

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 815 798**

51 Int. Cl.:

C09D 5/24	(2006.01)
C09D 7/40	(2008.01)
H01B 1/20	(2006.01)
H01B 1/22	(2006.01)
H01B 1/24	(2006.01)
C09D 11/52	(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2016 PCT/EP2016/071132**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17045989**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2016 E 16785356 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 3350267**

54 Título: **Nanocompuestos conductores**

30 Prioridad:

15.09.2015 DE 102015115549

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

30.03.2021

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**REISER, BEATE;
KRAUS, TOBIAS;
GONZÁLEZ-GARCÍA, LOLA;
MAURER, JOHANNES H.M. y
KANELIDIS, IOANNIS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 815 798 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

Nanocompuestos conductores

5 Las estructuras conductoras sobre superficies desempeñan un gran papel en la microelectrónica. Sin embargo, los procedimientos para la producción y estructuración de tales estructuras son a menudo muy complejos.

10 En los últimos años se han investigado de manera reforzada sistemas, en los que tales estructuras puedan aplicarse sobre superficies mediante procesos de impresión. Tales procesos de recubrimiento en húmedo pueden utilizarse de manera claramente más versátil que los procedimientos de fotolitografía usados con frecuencia.

Tales procesos requieren tintas conductoras, que con frecuencia contienen partículas, en particular nanopartículas, conductoras.

15 Para ello se usan suspensiones, que contienen nanopartículas correspondientes. Tras la aplicación sobre una superficie, el disolvente se evapora y las partículas entran en contacto y posibilitan así un recubrimiento conductor. Sin embargo, precisamente en el caso de nanopartículas, las suspensiones tienen que contener todavía adicionalmente estabilizadores, que impiden una agregación de las nanopartículas. Estos forman un recubrimiento orgánico sobre la superficie de las nanopartículas. Este con frecuencia no es conductor. Por tanto, en el caso de tales
20 suspensiones es necesario un tratamiento térmico, para eliminar los estabilizadores de la superficie de las nanopartículas.

25 Esto es válido también cuando las partículas se incorporan a matrices, en particular matrices poliméricas. Las etapas de sinterización influyen también en el polímero de matriz de manera no deseada. Además, al eliminar los ligandos se producen huecos en la estructura de matriz formada previamente, de modo que dado el caso la superestructura colapsa.

30 Aunque los disolventes orgánicos presentan con frecuencia puntos de ebullición bajos, ya por motivos de costes debe darse preferencia a disolventes tales como agua, alcoholes o mezclas de los mismos. Sin embargo, esto hace necesario que las suspensiones también sean estables en estos disolventes.

35 Kanehara *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 307-310; Abe *et al.* Organic Electronics 2014, 15, 3465-3470; Minari *et al.* Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 4886-4892 y el documento US 2013/0001479 A1 describen nanopartículas esféricas, que se modifican con ftalocianinas. Estas forman ligandos conductores para la formación de estructuras conductoras a partir de tintas con disolventes polares.

El documento US 2007/0057255 A1 describe nanopartículas modificadas con tetrazoles.

40 Englebienne *et al.* J. Coll. Interface Sci. 2005, 292, 445-454 y el documento US 7.686.983 describen una mezcla de un polímero conductor y nanopartículas a base de derivados de polianilina para tecnología de sensores químicos.

El documento DE 10 2013 002 855 A1 da a conocer nanohilos de plata con una longitud de más de 1 µm.

45 Hu *et al.* Journal of Nanophotonics 2010, 4, 041545 "Tunable multicolored hybrid metallic nanoparticles for live human cancer cell imaging" describen la deposición de ligandos conductores como capas de varios estratos de nanopartículas como muestras ópticas.

50 Chen *et al.* Synthetic Metals 2006, 156(2-4), 346-350 "Fabrication of Ag/polypyrrole coaxial nanocables through common ions adsorption effect" estudian la influencia de iones plata sobre un recubrimiento de Ppy sobre nanohilos de plata.

El documento US 2009/286082 A1 describe la incorporación de nanohilos a una disolución monomérica con polimerización posterior.

55 El documento US 2011/052926 A1 describe el recubrimiento posterior de nanohilos.

Objetivo

60 El objetivo de la invención es indicar una composición que posibilite una producción sencilla de estructuras conductoras sobre superficies. Además pretende indicarse un procedimiento para la producción de una composición de este tipo y un procedimiento para la producción de estructuras conductoras con tales composiciones.

Solución

65 Este objetivo se alcanza mediante las invenciones con las características de las reivindicaciones independientes. Perfeccionamientos ventajosos de las invenciones se caracterizan en las reivindicaciones dependientes. Por la

presente se incorpora mediante referencia el texto de todas las reivindicaciones al contenido de esta descripción. Las invenciones comprenden también todas las combinaciones razonables y en particular todas las mencionadas de reivindicaciones independientes y/o dependientes.

5 El objetivo se alcanza mediante una composición para la producción de capas conductoras mediante recubrimiento en húmedo (=tinta), que comprende

10 a) al menos una clase de nanoestructuras conductoras o semiconductoras, estando dispuesto sobre la superficie de las nanoestructuras al menos un ligando conductor y siendo las nanoestructuras nanohilos con una longitud de menos de 500 nm y presentando el al menos un ligando conductor un polímero u oligómero con al menos 10 puntos de enlace, que posibilitan un enlace de coordinación con las superficies de la nanoestructura;

b) al menos un disolvente.

15 Las nanoestructuras son preferiblemente nanoestructuras inorgánicas. Puede tratarse de nanoestructuras metálicas, que comprenden un metal, mezclas de dos o más metales o una aleación de dos o más metales. Preferiblemente, los metales se seleccionan de oro, plata, cobre, platino, paladio, níquel, rutenio, indio o rodio. Las nanoestructuras pueden comprender también óxidos conductores o semiconductores. Ejemplos de tales óxidos, que también pueden estar dopados, son óxido de indio-estaño (ITO) u óxido de antimonio-estaño (ATO). También pueden ser semiconductores de los grupos II-VI, III-V o IV o aleación de tales semiconductores. Ejemplos de esto son CdS, CdSe, CdTe, InP, InAs, ZnS, ZnSe, ZnTe, HgTe, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InSb, Si, Ge, AlAs, PbSe o PbTe.

20 Se prefieren nanoestructuras metálicas que comprenden oro, plata, cobre, platino, paladio, níquel, rutenio, indio o rodio, mezclas o aleaciones de los mismos.

25 Se trata de nanoestructuras. Esto significa que se trata de estructuras que presentan en al menos una, preferiblemente en al menos dos, o todas las dimensiones una extensión de menos de 200 nm (medida con TEM). Las nanoestructuras pueden presentar también extensiones diferentes en distintas dimensiones. Ejemplos de esto son nanohilos, que presentan una relación de la dimensión más larga con respecto a cada una de las otras dos dimensiones de en cada caso al menos 1,5, preferiblemente al menos 2. Los nanohilos tienen la ventaja de que en el caso de una disposición adecuada el número de las superficies de límite nanoestructura-nanoestructura para la misma área es menor que en el caso de usar partículas esféricas. Esto puede mejorar la conductividad de una estructura de este tipo.

30 Las nanoestructuras son nanohilos (NR: *nanorods*). Estos presentan preferiblemente una relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro de al menos 1,5:1, en particular al menos 2:1, preferiblemente al menos 3:1. La relación de aspecto es preferiblemente menor de 100:1, en particular menor de 50:1.

35 Los nanohilos presentan una longitud de menos de 500 nm. A este respecto, el diámetro se encuentra preferiblemente a menos de 500 nm, preferiblemente a menos de 100 nm, en particular a menos de 50 nm, comportándose la otra dimensión en cada caso de manera correspondiente a la relación de aspecto.

40 La longitud de los nanohilos se encuentra independientemente de esto preferiblemente a más de 50 nm, en particular más de 100 nm.

45 Sobre la superficie de las nanoestructuras está dispuesto al menos un ligando conductor.

El ligando tiene la estructura representada en el esquema 2. Se trata de un polímero conductor, cuya estructura principal polimérica se adsorbe o bien mediante su sistema pi conjugado o bien mediante una funcionalidad directamente en o en proximidad directa a la estructura principal polimérica conductora en las nanoestructuras. Para garantizar una estabilidad aumentada se trata de una estructura polimérica u oligomérica, que presenta al menos 10 puntos de enlace. Estos puntos de enlace posibilitan un enlace de coordinación con la superficie de la nanoestructura, preferiblemente están enlazados a la misma. Además, el ligando está caracterizado porque presenta al menos una cadena lateral, que no pertenece al sistema pi conjugado. Mediante la elección adecuada de esta(s) cadena(s) lateral(es): grupos polares para garantizar la estabilidad coloidal en disolventes polares y cadenas laterales apolares estéricamente exigentes para garantizar la estabilidad coloidal en disolventes apolares. La cadena lateral puede elegirse también de tal manera que se enlace a un compuesto adicional, como, por ejemplo, un polímero adicional, que porta los grupos funcionales adecuados.

60 Por punto de enlace se entiende la configuración de un enlace al menos de coordinación con la superficie de la nanoestructura. Este tiene lugar preferiblemente a través de heteroátomos tales como O, N, Se o S, en particular S. El azufre es precisamente en el caso de superficies metálicas el punto de enlace preferido.

65 Por tanto, el ligando conductor comprende preferiblemente un polímero conductor. Estos son polímeros con un sistema pi configurado como estructura principal.

5 Tales polímeros conductores son, por ejemplo, polímeros a base de pirrol tales como polipirrol, poli(pirrol N-sustituido), poli(pirrol 3-sustituido) y poli(pirrol 3,4-sustituido); tiofeno tales como politiofeno, poli(tiofeno 3-sustituido), poli(tiofeno 3,4-sustituido), polibenzotiofeno, poliisotiofeno, polifuranos, polibenzofuranos, policarbazoles, poliselenofenos, poliindoles, polipiridazinas, polianilinas, polimetoxifenilenos. Los polímeros pueden ser también copolímeros o copolímeros de bloque con otros monómeros.

10 Polímeros preferidos son politiofenos, polipirroles excepto poli(pirrol N-sustituido), polifuranos, polibenzofuranos, polibenzotiofenos, policarbazoles, preferiblemente politiofenos tales como politiofeno, poli(tiofeno 3-sustituido), poli(tiofeno 3,4-sustituido) así como polibenzotiofeno. En estos polímeros, los heteroátomos de los monómeros forman los puntos de enlace con la superficie de la nanoestructura. En el caso de al menos 10 puntos de enlace, el polímero u oligómero presenta al menos 10 unidades monoméricas. Se prefieren ligandos con al menos 50, en particular al menos 100 puntos de enlace. Independientemente de esto se prefiere que el ligando no presente más de 2000, en particular no más de 1500 puntos de enlace. Preferiblemente, un punto de enlace corresponde a un monómero de un polímero y/u oligómero.

15 Ejemplos de monómeros adicionales, en el caso de que el ligando comprenda monómeros adicionales, son, por ejemplo, ácido estirenosulfónico o ácido poliestirenosulfónico.

20 Ejemplos de tiofenos son etilen-3,4-dioxitiofeno, sulfonato de 2-(3-tienil)etoxi-4-butilo (por ejemplo, como sal de sodio), 3-hexiltiofeno, o los politiofenos correspondientes poli(etilen-3,4-dioxitiofeno), poli(sulfonato de 2-(3-tienil)etoxi-4-butilo) y poli(3-hexiltiofeno).

25 La cadena lateral del ligando puede presentar, por ejemplo, al menos un grupo polar, que aumentan la compatibilidad con disolventes polares. Ejemplos de tales grupos son grupos amino, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos éster, halógenos, tioles, grupos éter, grupos tioéter, grupos sulfato, grupos ácido sulfónico, grupos amida, grupos nitro, grupos ciano y grupos fosfonato. La cadena lateral es preferiblemente una cadena de carbonos ramificada o no ramificada alifática que comprende de 4 a 25 átomos de carbono, pudiendo estar uno o varios grupos CH₂ no adyacentes sustituidos con O, NR o S, representando R hidrógeno o un resto alifático con de 1 a 10 átomos de carbono, que comprende el al menos un grupo polar como sustituyente.

30 El ligando puede comprender también más de un grupo polar. Se prefieren al menos 5 grupos polares por ligando.

35 Se prefiere al menos un grupo funcional por ligando. Se prefiere que tales grupos estén presentes, que el ligando presente en un intervalo de pH entre 4 y 10 una carga neta. Puede tratarse también de al menos un grupo funcional por monómero.

40 La cadena lateral del ligando puede presentar también al menos un grupo apolar, que aumenta la compatibilidad con disolventes apolares/hidrófobos. Ejemplos de esto son cadenas hidrocarbonadas alifáticas o cicloalifáticas con de 4 a 25 átomos de carbono y/o grupos aromáticos con de 6 a 20 átomos de carbono. También pueden estar presentes heteroátomos como, por ejemplo, estructuras de silano.

45 Ejemplos de tales grupos son grupos alquilo tales como grupos no ramificados butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, docedilo o como isómeros de constitución con el mismo número de carbonos. Ejemplos de grupos cicloalifáticos son ciclohexilo, cicloheptilo. Ejemplos de grupos aromáticos son fenilo, naftilo, antracilo y perilo. La cadena lateral puede comprender también varios de estos grupos.

El ligando puede comprender también cadenas laterales con grupos polares y cadenas laterales con grupos apolares. Pueden estar presentes también varios grupos polares o apolares diferentes.

50 La cadena lateral puede elegirse también de tal manera que se enlace a un compuesto adicional como, por ejemplo, un polímero adicional, que porta los grupos funcionales adecuados.

55 La composición puede comprender también todavía al menos un polímero adicional, que se enlaza al ligando y porta una cadena lateral correspondiente.

60 Así pueden unirse, por ejemplo, polímeros con grupos aromáticos, tales como, por ejemplo, poliestirenos, al sistema pi del polímero u oligómero conductor. También pueden usarse polímeros con diferentes cargas. Así, los polímeros cargados pueden interactuar con el ligando conductor, cuando este puede portar una carga opuesta. Esta puede existir también de manera temporal.

65 En este caso, este oligómero adicional porta al menos una cadena lateral correspondiente tal como se describió anteriormente, en particular para la producción de la solubilidad en un disolvente.

Se prefiere una combinación de un tiofeno sustituido o no sustituido como ligando y un poliestireno con al menos un grupo lateral polar, en particular cargado, tal como, por ejemplo, polímeros u oligómeros de ácido estirenosulfónico (PSS).

- 5 La composición comprende entonces además del ligando al menos un polímero u oligómero adicional, que interacciona con el ligando y con ello favorece la solubilidad del ligando en la composición. El ligando y el al menos un polímero adicional pueden estar presentes en una relación de peso diferente, por ejemplo, entre 5:1 y 1:5 o 2:1 y 1:2, en particular 1,5:1 y 1:1,5.
- Una combinación preferida es poli(etilen-3,4-dioxitiofeno) (PEDOT) con ácido poliestirenosulfónico (PSS).
- 10 El ligando es preferiblemente un polímero u oligómero con una masa molecular media de al menos 5 kDa, preferiblemente no más de 1000 kDa (medida con cromatografía de permeación en gel), preferiblemente de al menos 10 kDa a 500 kDa, en particular desde 30 kDa hasta 100 kDa.
- 15 En una forma de realización preferida de la invención, la composición comprende al menos un polímero de matriz. Este puede ser un polímero conductor o no conductor, preferiblemente es un polímero no conductor. Los polímeros conductores ya se han definido anteriormente.
- El polímero de matriz está presente preferiblemente disuelto en la composición. Para ello puede ser necesario elegir un disolvente adecuado.
- 20 Polímeros de matriz preferidos son plásticos solubles habituales, tales como poliestireno, poli(acrilatos tal como poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico) o polivinilpirrolidona o mezclas de los mismos.
- 25 El porcentaje de las nanoestructuras se encuentra preferiblemente a al menos el 10% en peso, en particular a al menos el 30% en peso, con respecto a la composición sin disolvente. El porcentaje de las nanoestructuras puede encontrarse a hasta el 90% en peso. Porcentajes preferidos se encuentran a del 10% en peso al 90% en peso, en particular del 20% en peso al 80% en peso, muy especialmente a del 30% en peso al 70% en peso.
- 30 La combinación de ligando conductor y nanoestructura se denomina también compuesto tipo I. Cuando adicionalmente está presente un polímero de matriz, este se denomina en lo sucesivo compuesto tipo II.
- 35 Mediante el uso de ligando conductor puede conseguirse que se eviten los problemas, que se producen debido a la eliminación necesaria hasta la fecha de los ligandos. Así, se hace posible producir compuestos del tipo II en una etapa de proceso a partir de una tinta con composición adecuada. Normalmente, la etapa de sinterización influye también en el polímero de matriz de manera no deseada, pero dado que debido a los ligandos según la invención no es necesaria ninguna etapa de sinterización, este problema se soluciona mediante la invención. Además, mediante el uso de ligandos según la invención ya no existe el peligro de que al eliminar envueltas de ligando estéricamente exigentes se produzcan huecos en la estructura formada previamente, de modo que dado el caso la superestructura colapse.
- 40 Las composiciones tipo II preferidas no requieren ninguna etapa de sinterización independiente, habitualmente a temperaturas de más de 100°C. El disolvente se selecciona preferiblemente de disolventes o mezclas de disolventes a partir de disolventes con en cada caso un punto de ebullición de menos de 120°C. Tales disolventes permiten que el disolvente pueda eliminarse rápidamente a temperaturas bajas, por ejemplo, de menos de 60°C.
- 45 El disolvente es preferiblemente un disolvente volátil, en particular un disolvente volátil a temperatura ambiente. Ejemplos de tales disolventes son agua, alcoholes, cetonas o éteres, así como mezclas de los mismos. Pueden estar contenidos disolventes adicionales.
- 50 El disolvente adicional puede, por ejemplo, seleccionarse de alcanos, compuestos aromáticos y heteroaromáticos, compuestos aromáticos cíclicos, ésteres, cetonas, amidas y sulfonatos.
- 55 El disolvente puede comprender al menos un alcohol. El al menos un alcohol es preferiblemente un alcohol con hasta 10 átomos de carbono. Ejemplos de tales alcoholes son metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, i-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 1-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, hexanol, heptanol, octanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, alcohol alílico, alcohol crotilico, alcohol proparílico, ciclopentanol, ciclohexanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol, 2-butoxietanol, etilenglicol y propilenglicol.
- Ejemplos de cetonas son acetona, metiletilcetona y metilisobutilcetona.
- 60 Ejemplos de ésteres son acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de butilo, butirato de etilo, butirato de metilo, propionato de etilo, propionato de metilo y propionato de propilo. Ejemplos de alcanos son pentano, hexano, heptano, octano, nonano y sus isómeros de constitución así como compuestos cíclicos correspondientes con el mismo número de carbonos que el ciclohexano.
- 65 Para compuestos tipo I, el disolvente se selecciona preferiblemente de agua, alcohol o mezclas que comprenden agua y/o al menos un alcohol.

- 5 Los compuestos tipo II requieren que el polímero de matriz también sea soluble en una cantidad suficiente en el disolvente dado. Así debe elegirse preferiblemente un disolvente, en el que sean solubles polímeros habituales como, por ejemplo, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(alcohol vinílico) o polivinilpirrolidona. Ejemplos de esto son acetona, ciclohexano y agua, así como mezclas de los mismos.
- 10 La elección del disolvente determina también la estabilidad coloidal de la dispersión. Puede influirse en esta mediante grupos funcionales apropiados sobre la superficie de las nanoestructuras, por ejemplo, introducidos mediante ligandos.
- 15 En disolventes polares, el valor del potencial zeta de la nanoestructura en la composición en el intervalo de pH de 5-9 es preferiblemente mayor de 5 mV.
- El contenido de ligando con respecto a la nanoestructura se elige preferiblemente de tal manera que el grosor máximo de la envuelta de ligando sobre la superficie de la nanoestructura se encuentre a menos de 5 nm, en particular a menos de 2 nm (determinado con TEM).
- 20 Preferiblemente, el grado de ocupación de la nanoestructura con ligando se encuentra a al menos 1 monocapa sobre toda la superficie de partícula, pero a menos de 10 capas de ligando, que reviste la superficie de partícula. En el caso de polímeros conjugados, independientemente del Mw, se prefiere una ocupación de al menos 1 pero como máximo 50 unidades monoméricas por nm² de superficie de partícula. En particular se prefiere una ocupación de al menos 2 pero como máximo 20 unidades monoméricas por nm² de superficie de partícula. Estos datos pueden calcularse a partir de mediciones de TEM en combinación con determinación gravimétrica del porcentaje orgánico.
- 25 Mediante la elección adecuada de los grupos del ligando y la solubilidad que puede ajustarse de ese modo, además es posible recubrir dos estratos uno sobre otro y a este respecto elegir los disolventes "de manera ortogonal", de modo que la capa que se encuentra debajo no se disuelva por el disolvente de la nueva tinta (por ejemplo, en el caso de células solares "procesadas con disolución" en el enfoque "capa a capa").
- 30 El componente a) de la composición según la invención puede obtenerse de diferente manera. Así, el ligando conductor puede utilizarse ya durante la producción de las nanoestructuras, por ejemplo, mediante precipitación o reducción.
- 35 El ligando conductor puede introducirse también mediante cambio de ligando. Para ello se realiza preferiblemente un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
- a) proporcionar una dispersión de nanoestructuras conductoras o semiconductoras, estabilizándose la dispersión mediante al menos un primer ligando;
 - 40 b) añadir al menos un ligando conductor;
 - c) cambiar al menos una parte del primer ligando por el al menos un ligando conductor;
- 45 A continuación se describen más detalladamente etapas de procedimiento individuales. Las etapas no tienen que realizarse necesariamente en el orden indicado y el procedimiento que va a describirse puede presentar también etapas adicionales, no mencionadas.
- 50 En este procedimiento se produce una nanoestructura con ligando conductor sobre la superficie o una nanoestructura, cuyo ligando no conductor, que se encuentra sobre la superficie, se cambia por un ligando conductor. A este respecto no puede producirse el perjuicio de la estabilidad coloidal de la dispersión. De lo contrario se produce una agregación de las nanopartículas.
- 55 En el caso del cambio de ligando se proporciona en primer lugar una dispersión de nanoestructuras conductoras o semiconductoras, que se estabiliza mediante al menos un primer ligando. Como nanoestructuras son adecuadas las descritas para las composiciones.
- 60 La dispersión se estabiliza mediante al menos un primer ligando. Esto significa que la dispersión permanece estable en las condiciones del cambio de ligando. Así, por ejemplo, la concentración en exceso de este ligando puede encontrarse a más de 20 µM, pero menos de 10 mM, se prefiere una concentración de entre 30 µM y 1 mM, en particular entre 50 µM y 800 µM.
- 65 A este respecto, el al menos un primer ligando comprende preferiblemente al menos un grupo para la coordinación con la superficie de la nanoestructura. De este modo puede formar la capa superficial necesaria, que impide una agregación de las estructuras. El ligando está enlazado preferiblemente de manera no covalente, tal como, por ejemplo, tioles sobre superficies de oro.

Ejemplos de tales ligandos son ligandos que comprenden grupos ácido carboxílico, grupos amonio tales como grupos tetraalquilamonio, grupos amino. Ejemplos de tales primeros ligandos son citratos o bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

5 Puede ser necesario eliminar un posible exceso de primer ligando. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante centrifugación y redispersión. A este respecto es importante que todavía exista la estabilidad coloidal.

10 Para evitar la agregación, puede ser ventajoso ajustar de manera baja la concentración de las nanoestructuras. Se prefiere una concentración de menos de 10 mg/ml, en particular menos de 4 mg/ml, muy especialmente menos de 1 mg/ml.

15 Para garantizar una ocupación suficiente de la superficie de las nanoestructuras y con ello también una estabilidad coloidal suficiente, el al menos un ligando conductor se utiliza preferiblemente en una concentración de al menos 0,5 µg de polímero por cada cm² de superficie de partícula. El área se determina por medio de mediciones de DLS o TEM. La agregación de las partículas en la dispersión no tiene lugar en particular hasta la eliminación del disolvente. Las composiciones según la invención son estables preferiblemente al menos 24 horas, en particular al menos 1 semana, muy especialmente al menos 1 mes, es decir que no puede establecerse ninguna agregación con UVvis.

20 Las nanoestructuras se incuban preferiblemente al menos 1 hora, de manera especialmente preferible al menos 5 horas, con el al menos un ligando conductor. Se prefieren al menos 12 horas. Puede tratarse de 5 horas a 100 horas, en particular de 12 a 36 horas.

25 A este respecto, al menos una parte del primer ligando se cambia por el al menos un ligando conductor, se prefiere un cambio completo.

30 Tras haber tenido lugar el cambio puede ser necesario eliminar los ligandos no adsorbidos. Para ello puede purificarse y concentrarse la dispersión mediante centrifugación y desecho del sobrenadante. Además, en esta etapa puede elegirse el disolvente para la composición de la tinta. A este respecto no debería producirse un secado de la dispersión. Preferiblemente, las partículas modificadas con el ligando permanecen siempre humectadas con disolvente.

La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de una capa conductora o semiconductora sobre una superficie que comprende las siguientes etapas:

- 35 a) aplicar una composición según la invención a una superficie;
b) eliminar el al menos un disolvente.

40 A continuación se describen más detalladamente etapas de procedimiento individuales. Las etapas no tienen que realizarse necesariamente en el orden indicado y el procedimiento que va a describirse puede presentar también etapas adicionales, no mencionadas.

45 En una primera etapa se aplica la composición según la invención a una superficie. Esto puede tener lugar mediante todos los procedimientos conocidos por el experto en la técnica para el recubrimiento en húmedo. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante impresión con chorro de tinta, pulverización, inmersión, inundación, inyección, centrifugado, aplicación mediante rasqueta. De manera correspondiente a la clase de aplicación puede seleccionarse la concentración necesaria de la dispersión, el disolvente así como posibles aditivos. De manera correspondiente puede adaptarse también la viscosidad.

50 Como disolventes se prefieren los disolventes que se describieron para la composición.

55 El material de la superficie debería ser compatible con la composición usada, en particular el disolvente. Debido a las bajas temperaturas, el material de la superficie puede elegirse libremente. Puede tratarse de una superficie orgánica o inorgánica. Puede comprender, por ejemplo, plásticos, metales, semimetales, vidrio o cerámica.

En una forma de realización preferida de la invención, la eliminación del al menos un disolvente tiene lugar a una temperatura de menos de 60°C, en particular menos de 40°C. Se prefieren temperaturas de entre 4°C y 30°C.

60 También puede emplearse baja presión, en particular por debajo de 1 bar.

Debido al uso de un ligando conductor no es necesaria una eliminación de este ligando para la producción de la conductividad del recubrimiento. Debido al ligando es posible de manera sencilla un cambio de electrones entre las partículas.

De este modo pueden evitarse los tratamientos térmicos adicionales necesarios en el estado de la técnica para eliminar la envuelta de ligando. Cuando no es necesaria la eliminación de la envuelta de ligando, se producen además las siguientes ventajas:

- 5 - Se suprime una etapa de proceso que consume mucha energía;
- Una eliminación de un ligando con un volumen dado conduce necesariamente a una disminución de la demanda de espacio de una partícula en el volumen dado. Esto puede conducir, en el caso de que una estructura construida previamente se derrumbe o, cuando se trata de una monocapa de partículas: que se pierda el contacto directo
- 10 entre las partículas.
- Los compuestos del tipo II pueden generarse directamente en una etapa de proceso mediante recubrimiento en húmedo y en la selección del polímero de matriz no tiene que prestarse atención a que una eliminación del ligando no elimine también el polímero de matriz o perjudique negativamente a sus propiedades.

15 En una forma de realización preferida, el procedimiento tras la aplicación a la superficie no comprende ningún tratamiento del recubrimiento a temperaturas de más de 60°C, en particular de más de 40°C.

20 La invención se refiere además a estructuras conductoras o semiconductoras obtenidas con el procedimiento según la invención.

La invención se refiere además a un material compuesto que comprende una nanoestructura conductora o

25 semiconductor, al menos un ligando conductor y al menos un polímero de matriz obtenido preferiblemente a partir de una composición según la invención o de un procedimiento según la invención.

La estructura según la invención o el material compuesto pueden utilizarse de manera versátil. Por ejemplo, en pantallas, pistas conductoras, circuitos, condensadores, células solares.

30 Detalles y características adicionales se obtienen de la siguiente descripción de ejemplos de realización preferidos en relación con las reivindicaciones dependientes. A este respecto, las respectivas características pueden estar implementadas individualmente o varias en combinación entre sí. Las posibilidades de alcanzar el objetivo no están limitadas a los ejemplos de realización. Así, por ejemplo, los datos de intervalos comprenden siempre todos los valores intermedios - no mencionados - y todos los intervalos parciales concebibles.

35 1. Producción de los nanohilos de oro con CTAB

Se produjeron nanohilos de oro con relaciones de aspecto de 20-50 nm de diámetro y 80-150 nm de longitud con un protocolo según Ye *et al.* Para ello se produjo una disolución de crecimiento (500 ml - 2 l) con AuCl₄ (0,5 mM), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB 0,4 M), oleato de sodio (800 mM), ácido ascórbico (0,16 mM), con volúmenes diferentes

40 de disolución de nitrato de plata (4 mM) y HCl (32%). Se desencadenó el crecimiento cristalino anisótropo mediante la adición de un determinado volumen de gérmenes de oro esféricos. Esta dispersión de germinación se produjo previamente mediante la reducción de 5 ml de HAuCl₄ (0,25 mM) en disolución de CTAB acuosa (0,1 M) con NaBH₄ e incubación durante 30 minutos. La reacción se dejó reposar durante 14 horas a 35°C. Los nanohilos de oro (AuNR) se purificaron después mediante centrifugación y se conservaron en una disolución de CTAB (1 mM). El procedimiento

45 pudo aumentarse a escala hasta un tamaño de 2 l, lo que corresponde a una masa seca de nanohilos de oro de aproximadamente 200 mg de oro + masa de ligando adicional (correspondería a 210 mg). Los nanohilos de oro producidos presentan una desviación en el diámetro y la longitud de menos del 10% con respecto al promedio (medido con TEM). Para las dispersiones se midió un potencial zeta de +20 mV a pH 7. Esto apunta a una estabilidad coloidal media con respecto a una estabilización meramente electrostática. La relación de ligando/metal se determinó

50 termogravimétricamente con aproximadamente 5:95 (m/m). Partiendo de una forma cilíndrica con 20 nm de diámetro y 100 nm de longitud (determinado mediante TEM), esto corresponde a una monocapa de 8 moléculas de CTAB por nm². El CTAB tiende en entorno acuoso a la formación de capas dobles. Se asume que la monocapa sobre los hilos de oro presenta 4 o menos moléculas de CTAB por nm².

55 2. Cambio de ligando

Los nanohilos de oro producidos en el punto 1 estabilizados con CTAB (AuNR@CTAB) se lavaron para eliminar el exceso de CTAB y para ajustar el contenido de oro deseado. Para ello se añadió una disolución del polímero (0,5 mg/ml de poli(sulfonato de (2-(3-tienil)etoxi-4-butilo) (PTEBS) 40-70 kDa) en agua) y con la dispersión de AuNR@CTAB (0,5 mg/ml de oro en agua) y se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. Los nanohilos de oro se purificaron mediante redispersión en un determinado volumen de disolvente puro y se llevaron a una concentración

60 objetivo deseada. El potencial zeta varió de +20 mV a -45 mV (pH 7), lo que apunta a un cambio exitoso de los ligandos. Mediante métodos espectroscópicos se confirmó un cambio de ligando exitoso. A partir de imágenes de TEM puede estimarse el grosor de la envuelta de ligando a aproximadamente 1 nm, lo que está en consonancia con las mediciones termogravimétricas. A partir de datos de la bibliografía, que hacen en cada caso afirmaciones sobre la extensión en una de las 3 dimensiones (Liu *et al.* (distancia de los monómeros en la estructura principal de politiofeno),

65

Zhang *et al.* (distancia que adoptan preferiblemente entre sí las cadenas poliméricas con esta cadena lateral), Colle *et al.* (distancia de apilamiento p entre polímeros conjugados)), pudo calcularse una densidad de empaquetamiento del polímero de 7,2 monómeros/nm³ para el polímero usado y a partir de la pérdida de masa durante el calentamiento se determinó igualmente el grosor de la envuelta de ligando a 1 nm.

Para nanohilos de oro cristalinos con 23 nm x 103 nm de envergadura se estableció una pérdida de masa del 3,2% en peso. En el caso de nanohilos de oro con una relación de superficie/volumen menor (25 nm x 113 nm) se calculó el 2,9% en peso de pérdida de masa. Si se usa la relación de masa de ligando/superficie, entonces se obtiene un valor de 3,4 mg/m² de superficie de partícula para el ligando del punto 2.

La estabilidad coloidal en disolventes, mezclas de disolventes y mezclas de disolvente-polímero adecuados se demostró mediante espectroscopía UVvis.

2.1. Ligando con polímero adicional

De manera análoga al punto 2. se realizó un cambio de ligando con PEDOT:PSS (poli(etilen-3,4-dioxitiofeno):poliestirenosulfonato). El cambio de los ligandos se confirmó con análisis. Las dispersiones obtenidas eran estables en disolventes polares (isopropanol, acetona, metanol, etanol) al menos una semana. Los recubrimientos producidos muestran una conductividad de 1 Ω /cuadrado, que es incluso mejor que la conductividad de una nanoestructura tras la eliminación del ligando.

2.2. Ligando para disolventes apolares

Se produjeron nanohilos de oro modificados con poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo, MN 15000-45000). Para ello se añadió el ligando durante la síntesis. Este ligando favorece la estabilidad en disolventes apolares (cloroformo, tolueno). Se midió la conductividad de las capas producidas sin sinterización.

2.3. Cambio en nanopartículas de oro

De manera análoga al punto 2. se realizó un cambio de ligando con nanopartículas de oro (diámetro de 15 nm, estabilizadas con citrato). El potencial zeta varió de -29,2 mV a 34,9 mV, lo que apunta a una estabilidad moderada.

3. Producción de recubrimientos

Una dispersión en agua/metanol (10:90) de nanohilos de oro modificados según la invención se aplicó a un sustrato de vidrio. Mediante un molde se generó una línea recta. Se usó pintura de plata que puede obtenerse comercialmente para los electrodos.

Compuesto tipo II: Una dispersión en acetona/agua (97,5/2,5; v/v) de nanohilos de oro modificados según la invención con PMMA disuelto mediante depósito por goteo sobre una superficie de vidrio (1x1 cm) y se produce un compuesto conductor tras el secado del disolvente (40°C, 5 min).

Los ejemplos de realización se representan esquemáticamente en las figuras. A este respecto, los mismos números de referencia en las figuras individuales designan elementos iguales o con la misma función o correspondientes entre sí en cuanto a sus funciones. En detalle muestra:

Fig. 1 representación esquemática de una estructura según la invención; A: nanoestructura; B: ligando conductor; C: aire o matriz;

Fig. 2 representación esquemática de una forma de realización del ligando conductor (B1: estructura principal polimérica conductora; B2: cadena lateral enlazada covalentemente a la estructura principal polimérica)

Fig. 3 a) imágenes de TEM de nanohilos de oro con CTAB (AuNR@CTAB), barra de escala: arriba: 400 nm; abajo: 100 nm; b) imágenes de TEM con nanohilos de oro con ligandos según la invención, barra de escala: arriba: 200 nm; abajo: 50 nm;

Fig. 4 espectros UV-VIS de las nanoestructuras y de los ligandos, se representa la longitud de onda (*wavelength*) frente a la absorción (*absorbance*) (A: ligando puro; B: nanoestructura de oro con CTAB como ligando; C: nanoestructura de oro con ligando según la invención);

Fig. 5 espectros IR de las nanoestructuras y de los ligandos, se representa el número de onda (*wavenumber*) frente a la intensidad (*intensity*) (A: ligando puro; B: nanoestructura de oro con CTAB como ligando C: nanoestructura de oro con ligando según la invención);

- Fig. 6 espectros Raman de las nanoestructuras en cada caso antes y después del cambio de ligando, se representa el desplazamiento Raman (*Raman shift*) frente a la intensidad normalizada (*normalized intensity*) (B: nanoestructura de oro con CTAB como ligando C: nanoestructura de oro con ligando según la invención);
- 5 Fig. 7 absorción de dispersiones de AuNR@CTAB en diferentes disolventes (A: agua; B: agua/metanol (25/75; v/v); C: agua/acetona (25/75; v/v), se representa la longitud de onda (*wavelength*) frente a la absorción (*absorbance*);
- 10 Fig. 8 absorción de dispersiones de nanohilos de oro con ligandos según la invención en diferentes disolventes (A: agua; B: agua/metanol (25/75; v/v); C: agua/acetona (25/75; v/v), se representa la longitud de onda (*wavelength*) frente a la absorción (*absorbance*);
- 15 Fig. 9 diagrama de corriente/voltaje para diferentes recubrimientos (C1: nanohilos de oro modificados con PEG-SH; C2: nanohilos de oro modificados con PEG-SH tras tratamiento con plasma de O₂ (resistencia R = 2,7 Ω); C3: nanohilos de oro con ligandos según la invención (resistencia R = 11,5 Ω)), se representa el voltaje (*voltage*) frente a la corriente (*current*);
- 20 Fig. 10 imágenes de SEM de recubrimientos producidos ((a) nanohilos de oro con ligandos según la invención; (b) nanohilos de oro modificados con PEG-SH; (c) nanohilos de oro modificados con PEG-SH tras tratamiento con plasma de O₂;
- Fig. 11 imágenes SEM de compuestos;
- 25 La Figura 1 muestra una representación esquemática de la composición según la invención con nanohilos. Sobre la superficie (tipo I) o en una matriz (tipo II) se unen los nanohilos unos con otros de tal manera que forman una estructura lineal conductora. Debido al número claramente menor de superficies de límite a lo largo de esta estructura, la conductividad está aumentada.
- 30 La Figura 2 muestra una representación esquemática de un ligando según la invención con estructura principal polimérica y cadenas laterales.
- La Figura 3 muestra que durante el cambio de los ligandos se conserva la estructura de los nanohilos de oro y de la envuelta de ligando.
- 35 La Figura 4 muestra espectros UV-VIS en agua de las partículas con CTAB (B), el ligando puro (A) y nanohilos de oro con ligandos según la invención (C). Se muestra que el cambio de los ligandos desplaza ligeramente el máximo de absorción a 900 nm. El diagrama más pequeño muestra un fragmento de la sustracción de los espectros de las dos nanoestructuras modificadas (C-B). A partir de la sustracción puede reconocerse entonces claramente el máximo del ligando a 410 nm.
- 40 La Figura 5 muestra los espectros IR de los nanohilos de oro con CTAB (AuNR@CTAB, B), el ligando puro (A) y nanohilos de oro con ligandos según la invención (C). En los nanohilos de oro modificados (C) pueden reconocerse las bandas características del ligando (A). Estas faltan en los nanohilos de oro modificados con CTAB. Esto apunta a que el ligando está adsorbido sobre la superficie de las partículas.
- 45 La Figura 6 muestra los espectros Raman (láser de 785 nm) de los nanohilos de oro con CTAB (AuNR@CTAB, B) y nanohilos de oro con ligandos según la invención (C). En los nanohilos de oro modificados según la invención puede reconocerse la banda a 278 cm⁻¹ de un enlace Au-S, mientras que no puede reconocerse la banda a 182 cm⁻¹, típica de un enlace Au-Br. Esto muestra que se produce una interacción de la estructura principal de tiofeno con la superficie de los nanohilos de oro. Experimentos de control con tiofeno sobre superficies de oro mostraron un patrón similar al del ligando de politiofeno.
- 50 Las Figuras 7 y 8 muestran la estabilidad de las dispersiones en diferentes disolventes. En el caso de los disolventes se trata de agua pura (A), metanol/agua (75/25, v/v) y (B) acetona/agua (75/25, v/v). Mientras que las dispersiones con ligandos según la invención eran estables al menos 6 meses en todos los casos y también apenas mostraron una variación en la absorción, los nanohilos de oro modificados con CTAB son solo estables en agua. Ya pequeñas cantidades de otros disolventes conducen a una aglomeración y a una fuerte modificación del espectro de absorción.
- 55 La Figura 9 muestra diagramas de corriente-voltaje para recubrimientos obtenidos. Los recubrimientos a partir de nanohilos de oro modificados con PEG-SH (25 kDa) no mostraron ninguna conductividad (C1). Si se trataban estos recubrimientos durante 30 minutos con un plasma de oxígeno, se volvían conductores (C2). Sin embargo, mediciones Raman muestran que de este modo se elimina también el ligando PEG-SH, con lo que se forma un contacto metal-metal directo.
- 60 Las capas a partir de los nanohilos de oro con ligandos según la invención son directamente conductoras tras el secado sin un tratamiento adicional.
- 65

La Figura 10 muestra imágenes de SEM de superficies de los nanohilos de oro modificados de diferente manera.

5 La Figura 11 muestra imágenes de SEM de un compuesto conductor tipo II (se trata de nanotubos de oro con polímero conductor como ligando, incrustado en una matriz de PMMA, el compuesto se generó mediante depósito por goteo de una tinta de estos componentes en una mezcla de disolventes de acetona y agua 95,5/2,5 (v/v).

El compuesto mostrado es conductor y muestra una resistencia de 45 Ω .

10 El polímero de matriz puede servir, por ejemplo, como “capa protectora” o como capa aislante entre varias capas conductoras. También se fija la nanoestructura de partículas mediante el polímero de matriz y es con ello mecánicamente más estable.

15 Pueden implementarse numerosas modificaciones y perfeccionamientos de los ejemplos de realización descritos.

Bibliografía citada

Kanehara *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 307-310;

20 Abe *et al.* *Organic Electronics* 2014, 15, 3465-3470;

Minari *et al.* *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 4886-4892

documento US 2013/0001479 A1

25 documento US 2007/0057255 A1

Englebienne *et al.* *J. Coll. Interface Sci.* 2005, 292, 445-454; documento US 7.686.983

30 Ye *et al.* *Nano Lett.* 2013, 13, 765-771;

Liu *et al.* *Nanoscale* 2013, 5, 7936-7941;

Zhang *et al.* *Adv. Mater.* 2012, 24, 82-87;

35 Colle *et al.* *Phys. Status Solidi B* 2011, 248, 1360-1368.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Composición para la producción de capas conductoras o semiconductoras mediante recubrimiento en húmedo, que comprende
- 10 a) al menos una clase de nanoestructuras conductoras o semiconductoras, estando dispuesto sobre la superficie de las nanoestructuras al menos un ligando conductor y siendo las nanoestructuras nanohilos con una longitud de menos de 500 nm y presentando el al menos un ligando conductor un polímero u oligómero con al menos 10 puntos de enlace, que posibilitan un enlace de coordinación con las superficies de la nanoestructura;
- 15 b) al menos un disolvente.
- 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el ligando es un polímero u oligómero conductor a base de tiofeno.
- 3.- Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque las nanoestructuras son nanohilos con una relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro de al menos 2:1.
- 20 4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la composición comprende un polímero de matriz, que está presente disuelto en la composición.
- 5.- Composición según la reivindicación 4, caracterizada porque el polímero de matriz comprende poliestireno, poliacrilato, poli(alcohol vinílico) y/o polivinilpirrolidona.
- 25 6.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque se trata de una nanoestructura metálica.
- 7.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el al menos un disolvente se selecciona de disolventes o mezclas de disolventes a partir de disolventes con en cada caso un punto de ebullición de menos de 120°C.
- 30 8.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el ligando conductor se utiliza en una concentración de al menos 0,5 µg de polímero por cada cm² de superficie de partícula.
- 35 9.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la composición es estable al menos 1 mes.
- 10.- Procedimiento para la producción de una capa conductora o semiconductoras sobre una superficie que comprende las siguientes etapas:
- 40 a) aplicar una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9 a una superficie;
- b) eliminar el al menos un disolvente.
- 45 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el procedimiento tras la aplicación a la superficie no comprende ningún tratamiento del recubrimiento a temperaturas de más de 60°C.
- 12.- Estructura conductora o semiconductoras obtenida según el procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11.
- 50 13.- Material compuesto que comprende una nanoestructura conductora o semiconductoras, al menos un ligando conductor y al menos un polímero de matriz, siendo las nanoestructuras nanohilos con una longitud de menos de 500 nm y presentando el al menos un ligando conductor un polímero u oligómero con al menos 10 puntos de enlace, que posibilitan un enlace de coordinación con las superficies de la nanoestructura.
- 55 14.- Uso de la estructura según la reivindicación 12 o del material compuesto según la reivindicación 13 para pantallas, pistas conductoras, circuitos, condensadores y células solares.

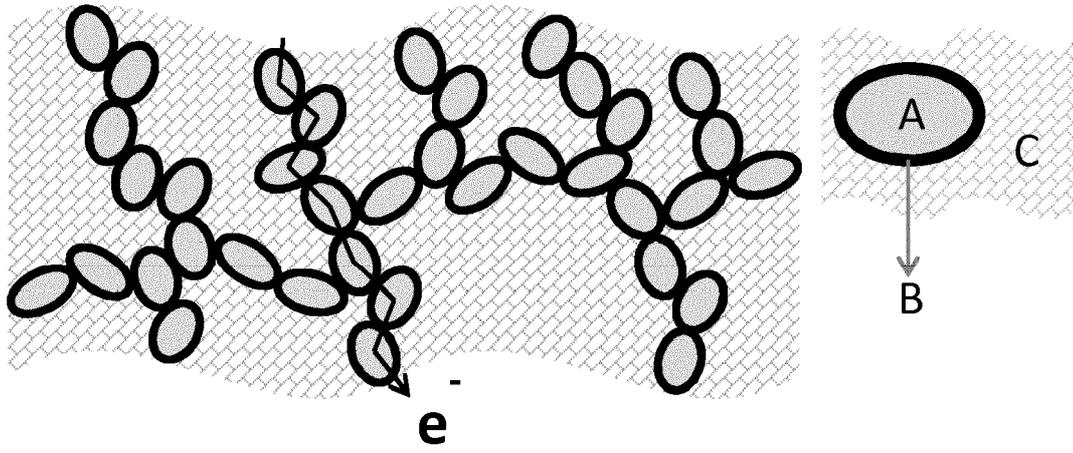


Fig. 1

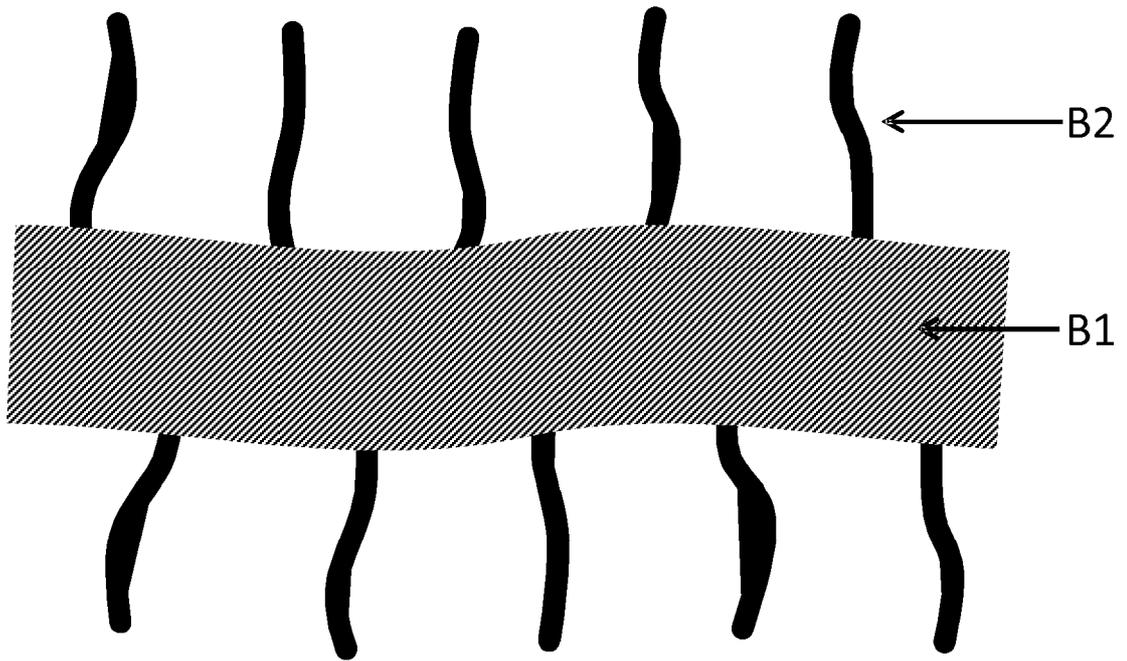


Fig. 2

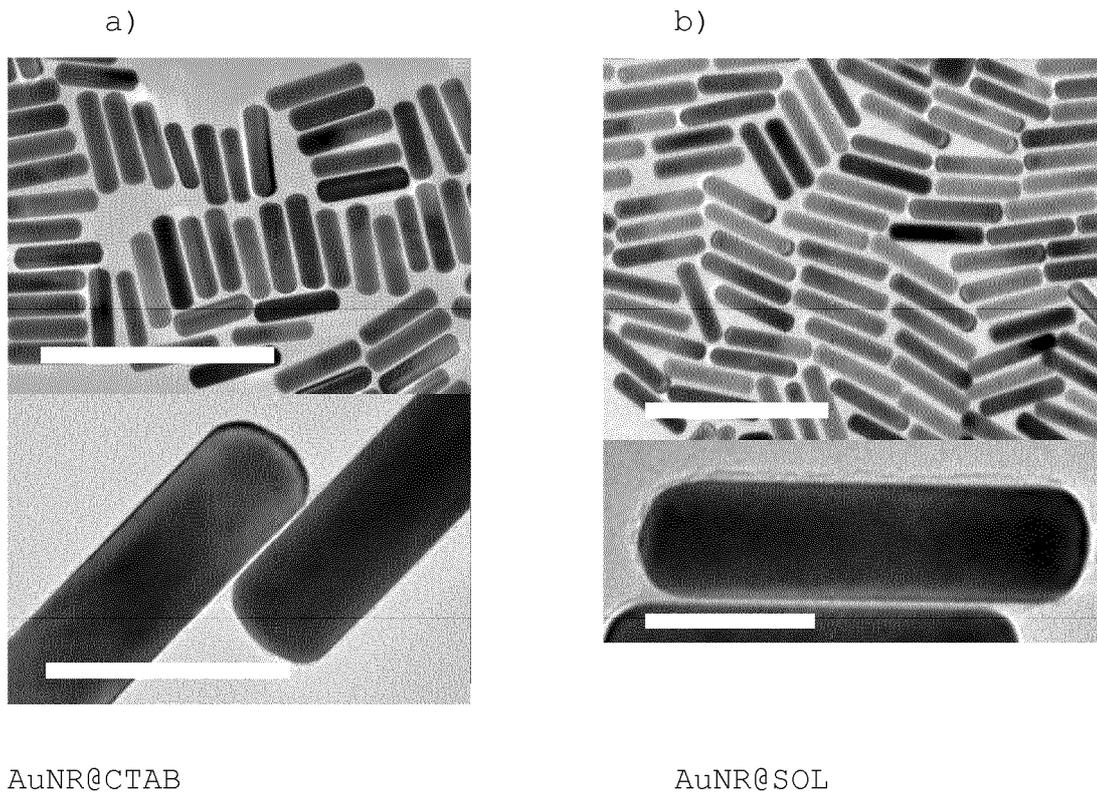


Fig. 3

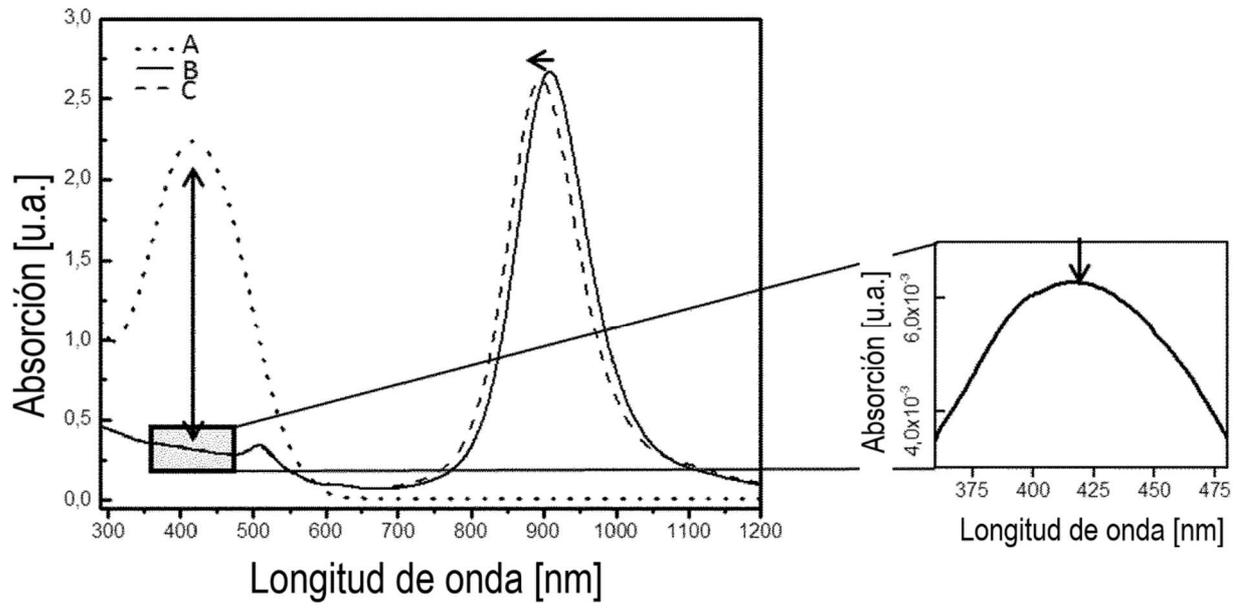


Fig. 4

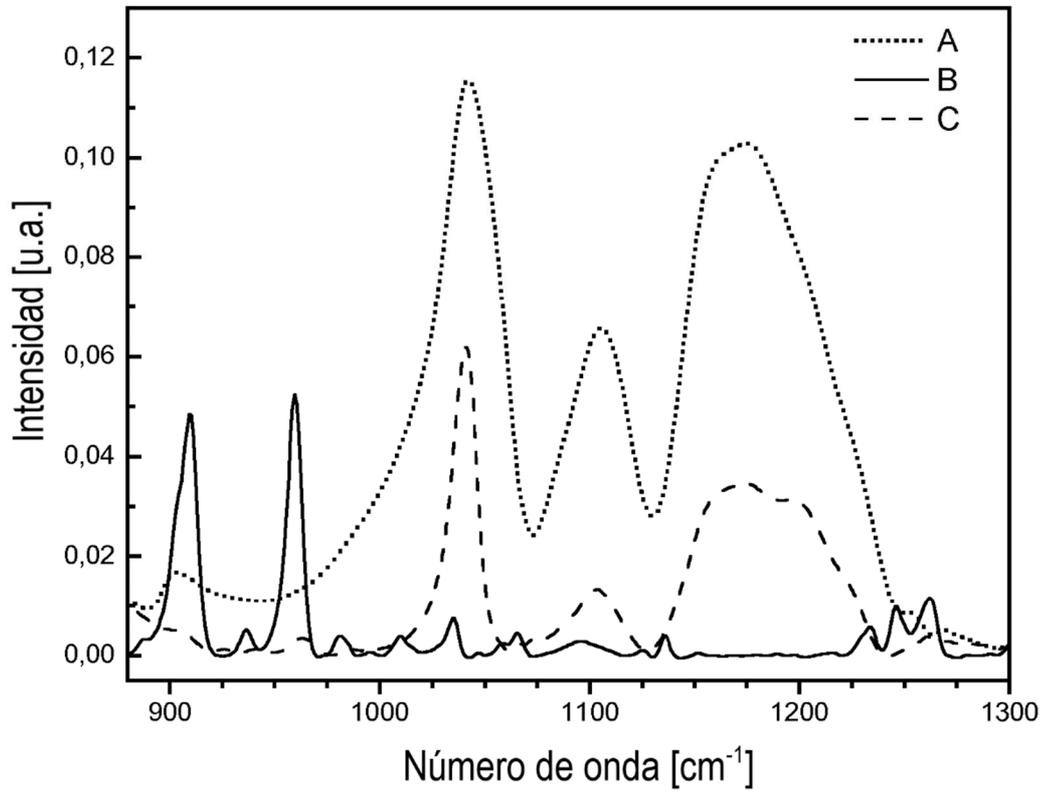


Fig. 5

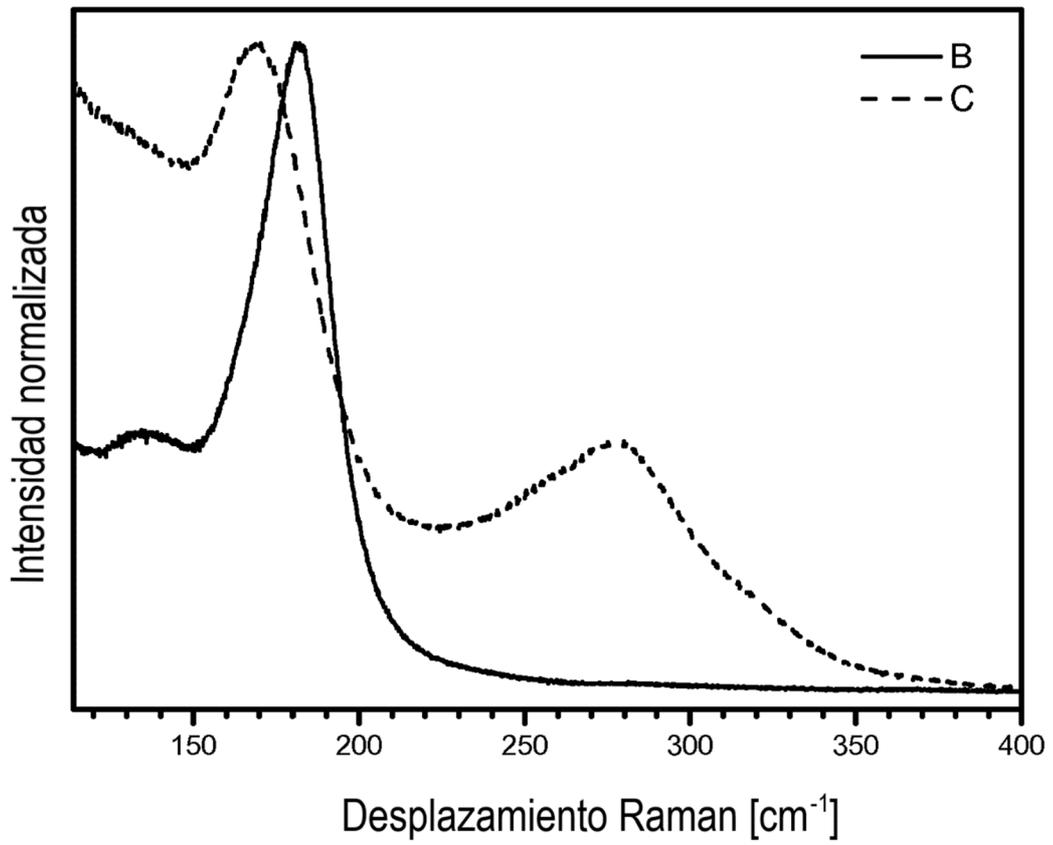


Fig. 6

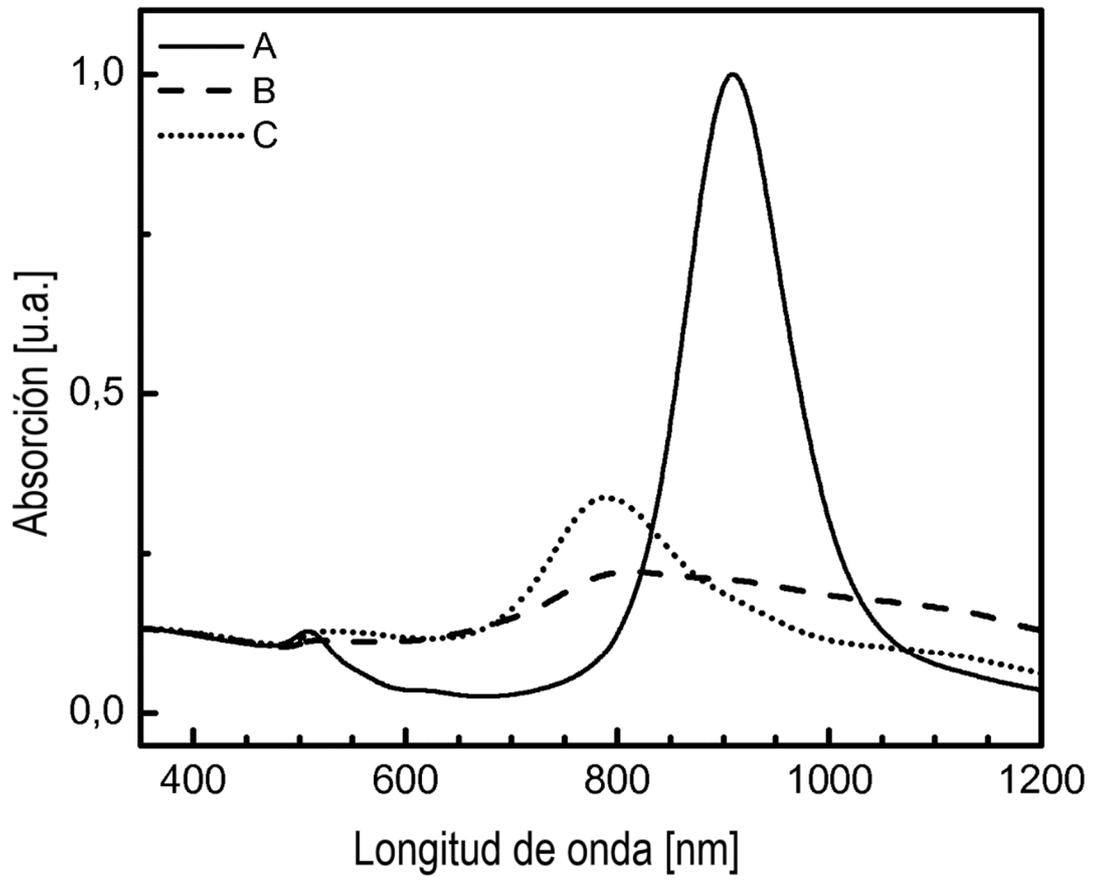


Fig. 7

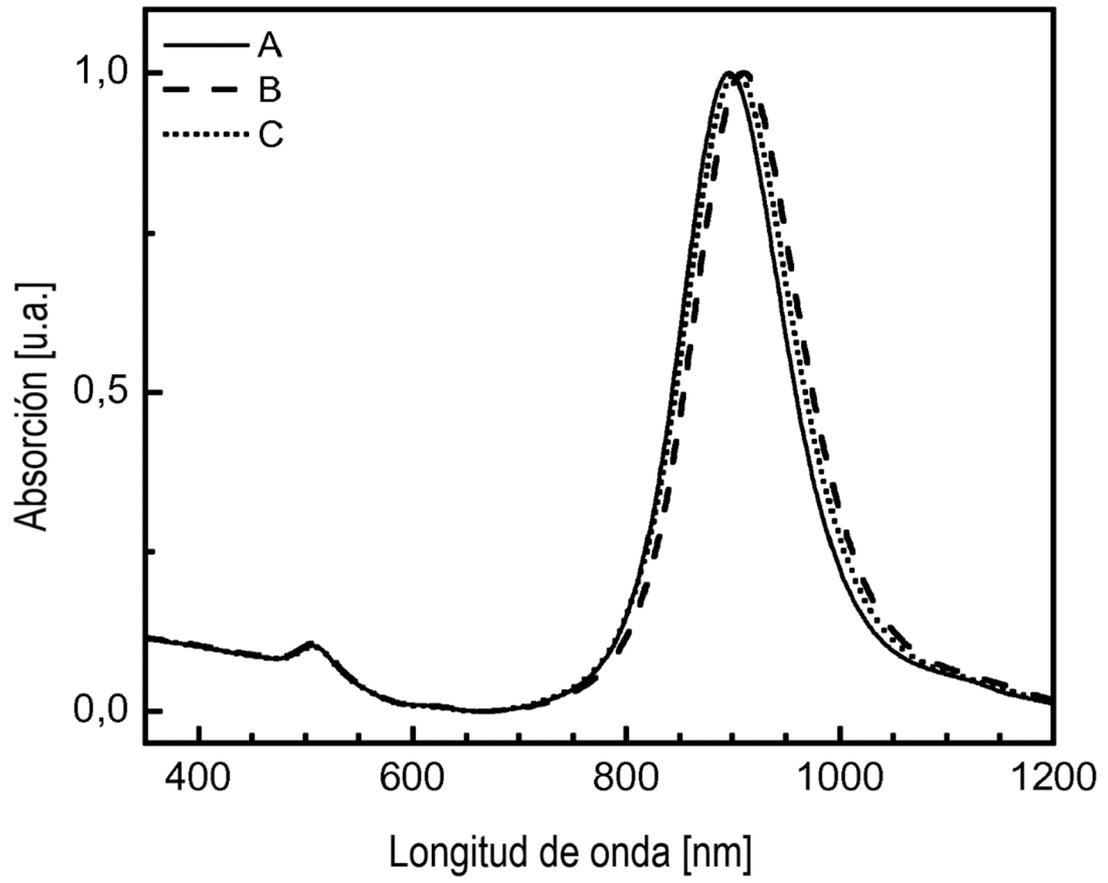


Fig. 8

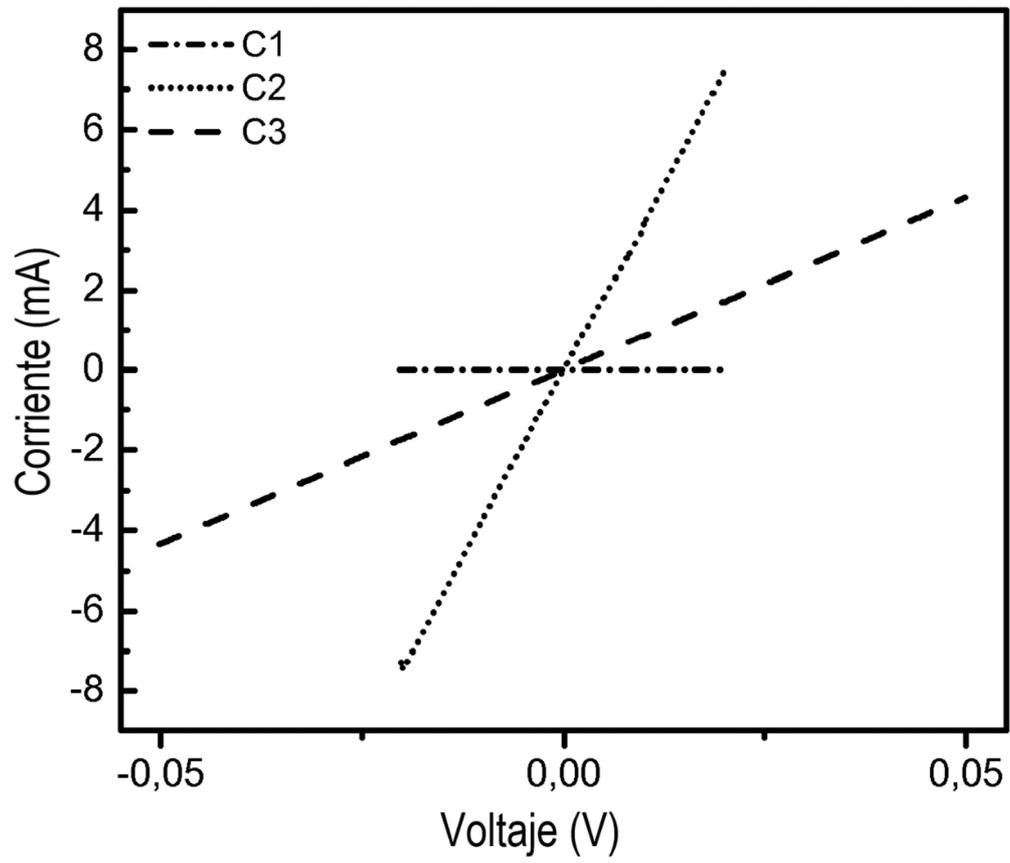
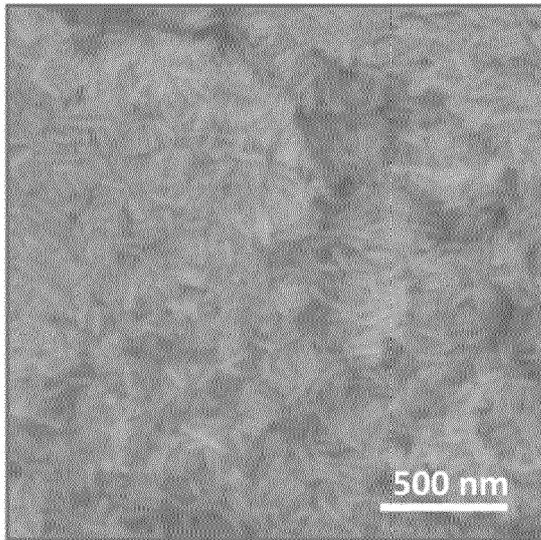
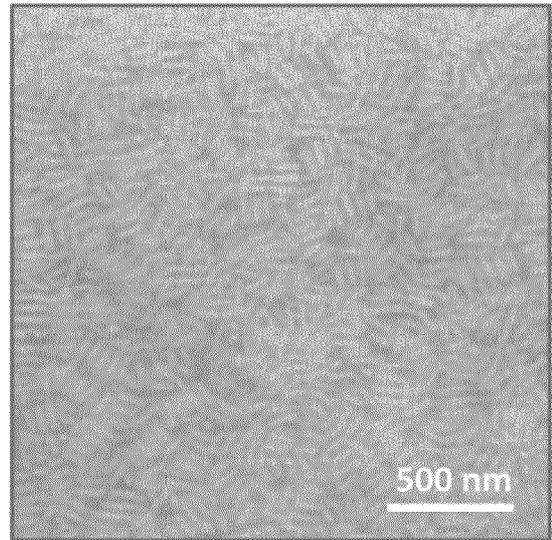


Fig. 9

a)



b)



c)

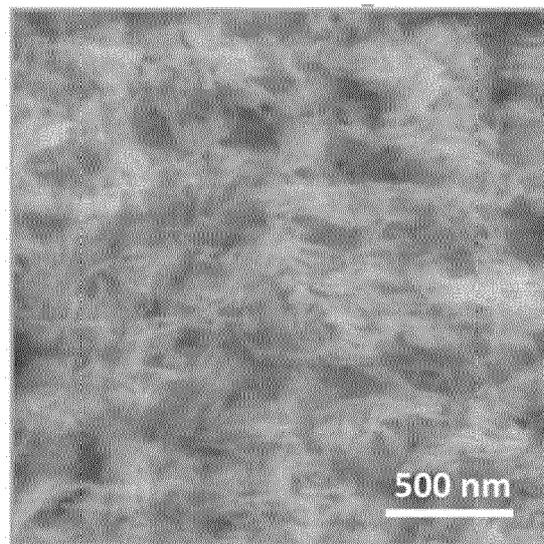


Fig. 10

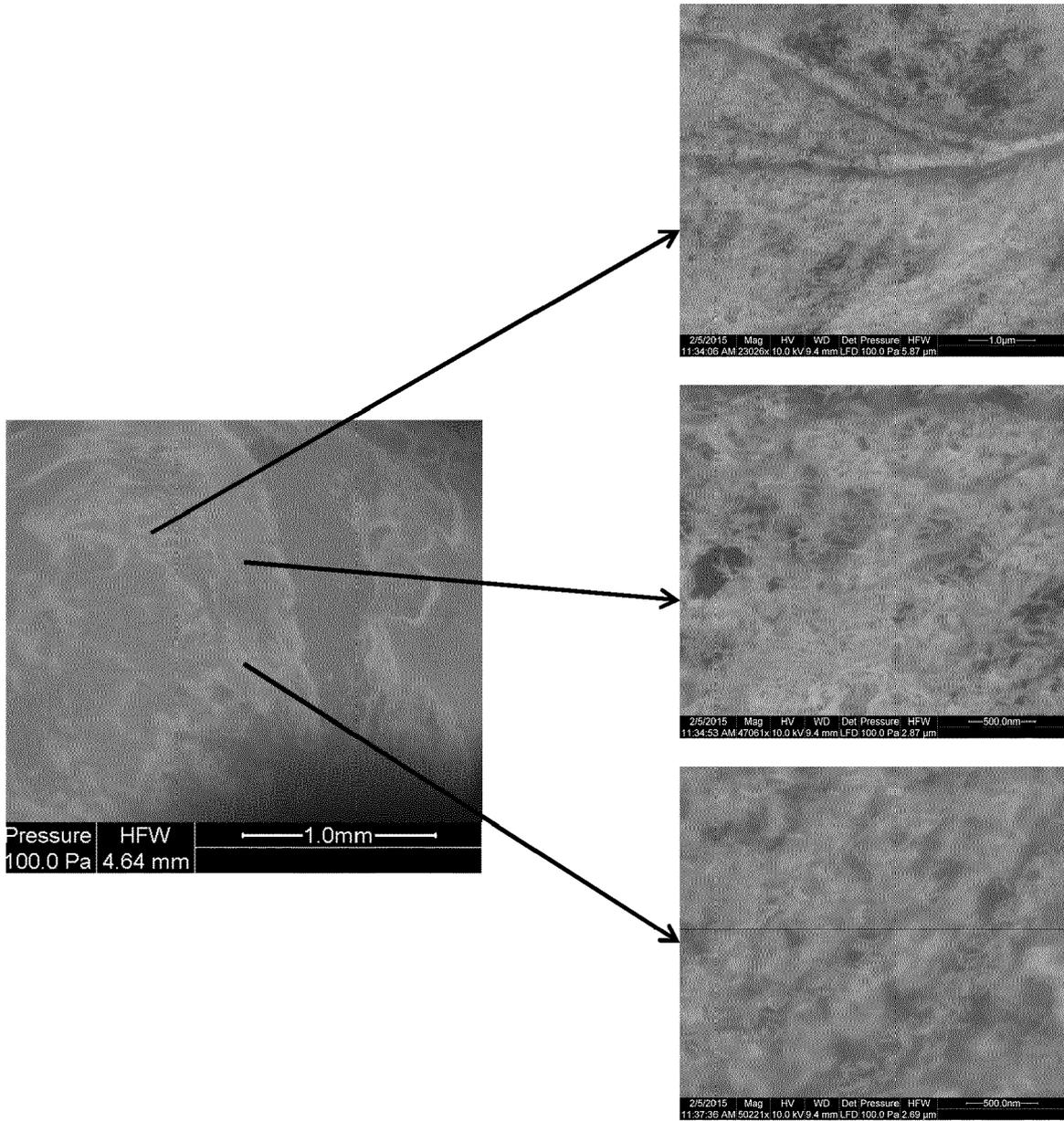


Fig. 11