

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 611**

51 Int. Cl.:

C04B 41/87 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2014** **E 14177717 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2020** **EP 2975012**

54 Título: **Procedimiento para la producción de recubrimientos conductores de electricidad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.02.2021

73 Titular/es:

ERLUS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Hauptstrasse 106
84088 Neufahrn, DE

72 Inventor/es:

BAHNEMANN, DETLEF;
FLEISCH, MANUEL;
GAST, EDUARD;
HACKER, ALOIS;
ACKERHANS, CARSTEN y
STOLL, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 804 611 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de recubrimientos conductores de electricidad

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un recubrimiento conductor de electricidad que comprende óxido de estaño dopado con volframio.
- [0002]** El desarrollo de recubrimientos conductores transparentes es un campo de intensos esfuerzos de investigación. La razón de este gran interés es, sobre todo, el rápido crecimiento de la demanda de módulos
10 fotovoltaicos, por ejemplo, celdas solares, o de módulos o dispositivos optoelectrónicos como teléfonos inteligentes o tabletas.
- [0003]** Los materiales utilizados deben presentar buena conductividad eléctrica y preferentemente una alta transparencia óptica. Un precio bajo, un procedimiento de aplicación simple y baja toxicidad también son ventajas.
15
- [0004]** Los materiales comunes con un amplio uso comercial son el óxido de estaño (IV) dopado con indio (ITO) y el óxido de estaño (IV) dopado con flúor (FTO).
- [0005]** Los materiales utilizados generalmente se aplican al vacío por pulverización catódica. Esto conduce a
20 excelentes conductividades y altas transparencias ópticas.
- [0006]** Sin embargo, la pulverización es un procedimiento relativamente complejo. Además, pueden surgir subproductos tóxicos del flúor utilizado, por ejemplo, en la producción de un recubrimiento de óxido de estaño (IV) dopado con flúor.
25
- [0007]** Por el contrario, el uso de óxido de estaño (IV) dopado con indio es muy costoso. Otros recubrimientos conductores transparentes conocidos del estado de la técnica son, por ejemplo, óxido de estaño (IV) dopado con antimonio (ATO) u óxido de estaño (IV) dopado con volframio (IV).
- 30 **[0008]** La literatura no patentada Huang et al. (J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010 (54), página 276 a 281) describe films de óxido de estaño dopados con volframio conductores transparentes que se han depositado en sustratos de vidrio de cuarzo utilizando la técnica sol-gel.
- [0009]** A partir de la literatura no patentada, Huang et al. (2010), página 280, la concentración de dopaje de
35 volframio tiene un efecto supresor sobre el crecimiento de films policristalinos.
- [0010]** La literatura no patentada Huang (2009) Thin Solid Films, 2010 (518), páginas 1892 a 1896) describe films amorfos de óxido de estaño dopado con volframio y su producción.
- 40 **[0011]** La solicitud de patente china CN 101413099 A describe la producción de films de óxido de estaño (IV) dopados con volframio policristalino utilizando deposición por plasma de pulso (PPD, del inglés *pulse plasma deposition*), donde el dióxido de estaño y el volframio metálico se trituran, mezclan, preforman y sinterizan en un material en forma de bloque, que se transfiere a sustratos de vidrio de cuarzo mediante deposición de plasma por pulsos.
45
- [0012]** El procedimiento descrito es complejo. Por ejemplo, el volframio elemental utilizado se oxida en presencia de óxido de estaño (IV) durante 12 horas a 800 °C y el óxido mixto obtenido se muele para lograr una mezcla homogénea del óxido mixto. El polvo mixto de óxido mixto se sinteriza posteriormente a 850 °C durante 12 h para obtener un objetivo de PPD que se puede vaporizar por medio de un chorro de plasma.
50
- [0013]** Huang et al., Thin Solid Films 518 (2010) 1892-1896 se refieren a estudios de films de óxido de estaño dopados con volframio con respecto a las propiedades eléctricas y ópticas estructurales. El documento US 2.692.836 se refiere a un procedimiento para aumentar la conductividad eléctrica de films de óxido de estaño. El documento DE 37 42 373 A1 se refiere a un procedimiento para recubrir vidrio y vidrio plano recubierto. Por lo tanto, el objeto de la
55 presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un recubrimiento conductor de electricidad que sea fácil y económico de usar y que permita la provisión de un recubrimiento que presente buena conductividad eléctrica.
- [0014]** Además, el recubrimiento conductor de electricidad producido mediante el procedimiento según la
60 invención debe ser altamente resistente a la temperatura y químicamente estable contra la corrosión.
- [0015]** El objeto de la presente invención se logra mediante la provisión de un procedimiento para producir un recubrimiento conductor de electricidad según la reivindicación 1.
- 65 **[0016]** Las realizaciones preferidas del procedimiento según la invención se especifican en las reivindicaciones

dependientes 2 a 5.

[0017] El procedimiento según la invención para producir un recubrimiento conductor de electricidad que comprende o consiste en óxido de estaño dopado con volframio cristalino, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino, comprende la etapa siguiente:

a) Pirolizar por pulverización una disolución que contiene al menos un compuesto de estaño soluble y al menos un compuesto de volframio soluble en un disolvente en presencia de oxígeno o compuesto(s) liberador(es) de oxígeno produciendo una capa cristalina que contiene óxido de estaño dopado con volframio, preferentemente una capa cristalina que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio, donde la pirólisis por pulverización tiene lugar en intervalos comprendidos entre 0,1 y 10 segundos y el recubrimiento conductor de electricidad presenta un espesor de capa en un intervalo comprendido entre 170 y 5000 nm.

[0018] Los inventores han encontrado sorprendentemente que una capa que contiene óxido de estaño dopado con volframio, preferentemente una capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio, que es esencialmente cristalina, preferentemente cristalina, puede depositarse usando el procedimiento según la invención.

[0019] Un recubrimiento conductor de electricidad, que se produjo preferentemente por el procedimiento según la invención, comprende óxido de estaño cristalino dopado con volframio, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con volframio. El recubrimiento conductor de electricidad consiste preferentemente en óxido de estaño dopado con volframio cristalino, preferentemente en óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino.

[0020] El recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención presenta un espesor de capa de un intervalo comprendido entre 170 y 5000 nm, preferentemente de un intervalo comprendido entre 450 y 3400 nm, preferentemente de un intervalo comprendido entre 780 y 2700 nm, más preferentemente de un intervalo comprendido entre 1000 y 2000 nm.

[0021] En una realización preferida del procedimiento según la invención, se usa un disolvente orgánico como disolvente, donde el disolvente orgánico contiene preferentemente menos del 15 % en volumen de agua, más preferentemente menos del 9 % en volumen de agua, incluso más preferentemente menos del 5 % en volumen de agua, cada uno basado en el volumen total del disolvente.

[0022] Los disolventes orgánicos adecuados son preferentemente alcoholes alifáticos, éteres alifáticos, cetonas alifáticas, aldehídos alifáticos y mezclas de los mismos.

[0023] Según una variante preferida, los alcoholes alifáticos se usan como disolventes orgánicos. Los alcoholes alifáticos son preferentemente metanol, etanol o mezclas de los mismos. El etanol se usa muy preferentemente como disolvente orgánico.

[0024] En una variante preferida adicional del procedimiento según la invención, las sales de estaño, preferentemente sales de estaño (IV), se usan como el compuesto de estaño, preferentemente el compuesto de estaño (IV). Las sales de estaño adecuadas, preferentemente sales de estaño (IV), son preferentemente sales de estaño solubles en disolventes orgánicos. Las sales de estaño, más preferentemente sales de estaño (IV), son preferentemente solubles en alcohol alifático, preferentemente metanol, etanol o mezclas de los mismos. Las sales de estaño, más preferentemente sales de estaño (IV), son sumamente preferentemente solubles en etanol.

[0025] El etanol usado preferentemente es etanol de grado técnico con un contenido de etanol de aproximadamente 96 a 99 % en volumen. Por lo tanto, el etanol puede contener agentes desnaturalizantes, por ejemplo metiletilcetona y/o agua en una cantidad entre aproximadamente 1 y 4 % en volumen. Por supuesto, también se puede usar etanol puro y seco.

[0026] Las sales de estaño adecuadas, preferentemente sales de estaño (IV), incluyen, por ejemplo, halogenuros de estaño, preferentemente halogenuros de estaño (IV), que se seleccionan de entre el grupo que consiste en cloruro de estaño (IV), bromuro de estaño (IV) y yoduro de estaño (IV), hidratos de los mismos, complejos de los mismos y mezclas de los mismos. Otras sales de estaño adecuadas, preferentemente sales de estaño (IV), incluyen, por ejemplo, sulfato de estaño (IV), nitrato de estaño (IV), hidratos de los mismos, complejos de los mismos o mezclas de los mismos.

[0027] Un hidrato adecuado es, por ejemplo, cloruro de estaño (IV) pentahidrato.

[0028] Los complejos adecuados son, por ejemplo, ácido hexaclorotánico $H_2[SnCl_6]$ o hexahidrato de ácido hexaclorotánico $H_2SnCl_6 \times 6 H_2O$ o hexacloro estanato de amonio $(NH_4)_2[SnCl_6]$.

[0029] Además, los compuestos organometálicos de estaño, preferentemente compuestos organometálicos de estaño (IV), son muy adecuados. Los compuestos organometálicos de estaño adecuados para los fines de la presente

invención son, por ejemplo, acetato de estaño (IV), dicloruro de estaño (IV) bis(acetilacetato), dibromuro de estaño (IV) bis(acetilacetato), terc-butóxido de estaño (IV), tetrakis(dimetilamido) estaño (IV), isopropóxido de estaño (IV), mono-, di-, tri-, tetrabutilo de estaño. Además, para los propósitos de la invención puede usarse R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 , $RSnX_3$, donde preferiblemente R es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 6, átomos de carbono, independientemente uno de otro. Los radicales hidrocarbonados se seleccionan preferentemente independientemente uno del otro de entre el grupo que consiste en radicales formilo, alquilo, arilo, alilo, vinilo, acetilo y acilo. X es preferentemente halogenuro y/o hidroxilo. Cuando X es halogenuro, X se selecciona preferentemente de entre grupo que consiste en cloruro, bromuro, yoduro y mezclas de los mismos.

10 **[0030]** En lugar de compuestos organometálicos de estaño (IV), también se pueden usar compuestos de estaño (II), por ejemplo etilhexanoato de estaño (II).

[0031] En una realización preferida adicional, las sales de volframio, preferentemente sales de volframio (VI), se usan como compuestos de volframio, preferentemente compuestos de volframio (VI).

15 **[0032]** Las sales de volframio adecuadas, preferentemente sales de volframio (VI), son por ejemplo, halogenuros de volframio, preferentemente halogenuros de volframio (VI), que se seleccionan de entre el grupo que consiste en cloruro de volframio (VI), bromuro de volframio (VI), yoduro de volframio (VI) y mezclas de los mismos. Otras sales de volframio adecuadas, preferentemente sales de volframio (VI), incluyen, por ejemplo, sulfato de volframio (VI), nitrato de volframio (VI), hexacarbonilo de volframio (VI), oxiclururo de volframio (VI), óxido de dicloruro de volframio (VI), bis(terc-butylimino)bis(dimetilamino) volframio (VI) y/o etóxido de volframio (VI). Las sales de volframio mencionadas anteriormente también incluyen complejos e hidratos.

25 **[0033]** Los compuestos organometálicos de volframio también son muy adecuados para los fines de la presente invención. Por ejemplo, se pueden usar oxoalcóxidos de volframio, preferentemente con la fórmula química $WO(OR)_4$, donde R independientemente uno del otro es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. El radical hidrocarbonado puede ser, por ejemplo, terc-butilo, isopropilo, alquilo, OCH_2 -terc-butilo o mezclas de los mismos. Otros compuestos organometálicos adecuados son, por ejemplo, compuestos de β -dicetona/oxoalcóxido de volframio, preferentemente con la fórmula química $WO(OR)_3L$, donde R independientemente uno del otro es un radical hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente es terc-butilo y/o iso-propilo, y donde L es preferentemente un compuesto de β -dicetona, por ejemplo acetilacetato.

35 **[0034]** El oxígeno o el/los compuesto(s) gaseoso(s) liberador(es) de oxígeno adecuados se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en oxígeno, aire y mezclas de los mismos. Se usa preferentemente oxígeno o aire. Se prefiere el aire por la disponibilidad general.

40 **[0035]** En una realización preferida del procedimiento según la invención, la pirólisis por pulverización se lleva a cabo en presencia de al menos un gas portador, preferentemente inerte, que se selecciona de entre el grupo que consiste en helio, neón, argón, nitrógeno y mezclas de los mismos. Con este procedimiento, la pirólisis por pulverización se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, preferentemente aire. Por lo tanto, la disolución a pulverizar entra en contacto con los compuestos de estaño y volframio en esta variante del procedimiento solo en el momento del procedimiento de pulverización con uno o varios componentes liberadores de oxígeno, preferentemente aire.

45 **[0036]** La proporción de oxígeno o compuesto(s) gaseoso(s) liberador(es) de oxígeno está preferentemente comprendida en un intervalo entre 5 y 30 % en volumen, más preferentemente entre 18 y 22 % en volumen, en cada caso en función del volumen total de gas portador y oxígeno o compuesto gaseoso liberador de oxígeno o compuestos liberadores de oxígeno. La proporción de oxígeno en el aire es aproximadamente del 21 % en volumen.

50 **[0037]** La pirólisis por pulverización se realiza en intervalos. Los intervalos están comprendidos en el intervalo entre 0,1 y 10 segundos, preferentemente entre 0,5 y 5 segundos, más preferentemente entre 0,8 y 2 segundos. Un intervalo de 1 segundo ha demostrado ser muy adecuado.

55 **[0038]** En el caso de la pirólisis por pulverización en intervalos, el procedimiento de pulverización tiene lugar durante el período especificado. El período de la interrupción, es decir, el período donde no tiene lugar la pulverización, según una variante preferida, corresponde al período de la pulverización.

60 **[0039]** Por pulverización, es decir, la pulverización de la disolución a utilizar, el sustrato, preferentemente calentado, puede enfriarse. El sustrato puede recalentarse en el período de interrupción de la pirólisis por pulverización. El sustrato es preferentemente un sustrato cerámico, preferentemente una cerámica pesada, por ejemplo, una teja, ladrillo o una pared de fachada. El sustrato es preferentemente una teja.

[0040] El período de interrupción también se puede elegir para que sea más corto o más largo que el período del procedimiento de pulverización. La duración de la interrupción elegida dependerá de cuánto se enfría el sustrato

cuando se pulveriza la disolución y cuánto tiempo tarda el sustrato en calentarse a la temperatura deseada.

[0041] La pirólisis por pulverización, que tiene lugar en un intervalo de 1 s, seguido de una interrupción de 1 s, ha demostrado ser adecuada. Estos intervalos se repiten hasta que se haya aplicado el espesor de capa deseado, por ejemplo, entre 10 y 500 veces o entre 15 y 200 veces o entre 20 y 100 veces o entre 25 y 50 veces.

[0042] La temperatura del sustrato es preferentemente de al menos 400 °C, más preferentemente de al menos 450 °C. La temperatura del sustrato está preferentemente comprendida en un intervalo entre 400 °C y 1300 °C, más preferentemente entre 450 °C y 1000 °C, incluso más preferentemente entre 500 °C y 750 °C, incluso más preferentemente entre 550 °C y 700 °C.

[0043] El sustrato se puede calentar utilizando los medios técnicos habituales, por ejemplo mediante calentamiento por resistencia y/o mediante irradiación con radiación IR.

[0044] En una variante preferida adicional de la invención, el sustrato y el recubrimiento conductor de electricidad aplicado presentan un coeficiente de expansión térmica muy similar, preferentemente casi idéntico. Según un desarrollo preferido de la invención, la desviación porcentual en el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento producido según la invención, en función del coeficiente de expansión térmica del sustrato, es inferior al 10 %, preferentemente inferior al 7 %, incluso más preferentemente inferior al 5 %, incluso más preferentemente al 0 %. En particular, en el caso de un sustrato cerámico, por ejemplo, una teja, es esencial que no se produzcan daños debido a tensiones térmicas cuando se exponen al sol. Por ejemplo, las tejas pueden calentarse a temperaturas de hasta 60 °C o 70 °C en un tejado en verano o enfriarse a -25 °C o -35 °C en invierno, por ejemplo.

[0045] En una realización preferida del procedimiento según la invención, se irradia ultrasonido durante la pirólisis por pulverización.

[0046] En el procedimiento según la invención, la disolución a aplicar al sustrato, que contiene al menos un compuesto de estaño soluble y al menos un compuesto de wolframio soluble, se aplica preferentemente en forma de gota al sustrato a revestir. La disolución se puede transferir en forma de gotas pulverizando con gas comprimido, por ejemplo, aire comprimido.

[0047] Cuando se irradia ultrasonido durante la pirólisis por pulverización, se puede reducir la proporción de gas comprimido, por ejemplo, aire comprimido, con el que se rocía la disolución que contiene al menos un compuesto de estaño soluble y al menos un compuesto de wolframio soluble.

[0048] Según una variante preferida de la invención, el gas comprimido, por ejemplo aire comprimido, se prescinde completamente. En esta variante del procedimiento, la disolución a aplicar se transforma en forma de gota mediante radiación de ultrasonido. En esta variante del procedimiento, la formación de gotas puede tener lugar por atomización en frío.

[0049] Al reducir el gas comprimido, preferentemente aire comprimido, durante el procedimiento de recubrimiento, la superficie del sustrato a recubrir se enfría menos. El gas comprimido, preferentemente el aire comprimido, provoca un enfriamiento no insignificante de la superficie del sustrato además de las gotas líquidas que se producen en la superficie del sustrato calentada. A este respecto, en una variante de procedimiento preferida, la disolución, que contiene al menos un compuesto de estaño soluble y al menos un compuesto de wolframio soluble, se aplica exclusivamente por medio de ultrasonidos. En esta variante del procedimiento, la superficie del sustrato que se va a recubrir se enfría menos mediante el procedimiento de pulverización o recubrimiento. Por lo tanto, preferentemente los intervalos de calentamiento para un calentamiento renovado de la superficie del sustrato se pueden acortar en la pulverización o recubrimiento mencionados anteriormente en intervalos.

[0050] Otra ventaja considerable de usar ultrasonido adicional o exclusivo es que el tamaño de gota de la disolución a aplicar se puede establecer de una manera definida. El recubrimiento conductor de electricidad se puede aplicar de forma controlada a través del tamaño de gota. Por ejemplo, el espesor de la capa del recubrimiento conductor de electricidad puede ajustarse de manera controlada.

[0051] Cuando se irradia ultrasonido, el tamaño de gota o el diámetro de gota está preferentemente en un intervalo comprendido entre 26 y 19 µm, más preferentemente entre 24 y 21 µm, incluso más preferentemente entre 23 y 22 µm.

[0052] El ultrasonido irradiado está preferentemente en un intervalo comprendido entre 40 y 60 kHz, más preferentemente entre 45 y 55 kHz, incluso más preferentemente entre 50 y 51 kHz.

[0053] La pirólisis por pulverización se lleva a cabo preferentemente a una presión en un intervalo entre 0,1 bar y 1 bar, más preferentemente entre 0,20 bar y 0,80 bar. Un intervalo entre 0,30 bar y 0,70 bar ha demostrado ser muy adecuado. La pirólisis por pulverización se lleva a cabo preferentemente a una presión de aproximadamente 0,5 bar.

Esta presión es la presión de pulverización con la que se pulveriza la disolución a utilizar. La pirólisis por pulverización se lleva a cabo preferentemente durante un período comprendido entre 1 s y 1 h, más preferentemente entre 10 s y 30 minutos, más preferentemente entre 15 s y 15 minutos, incluso más preferentemente entre 20 s y 5 minutos, incluso más preferentemente entre 20 s y 1 minuto.

5

[0054] Los inventores han descubierto que el espesor de la capa del recubrimiento conductor de electricidad producido usando el procedimiento según la invención puede ajustarse de manera simple al variar la presión y/o la frecuencia irradiada del ultrasonido y/o la duración del recubrimiento.

10 **[0055]** En términos de equipamiento, el procedimiento según la invención puede llevarse a cabo de una forma muy simple. La disolución, que contiene al menos un compuesto de estaño soluble y al menos un compuesto de wolframio soluble en un disolvente, puede aplicarse al sustrato preferentemente calentado mediante un atomizador ultrasónico convencional. La disolución a pulverizar se retira preferentemente de un recipiente de almacenamiento, preferentemente usando una bomba, y se alimenta al atomizador ultrasónico.

15

[0056] El sustrato se puede disponer, por ejemplo, en una placa calefactora y se puede calentar por la superficie opuesta a la superficie del sustrato a recubrir. El atomizador ultrasónico puede estar dispuesto de modo que sea móvil en los planos X e Y sobre la superficie a ser recubierta en una atmósfera de oxígeno, preferentemente aire. La distancia (eje Z) entre los atomizadores ultrasónicos es variablemente ajustable. Al barrer opcionalmente la superficie a recubrir con el atomizador ultrasónico, la disolución a pulverizar se puede aplicar hasta que se establezca el espesor de capa deseado o la conductividad eléctrica deseada. En esta realización del aparato, el oxígeno se suministra a través del aire ambiente. Alternativamente, la disolución que se aplicará a la superficie del sustrato puede, por supuesto, aplicarse usando una boquilla de pulverización convencional que usa gas comprimido, por ejemplo, aire comprimido.

20

25 **[0057]** El procedimiento según la invención se usa para producir un recubrimiento conductor de electricidad con un espesor de capa en un intervalo comprendido entre 170 nm y 5000 nm, preferentemente entre 450 y 3400 nm, preferentemente entre 780 y 2700 nm, preferentemente entre 1000 y 2000 nm.

[0058] Los inventores han encontrado además que el recubrimiento conductor de electricidad que comprende óxido de estaño dopado con wolframio cristalino, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con wolframio, preferentemente producido usando el procedimiento según la invención, presenta una alta estabilidad mecánica. La alta estabilidad mecánica evita, por ejemplo, el desprendimiento del recubrimiento conductor de electricidad durante el procesamiento o tratamiento posterior, por ejemplo, un recubrimiento posterior. Además, el recubrimiento conductor de electricidad muestra poca abrasión bajo tensión mecánica.

35

[0059] En una variante preferida adicional del procedimiento según la invención, la disolución contiene, en un disolvente, al menos un compuesto de estaño soluble, preferentemente compuesto de estaño (IV), y al menos un compuesto de wolframio soluble, preferentemente compuesto de wolframio (VI), wolframio en una proporción entre 0,1 y 20 por ciento en moles, preferentemente entre 1 y 5 por ciento en moles, más preferentemente entre 2 y 4 por ciento en moles, en cada caso en función de la cantidad total de wolframio y estaño.

40

[0060] Al usar una disolución en un disolvente, al menos un compuesto de estaño soluble, preferentemente compuesto de estaño (IV), y al menos un compuesto de wolframio soluble, preferentemente compuesto de wolframio (VI), wolframio en una proporción entre 0,1 y 20 por ciento en moles, preferentemente entre 1 y 5 por ciento en moles, en cada caso en función de la cantidad total de wolframio y estaño, se puede producir con el procedimiento según la invención de una manera simple y rentable, donde el recubrimiento conductor de electricidad según la invención contiene óxido de estaño dopado con wolframio cristalino, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con wolframio, o consiste en él, donde preferentemente el wolframio del óxido de estaño dopado con wolframio cristalino se encuentra en una proporción entre 0,1 y 20 por ciento en moles, preferentemente entre 1 y 5 por ciento en moles, más preferentemente entre 2 y 4 por ciento en moles, en cada caso en función de la cantidad total de wolframio y estaño del óxido de estaño dopado con wolframio.

45

50

[0061] La capa de óxido de estaño dopado con wolframio producida según la invención es una capa que esencialmente contiene o consiste en óxido de estaño dopado con wolframio cristalino, preferentemente cristalino, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con wolframio.

55

[0062] La capa producida según la invención además está compuesta preferentemente de óxido de estaño dopado con wolframio, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con wolframio, una capa policristalina que consiste en muchos cristales individuales pequeños, que también pueden denominarse cristalitas. Los cristalitas adyacentes de la capa policristalina pueden diferir en la orientación de su red cristalina.

60

[0063] Preferentemente, la capa que contiene óxido de estaño dopado con wolframio producida según la invención, preferentemente capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con wolframio, presenta cristalitas en columna que presentan una estructura en columna, los cuales más preferentemente están alineados en la misma dirección, es decir, sustancialmente paralelos entre sí. Los cristalitas se forman preferentemente por crecimiento de la

65

capa en columna durante la producción. Según una variante preferida de la invención, la capa conductora de electricidad producida según la invención comprende o consiste en óxido de estaño dopado con volframio en columna, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con volframio.

5 **[0064]** Los inventores han descubierto que, al construir la capa cristalina, preferentemente policristalina, con óxido de estaño dopado con volframio de cristalitos en columna producidos según la invención, se obtiene una capa homogénea que contiene óxido de estaño dopado con volframio. La capa homogénea que contiene óxido de estaño dopado con volframio compuesta de cristalitos en columna es preferentemente una capa continua donde los cristalitos en columna se extienden esencialmente sobre todo el espesor de la capa.

10 **[0065]** El recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención presenta preferentemente una proporción de óxido de estaño dopado con volframio cristalino, preferentemente óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino, en un intervalo comprendido entre 50 y 100 % en peso, preferentemente en un intervalo entre 75 y 98 % en peso, cada uno en función del peso total del recubrimiento conductor de electricidad.

15 **[0066]** El recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención además presenta preferentemente una proporción de óxido de estaño dopado con volframio amorfo inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 2 % en peso, en cada caso en función del peso total del recubrimiento, más preferentemente sin óxido de estaño dopado con volframio amorfo.

20 **[0067]** Los inventores han descubierto que el procedimiento según la invención puede proporcionar un recubrimiento conductor de electricidad que presenta una proporción

25 **[0068]** muy baja de óxido de estaño dopado con volframio amorfo y preferiblemente sin óxido de estaño dopado con volframio amorfo.

[0069] Los inventores han descubierto además que con un contenido de óxido de estaño dopado con volframio amorfo de inferior al 10 % en peso, más preferentemente inferior al 2 % en peso, preferentemente en ausencia de óxido de estaño dopado con volframio amorfo, en cada caso en función del peso total del recubrimiento conductor de electricidad, el número de defectos en la estructura cristalina de los cristalitos contenidos en el recubrimiento se reduce en el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención. Los defectos en la estructura cristalina de los cristalitos incluyen la aparición de vacantes, es decir, sitios de celosía vacantes que están ocupados en la red cristalina regular, o la aparición de átomos intersticiales que se encuentran en lugares que están desocupados en la red cristalina regular.

35 **[0070]** Debido a un pequeño número de defectos en la estructura cristalina de los cristalitos contenidos en el recubrimiento, la resistencia eléctrica de la capa conductora de electricidad producida según la invención es baja.

40 **[0071]** Además, con una proporción de óxido de estaño dopado con volframio amorfo inferior al 10 % en peso, más preferentemente inferior al 2 % en peso, preferentemente en ausencia de óxido de estaño dopado con volframio amorfo, disminuye la aparición en el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención de fases extrañas en el recubrimiento, por ejemplo, en forma de inclusiones, precipitados o cavidades. La presencia de fases extrañas en el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención puede conducir, por ejemplo, a tensiones mecánicas dentro del recubrimiento cuando el recubrimiento se somete a tensiones mecánicas o térmicas. 45 Las tensiones mecánicas dentro del recubrimiento pueden conducir a un desprendimiento parcial o completo del recubrimiento o a la aparición de grietas. Estas desventajas conducen a un deterioro en la conductividad eléctrica.

[0072] En una variante preferida adicional, el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención presenta una resistencia específica menor que aproximadamente $7,0 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, preferentemente menor que aproximadamente $5,0 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, más preferentemente menor que aproximadamente $4,0 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, más preferentemente menor que aproximadamente $3,5 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, más preferentemente de aproximadamente $3,0 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

55 **[0073]** La resistencia específica de la capa conductora de electricidad aplicada según la invención está preferentemente en un intervalo comprendido aproximadamente entre $7 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $2,9 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, más preferentemente entre aproximadamente $5 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $3,1 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, más preferentemente entre aproximadamente $4 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $3,2 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$, aún más preferentemente entre aproximadamente $3,8 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $3,3 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

60 **[0074]** La resistencia específica en un espesor de capa entre 170 y 450 nm está preferentemente comprendida en un intervalo entre aproximadamente $7 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $4,2 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

[0075] Con un espesor de capa entre 450 y 780 nm, la resistencia específica está preferentemente 65 comprendida en un intervalo entre aproximadamente $4,2 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $3,8 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

[0076] Más preferentemente, la resistencia específica para un espesor de capa entre 780 y 1000 nm está aproximadamente comprendida entre $4,0 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y $3,8 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

5 **[0077]** Con un espesor de capa entre 1000 y 2000 nm, la resistencia específica está preferentemente comprendida en un intervalo entre aproximadamente $3,8 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $3,1 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

[0078] Con un espesor de capa entre 2000 y 5000 nm, la resistencia específica está preferentemente comprendida en un intervalo entre aproximadamente $3,1 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$ y aproximadamente $3,0 \times 10^{-3} \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

10

[0079] El recubrimiento conductor de electricidad es preferentemente una capa continua. Se entiende que el término «capa continua» significa un recubrimiento que no presenta interrupciones.

15 **[0080]** La capa cristalina que contiene óxido de estaño dopado con volframio, preferentemente capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio, es una capa continua que no contiene aglutinantes. El término «aglutinante» se entiende preferentemente que significa sustancias que combinan sustancias idénticas o distintas, en particular de una manera materialmente unida.

20 **[0081]** Por ejemplo, una capa que contiene óxido de estaño dopado con volframio cristalino producida según la invención, preferentemente una capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino, no incluye ninguna partícula de óxido de estaño dopado con volframio que esté incrustada en una fase aglutinante, por ejemplo, una capa de laca o una capa de silicato.

25 **[0082]** En una realización preferida, el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención está dispuesto sobre un sustrato, preferentemente un sustrato inorgánico u orgánico.

[0083] El recubrimiento conductor de electricidad se aplica preferentemente a toda la superficie del sustrato.

30 **[0084]** Los inventores han descubierto que, con el procedimiento según la invención, incluso sustratos más grandes, como una teja, un panel de fachada o una pared de fachada, pueden recubrirse de manera simple y rentable de manera uniforme con una capa de óxido de estaño dopado con volframio producida según la invención, preferentemente una capa de óxido de estaño (IV) dopado con volframio.

35 **[0085]** El sustrato inorgánico es preferentemente un sustrato cerámico, preferentemente un sustrato cerámico grueso o un sustrato de vidrio.

[0086] Un sustrato cerámico o sustrato de vidrio es además preferentemente un elemento de fachada o un ladrillo, preferentemente una teja.

40 **[0087]** Se prefiere aún más un ladrillo, una teja, un ladrillo de construcción, un ladrillo recocido o una piedra de recubrimiento.

[0088] Se prefiere además un elemento de fachada, un panel de fachada o un muro de fachada.

45 **[0089]** Preferentemente, el sustrato orgánico es un sustrato orgánico polimérico que presenta un punto de fusión o una temperatura de transición vítrea mayor que 300°C , preferentemente mayor que 350°C .

[0090] Los polímeros adecuados incluyen, por ejemplo, polibencimidazoles o poliimidazoles.

50 **[0091]** Los polímeros adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, en DuPont de Nemours (Neu-Isenburg, Alemania) con el nombre comercial Kapton®. Los polibencimidazoles adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Performance Products Inc. (Charlotte, EE. UU.) con el nombre comercial Celazole (PBI) o en Quadrant AG (Zúrich, Suiza) con el nombre comercial Duratron® PBI.

55 **[0092]** En una realización preferida adicional del sustrato, al menos una capa protectora está dispuesta entre el recubrimiento conductor de electricidad y el sustrato.

60 **[0093]** Por ejemplo, se pueden usar materiales eléctricamente débiles o no conductores como capa protectora. Por ejemplo, la al menos una capa protectora puede diseñarse como una capa aislante, que preferentemente contiene o consiste en un material dieléctrico.

[0094] Los materiales adecuados para la capa protectora son, por ejemplo, óxidos inorgánicos no metálicos, porcelana, vidrio o plástico.

65 **[0095]** En el procedimiento según la invención, la al menos una capa protectora se aplica preferentemente

primero al sustrato y, posteriormente, el recubrimiento conductor de electricidad se dispone sobre la al menos una capa protectora.

[0096] Los procedimientos adecuados para aplicar la al menos una capa protectora se conocen a partir del estado de la técnica. Por ejemplo, la al menos una capa protectora se puede aplicar al sustrato mediante fundición, cepillado, pulverización, hilatura o procedimientos similares, donde preferentemente la al menos una capa protectora se seca y/o se cuece.

[0097] Alternativamente, la al menos una capa protectora puede disponerse sobre el sustrato mediante unión adhesiva y/o laminación.

[0098] En una realización preferida adicional de la invención, al menos un módulo fotovoltaico o módulo optoelectrónico está dispuesto o puede estar dispuesto sobre el recubrimiento conductor de electricidad en una conexión eléctricamente conductora.

[0099] El al menos un módulo fotovoltaico o módulo optoelectrónico está preferentemente enlazado o conectado al recubrimiento conductor de electricidad.

[0100] El al menos un módulo optoelectrónico es preferentemente un panel táctil, una pantalla LCD, un sensor óptico o un diodo emisor de luz.

[0101] En una realización preferida, el al menos un módulo fotovoltaico es una celda solar, preferentemente una celda de colorante orgánico. Una celda de colorante orgánico, por ejemplo, una celda de Grätzel, se caracteriza por el hecho de que la electricidad se genera de manera efectiva incluso con luz difusa. En contraste con una celda solar de silicio, una celda de colorante por lo tanto no requiere luz solar directa. Incluso cuando el cielo está nublado, por ejemplo, en invierno, una celda de colorante genera electricidad de manera muy efectiva.

[0102] En una realización adicional de la invención, al menos una capa de platino o que contiene platino está dispuesta inicialmente sobre el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención. En otra realización más, al menos una capa de grafito o que contiene grafito está dispuesta inicialmente sobre el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención.

[0103] Para los fines de la presente invención, el «grafito» de la capa que contiene grafito o la capa de grafito puede ser grafito simple, hollín, fullereno y/o nanotubos de carbono (CNT, del inglés *carbon nano tubes*). Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de pared simple, los llamados CNT de pared simple, o nanotubos de carbono de pared múltiple, los llamados CNT de pared múltiple.

[0104] Según una realización adicional, al menos una capa de electrolito está dispuesta preferentemente en la al menos una capa de platino o que contiene platino o una capa de grafito o que contiene grafito. Los materiales adecuados para la al menos una capa de electrolito se conocen a partir del estado de la técnica e incluyen, por ejemplo, yoduro, bromuro, hidroquinona u otros sistemas redox, tales como, por ejemplo, sistemas redox Co(II)/Co(III).

[0105] Al menos una capa porosa, que comprende al menos un semiconductor de óxido metálico y al menos un colorante sensible a la luz, está preferentemente dispuesta sobre la al menos una capa de electrolito. En el contexto de la invención, se entiende que un «colorante sensible a la luz» significa un colorante que es llevado a un estado excitado por medio de la luz ambiental. La molécula de colorante excitada transfiere electrones al semiconductor de óxido metálico, preferentemente óxido de titanio, más preferentemente TiO₂.

[0106] Se conocen semiconductores de óxido de metal adecuados de la técnica anterior e incluyen, por ejemplo, óxidos de los metales de transición y óxidos de los elementos del tercer grupo principal y el cuarto, quinto y sexto subgrupo de la tabla periódica de los elementos. Los semiconductores de óxido metálico preferidos incluyen óxidos de titanio, circonio, hafnio, estroncio, zinc, indio, itrio, lantano, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, wolframio, zinc, hierro, níquel o plata, óxidos mixtos o mezclas de óxidos de estos metales. Según una variante preferida de la invención, el óxido de titanio, preferentemente dióxido de titanio, se usa como semiconductor de óxido metálico. El dióxido de titanio está presente preferentemente en la estructura cristalina anatasa.

[0107] Los colorantes sensibles a la luz adecuados se conocen a partir del estado de la técnica e incluyen, por ejemplo, cis-bis(isotiocianato)bis (2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) (también denominado «N3»), di-tetrabutylamonio-cis-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) (también denominado «N719») y/o tris(cianato)-2,2',2''-terpiridil-4,4', 4''-tricarboxilato) rutenio (II) (también denominado «colorante negro») o mezclas de los mismos.

[0108] Además, los colorantes fotosensibles que pueden ser utilizados por el experto en la materia se conocen a partir de los documentos EP 0525 070 B2 o EP 0333 641 A1.

[0109] Preferentemente, un electrodo conductor transparente se dispondrá o dispone en la al menos una capa porosa, que comprende al menos un semiconductor de óxido metálico y al menos un colorante fotosensible, donde el electrodo conductor transparente presenta preferentemente un recubrimiento conductor transparente y un sustrato transparente, donde el recubrimiento conductor transparente se pone en contacto con al menos una capa porosa.

5 **[0110]** Los electrodos conductores transparentes adecuados se conocen a partir del estado de la técnica e incluyen, por ejemplo, vidrio recubierto con óxido de indio estaño (IV), vidrio recubierto con óxido de estaño (IV) dopado con flúor, óxido de estaño (IV) dopado con antimonio o un sustrato de vidrio que contiene una capa de óxido de estaño dopado con wolframio producida según la invención, preferentemente una capa de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio.

10 **[0111]** Los componentes del al menos un módulo fotovoltaico están dispuestos preferentemente sobre el recubrimiento conductor de electricidad. Los componentes del al menos un módulo fotovoltaico, preferentemente la al menos una celda de colorante, se dispondrán o disponen en forma de un paquete de capa terminada, la cual contiene

15 al menos una capa de platino o que contiene platino o una capa de grafito o que contiene grafito, la al menos una capa de electrolitos y la al menos una capa porosa y opcionalmente un electrodo conductor transparente sobre el recubrimiento conductor de la electricidad.

20 **[0112]** Alternativamente, los componentes del al menos un módulo fotovoltaico se pueden disponer uno tras otro como capas individuales en el recubrimiento conductor de electricidad.

25 **[0113]** Por ejemplo, al menos una capa de platino o que contiene platino o una capa de grafito o que contiene grafito 4 se dispondrá o dispone inicialmente sobre el recubrimiento conductor de electricidad producido según la invención.

30 **[0114]** Los procedimientos adecuados para aplicar la al menos una capa de platino o que contiene platino o una capa de grafito o que contiene grafito 4 se conocen a partir del estado de la técnica. La capa de platino o que contiene platino se puede aplicar, por ejemplo, por deposición de vapor o pirólisis de llama. La capa de grafito o que contiene grafito se puede aplicar, por ejemplo, mediante recubrimiento por inmersión, pulverización y rotación, serigrafía o también por deposición en fase gaseosa, como, p. ej., deposición química en fase de vapor.

35 **[0115]** La al menos una capa de electrolito estará o está preferentemente dispuesta sobre la al menos una capa de platino o que contiene platino o una capa de grafito o que contiene grafito. Seguidamente, la al menos una capa porosa, que comprende al menos un semiconductor de óxido de metal, preferentemente óxido de titanio, preferentemente dióxido de titanio, y al menos un colorante sensible a la luz, estará o está dispuesta en la al menos una capa de electrolito.

40 **[0116]** Los procedimientos para producir al menos una capa de electrolito y la al menos una capa porosa, que comprende al menos un semiconductor de óxido metálico, preferentemente óxido de titanio, preferentemente dióxido de titanio, y al menos un colorante sensible a la luz se conocen a partir del estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en el documento EP 0333641 A1. Un electrodo conductor transparente estará o está preferentemente dispuesto posteriormente sobre la al menos una capa porosa, donde el electrodo conductor transparente presenta preferentemente un recubrimiento conductor transparente y un sustrato transparente, y el recubrimiento conductor transparente está en contacto con la al menos una capa porosa.

45 **[0117]** El electrodo conductor transparente es, además, preferentemente un sustrato de vidrio que está recubierto con una capa de óxido de estaño dopado con wolframio cristalino, preferentemente una capa de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio cristalino, producida según la invención, donde la capa de óxido de estaño dopado con wolframio preferentemente se produce con el procedimiento según la invención.

50 **[0118]** En una realización alternativa de la invención, una capa que contiene óxido de estaño dopado con wolframio cristalino, preferentemente una capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con wolframio cristalino, preferentemente con el procedimiento según la invención, se aplica preferentemente a un sustrato de vidrio transparente. Posteriormente, la al menos una capa porosa, que preferentemente contiene o consiste en

55 semiconductores de óxido metálico, se aplicará o se aplica preferentemente a la capa que contiene óxido de estaño dopado con wolframio cristalino. El semiconductor de óxido metálico es preferentemente óxido de titanio, preferentemente dióxido de titanio, que está presente preferentemente en la estructura cristalina anatasa. La capa porosa contiene además al menos un colorante fotosensible. Posteriormente, la al menos una capa de electrolito preferentemente se dispondrá o se dispone sobre la al menos una capa porosa. Un paquete de capas preferentemente

60 se dispondrá o se dispone sobre la capa de electrolitos, que comprende un revestimiento conductor de electricidad, producido preferentemente mediante el procedimiento según la invención, y al menos una capa de platino o que contiene platino o una capa de grafito o que contiene grafito, donde al menos una capa de platino o que contiene platino o una capa de grafito o que contiene grafito entra en contacto con la capa de electrolitos.

65 **[0119]** En una realización preferida, los constituyentes de la celda de colorante orgánico y el recubrimiento

conductor de electricidad producido según la invención estarán o están sellados. Un sellado estable a largo plazo se puede hacer preferentemente mediante la aplicación de adhesivo de resina epoxi o soldadura de vidrio. El sellado evita, por ejemplo, que el electrolito o el colorante sensible a la luz escapen de la celda de colorante orgánico. De este modo sirve el sellado de las áreas de la celda de colorante orgánico que están abiertas al medio ambiente.

5 **[0120]** La soldadura de vidrio es un vidrio con una temperatura de reblandecimiento particularmente baja, preferentemente alrededor de 400 °C, que puede usarse para la conexión térmica o el sellado de objetos. Los componentes principales de la soldadura de vidrio son preferentemente boro y óxido de plomo. El recubrimiento conductor de electricidad aplicado con el procedimiento según la invención actúa preferentemente como el cátodo o
10 ánodo del al menos un módulo fotovoltaico o módulo optoelectrónico.

[0121] La invención se ilustra a continuación por medio de ejemplos y figuras, pero sin restringir el alcance de la invención.

15 La figura 1 muestra la imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producida en el Ejemplo 9 con un aumento de 5000 veces.

La figura 2 muestra la imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una sección transversal a través de la capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producida en el Ejemplo 9 con un
20 aumento de 5000 veces.

La figura 3 muestra la imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producida en el Ejemplo 15 con un aumento de 5000 veces.

25 La figura 4 muestra la imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una sección transversal a través de la capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producida en el Ejemplo 15 con un aumento de 5000 veces.

La figura 5 muestra un difractograma de rayos X de la capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producido en el Ejemplo 9.
30

La figura 6 muestra un difractograma de rayos X de la capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producido en el Ejemplo 15.

35 La figura 7 muestra la dependencia de la resistencia superficial con el contenido de volframio de las capas que contienen óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producidas en el Ejemplo 15.

La figura 8 muestra espectros de transmisión UV-VIS, que se midieron en la capa que contiene óxido de estaño (IV) dopado con volframio cristalino producida en el Ejemplo 9 en un intervalo de longitud de onda comprendido
40 entre 400 nm y 800 nm.

La figura 9 muestra una estructura esquemática de un módulo fotovoltaico que está diseñado como una celda de colorante orgánico.

45 **[0122]** En la realización preferida de la invención mostrada en la figura 9, al menos una capa protectora 2 está dispuesta entre el recubrimiento conductor de electricidad 3 y el sustrato 1. Además, al menos una capa de platino o que contiene platino 4 o capa de grafito 4 está dispuesta inicialmente sobre el recubrimiento conductor de electricidad 3 producido según la invención. La al menos una capa de electrolitos 5 está dispuesta entre la capa de platino o que
50 contiene platino 4 o capa de grafito 4 y la al menos una capa porosa 6.

[0123] Un electrodo transparente, eléctricamente conductor, está dispuesto en la al menos una capa porosa 6, donde el electrodo transparente conductor de electricidad presenta un recubrimiento conductor de electricidad transparente 7 y un sustrato transparente 8 y el recubrimiento conductor de electricidad transparente 7 está en contacto
55 con la al menos una capa porosa 6.

[0124] Los contactos eléctricos del recubrimiento conductor de electricidad transparente 7 y el recubrimiento conductor de electricidad 3 y el sellado de las zonas de los bordes del módulo fotovoltaico no se muestran en la figura
9.

60 Lista de referencias:

[0125]

- 1 Sustrato
- 65 2 Capa protectora

- 3 Recubrimiento conductor de electricidad
- 4 Capa de platino o que contiene platino o capa de grafito o que contiene grafito
- 5 Capa de electrolitos
- 6 Capa porosa que contiene al menos un colorante fotosensible
- 5 7 Recubrimiento conductor de electricidad transparente
- 8 Sustrato transparente

Ejemplos

- 10 **[0126]** Los ejemplos 1 a 14 ilustran cada uno la producción de una capa de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio mediante pirólisis por pulverización en las condiciones especificadas en cada caso. En el ejemplo 15, se produce una capa de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio bajo la acción de un campo de ultrasonido. Como gas portador, cuando se señale, se utilizó siempre aire comprimido.

15 Ejemplo 1:

- [0127]** Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,307 g (0,77 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía tres por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 460 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad Electronic SE, D-92240 Hirschau).

25

Ejemplo 2:

- [0128]** Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,202 g (0,51 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía dos por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 460 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

35

Ejemplo 3:

- [0129]** Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,100 g (0,25 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía uno por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 460 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

45

Ejemplo 4

- 50 **[0130]** Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,521 g (1,32 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía cinco por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 460 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

55

Ejemplo 5:

60

- [0131]** Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 1,102 g (2,78 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía diez por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 460

65

°C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

5 Ejemplo 6:

[0132] Las capas de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio se produjeron como se describe en el Ejemplo 1, pero la pulverización se llevó a cabo en dos intervalos (2 x 25 s), cada uno con 25 pulverizaciones, donde cada pulverizado duró un segundo y entre los pulsos se hicieron pausas de un segundo respectivamente. Después de cada
10 intervalo, el sustrato de vidrio de cal sodada ahora enfriado (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) se volvió a calentar a una temperatura de 460 °C. Al extender la duración del rociado se pueden controlar fácilmente las capas más gruesas.

Ejemplo 7:

15 **[0133]** Las capas de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio se produjeron como se describe en el Ejemplo 1, pero la pulverización se llevó a cabo en tres intervalos (3 x 25 s), cada uno con 25 pulverizaciones, donde cada pulverizado duró un segundo y entre los pulsos se hicieron pausas de un segundo respectivamente. Después de cada intervalo, el sustrato de vidrio de cal sodada ahora enfriado (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) se volvió a calentar a una
20 temperatura de 460 °C. Al extender la duración del rociado se pueden controlar fácilmente las capas más gruesas.

Ejemplo 8:

25 **[0134]** Las capas de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio se produjeron como se describe en el Ejemplo 1, pero la pulverización se llevó a cabo en cinco intervalos (5 x 25 s), cada uno con 25 pulverizaciones, donde cada pulverizado duró un segundo y entre los pulsos se hicieron pausas de un segundo respectivamente. Después de cada intervalo, el sustrato de vidrio de cal sodada ahora enfriado (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) se volvió a calentar a una temperatura de 460 °C. Al extender la duración del rociado se pueden controlar fácilmente las capas más gruesas.

Ejemplo 9:

30 **[0135]** Las capas de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio se produjeron como se describe en el Ejemplo 1, pero la pulverización se llevó a cabo en siete intervalos (7 x 25 s), cada uno con 25 pulverizaciones, donde cada pulverizado duró un segundo y entre los pulsos se hicieron pausas de un segundo respectivamente. Después de cada intervalo, el sustrato de vidrio de cal sodada ahora enfriado (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) se volvió a calentar a una
35 temperatura de 460 °C. Al extender la duración del rociado se pueden controlar fácilmente las capas más gruesas.

Ejemplo 10:

[0136] Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con
40 agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,307 g (0,77 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía tres por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 400 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio
45 de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

Ejemplo 11:

50 **[0137]** Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,307 g (0,77 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía tres por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 500
55 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

Ejemplo 12:

60 **[0138]** Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,307 g (0,77 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer a 20 °C durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía tres por ciento en moles de wolframio (en función del contenido
65 total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 550 °C

y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

5 Ejemplo 13:

[0139] Primero, se colocaron 100 ml de etanol donde se disolvieron 8,77 g (0,025 mol) de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se formó una disolución transparente e incolora. Luego se añadieron 0,307 g (0,77 mmol) de WCl_6 con agitación. La disolución amarilla clara obtenida a continuación se dejó envejecer durante 24 horas. La disolución precursora obtenida, que ahora contenía tres por ciento en moles de wolframio (en función del contenido total de iones metálicos), se pulverizó a continuación a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 600 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo cada una en un sustrato de vidrio de cal sodada (tamaño: 4,5 cm x 4,5 cm) a través de una boquilla de presión atmosférica (equipo de aerógrafo, fabricante: Conrad, véase el Ejemplo 1).

15 Ejemplo 14:

[0140] La disolución precursora se sintetizó primero de manera análoga al Ejemplo 1. Esto se pulverizó a continuación a un sustrato cerámico a una presión de 0,5 bar, una temperatura del sustrato de 460 °C y en 25 pulverizaciones de un segundo cada una con una pausa de un segundo (material de tejas de ERLUS AG, rojo natural, Ergoldsbacher E58, tamaño: 2 cm x 2,5 cm).

Ejemplo 15:

[0141] Una disolución precursora se sintetizó primero de manera análoga al Ejemplo 1. A continuación se atomizó con la ayuda de una boquilla ultrasónica a una frecuencia de 50,3 kHz y una potencia de 6 vatios (fabricante: Sinaptec, modelo: Inside 200) y a continuación el sustrato de vidrio de cal sodada caliente se evaporó con un flujo de volumen de disolución precursora de 1,2 ml por minuto a 460 °C (tamaño: 2,25 cm x 2,25 cm) durante un período de 136 segundos. La temperatura de la superficie se mantuvo constante a 460 °C.

30 Resultado

[0142] Los recubrimientos producidos de esta manera se caracterizaron después de la preparación mediante análisis de estructura de rayos X (difractómetro de rayos X STOE en geometría de reflexión θ - θ), espectrofotometría UV/VIS (Varian Carry 100 Bio), microscopía electrónica (JEOL JSM-6700F) y medición de resistencia eléctrica (procedimiento de 4 puntos, Keithley 2400). Se descubrió que tanto la transparencia como la resistencia superficial y la resistencia específica dependen del espesor de las capas de los films. El resultado de la caracterización de la capa de dióxido de estaño (IV) dopado con wolframio (IV) aplicada por pulverización pirolítica según el Ejemplo 1 se da en la Tabla 1:

Tabla 1: Propiedades de las capas de óxido de estaño (IV) dopadas con wolframio (IV) según los Ejemplos 1, 7, 8, 9 y 15 depositadas por pulverización pirolítica.

Parámetro	Ejemplo 1	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 15
Procedimiento	PP	PP	PP	PP	PPU
Espesor de capa (nm)	246	714	1205	1717	1232
Resistencia superficial (Ω /cuadrado)	231	54	33	20	24
Resistencia específica (Ω x cm)	$5,68 \times 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-3}$	$3,43 \times 10^{-3}$	$2,96 \times 10^{-3}$
Transparencia óptica (%)	86	74	56	42	65

[0143] La ventaja del procedimiento de pulverización pirolítica (PP) según la invención para la aplicación de capas de óxido de estaño (IV) dopado con wolframio (VI) conductor transparente es, por un lado, que se evita el uso del material costoso indio (que es generalmente utilizado para producir tales capas).

[0144] Las capas de óxido de wolframio (IV) dopadas con wolframio (VI) se conocen a partir del documento CN 101413099 A. Aquí es donde se producen capas de óxido de estaño (IV) dopado de wolframio (VI) conductor transparente mediante deposición de plasma por pulsos (PPD):

Según la enseñanza de CN 101413099 A, primero los óxidos correspondientes se mezclaron y se molieron para producir un objetivo de óxido de estaño-wolframio (contenido de wolframio 2 % en peso). La mezcla de sustancias se

calcinó a continuación a 800 °C durante 12 horas y, después de enfriar a temperatura ambiente durante 10 minutos se procesó a una presión de 13 MPa en un compacto de 3 mm de espesor. A continuación, se limpió en agua y etanol bajo la influencia de ultrasonidos. A continuación, la deposición se realizó a una presión de 2,5 Pa en una cámara de vacío a temperatura ambiente sobre un sustrato de vidrio de cuarzo. El tiempo de deposición fue de 20 minutos y a continuación se realizó una calcinación a 800 °C en aire. El espesor de capa obtenido después de la deposición fue de 109 nm, con una transparencia óptica (intervalo visible de luz) del 81 % y una resistencia específica de $7,83 \times 10^{-4}$ Ohm x cm.

[0145] En contraste con la enseñanza de CN 101413099, el recubrimiento producido según la invención presenta un espesor de capa mucho mayor. Como se puede ver en la Tabla 2, la transparencia óptica del recubrimiento producido según la invención es significativamente mayor en comparación con el recubrimiento según las enseñanzas de CN 101413099.

[0146] En la Tabla 2 se comparan los parámetros esenciales del procedimiento según la presente invención y CN 101413099 A. Dado que los recubrimientos depositados por pulverización pirolítica producidos según la invención son más gruesos que los depositados por medio de PPD, los parámetros del recubrimiento producido según la invención se extrapolaron para un espesor de capa más pequeño con el fin de permitir una comparación directa. El espesor de capa de la capa depositada por pulverización pirolítica fue de 250 nm (véase la Tabla 1).

20

Tabla 2: Comparación de la invención con CN 101413099 A.		
Parámetro	Invención (extrapolado)	CN 101413099 A
Procedimiento	PP	PPD
Espesor de capa	109 nm (ajustado hacia abajo)	109 nm
Resistencia superficial	520 Ω /cuadrado	71 Ω /cuadrado
Resistencia específica	$5,7 \times 10^{-3} \Omega \times \text{cm}$	$7,83 \times 10^{-4} \Omega \times \text{cm}$
Transparencia óptica	95 %	81 %
Tratamiento posterior	No	Sí (3 h, 800 °C)
Duración de la aplicación	~ 12 segundos	20 minutos

[0147] Se puede ver que las resistencias superficiales y, por lo tanto, también las resistencias específicas de los films producidos por medio de PPD son más bajas para el mismo espesor de capa que en el caso de los films (recubrimientos) producidos mediante pirólisis por pulverización.

25

[0148] Una gran ventaja del procedimiento según la invención es que el recubrimiento producido según la invención se puede producir rápidamente y con muy poco esfuerzo en términos de tecnología de procedimiento. El recubrimiento producido según la invención presenta un espesor de capa significativamente mayor, el cual está en un intervalo comprendido entre 170 y 5000 nm. El tiempo de aplicación para el procedimiento según la invención, en aproximadamente 12 segundos, es solo una pequeña fracción del período de tiempo de 20 minutos requerido según la enseñanza de CN 101413099 A.

[0149] Además, en el procedimiento según la invención, no hay necesidad de producir un objetivo y no se debe realizar una calcinación posterior. Además del tiempo de deposición extremadamente corto en el procedimiento según la invención, el gasto en términos de aparatos es en particular mucho menor. A diferencia del procedimiento PPD, no hay necesidad de un procedimiento de vacío muy costoso.

30

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un recubrimiento conductor de electricidad que comprende óxido de estaño dopado con volframio cristalino
- 5 **caracterizado porque**
el procedimiento incluye la etapa siguiente:
Pirolizar por pulverización una disolución que contiene al menos un compuesto de estaño soluble y al menos un compuesto de volframio soluble en un disolvente en presencia de oxígeno o compuesto(s) liberador(es) de oxígeno produciendo una capa cristalina que contiene óxido de estaño dopado con volframio, donde la pirólisis por
- 10 pulverización tiene lugar en intervalos comprendidos entre 0,1 y 10 segundos y el recubrimiento conductor de electricidad presenta un espesor de capa en un intervalo comprendido entre 170 y 5000 nm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque
- 15 como disolvente se usa disolvente orgánico, donde el disolvente orgánico contiene preferentemente menos del 15 % en volumen de agua, en función del volumen total del disolvente.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2,
caracterizado porque
- 20 como compuesto de estaño soluble y como compuesto de volframio soluble se usan sales.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque
durante la pirólisis por pulverización se irradia ultrasonido.
- 25
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizado porque
la disolución, que contiene al menos un compuesto de estaño soluble y al menos un compuesto de volframio soluble en un disolvente, contiene volframio en una proporción de 0,1 a 20 por ciento en moles, preferiblemente de 1 a 5 por
- 30 ciento en moles, en cada caso en función de la cantidad total de volframio y estaño.

Figura 1 :

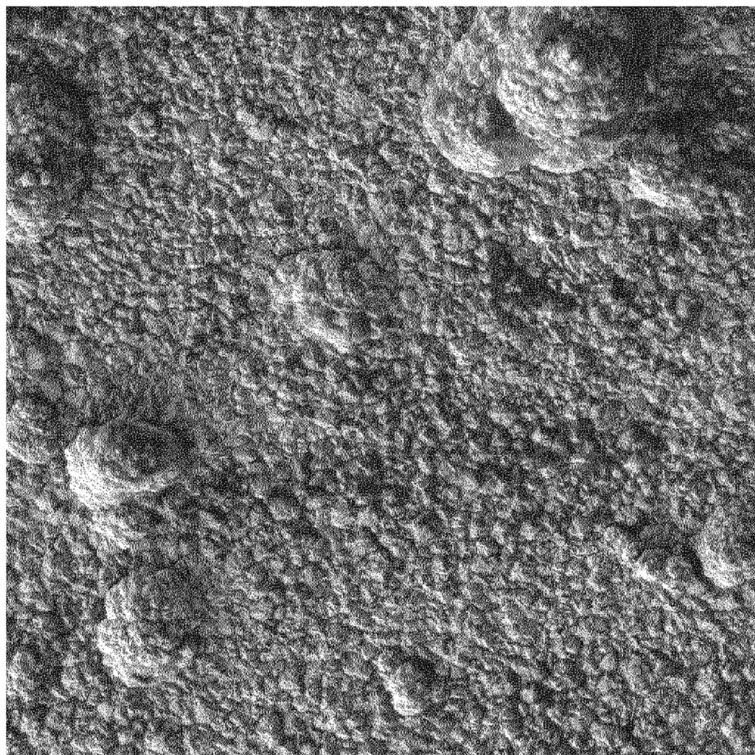


Figura 2 :

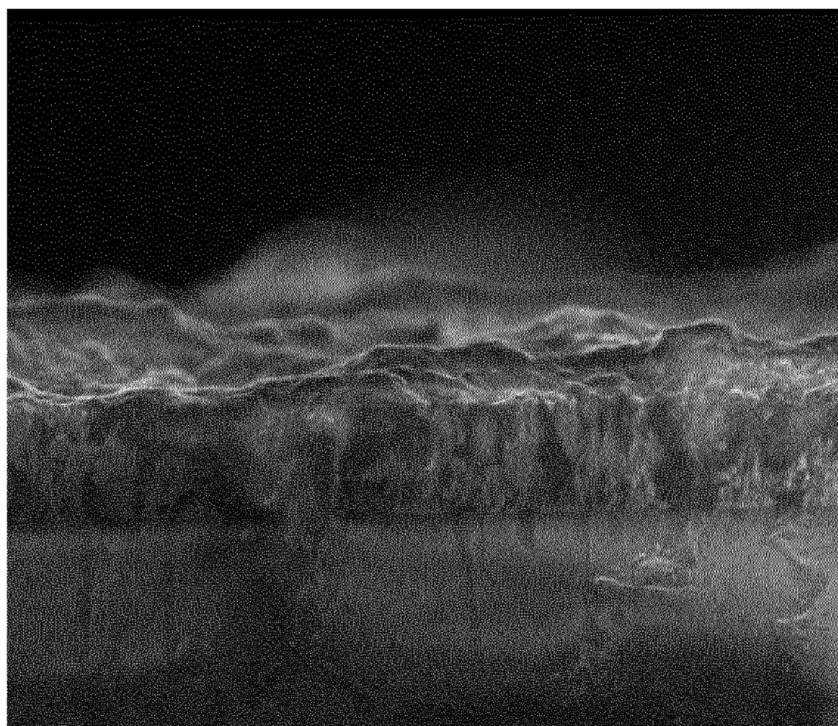


Figura 3 :

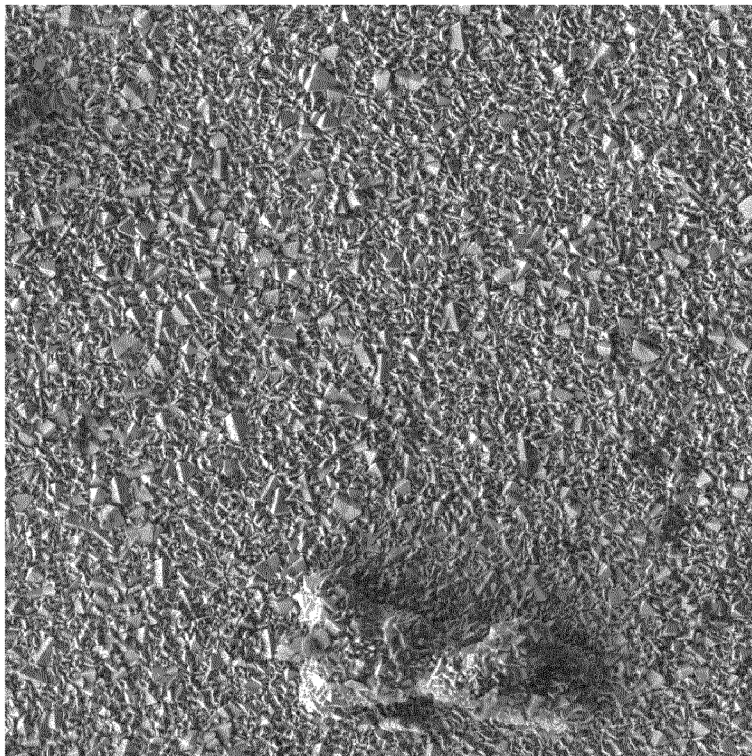


Figura 4 :

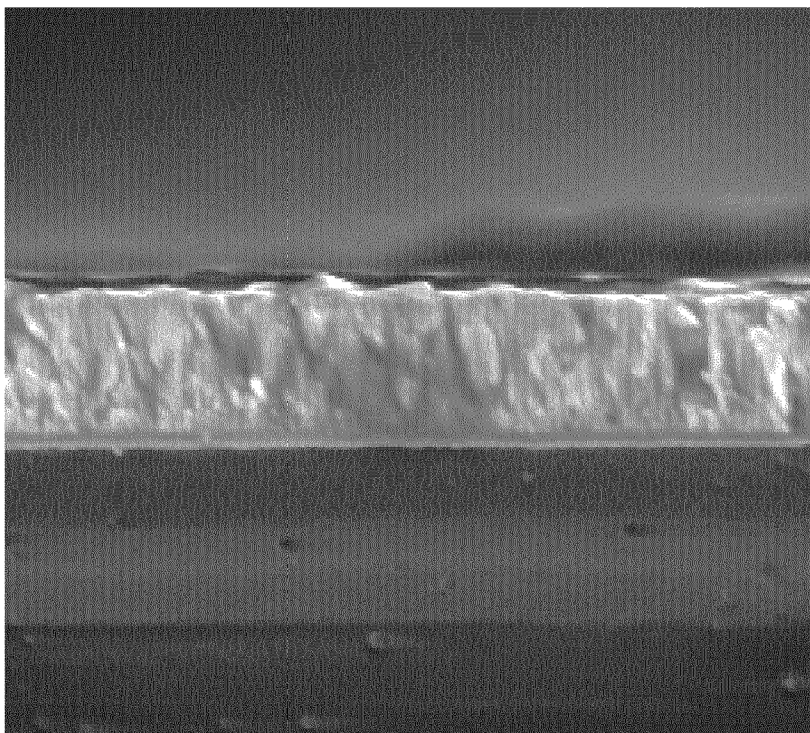


Figura 5 :

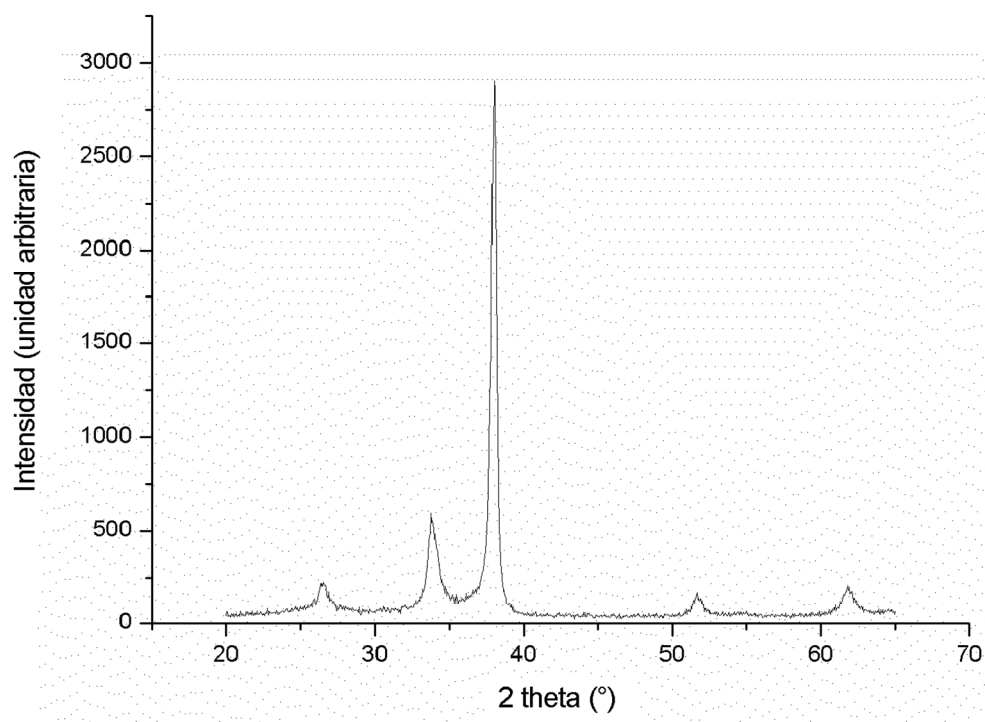


Figura 6 :

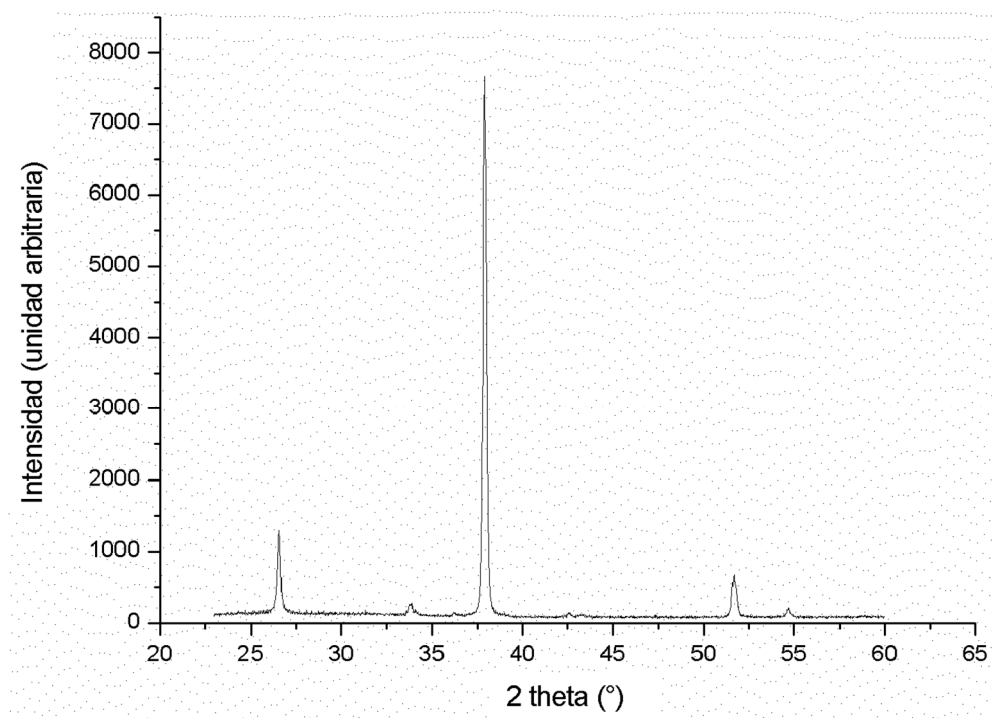


Figura 7 :

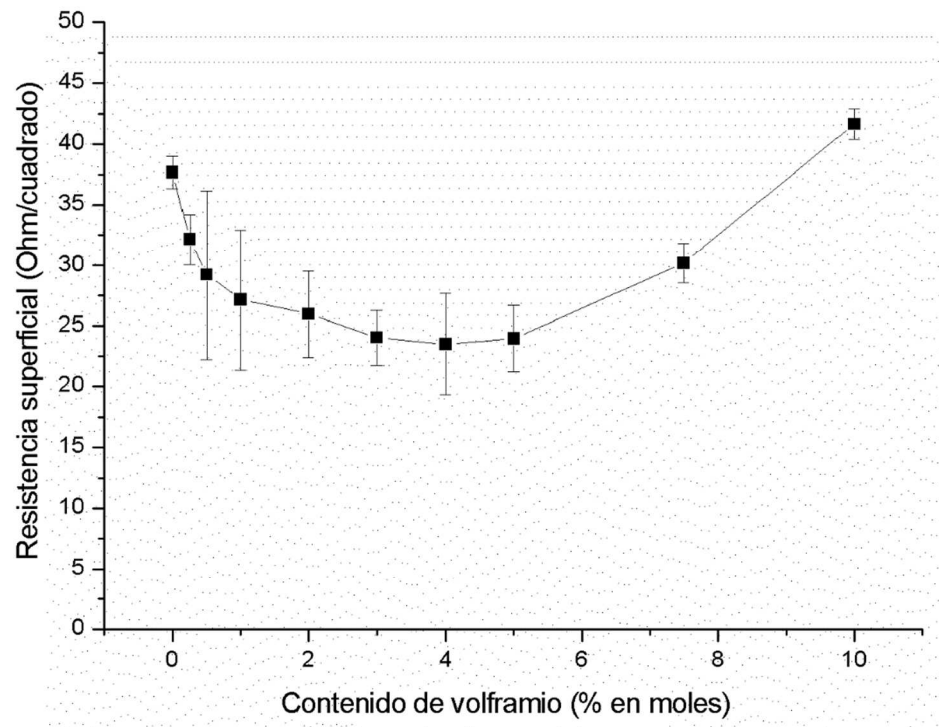


Figura 8 :

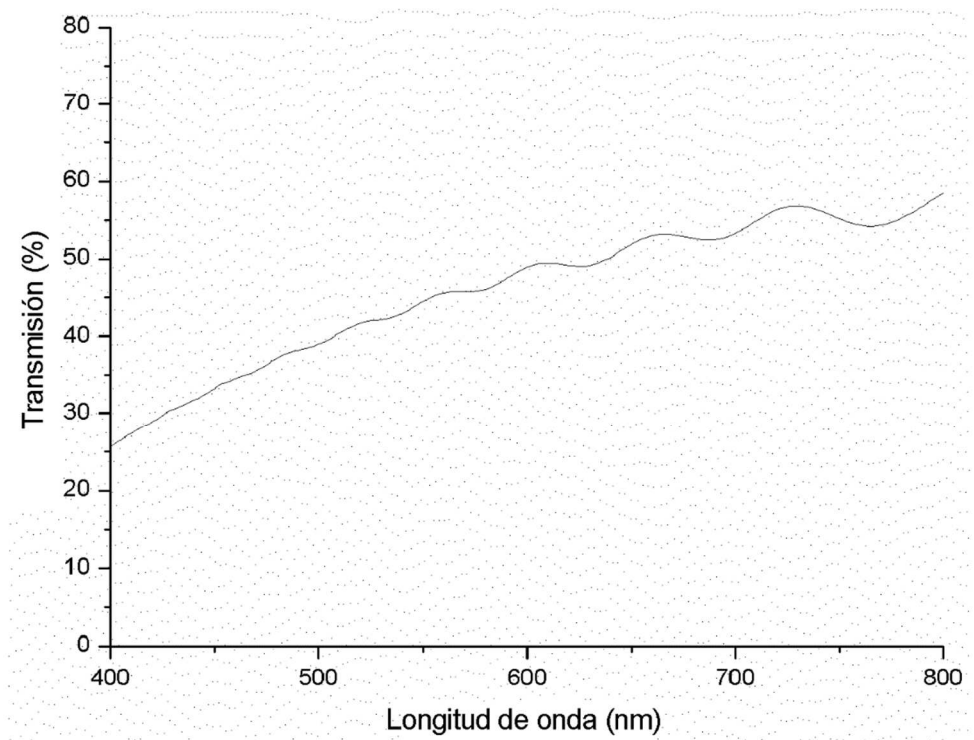


Figura 9 :

