentes condiciones. Además, también es posible el revestimiento de láminas de material sintético, como por ejemplo láminas PET y PEN, por medio de calcografía (o bien impresión por huecograbado) (Labratester N.Schläfli Maschinen, Suiza).

Las capas producidas se endurecieron mediante irradiación con luz UV (en este caso, la energía de irradiación preferente se sitúa entre aproximadamente 7 y 70 J/cm², lo que corresponde a 1 a 10 recorridos en una cinta transportadora con la velocidad 1 m/min en un aparato de exposición UV secador UV-IR (tipo secador de laboratorio UV-IR, BE 25/120W/II+2, firma Beltron). La energía de irradiación empleada en los ejemplos ascendía a 70 J/cm², medida con un integrador UV de la firma Beltron), lo que corresponde a 10 recorridos. La energía lumínica, medida con el integrador UV de la firma Beltron, asciende aproximadamente a 7 J/cm² por recorrido con la velocidad de cinta 1 m/min.

En el caso de tratamiento térmico, los sustratos revestidos se sinterizaron en un horno, preferentemente un horno de aire circulante a 240°C, o bien 550°C, entre 30 minutos y 2 h, preferentemente 30 minutos a 1 h. La velocidad de calefacción ascendía a 2,5 K/min, la temperatura se mantuvo 1 h, la refrigeración de las muestras se efectuó en el horno sin enfriamiento activo (aire circulante sin calefacción). El tratamiento térmico se llevó a cabo sin gas de protección bajo aire. También es posible un calentamiento más corto en un horno ya precalentado. Mediante el empleo de gas de protección o gases reductores (por ejemplo gas inerte) se puede reducir aún más la resistencia específica de las capas.

Se midió la resistencia de los revestimientos obtenidos con un aparato de medición de cuatro puntos (modelo RT-70, RG-7S, Napson Corporation). El grosor de capa, así como el índice de refracción, se determinaron con un

ES 2 713 553 T3

elipsómetro espectral (Spectroscopic Ellipsometer, ESM-300, J.A. Woollam Co., Inc), seleccionándose diferentes modelos de ajuste para la determinación del grosor de capa para diferentes temperaturas de sinterizado (modelo de ajuste EMA para temperaturas hasta 250°C y Cauchy para temperaturas de sinterizado de 550 °C).

5 Adicionalmente se determinó la transmisión, neblina (turbidez) y claridad de los revestimientos obtenidos tras el correspondiente tratamiento UV, o bien UV y térmico combinado, en ajuste a la norma ASTM D1003 a temperatura ambiente (Haze-Gard plus, BYK Gardner). Se midieron espectros de transmisión de muestras seleccionadas (Cary 5000 UV-VIS-NIR Spektrophotometer, Varian).

Las muestras y los datos medidos se enumeran en las siguientes tablas:

- Tabla 1: composiciones producidos de las dispersiones de revestimiento para revestimientos;
- 10 Tabla 1a: ejemplo de una composición según la norma ITS 10 ;
- Tabla 1b: ejemplo de una composición según la norma ITO 20;
- Tabla 1c: componentes inorgánicos de la capa acabada;
- Tabla 2: colocación de las muestras producidas. Las muestras caracterizadas con * se agitaron 1 h. En este caso se produjeron precipitaciones;
- 15 Tabla 3: resistencia medida 5 minutos después de 10 tratamientos UV con 1 m/min; modelo de elipsometría para la determinación del grosor de capa: EMA);
- Tabla 4: propiedades medidas de algunas muestras tras un tratamiento térmico a 240°C tras la refrigeración; (modelo de ajuste en la determinación del grosor de capa: EMA);
- 20 Tabla 5: propiedades de algunas muestras tras un tratamiento térmico a 550°C tras la refrigeración; (modelo de ajuste en la determinación del grosor de capa: Cauchy);
- Tabla 6: resistencias de capa, resistencias específicas y conductividad específica 22 h tras el último tratamiento UV, y en caso dado subsiguiente tratamiento térmico adicional de los revestimientos a 240°C, o bien 550°C (respectivamente 1 h); el almacenaje se efectuó en una cámara climatizada (20°C, aproximadamente un 34 % de humedad del aire) en cajas cerradas para la conservación de muestras.
- 25 Tabla 7: resistencias de capa, resistencias específicas y conductividad específica de las muestras después de 84 horas; el almacenaje se efectuó en una cámara climatizada (20 °C, aproximadamente 34 % de humedad del aire) en cajas cerradas para la conservación de muestras.
- 30 Tabla 8: resistencias de capa, resistencias específicas y conductividad específica de las muestras después de una semana; el almacenaje se efectuó como se describe para la Tabla 7.
- Tabla 9: resistencias de capa, resistencias específicas y conductividad específica de las muestras después de dos semanas; el almacenaje se efectuó como se describe para la Tabla 7.
- Tabla 10: resistencias de capa, resistencias específicas y conductividad específica de las muestras después de tres semanas; el almacenaje se efectuó como se describe para la Tabla 7.
- 35 Tabla 11: resistencias de capa, resistencias específicas y conductividad específica de las muestras después de cuatro semanas; el almacenaje se efectuó como se describe para la Tabla 7.
- Tabla 12: medida de neblina de transmisión y claridad (Byk Gardner (respectivamente en %)).
- 40 Fig. 1: resistencia específica de las muestras producidas a 2000 rpm tras diferentes tratamientos térmicos después de la exposición UV, representada frente al contenido en TiO₂ en la dispersión de revestimiento de un 0 a un 20 % en peso (referido al contenido en ITO). El contenido en ITO de las dispersiones de revestimiento era constante con un 20 % en peso.

Fig. 2a-f espectros de transmisión en el intervalo UV-VIS (Fig. 2a, 2c, 2e) y en el intervalo UV-VIS-NIR (Fig. 2b, 2d, 2f, λ : longitud de onda) de capas de ITO e ITO-TiO₂. Las capas de ITO ITO 20 e ITO 30 se produjeron con dispersión de revestimiento de ITO al 20 % en peso, o bien al 30 % en peso, las capas de ITO-TiO₂ ITS 05 e ITS 10 con una dispersión de ITO al 20 % con un 5 % en peso, o bien un 10 % en peso de contenido en compuesto de titanio (calculado como TiO₂ y contenido en ITO en % en peso, véase las Tablas 1, 1a, 1b). Todas las capas se produjeron por medio de revestimiento por centrifugado con 2000 rpm. El endurecimiento de las capas se efectuó por medio de exposición UV sin tratamiento térmico ulterior (Fig. 2a, b: muestras 18, 22, 2, 6; véase la Tabla 2) o por medio de exposición UV y subsiguiente tratamiento térmico a 240 °C (Fig. 2c, d: muestras 19, 23, 3, 7), o bien 550 °C (Fig. 2e, f: muestras 20, 24, 4, 8).

Fig. 3a-f las Fig. 3a a Fig. 3e muestran espectros de reflexión en el intervalo UV-VIS (Fig. 3a, 3c, 3e) y UV-VIS-NIR (Fig. 3b, 3d, 3f) de las capas de ITO y ITO-TiO₂, cuyos espectros de transmisión en las Fig. 2a a Fig. 2e (descripción de las muestras véase las Fig. 2a a 2e).

Para los ensayos y resultados descritos de capas de ITO con diferentes contenidos en TiO₂ (Tablas 1 a 12 y Fig. 1 a 2) se mantuvo constante el contenido en ITO en la dispersión de revestimiento (20 % en peso), así como el contenido en aglutinante basado en MPTS y fotoiniciador, únicamente se aumentó el contenido en compuesto de titanio, que conduce a la formación de TiO₂ en la capa (ortotitanato de tetraisopropilo), de un 5 % en peso (calculado como TiO₂ y referido al contenido en ITO en % en peso) a un 30 % en peso. Mediante aumento del contenido en TiO₂ (% en peso referido a ITO) en la capa desciende la proporción porcentual de ITO (en % en peso en la capa (véase las Tablas 1, 1a y 1b).

En la Tabla 1c se indica el contenido de componentes inorgánicos de las capas obtenidas. Las capas de la composición con TiO₂ presentan un contenido en ITO claramente menor. El contenido en agentes aglutinantes se sitúa por debajo de un 10 % en peso, referido al óxido SiO₂.

La Tabla 3 muestra las propiedades de los revestimientos medidas después de 10 tratamientos UV (1 m/min). En las muestras se da una clara reducción de la resistencia específica en el caso de aumento del contenido en TiO₂ a un 10 % en peso (ITS 10) en comparación con un revestimiento con el mismo contenido en ITO (ITO 20) en la dispersión de revestimiento. En el caso de aumento ulterior del contenido en TiO₂ aumenta de nuevo la resistencia específica.

Mediante un tratamiento térmico subsiguiente desciende claramente la resistencia específica de todas las muestras. Los datos de un tratamiento térmico subsiguiente a 240°C, o bien 550°C, se indican en las Tablas 4 y 5. En primer lugar, la resistencia específica aumenta de nuevo con contenido en TiO₂ creciente, para aumentar de nuevo a valores más elevados. En este caso se verificó un mínimo de un 10 % en peso para las muestras tratadas a 240°C. Las muestras que se trataron a 550°C mostraban valores muy similares para un 5 y un 10 % en peso.

También en el caso de una medida 22 h después del tratamiento UV, todas las muestras presentan la misma tendencia. (Medida de la resistencia 22 h después de la última irradiación; Tabla 6). Las resistencias específicas obtenidas de algunas muestras (2, 3, 4, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 18, 19, 20) se representan en la Fig. 1 en dependencia del contenido en TiO₂.

Adicionalmente se analizó el comportamiento de envejecimiento de los revestimientos en el caso de un almacenaje al aire a temperatura ambiente. El almacenaje se efectuó en un espacio climatizado (20 °C, aproximadamente 34 % de humedad del aire) en cajas cerrada para la conservación de muestras. En las Tablas 7, 8, 9 y 10 se indican los valores de medición obtenidos después de 84 horas, 1 semana, 2 semanas, 3 semanas y 4 semanas. Las medidas muestran que se mantiene la tendencia ya descrita también después de 4 semanas.

Para la determinación de las propiedades ópticas de las muestras se midió la transmisión, la neblina y la claridad (Tabla 12). Las medidas muestran que los revestimientos según la invención, en especial ITS 05 e ITS 10, en comparación con capas de ITO puras, presentan propiedades ópticas equivalentes. Un tratamiento térmico subsiguiente puede mejorar las propiedades ulteriormente.

Las Fig. 2a a Fig. 2e muestran espectros de transmisión en el intervalo UV-VIS (Fig. 2a, 2c, 2e) y en el intervalo UV-VIS-NIR (Fig. 2b, 2d, 2f) de capas de ITO e ITO-TiO₂. Las capas de ITO ITO 20 y ITO 30 se produjeron con dispersión de recubrimiento de ITO al 20 % en peso, o bien al 30 % en peso (véase Tablas 1, 1a, 1b), las capas de ITO-TiO₂ ITS 05 e ITS 10 con una dispersión de ITO al 20 % en peso con un 5 % en peso, o bien un 10 % en peso de contenido en compuesto de titanio (calculado como TiO₂ y referido al contenido en ITO en % en peso, véase la Tabla 1a). Todas las capas se produjeron por medio de revestimiento por centrifugado con 2000 rpm. El endurecimiento de las capas se efectuó por medio de exposición UV sin tratamiento térmico ulterior (Fig. 2a,b:

muestras 18, 22, 2, 6; véase Tabla 2) o por medio de exposición UV y subsiguiente tratamiento térmico a 240 °C (Fig. 2c,d: muestras 19, 23, 3, 7), o bien 550 °C (Fig. 2e,f: muestras 20, 24, 4, 8). Se puede identificar claramente que las muestras según la invención, a pesar del bajo contenido en ITO, son al menos equivalentes a las muestras de ITO puro.

5 Las Fig. 3a a Fig. 3e muestran espectros de reflexión en el intervalo UV-VIS (Fig. 3a, 3c, 3e) y UV-VIS-NIR (Fig. 3b, 3d, 3f) de las capas de ITO y ITO-TiO₂, cuyos espectros de transmisión se muestran en las Fig. 2a a Fig. 2e (descripción de las muestras véase las Fig. 2a a 2e). Se puede identificar claramente que apenas se influye sobre la reflexión en la zona visible mediante el contenido en TiO₂. La reflexión en el intervalo NIR (longitud de onda > 1500 nm) para muestras endurecidas por UV (Fig. 3a, 3b) y para muestras endurecidas por UV con tratamiento térmico adicional a 240°C (Fig. 3c, 3d) para capas de ITO-TiO₂ es menor que para capas de ITO sin adición de TiO₂. La reflexión en el intervalo NIR (longitud de onda > 1500 nm) desciende con contenido creciente en TiO₂ en la capa. Con temperatura creciente, el aumento de la reflexión en el intervalo NIR se desplaza a longitudes de onda incluso mayores. De este modo, en muestras que se calentaron a 550°C tras el tratamiento (Fig. 3e, 3f), el aumento de reflexión tiene lugar solo a longitudes de onda por encima de 2500 nm. Se puede identificar que para longitudes de onda por encima de 2600 nm, o bien 2700 nm, la reflexión de las capas de ITO-TiO₂ es igualmente menor que la reflexión de las capas de ITO puras. También en este caso, la reflexión en el intervalo NIR (longitud de onda > 2700 nm) con contenido creciente en TiO₂ desciende en la capa de manera insignificante.

Lista de la literatura citada:

WO 00/14017
 20 US 5,518,810

Tabla 1

Composición de la dispersión de revestimiento	% en peso de ITO	% en peso de TiO ₂ referido al contenido en ITO
ITS 05	20	5
ITS 10	20	10
ITS 20	20	20
ITS 30	20	30
ITO 20 (Ejemplo comparativo)	20	0
ITO 30 (Ejemplo comparativo)	30	0
ITO 40 (Ejemplo comparativo)	40	0

Tabla 1a

	ITS 10	Contenido en capa (g)	Contenido en capa (% en peso)
Pasta de ITO (61,01%)	1,9669 g	1,2 g de ITO en dispersión (y en capa)	84,9 (ITO)
Hidrolizado previo de MPTS	0,3 g	0,094 g de SiO ₂	6,6 (SiO ₂)

ES 2 713 553 T3

	ITS 10	Contenido en capa (g)	Contenido en capa (% en peso)
Irgacure 819	0,015 g		
Ortotitanato de tetraisopropilo	0,4269 g	0, 12 g de TiO ₂	8,5 (TiO ₂)
1-propanol	3,2912 g		
Suma	6 g	1,414 g	100
Capa de TiO ₂ /ITO (peso)	0,10	0,10	0,10

Tabla 1b

	ITO 20	Contenido en capa (g)	Contenido en capa (Proporción de producto sólido en % en peso)
Pasta de ITO (61,01%)	1,9669 g (= 1.2 g ITO, 20 Gew.-%)	1,2 g de ITO en dispersión (y en capa)	92,7 (ITO)
Hidrolizado previo de MPTS	0,3 g	0,094 g de SiO ₂	7,3 (SiO ₂)
Irgacure 819	0,015 g		
1-propanol	3,7181 g		
Suma	6 g	1,294 g	100

Tabla 1c

Contenido en la capa endurecida (componentes inorgánicos) (% en peso, redondeado)	ITO	SiO ₂	TiO ₂
ITS 05	88.6	6.9	4.4
ITS 10	84.9	6.7	8.5
ITS 20	78,2	6.1	15.7
ITS 30	72.6	5.7	21.8
ITO 20 (Ejemplo comparativo)	92.7	7.3	

ES 2 713 553 T3

Contenido en la capa endurecida (componentes inorgánicos) (% en peso, redondeado)	ITO	SiO ₂	TiO ₂
ITO 30 (Ejemplo comparativo)	95.0	5.0	
ITO 40 (Ejemplo comparativo)	96.2	3.8	

Tabla 2

Nº	Revestimiento	Velocidades en el revestimiento por pulverización (rpm)
1	ITS 05	1000
2	ITS 05	2000
3	ITS 05	2000
4	ITS 05	2000
5	ITS 10	1000
6	ITS 10	2000
7	ITS 10	2000
8	ITS 10	2000
9	ITS 20	1000
10	ITS 20	2000
11	ITS 20	2000
12	ITS 20	2000
13	ITS 30*	1000
14	ITS 30*	2000
15	ITS 30*	2000
16	ITS 30*	2000
17	ITO 20	1000

ES 2 713 553 T3

Nº	Revestimiento	Velocidades en el revestimiento por pulverización (rpm)
18	ITO 20	2000
19	ITO 20	2000
20	ITO 20	2000
21	ITO 30	1000
22	ITO 30	2000
23	ITO 30	2000
24	ITO 30	2000
25	ITO 40	1000
26	ITO 40	2000
27	ITO 40	2000
28	ITO 40	2000

Tabla 3

Nº	Veloc. (revestimiento por pulverización)	Resistencia de capa R/sq	Desviación estándar	Grosor de capa	Resistencia específica	Conductividad específica	Índice de refracción
	<i>rpm</i>	kΩ/sq	<i>kΩ/sq</i>	nm	Ωcm	S/cm	
ITS 05							
1	1000	30,2	0,59	693	2,09	0,478	1,5241
2	2000	38,2	0,65	441	1,68	0,594	1,6119
3	2000	35,8	0,88				
4	2000	35,4	0,53				
ITS 10							

ES 2 713 553 T3

Nº	Veloc. (revestimiento por pulverización)	Resistencia de capa R/sq	Desviación estándar	Grosor de capa	Resistencia específica	Conductividad específica	Índice de refracción
	<i>rpm</i>	kΩ/sq	<i>kΩ/sq</i>	nm	Ωcm	S/cm	
5	1000	25,8	0,79	752	1,94	0,515	1,5895
6	2000	30,7	0,27	522	1,60	0,624	1,5997
7	2000	28,2	0,53				
8	2000	28,4	0,38				
ITS 20							
9	1000	42,8	2,16	1022	4,37	0,229	1,5844
10	2000	56,0	2,33	690	3,86	0,259	1,5823
11	2000	57,2	1,62				
12	2000	59,1	1,75				
ITS 30							
13	1000	n.m.	<i>n.m.</i>	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
14	2000	209,3	36,56	748	15,66	0,064	1,5446
15	2000	265,3	81,02				
16	2000	262,5	48,21				
ITO 20							
17	1000	183,8	4,33	589	10,82	0,092	1,6079
18	2000	158,3	35,84	383	6,06	0,165	1,6259
19	2000	128,1	14,68				
20	2000	144,3	35,12				
ITO 30							

ES 2 713 553 T3

Nº	Veloc. (revestimiento por pulverización)	Resistencia de capa R/sq	Desviación estándar	Grosor de capa	Resistencia específica	Conductividad específica	Índice de refracción
	<i>rpm</i>	kΩ/sq	<i>kΩ/sq</i>	nm	Ωcm	S/cm	
21	1000	7,0	0,12	885	0,62	1,615	1,6299
22	2000	8,4	0,17	647	0,54	1,842	1,6141
23	2000	10,0	0,40				
24	2000	8,8	0,42				
ITO 40							
25	1000	4,1	0,12	1618	0,67	1,501	1,6339
26	2000	5,8	0,06	1191	0,69	1,444	1,6342
27	2000	6,3	0,32				
28	2000	5,6	0,18				

Tabla 4

Nº		Resistencia de capa	Desviación estándar	Grosor de capa	Resistencia específica	Conductividad específica	Índice de refracción
		kΩ/sq	kΩ/sq	nm	Ωcm	S/cm	
3	ITS 05	15,8	0,54	425	0,67	1,493	1,5915
7	ITS 10	15,9	1,30	486	0,77	1,292	1,5748
11	ITS 20	34,2	1,20	649	2,22	0,450	1,5561
15	ITS 30	77,7	5,84	854 ?	6,64	0,151	1,5917
19	ITO 20	25,3	1,74	387	0,98	1,020	1,5859

ES 2 713 553 T3

Nº		Resistencia de capa	Desviación estándar	Grosor de capa	Resistencia específica	Conductividad específica	Índice de refracción
		kΩ/sq	kΩ/sq	nm	Ωcm	S/cm	
23	ITO 30	5,8	0,16	620	0,36	2,769	1,5817
27	ITO 40	2,6	0,11	1152	0,30	3,377	1,5971

Tabla 5

Nº		Resistencia de capa	Desviación estándar	Grosor de capa	Resistencia específica	Conductividad específica	Índice de refracción
		kΩ/sq	kΩ/sq	nm	Ωcm	S/cm	
4	ITS 05	9,6	0,37	408	0,39	2,542	1,5131
8	ITS 10	9,7	0,47	413	0,40	2,488	1,5653
12	ITS 20	24,9	0,85	571	1,42	0,703	1,6014
16	ITS 30	64,7	4,05	n.m.	n.m	n.m.	n.m.
20	ITO 20	22,4	0,63	350	0,78	1,276	1,5004
24	ITO 30	4,7	0,18	563	0,26	3,787	1,5167
28	ITO 40	2,5	0,06	1048	0,26	3,848	1,5189
n.m. : no medido.							

Tabla 6

Nº	ITS	Tratamiento térmico	Resistencia (kQ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia específica Ωcm	Conductividad específica S/cm
1	05	-	79,8	0,5	693	1,5241	5,53	0,181
2	05	-	98,7	1,6	441	1,6119	4,35	0,230
3	05	240°C	9,9	0,1	425	1,5915	0,42	2,382
4	05	550°C	9,7	0,6	408	1,5131	0,40	2,516
5	10	-	76,5	1,6	752	1,5895	5,75	0,174
6	10	-	88,8	1,5	522	1,5997	4,64	0,216
7	10	240°C	9,0	0,3	486	1,5748	0,44	2,292
8	10	550°C	9,4	0,4	413	1,5653	0,39	2,576
9	20	-	168,1	2,6	1022	1,5844	17,18	0,058

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (KQ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia Ω/cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Conductividad específica
ITS 10 20	-	212,2	5,1	690	1,5823	14,84		0,068	
ITS 11 20	240°C	19,1	0,5	649	1,5561	1,24		0,806	
ITS 12 20	550°C	24,9	1,6	571	1,6014	1,42		0,702	
ITS 13 30	-	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
ITS 14 30	-	736,3	177,4	748	1,5446	55,08		0,018	
ITS 15 30	240°C	47,7	2,7	854 ?	15,917	4,07		0,246	
ITS 16 30	550°C	66,4	8,1	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
ITO 17 20	-	535,8	16,1	589	1,6079	31,56		0,032	
ITO 18 20	-	365,1	34,0	383	1,6259	13,98		0,072	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia Ωcm	Conductividad específica S/cm
19	ITO 240°C	19,0	0,3	387	1,5859	0,74	1,357
20	ITO 550°C	21,5	0,7	350	1,5004	0,75	1,330
21	ITO -	33,8	10,3	885	1,6299	2,99	0,335
22	ITO -	39,2	0,8	647	1,6141	2,53	0,395
23	ITO 240°C	4,9	0,1	620	1,5817	0,30	3,321
Nº	Tratamiento térmico	Resistencia (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia Ωcm	Conductividad específica S/cm
24	ITO 550°C	4,5	0,2	563	1,5167	0,25	3,947
25	ITO -	11,6	0,1	1618	1,6339	1,88	0,531
26	ITO -	19,8	0,5	1191	1,6342	2,36	0,424

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia (k Ω /sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	Resistencia de Ω cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Conductividad específica
27	ITO 40 240°C	2,1	0,1	1152	1,5971	0,24		4,099	
28	ITO 40 550°C	2,5	0,0	1048	1,5189	0,26		3,877	
n.m. : no medido.									

Tabla 7

Nº	ITS	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	de	Resistencia específica Ωcm	Conductividad S/cm	específica
1	05	-	114,7	2,75	683	1,5241		7,95	0,126	
2	05	-	133,9	4,10	441	1,6119		5,80	0,169	
3	05	240°C	10,1	0,16	425	1,5915		0,43	2,319	
4	05	550°C	6,9	0,13	408	1,5131		0,28	3,560	
5	10	-	116,1	3,35	752	1,5895		8,73	0,114	
6	10	-	129,2	2,13	522	1,5997		6,75	0,148	
7	10	240°C	9,2	0,08	486	1,5748		0,45	2,229	
8	10	550°C	7,1	0,25	413	1,5653		0,29	3,407	
9	20	-	266,5	9,22	1022	1,5844		27,24	0,037	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia de Ω/cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Resistencia específica
ITS 10 20	-	315,5	11,92	690	1,5623	21,77		0,046	
ITS 11 20	240°C	266,5	9,22	649	1,5561	17,30		0,058	
ITS 12 20	550°C	19,3	1,06	571	1,6014	1,10		0,908	
ITS 13 30	-	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
ITS 14 30	-	1339,0	500,60	748	1,5446	100,15		0,010	
ITS 15 30	240°C	49,6	4,65	854	15,917	4,24		0,236	
ITS 16 30	550°C	48,2	5,91	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
ITO 17 20	-	530,7	14,54	589	1,6078	31,26		0,032	
ITO 18 20	-	377,6	19,67	383	1,6259	14,46		0,069	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice de refracción	Resistencia específica Ωcm	Conductividad específica S/cm
19	ITO 20 240°C	17,5	0,26	387	1,5859	0,68	1,481
20	ITO 20 550°C	14,7	0,70	350	1,5004	0,51	1,948
21	ITO 30 -	41,8	5,95	885	1,6299	3,68	0,272
22	ITO 30 -	51,2	1,49	647	1,6141	3,31	0,302
23	ITO 30 240°C	4,5	0,14	620	1,5817	0,28	3,554
24	ITO 30 550°C	3,5	0,17	563	1,5167	0,20	5,106
25	ITO 40 -	15,2	0,50	1618	1,6339	2,45	0,407
26	ITO 40 -	24,8	0,57	1191	1,6342	2,95	0,338
27	ITO 40 240 °C	2,1	0,05	1152	1,5971	0,24	4,148

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia de Ωcm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	especifica
28	ITO 550 °C	1,6	0,51	1048	1,5189	0,16		6,103	
n.m. : no medido.									

Tabla 8

Nº	ITS	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice de refracción	Resistencia de capa (Ω/cm)	Resistencia específica (Ω/cm)	Conductividad específica (S/cm)
1	05	-	170,1	1,24	683	1,5241	11,79	0,085	
2	05	-	235,3	5,35	441	1,6119	10,37	0,096	
3	05	240 °C	16,6	0,25	425	1,5915	0,70	1,421	
4	05	550 °C	7,0	0,15	408	1,5131	0,29	3,494	
5	10	-	183,5	2,34	752	1,5895	13,80	0,072	
6	10	-	227,0	5,63	522	1,5997	11,85	0,084	
7	10	240 °C	11,7	0,19	486	1,5748	0,57	1,755	
8	10	550 °C	7,6	0,15	413	1,5653	0,31	3,194	
9	20	-	424,0	11,27	1022	1,5844	43,33	0,023	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kJ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia específica Ωcm	Conductividad específica S/cm
ITS 10 20	-	509,9	13,87	680	1,5823	35,18	0,028
ITS 11 20	240 °C	28,1	0,69	649	1,5561	1,82	0,548
ITS 12 20	550 °C	20,8	0,60	571	1,6014	1,19	0,843
ITS 13 30	-	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
ITS 14 30	-	1818,4	472,73	748	1,5448	136,02	0,007
ITS 15 30	240 °C	76,2	3,83	854	15,917	6,50	0,154
ITS 16 30	550 °C	53,0	2,65	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
ITO 17 20	-	299,6	4,12	589	1,6079	17,65	0,057
ITO 18 20	-	227,7	7,36	383	1,6259	8,72	0,115

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia específica Ωcm	Conductividad S/cm	Resistencia específica
ITO 19 20	240 °C	16,9	0,19	387	1,5859	0,66	1,526	
ITO 20 20	550 °C	15,3	0,37	350	1,5004	0,54	1,868	
ITO 21 30	-	25,6	0,53	885	1,6289	2,27	0,441	
ITO 22 30	-	44,2	0,61	647	1,6141	2,86	0,349	
ITO 23 30	240 °C	4,8	0,14	620	1,5817	0,30	3,374	
ITO 24 30	550 °C	3,5	0,09	563	1,5167	0,19	5,132	
ITO 25 40	-	11,5	0,16	1618	1,6339	1,86	0,539	
ITO 26 40	-	18,4	0,56	1191	1,6342	2,19	0,457	
ITO 27 40	240 °C	3,1	0,06	1152	1,5971	0,36	2,760	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia de Ωcm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Resistencia específica
28	ITO 40 550 °C	1,6	0,06	1048	1,5189	0,17		5,826	
n.m. : no medido.									

Tabla 9

Nº	ITS	Tratamiento térmico	Resistencia (kD/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	de	Resistencia Ω cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	específica
1	05	-	113,1	2,20	693	1,5241		7,84		0,128	
2	05	-	122,4	4,43	441	1,6119		5,40		0,165	
3	05	240°C	11,4	0,18	425	1,5915		0,48		2,073	
4	05	550°C	4,5	0,20	408	1,5131		0,18		5,492	
5	10	-	99,4	8,65	752	1,5895		7,47		0,134	
6	10	-	105,8	11,95	522	1,5997		5,52		0,181	
7	10	240°C	10,4	0,67	486	1,5748		0,51		1,979	
8	10	550°C	4,8	0,13	413	1,5653		0,20		5,087	
9	20	-	246,2	11,58	1022	1,5844		25,16		0,040	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	Resistencia de Ω/cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Resistencia específica
ITS 10 20	-	280,5	46,04	690	1,5823	19,35		0,052	
ITS 11 20	240°C	23,6	0,41	649	1,5561	1,53		0,653	
ITS 12 20	550°C	12,8	0,41	571	1,6014	0,73		1,371	
ITS 13 30	-	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
ITS 14 30	-	969,9	165,06	748	1,5446	72,55		0,014	
ITS 15 30	240°C	61,6	4,76	854	15,917	5,26		0,190	
ITS 16 30	550°C	36,8	2,62	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
ITO 17 20	-	333,6	4,45	589	1,6079	18,65		0,051	
ITO 18 20	-	244,9	10,69	383	1,6259	9,38		0,107	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (k Ω /sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia de Ω cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Resistencia específica
19	ITO 20 240°C	16,7	0,51	387	1,5859	0,65		1,545	
20	ITO 20 550°C	10,0	0,82	350	1,5004	0,35		2,860	
21	ITO 30 -	31,0	1,50	885	1,6299	2,74		0,365	
22	ITO 30 -	48,0	1,01	647	1,6141	3,11		0,322	
23	ITO 30 240°C	4,8	0,12	620	1,5817	0,30		3,376	
24	ITO 30 550°C	2,3	0,18	563	1,5167	0,13		7,583	
25	ITO 40 -	12,6	0,19	1618	1,6339	2,04		0,490	
26	ITO 40 -	21,0	0,29	1191	1,6342	2,50		0,400	
27	ITO 40 240°C	3,0	0,11	1152	1,5971	0,34		2,924	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	Resistencia Ω/cm	Conductividad específica S/cm
28	ITO	1,2	0,05	1048	1,5189	0,12	8,234
40	550°C						
n.m. : no medido.							

Tabla 10

Nº	ITS	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	de	Resistencia específica Ωcm	Conductividad específica S/cm
1	ITS 05	-	113,1	2,20	693	1,5241		7,84	0,128
2	ITS 05	-	122,4	4,43	441	1,6119		5,40	0,185
3	ITS 05	240 °C	11,4	0,18	425	1,5915		0,48	2,073
4	ITS 05	550 °C	4,5	0,20	408	1,5131		0,18	5,492
5	ITS 10	-	99,4	8,65	752	1,5895		7,47	0,134
6	ITS 10	-	105,8	11,95	522	1,5997		5,52	0,181
7	ITS 10	240 °C	10,4	0,67	486	1,5748		0,51	1,979
8	ITS 10	550 °C	4,8	0,13	413	1,5653		0,20	5,087
9	ITS 20	-	246,2	11,58	1022	1,5844		25,16	0,040

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice de refracción	Resistencia Ω/cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Resistencia específica
10 ITS 20	-	280,5	46,04	690	1,5823	19,35		0,052	
11 ITS 20	240 °C	23,6	0,41	649	1,5561	1,53		0,653	
12 ITS 20	550 °C	12,8	0,41	571	1,6014	0,73		1,371	
13 ITS 30	-	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
14 ITS 30	-	969,9	165,06	748	1,5448	72,55		0,014	
15 ITS 30	240 °C	61,6	4,76	854	15,917	5,26		0,190	
16 ITS 30	550°C	36,8	2,62	n.m.	n.m.	n.m.		n.m.	
17 ITO 20	-	333,6	4,45	589	1,6079	19,65		0,051	
18 ITO 20	-	244,9	10,69	383	1,6259	9,38		0,107	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	Resistencia de capa (Ω/cm)	Resistencia específica (Ω/cm)	Conductividad específica (S/cm)
19	ITO 20 240 °C	16,7	0,51	387	1,5859	0,65		1,545
20	ITO 20 550 °C	10,0	0,82	350	1,5004	0,35		2,860
21	ITO 30 -	31,0	1,50	885	1,6289	2,74		0,365
22	ITO 30 -	48,0	1,01	647	1,6141	3,11		0,322
23	ITO 30 240 °C	4,8	0,12	620	1,5817	0,30		3,376
24	ITO 30 550 °C	2,3	0,18	563	1,5167	0,13		7,583
25	ITO 40 -	12,6	0,19	1618	1,6339	2,04		0,490
26	ITO 40 -	21,0	0,28	1191	1,6342	2,50		0,400
27	ITO 40 240 °C	3,0	0,11	1152	1,5971	0,34		2,924

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia de Ω.cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Resistencia específica
28	ITO 550 °C	1,2	0,05	1048	1,5189	0,12		8,234	
40									
n.m. : no medido.									

Tabla 11

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	índice refracción	Resistencia de capa (Ω/cm)	Resistencia específica (Ω/cm)	Conductividad específica (S/cm)
1	ITS 05	91,5	2,83	693	1,5241	6,34		0,158
2	ITS 05	101,8	2,27	441	1,6119	4,49		0,223
3	ITS 05 240 °C	10,1	0,09	425	1,5915	0,43		2,329
4	ITS 05 550 °C	3,7	0,08	408	1,5131	0,15		6,565
5	ITS 10	82,9	4,12	752	1,5995	6,23		0,160
6	ITS 10	88,0	6,45	522	1,5997	4,59		0,218
7	ITS 10 240 °C	9,5	0,41	486	1,5748	0,46		2,159
8	ITS 10 550 °C	4,0	0,17	413	1,5653	0,17		6,040
9	ITS 20	164,3	80,57	1022	1,5944	16,79		0,060

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	de Resistencia de	Resistencia específica	Conductividad específica
						Ωcm	S/cm	
10	ITS 20	222,0	7,42	690	1,5823	15,32	0,065	
11	ITS 240 °C 20	21,3	0,24	649	1,5561	1,38	0,725	
12	ITS 550 °C 20	11,5	0,74	571	1,6014	0,65	1,527	
13	ITS 30	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
14	ITS 30	840,8	325,80	748	1,5446	62,89	0,016	
15	ITS 240 °C 30	54,8	1,22	854	15,917	4,68	0,214	
16	ITS 550 °C 30	32,2	2,97	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	
17	ITO 20	356,1	16,32	589	1,6079	20,98	0,048	
18	ITO 20	253,7	22,87	383	1,6259	9,72	0,103	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia de capa (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	Resistencia específica Ωcm	Conductividad S/cm	Resistencia específica
19	ITO 240 °C	17,5	0,29	387	1,5859	0,68	1,478	
20	ITO 550°C	7,5	0,43	350	1,5004	0,26	3,831	
21	ITO -	32,8	1,03	885	1,6299	2,90	0,344	
22	ITO -	50,2	1,39	647	1,6141	3,25	0,308	
23	ITO 240 °C	4,4	0,10	620	1,5817	0,27	3,705	
24	ITO 550°C	1,7	0,09	563	1,5167	0,10	10,192	
25	ITO -	13,9	0,15	1618	1,6339	2,25	0,444	
26	ITO -	21,9	0,36	1191	1,6342	2,61	0,383	
27	ITO 240 °C	2,5	0,13	1152	1,5971	0,28	3,515	

Nº	Tratamiento térmico	Resistencia (kΩ/sq)	Desviación estándar	Grosor de capa (nm)	Índice refracción	Resistencia de Ω/cm	Resistencia específica	Conductividad S/cm	Resistencia específica
28	ITO 550 °C	0,9	0,02	1048	1,5189	0,09		11,085	
40									
n.m. : no medido.									

ES 2 713 553 T3

Tabla 12

Nº		Tratamiento subsiguiente	% de transmisión		% de neblina		% de claridad	
			Valor medio	Desv. estándar	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar
1	ITS 05	-	92,30	0,06	1,59	0,04	99,00	0,15
2	ITS 05	-	91,90	0,35	3,08	0,44	97,40	0,45
3	ITS 05	240 °C	92,00	0,06	1,53	0,61	98,80	0,10
4	ITS 05	550°	93,20	0,00	1,44	0,03	99,10	0,10
5	ITS 10	-	90,00	3,26	1,49	0,16	99,30	0,12
6	ITS 10	-	92,60	0,10	1,65	0,07	99,00	0,17
7	ITS 10	240 °C	91,60	0,06	1,66	0,10	99,00	0,06
8	ITS 10	550°	92,30	0,06	1,42	0,00	99,30	0,10
9	ITS 20	-	90,80	0,06	2,25	0,10	98,00	0,30
10	ITS 20	-	91,20	0,06	1,87	0,04	98,30	0,31
11	ITS 20	240 °C	89,80	0,10	2,16	0,00	98,60	0,17
12	ITS 20	550°	91,20	0,00	2,55	0,06	98,80	0,06
13	ITS 30	-	88,90	0,71	7,09	0,75	92,70	1,00
14	ITS 30	-	90,20	0,06	5,65	0,34	95,20	0,70
15	ITS 30	240 °C	88	0,32	8,62	0,3	95,5	0,7
16	ITS 30	550°	88,10	0,21	12,00	0,98	94,30	0,15
17	ITO 20	-	91,10	0,06	1,49	0,00	99,00	0,06
18	ITO 20	-	91,30	0,00	2,74	0,00	98,70	0,00
19	ITO 20	240 °C	92,00	0,00	2,51	0,00	98,80	0,06
20	ITO 20	550°	93,10	0,06	1,49	0,09	99,20	0,10

ES 2 713 553 T3

Nº		Tratamiento subsiguiente	% de transmisión		% de neblina		% de claridad	
			Valor medio	Desv. estándar	Valor medio	Desviación estándar	Valor medio	Desviación estándar
21	ITO 30	-	90,50	0,40	0,89	0,07	99,50	0,00
22	ITO 30	-	91,60	0,21	1,34	0,03	99,30	0,00
23	ITO 30	240 °C	91,70	0,06	1,31	0,11	99,30	0,00
24	ITO 30	550°	93,00	0,06	0,94	0,05	99,50	0,06
25	ITO 40	-	88,80	0,15	0,69	0,13	99,40	0,00
26	ITO 40	-	89,90	0,06	0,63	0,03	99,30	0,06
27	ITO 40	240 °C	91,10	0,06	0,64	0,35	99,20	0,06
28	ITO 40	550°	92,50	0,06	1,04	0,00	99,50	0,06

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de revestimientos y/o cuerpos moldeados a base de óxido de indio-estaño (ITO) que contiene los siguientes pasos:

a) producción de una composición que contiene

- 5 a1) nanopartículas de ITO; y
- a2) al menos un compuesto hidrolizable del grupo 4, 5, 6, 13 o 14 del sistema periódico;
- a3) al menos un agente aglutinante inorgánico con modificación orgánica;
- b) aplicación de la composición de revestimiento sobre un sustrato o introducción de la composición en un molde;
- 10 c) endurecimiento de la composición, comprendiendo el endurecimiento un tratamiento térmico a 200°C hasta 600°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que las nanopartículas de ITO están modificadas superficialmente.

15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la composición contiene entre un 1 y un 30 % en peso de al menos el compuesto hidrolizable del grupo 4, 5, 6, 13 o 14 del sistema periódico, calculado como el correspondiente óxido del compuesto, referido al contenido en nanopartículas de ITO.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el compuesto hidrolizable es un compuesto de la fórmula



20 siendo M un metal, representando X un resto hidrolizable, y correspondiendo a a la valencia de M, siendo M Ti, Zr, Al o Sn.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que X se selecciona a partir del grupo que comprende átomos de halógeno, grupos alcoxi, grupos alquilcarbonilo o grupos aciloxi.

25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente aglutinante inorgánico con modificación orgánica comprende al menos un silano hidrolizable de la fórmula R_nSiX_{4-n} , representando X restos hidrolizables y R un resto no hidrolizable, representando n 1, 2 o 3.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el resto no hidrolizable presenta al menos un grupo funcional, a través del cual es posible una reticulación.

30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la composición presenta solo uno o varios agentes aglutinantes inorgánicos con modificación orgánica.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el contenido en nanopartículas de ITO en la capa endurecida o el cuerpo moldeado se sitúa por encima de un 70 % en peso.

35 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el endurecimiento del revestimiento se efectúa también mediante luz UV.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, tras el endurecimiento, se efectúa un tratamiento térmico a temperaturas de 200 a 600°C.

40 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, en estado endurecido, el contenido en agentes aglutinantes, referido a los componentes inorgánicos, se sitúa entre un 1 y un 20 % en peso de la capa, referido al óxido del respectivo agente aglutinante.

13.- Revestimientos o cuerpos moldeados obtenibles según una de las reivindicaciones 1 a 12.

14.- Artículos que contienen un revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.

15.- Empleo de un revestimiento o de un cuerpo moldeado según la reivindicación 13 o de un artículo según la reivindicación 14 para fines micro- y/u optoelectrónicos.

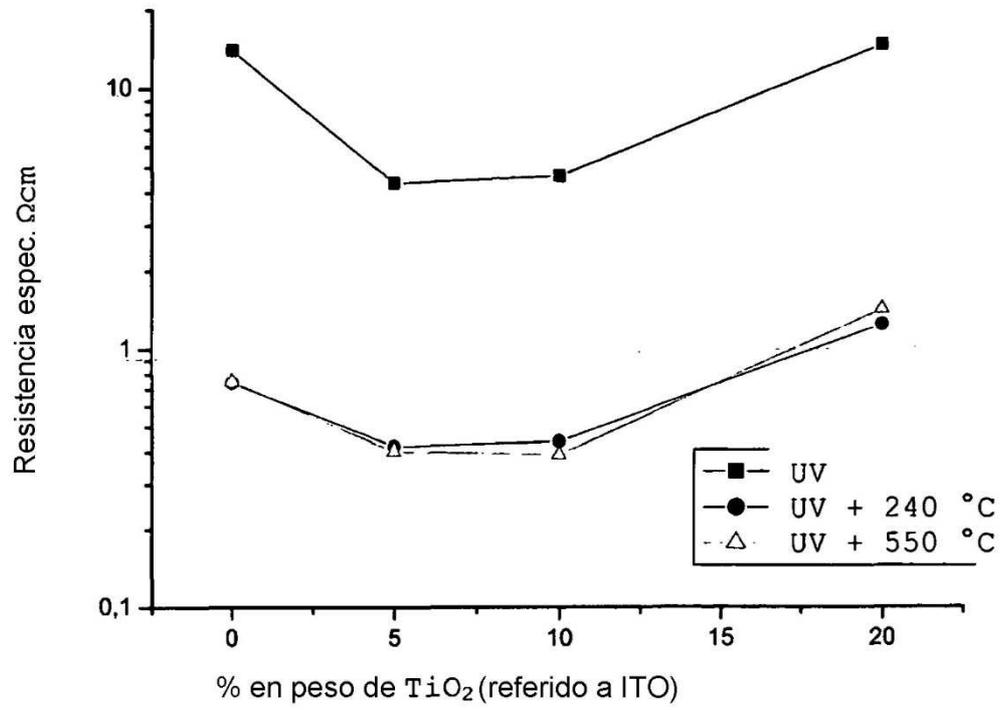


Fig. 1

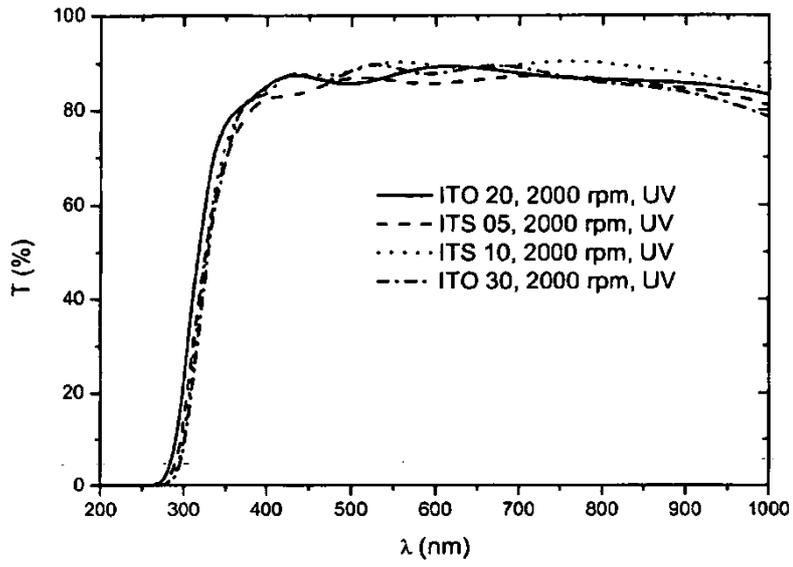


Fig. 2a

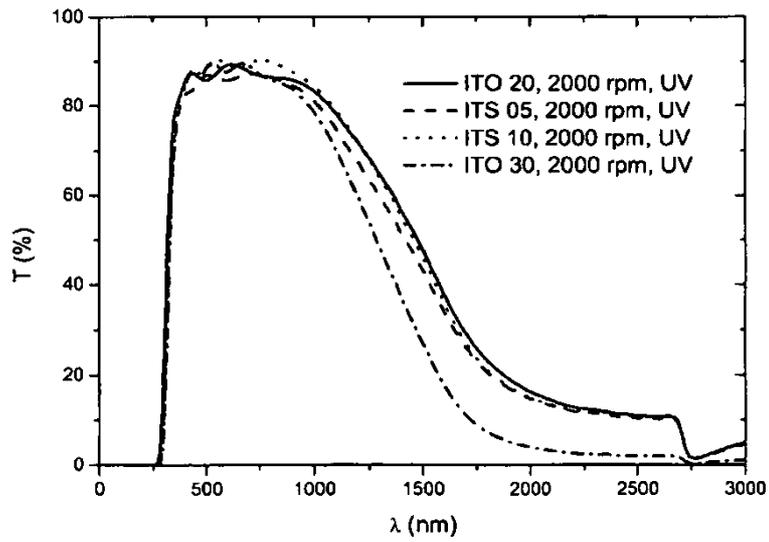


Fig. 2b

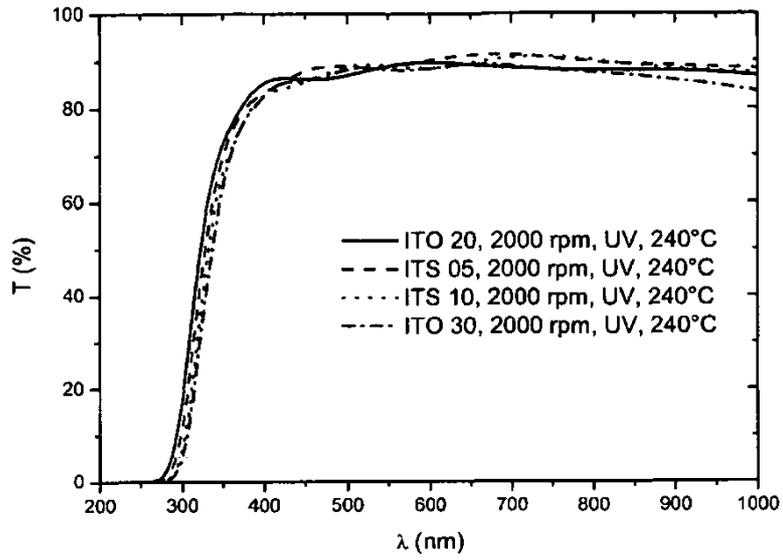


Fig. 2c

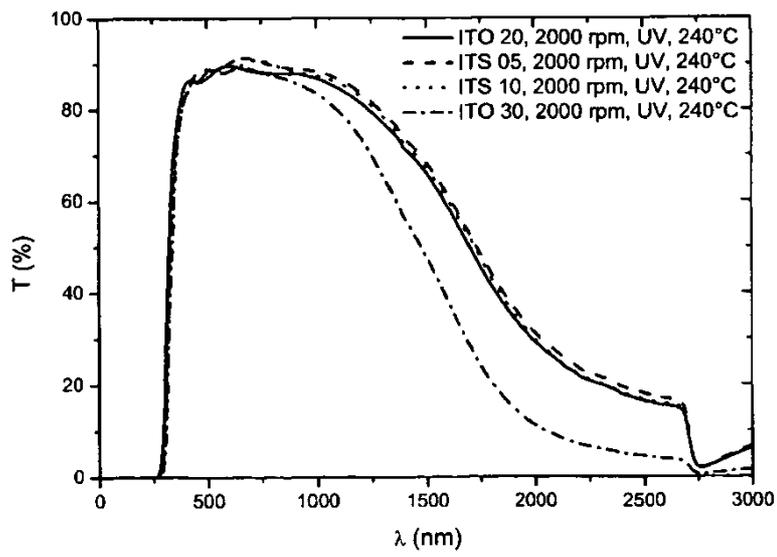


Fig. 2d

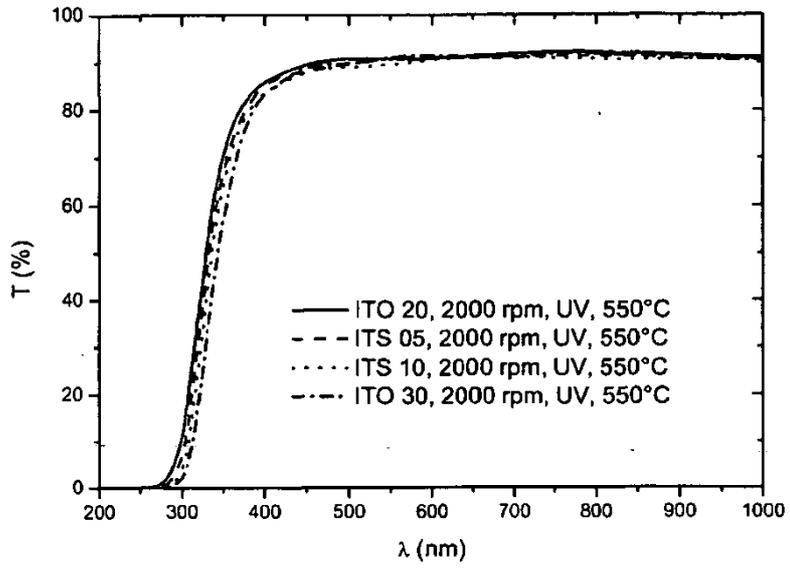


Fig. 2e

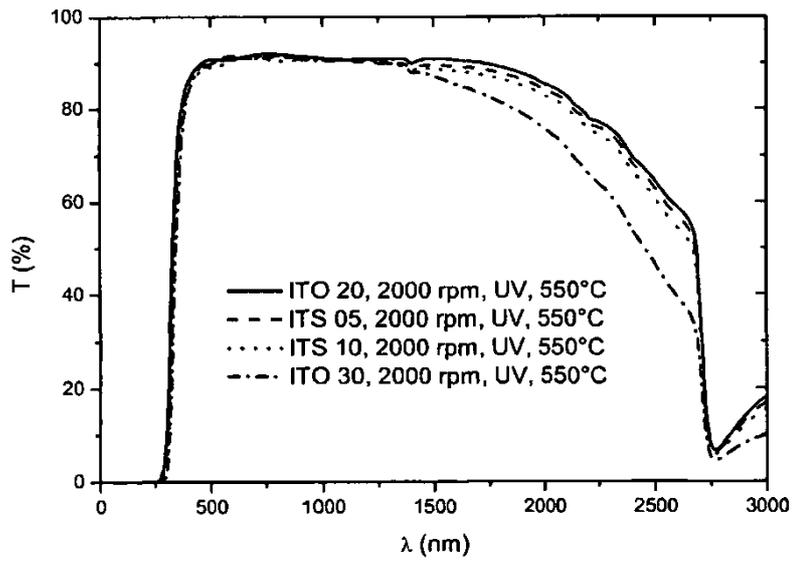


Fig. 2f

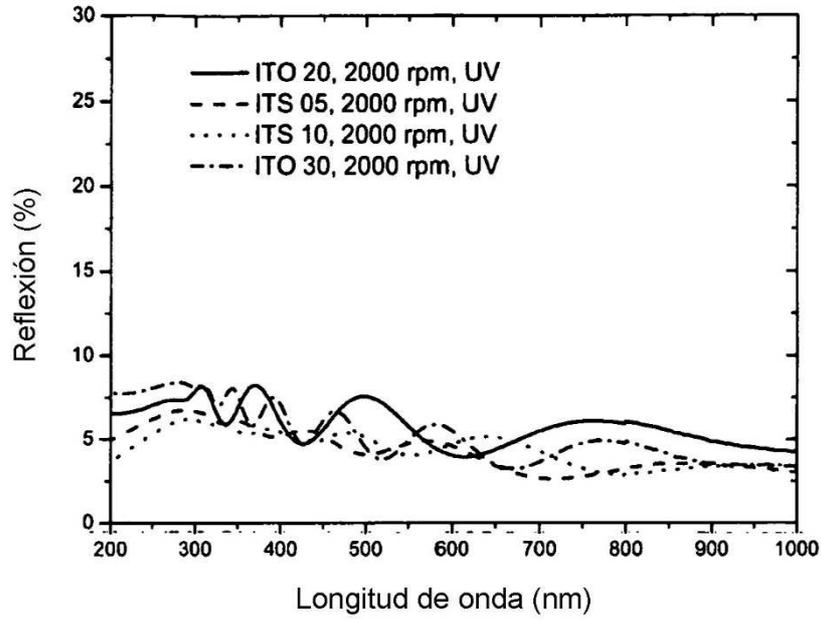


Fig. 3a

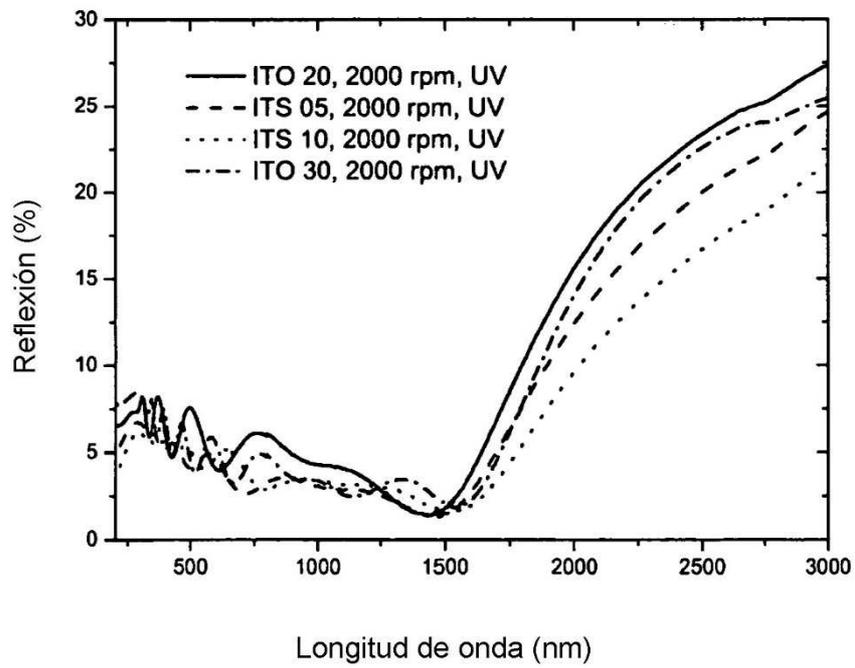


Fig. 3b

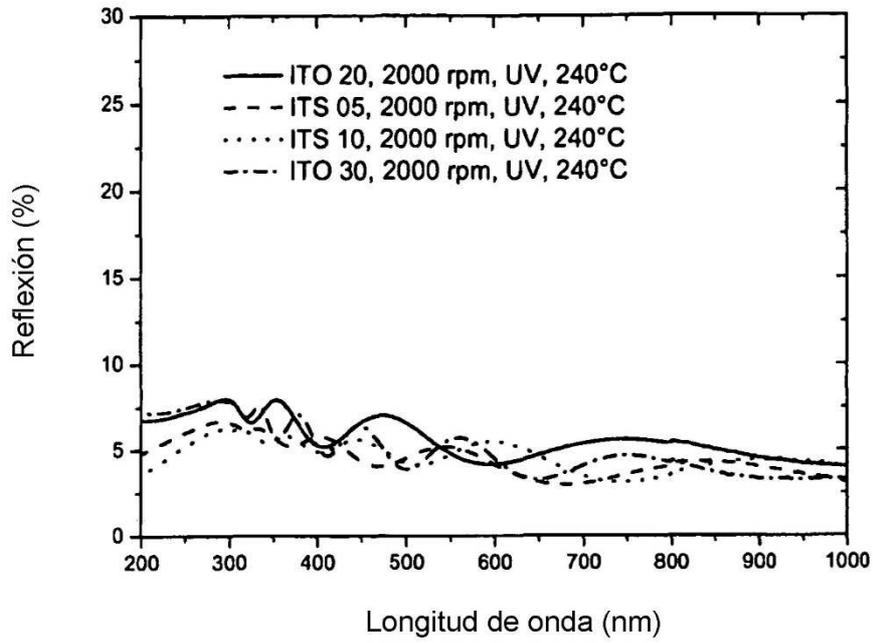


Fig. 3c

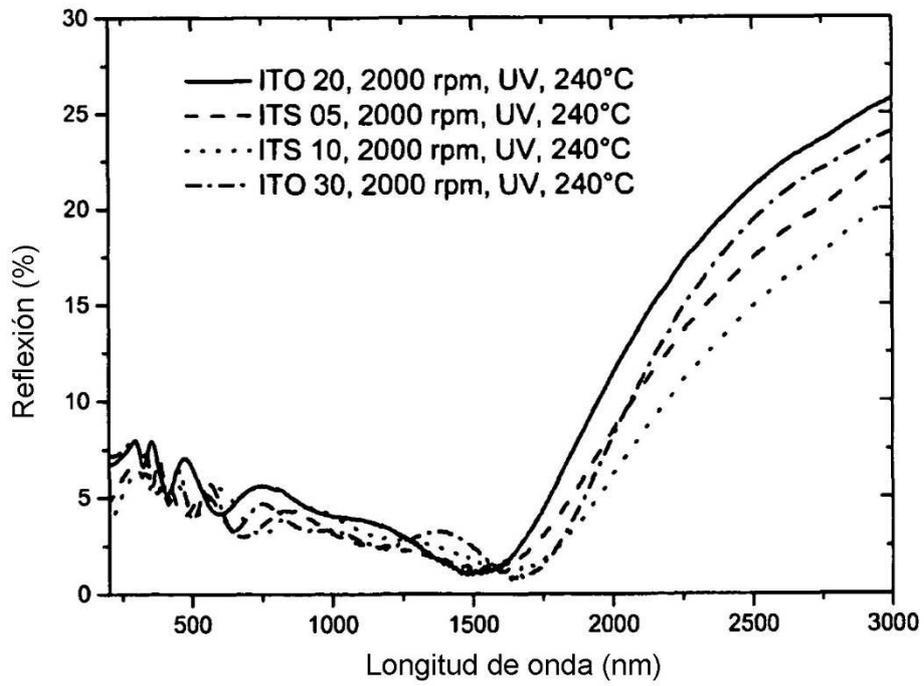


Fig. 3d

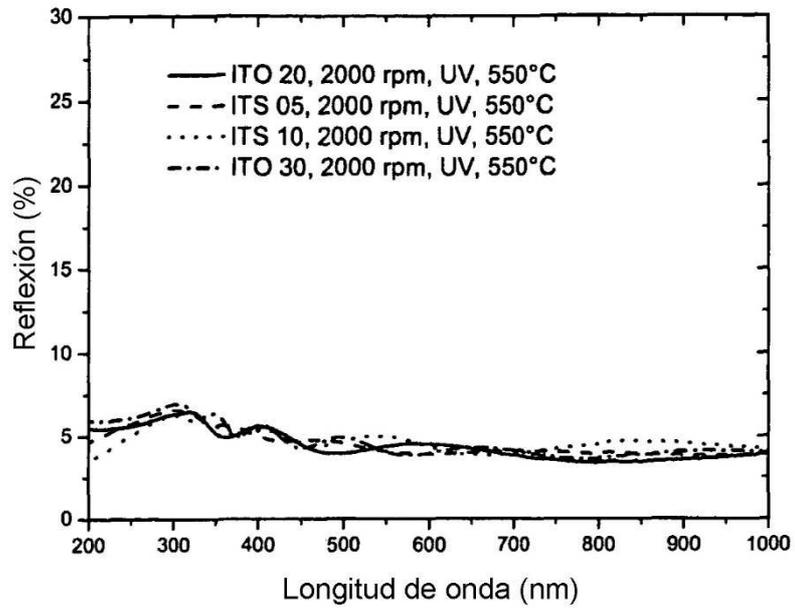


Fig. 3e

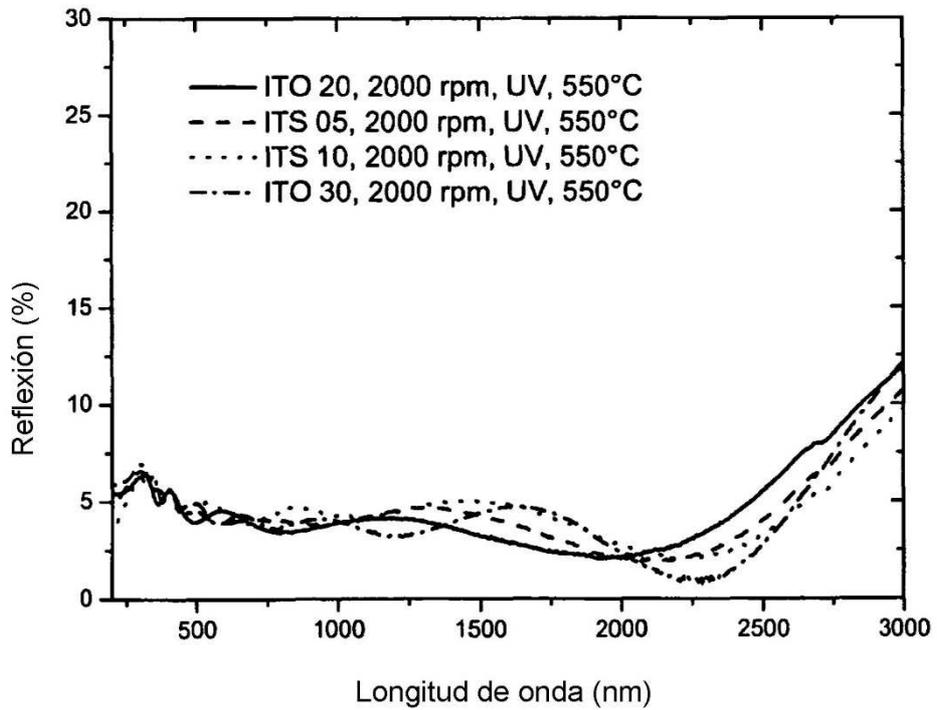


Fig. 3f