

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 026**

51 Int. Cl.:
C03C 17/00 (2006.01)
G02B 1/11 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08831828 .2**
96 Fecha de presentación: **13.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2197804**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Método para fabricar un recubrimiento antirreflectante de dióxido de silicio, un producto resultante y un dispositivo fotovoltaico comprendiendo el mismo**

30 Prioridad:
18.09.2007 US 902072

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.10.2012

73 Titular/es:
GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)
2380 HARMON ROAD
AUBURN HILLS, MI 48326-1714, US

72 Inventor/es:
VARAPRASAD, DESARAJU, V.

74 Agente/Representante:
FÀBREGA SABATÉ, Xavier

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).

ES 2 389 026 T3

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar un recubrimiento antirreflectante de dióxido de silicio, un producto resultante y un dispositivo fotovoltaico comprendiendo el mismo.

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para fabricar un recubrimiento de dióxido de silicio de bajo índice que tiene una capa de tratamiento superficial o de recubrimiento. El recubrimiento puede comprender un recubrimiento antirreflectante (AR) soportado por un sustrato de cristal para su uso en un dispositivo fotovoltaico o similar en ciertas realizaciones de ejemplo. El tratamiento superficial o capa de recubrimiento incluye materiales orgánicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 El cristal es deseable por numerosas propiedades y aplicaciones, incluyendo la claridad óptica y la apariencia visual general. Para algunas aplicaciones de ejemplo, se desean optimizar ciertas propiedades ópticas (por ejemplo, transmisión de luz, reflexión y/o absorción). Por ejemplo, en casos determinados ejemplo, la reducción de reflexión de la luz por la superficie de un sustrato de cristal puede ser deseable para escaparates, vitrinas, dispositivos fotovoltaicos (por ejemplo, células solares), marcos para fotografías, otros tipos de ventanas, invernaderos, etc.

- 15 Los dispositivos fotovoltaicos, tales como células solares (y módulos para ello) son conocidos en la técnica. El cristal es una parte integral de los módulos fotovoltaicos comerciales más comunes, incluyendo tipos de película, tanto los tipos cristalinos como de película delgada. Una célula/módulo solar puede incluir, por ejemplo, una película de transferencia fotoeléctrica compuesta de una o más capas situadas entre un par de sustratos. Uno o más de los sustratos pueden ser de cristal, y la película de transferencia fotoeléctrica (típicamente semiconductor) se utiliza para convertir energía solar en electricidad. Se describen células solares de ejemplo en las patentes estadounidenses números 4.510.344, 4.806.436, 6.506.622, 5.977.477, y en la JP 07-122764.

- 20 El(los) sustrato(s) en un módulo/célula solar está hecho a veces de cristal. La radiación entrante pasa a través del sustrato de cristal incidente de la célula solar antes de llegar a la(s) capa(s) activa(s) (por ejemplo, película de transferencia fotoeléctrica tal como un semiconductor) de la célula solar. La radiación que es reflejada por el sustrato de cristal incidente no consigue alcanzar la(s) capa(s) activa(s) de la célula solar, con lo que resulta en una célula solar menos eficiente. En otras palabras, sería deseable disminuir la cantidad de radiación que es reflejada por el sustrato incidente, aumentando así la cantidad de radiación que consigue alcanzar la(s) capa(s) activa(s) de la célula solar. En particular, la potencia de salida de un módulo de célula solar o fotovoltaica (PV) puede depender de la cantidad de luz, o el número de fotones, dentro de un rango específico del espectro solar que pasa a través del sustrato de cristal incidente y alcanza el semiconductor fotovoltaico.

- 25 Debido a que la salida de potencia del módulo puede depender de la cantidad de luz dentro del espectro solar que pasa a través del cristal y alcanza el semiconductor PV, se han hecho ciertos intentos para aumentar la transmisión solar global a través del cristal utilizado en módulos PV. Uno de estos intentos es el uso de cristal sin hierro o "claro", lo que puede aumentar la cantidad de transmisión de luz solar con respecto al cristal flotante regular, a través de la minimización de la absorción.

- 30 En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, un intento para resolver el(los) problema(s) antes mencionado(s) se realiza mediante un recubrimiento antirreflectante (AR) sobre un sustrato de cristal (el recubrimiento AR puede proporcionarse a ambos lados del sustrato de cristal en las diferentes realizaciones de la presente invención). Un recubrimiento AR puede aumentar la transmisión de luz a través del sustrato de luz incidente, y por tanto la potencia de un módulo PV en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención.

- 35 En muchos casos, los sustratos de cristal tienen un índice de refracción de aproximadamente 1.52, y típicamente aproximadamente un 4% de la luz incidente puede ser reflejada por la primera superficie. Se pueden aplicar recubrimientos de una única capa de materiales transparentes tales como dióxido de silicio y alúmina que tienen un índice de refracción igual a la raíz cuadrada del del cristal (por ejemplo, aproximadamente 1.23) para minimizar las pérdidas por reflexión y mejorar el porcentaje de transmisión de luz. Los índices de refracción de dióxido de silicio y alúmina son, respectivamente, alrededor de 1.46 y 1.6 y, por tanto no pueden cumplir este requisito de bajo índice.

- 40 Debido a que el índice de refracción está relacionado con la densidad del recubrimiento, puede ser posible reducirlo introduciendo porosidad. Técnicas anteriores que intentan reducir el índice de refracción de los recubrimientos de dióxido de silicio y alúmina pueden incluir introducir microporosidad con el fin de disminuir el índice de refracción de los recubrimientos. El tamaño y la distribución de los poros puede afectar significativamente a lograr deseadas propiedades ópticas: Los poros pueden preferiblemente estar distribuidos homogéneamente, y el tamaño del poro puede ser preferiblemente sustancialmente menor que la longitud de onda de la luz que se transmite. En muchos casos, se cree que alrededor de un 53% de porosidad puede ser necesaria con el fin de disminuir el índice de refracción de recubrimientos de dióxido de silicio de aproximadamente 1,46 hasta aproximadamente 1,2, y que puede ser necesaria aproximadamente un 73% de porosidad para alcanzar recubrimientos de alúmina del mismo bajo índice.

La durabilidad mecánica de los recubrimientos, sin embargo, puede verse afectada negativamente con el aumento de la porosidad. Los recubrimientos porosos también tienden a ser propensos a los arañazos, marcas, etc. Por lo tanto puede existir una necesidad de procedimientos y recubrimientos que mejoren la durabilidad mecánica de recubrimientos AR de una única capa.

- 5 Pueden ser conocidos los procedimientos de fabricación de recubrimientos antirreflectantes de múltiples capas depositados mediante un proceso de deposición al vacío para depositar una capa de lubricante para mejorar la durabilidad mecánica. Ver las patentes estadounidenses 5.744.227 y 5.783.049.

- 10 El documento D1 describe una capa anti-reflectante porosa que comprende un metal, óxido metálico, óxido de zinc, óxido de estaño, óxido de aluminio y/o sus mezclas, en especial un óxido de de mezcla silicio-aluminio. Se deposita una sustancia hidrófoba sobre la capa anti-reflectante, al menos localmente. Se introduce en poros de la capa, formando un recubrimiento y/o recubrimiento interior de área total. El hidrófobo, en especial al ser un sol de dióxido de silicio, está presente como un componente del aglutinante de sol-gel. La capa anti-reflectante incluye nanopartículas porosas. Su tamaño de grano es preferiblemente alrededor de 8 nm. La porosidad de las nanopartículas asciende a un 10% - 60% del volumen total de la capa. El recubrimiento del sustrato se hace
15 mediante un proceso de pulverización, inmersión, extensión, pintado o difusión.

Es un objeto de esta invención proporcionar materiales que son adecuados para su aplicación como capas de protección superiores para recubrimientos AR de una única capa. Es otro objeto de esta invención proporcionar un procedimiento que podría ser utilizado en línea con el fin de impartir lubricidad a la superficie y con ello aumentar la resistencia al rayado de los recubrimientos AR.

- 20 Los objetos anteriores se resuelven mediante un procedimiento según la reivindicación 1 y un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 5.

BREVE RESUMEN DE LAS REALIZACIONES DE EJEMPLO DE LA INVENCION

- Según esta invención, se proporciona un procedimiento para hacer un recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio, incluyendo el procedimiento: formar un precursor de dióxido de silicio que comprende un sol de dióxido de silicio que comprende un silano y/o un dióxido de silicio coloidal; depositar el precursor de dióxido de silicio sobre un sustrato de cristal para formar una capa de recubrimiento; curar y/o hornear la capa de recubrimiento a una temperatura de entre 550° y 700°C durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos; formar una composición de tratamiento de superficie que comprende un material orgánico que comprende una cadena de alquilo o una cadena de fluoro-alquilo y al menos una funcionalidad reactiva que comprende silicio y/o fósforo; a saber, ácido fosfónico de octadecilo; depositar la composición de tratamiento superficial sobre la capa de recubrimiento y curado y/o hornear la composición de tratamiento superficial para formar una capa de recubrimiento.
25
30

- En ciertos ejemplos de referencia, hay un dispositivo fotovoltaico tal como una célula solar que comprende: una película de transferencia fotoeléctrica y un recubrimiento de bajo índice tiene una capa de recubrimiento que actúa como un tratamiento de superficie, en el que el recubrimiento de bajo índice se proporciona en un lado de luz incidente de un sustrato de cristal frontal del dispositivo fotovoltaico.
35

- En ciertos ejemplos de referencia, hay un procedimiento para fabricar un dispositivo fotovoltaico que incluye un recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio utilizado en un recubrimiento antirreflectante que incluye: formar un precursor de dióxido de silicio que comprende un sol de dióxido de silicio que comprende un silano y/o un dióxido de silicio coloidal; depositar el precursor de dióxido de silicio sobre un sustrato de cristal para formar una capa de recubrimiento; curado y/o hornear la capa de recubrimiento a una temperatura de entre 550 y 700 ° C durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos; formar una composición de tratamiento superficial que comprende un material orgánico que comprende una cadena de alquilo o una cadena de fluoro-alquilo y al menos una funcionalidad reactiva que comprende silicio y/o fósforo; depositar el tratamiento de superficie sobre la capa de recubrimiento; curar y/o hornear en un horno el tratamiento de superficie para formar una capa de recubrimiento; y utilizar el sustrato de cristal con el recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio como un sustrato de cristal frontal del dispositivo fotovoltaico de modo que se proporciona el recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio en un lado de luz incidente del sustrato de cristal.
40
45

- Según esta invención, hay un dispositivo fotovoltaico que comprende: una película fotovoltaica, y al menos un sustrato de cristal en un lado de luz incidente de la película fotovoltaica; un recubrimiento antirreflectante proporcionado sobre el sustrato de cristal; en donde el recubrimiento antirreflectante comprende al menos una capa proporcionada directamente sobre y en contacto con el sustrato de cristal, la capa producida usando un procedimiento que comprende las etapas de: formar un precursor de dióxido de silicio que comprende un sol de dióxido de silicio que comprende un silano y/o un dióxido de silicio coloidal; depositar el precursor de dióxido de silicio sobre un sustrato de cristal para formar una capa de recubrimiento; curar y/o hornear en un horno la capa de recubrimiento a una temperatura de entre 550 y 700 ° C durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos; formar una composición de tratamiento superficial que comprende un material orgánico que comprende una cadena de alquilo o una cadena de fluoro-alquilo y al menos una funcionalidad reactiva que comprende silicio y/o fósforo; a saber, ácido
50
55

fosfónico de octadecilo; depositar el tratamiento de superficie sobre la capa de recubrimiento; curar y/o hornear el tratamiento de superficie para formar una capa de recubrimiento; y utilizar el sustrato de cristal con el recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio como un sustrato de cristal frontal del dispositivo fotovoltaico de modo que se proporciona el recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio en un lado de luz incidente del sustrato de cristal.

En ciertos ejemplos de referencia, hay un artículo recubierto que comprende: un sustrato de cristal; un recubrimiento antirreflectante proporcionado sobre el sustrato de cristal; en el que el recubrimiento antirreflectante comprende al menos una capa proporcionada directamente sobre y en contacto con el sustrato de cristal, la capa producida usando un procedimiento que comprende las etapas de: formar un precursor de dióxido de silicio que comprende un sol de dióxido de silicio que comprende un silano y/o un dióxido de silicio coloidal; depositar el precursor de dióxido de silicio sobre un sustrato de cristal para formar una capa de recubrimiento; curar y/o hornear en un horno la capa de recubrimiento a una temperatura de entre 550 y 700 ° C durante un tiempo de entre 1 y 10 minutos; formar una composición de tratamiento superficial que comprende un material orgánico que comprende una cadena de alquilo o una cadena de fluoro-alquilo y al menos una funcionalidad reactiva que comprende silicio y/o fósforo; depositar el tratamiento de superficie sobre la capa de recubrimiento; curar y/o hornear el tratamiento de superficie para formar una capa de recubrimiento; y utilizar el sustrato de cristal con el recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio como un sustrato de cristal frontal del dispositivo fotovoltaico de modo que se proporciona el recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio en un lado de luz incidente del sustrato de cristal.

En ejemplos de referencia los materiales orgánicos que contienen cadenas de alquilo o cadenas de fluoro-alquilo y funcionalidades reactivas que comprenden silicio y/o fósforo pueden ser seleccionados de al menos uno de los siguientes: triclorosilano de octadecilo, octadecilo trietoxi silano, metil triclorosilano, un silano dipodal que tiene sitios reactivos duales, bi(trietoxisilil) decano, tridecafluoro tetrahidrooctil triclorosilano , tridecafluoro tetrahidrooctil trietoxisilano, ácido fosfónico de metilo, materiales fluorados de poliéter, un perfluoropoliéter que contiene grupos reactivos de silano, una dispersión de poliuretano basada en perfluoropoliéter, un derivado de difosfato de perfluoropoliéter, y/o una microemulsión de perfluoropoliéter hidroalcohólica. De acuerdo con la invención, la composición de tratamiento superficial incluye ácido fosfónico de octadecilo.

En ejemplos de referencia, el recubrimiento de bajo índice tiene un porcentaje de transmisión y/o porcentaje de reflexión que no se ve afectado sustancialmente por la capa de recubrimiento que comprende los materiales orgánicos que contienen cadenas de alquilo o cadenas de fluoro-alquilo y funcionalidades reactivas que comprenden silicio y/o fósforo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto que incluye un recubrimiento antirreflectante (AR) realizado según una realización de ejemplo de esta invención (este artículo recubierto de la Figura 1 puede ser utilizado en conexión con un dispositivo fotovoltaico o en cualquier otra aplicación adecuada en las diferentes realizaciones de esta invención).

La Figura 2 es una vista en sección transversal de un dispositivo fotovoltaico que puede usar el recubrimiento AR de la Figura 1.

La Figura 3 muestra los espectros de transmisión y reflexión de los recubrimientos hechos según realizaciones de ejemplo de la presente invención, así como recubrimientos comparativos.

DESCRIPCIÓN DE LAS DESCRIPCIONES DE EJEMPLO DE LA INVENCION

Refiriéndonos ahora más particularmente a los dibujos adjuntos, en los que números de referencia similares indican partes similares en las diversas vistas.

Esta invención se refiere a recubrimientos antirreflectantes (AR) que pueden ser proporcionados en artículos recubiertos que se utilizan en dispositivos tales como dispositivos fotovoltaicos, escaparates, vitrinas, marcos de fotografías, invernaderos, otros tipos de ventanas, y similares. En ciertas realizaciones de ejemplo (por ejemplo, en dispositivos fotovoltaicos), el recubrimiento AR puede proporcionarse tanto en el lado de luz incidente como al otro lado de un sustrato (por ejemplo, el sustrato de cristal), como un sustrato de cristal frontal de un dispositivo fotovoltaico. En otras realizaciones de ejemplo, los recubrimientos AR aquí descritos pueden ser utilizados en contexto deportivo y de iluminación de estadios (como un recubrimiento AR sobre dichas luces), y/o iluminación de carreteras y autopistas (como un recubrimiento AR sobre dichas luces).

En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, un recubrimiento mejorado antirreflectante (AR) se proporciona sobre un sustrato de cristal incidente de una célula solar o similar. Este recubrimiento AR puede funcionar para reducir la reflexión de la luz del sustrato de cristal, permitiendo así más luz dentro del espectro solar pasar a través del sustrato de cristal incidente y alcanzar el semiconductor fotovoltaico de manera que la célula solar puede ser más eficiente. En otros ejemplos de referencia, por ejemplo, un recubrimiento AR como ese se utiliza en

aplicaciones distintas a los dispositivos fotovoltaicos (por ejemplo, células solares), tal como en escaparates, vitrinas, marcos, cristal/ventanas de invernaderos, saunas, otros tipos de ventanas, y similares. El sustrato de cristal puede ser un sustrato de cristal o cualquier otro tipo de sustrato de cristal en casos diferentes.

La Figura 1 es una vista en sección transversal de un artículo recubierto de acuerdo con una realización de ejemplo de esta invención. El artículo recubierto de la Figura 1 incluye un sustrato de cristal 1 y un recubrimiento AR 3. El recubrimiento AR incluye una primera capa 3a y una capa de recubrimiento 3b.

En la realización de la Figura 1, el recubrimiento antirreflectante 3 incluye una primera capa 3a que comprende un silano y/o una dióxido de silicio coloidal. La primera capa 3a puede tener un espesor adecuado en ciertas realizaciones ejemplo de esta invención. Sin embargo, en ciertas realizaciones de ejemplo, los primera capa 3a del recubrimiento AR 3 tiene un espesor de aproximadamente 500 a 4000 Å después del horneado.

El recubrimiento AR 3 también incluye una capa de tratamiento de superficie 3b de o que incluye una composición de tratamiento superficial, que se proporciona sobre la primera capa 3a en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención tal y como se muestra en la Figura 1. Es posible formar otra(s) capa(s) entre las capas 3a y 3b, y/o entre el sustrato de cristal 1 y la capa 3a, en diferentes realizaciones de ejemplo de esta invención.

En las ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, pueden ser utilizados cristales de alta transmisión de bajo contenido en hierro para un sustrato de cristal con el fin de aumentar aún más la transmisión de radiación (por ejemplo, los fotones) a la capa activa de la célula solar o similar. Por ejemplo y sin limitación, el sustrato de cristal 1 puede ser de cualquiera de los cristales descritos en cualquiera de las solicitudes de patente estadounidenses 11/049.292 y/o 11/122.218. Por otra parte, otros cristales adecuados incluyen, por ejemplo (es decir, y sin limitación): cristal claro estándar, y/o cristal de bajo contenido en hierro, tales como ExtraClear, UltraWhite o Solar de Guardian. Independientemente de la composición del sustrato de cristal, ciertas realizaciones de recubrimientos anti-reflectantes producidos según la presente invención pueden aumentar la transmisión de luz a la película semiconductor activa del dispositivo fotovoltaico.

Ciertos cristales para el sustrato de cristal 1 (que puede ser o no modelada en diferentes casos) según realizaciones ejemplo de esta invención utilizan cristal plano de sosa-cal-dióxido de silicio como su composición/cristal de base. Además del cristal/composición de base, puede proporcionarse una porción colorante con el fin de lograr un cristal que sea bastante claro en color y/o tenga una alta transmisión visible. Un cristal de base de ejemplo de sosa-cal-dióxido de silicio según ciertas realizaciones de esta invención, sobre una base a su peso porcentual, incluye los siguientes ingredientes básicos: SiO₂, 67-75% en peso; Na₂O, 10-20% en peso; CaO, 5-15% en peso; MgO, 0-7% en peso; Al₂O₃, 0-5% en peso; K₂O, 0-5% en peso; Li₂O, 0-1,5% en peso; y BaO, 0-1%, en peso.

Otros ingredientes secundarios, que incluyen diversas ayudas al refinado convencionales, tales como el SO₃, Carbono y similares pueden ser también incluidos en el cristal base. En ciertas realizaciones, por ejemplo, el cristal de este documento puede estar hecho materiales de materia prima de arena de dióxido de silicio, ceniza de sosa, dolomita, piedra caliza, con el uso de sales de sulfato, tales como torta de sal (Na₂SO₄) y/o sal de Epsom (MgSO₄ x 7H₂O) y/o yeso (por ejemplo, aproximadamente una combinación de 1:1 de cualquiera) como agentes de refinado. En ciertas realizaciones de ejemplo, los cristales de este documento basados en sosa-cal-dióxido de silicio incluyen en peso aproximadamente un 10-15% de Na₂O y entre aproximadamente un 6-12% de CaO en peso.

Además de la base de cristal por encima, al fabricar cristal según ciertas realizaciones de ejemplo de la presente invención el lote de cristales incluye materiales (incluyendo materiales colorantes y/u oxidantes) que hacen que el cristal resultante sea bastante neutro en color (ligeramente amarillo en el cierto realizaciones de ejemplo, indicadas por un valor positivo de b *) y/o tienen una alta transmisión de luz visible. Estos materiales bien pueden estar presentes en las materias primas (por ejemplo, pequeñas cantidades de hierro), o pueden añadirse a los materiales de base de cristal en el lote (por ejemplo, cerio, erbio y/o similares). En las ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, el cristal resultante tiene una transmisión visible de al menos un 75%, más preferiblemente al menos un 80%, incluso más preferiblemente de al menos un 85%, y lo más preferiblemente de al menos aproximadamente un 90% (LtD65). En ciertos casos de ejemplo no limitantes, tales altas transmisiones de alta pueden alcanzarse con un espesor de cristal de referencia de aproximadamente 3 a 4 mm en ciertas realizaciones de esta invención, además de la base de cristal, el cristal y/o el lote de cristales comprende o consiste esencialmente en materiales como se expone en la Tabla 1 a continuación (en términos de porcentaje de peso de la composición total de cristal):

Tabla 1: Ejemplo de materiales adicionales en cristal

Ingrediente	General (Peso %)	Preferente	Favorito
Hierro Total (expresado como Fe ₂ O ₃)	0.001 – 0.06 %	0.005 – 0.04 %	0.01 – 0.03 %

Óxido de Cerio	0 – 0.30 %	0.01 – 0.12 %	0.01 – 0.07 %
TiO ₂	0 – 1.0 %	0.005 – 0.1 %	0.01 – 0.04 %
Óxido de Erblio	0.05 – 0.5 %	0.1 – 0.5 %	0.1 – 0.35 %

En ciertas realizaciones de ejemplo, el contenido total de hierro del cristal es más preferiblemente de un 0,01 a 0,06%, más preferiblemente de un 0,01 a 0,04%, y más preferiblemente de un 0,01 a 0,03%. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la parte colorante está sustancialmente libre de otros colorantes (excepto potencialmente cantidades residuales). Sin embargo, se debe apreciar que las cantidades de otros materiales (por ejemplo, ayudas al refinado, ayudas de fusión, colorantes y/o impurezas) puede estar presentes en el cristal en ciertas otras realizaciones de esta invención sin alejarse de la(s) finalidad(es) y/u objetivo(s) de la presente invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, la composición del cristal está sustancialmente libre de, o libre de, uno, dos, tres, cuatro o todos los siguientes: óxido de erbio, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de neodimio, óxido de cromo, y selenio. La frase "sustancialmente libre" significa no más de 2 ppm, y posiblemente tan baja como 0 ppm del elemento o material. Se destaca que mientras que la presencia de óxido de cerio se prefiere en muchas realizaciones de esta invención, no es necesario en todas las realizaciones y de hecho se omite intencionalmente en muchos casos. Sin embargo, en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, se pueden añadir pequeñas cantidades de óxido de erbio al cristal en la parte de colorante (por ejemplo, desde aproximadamente 0,1 a 0,5 % de óxido de erbio).

La cantidad total de hierro presente en el lote de cristal y en el cristal resultante, es decir, en la parte colorante de la misma, se expresa aquí en términos de Fe₂O₃ según la práctica estándar. Esto, sin embargo, no implica que todo el hierro está en realidad en forma de Fe₂O₃ (véase la discusión anterior al respecto). Del mismo modo, la cantidad de hierro en estado ferroso (Fe⁺²) se denomina en este documento FeO, incluso aunque todo el hierro estado ferroso en el lote de cristal o cristal puede no estar en forma de FeO. Como se mencionó anteriormente, el hierro en estado ferroso (Fe⁺²; FeO) es un colorante azul-verde, mientras que el hierro en estado férrico (Fe⁺³) es un colorante amarillo-verde, y el colorante azul-verde de hierro ferroso es de particular interés, ya que como colorante fuerte que introduce un color significativo en el cristal lo que a veces puede ser indeseable cuando se trata de conseguir un color neutro o claro.

Se destaca que la superficie de luz incidente del sustrato de cristal 1 puede ser plana o modelada en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención.

La Figura 2 es una vista en sección transversal de un dispositivo fotovoltaico (por ejemplo, células solares), para convertir la luz en electricidad, según una realización de ejemplo de esta invención. La célula solar de la Figura 2 utiliza el recubrimiento AR 3 y sustrato de cristal 1 que se muestra en la Figura 1 en ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención. En esta realización de ejemplo, la luz entrante o incidente del sol o similar incide en primer lugar sobre la primera capa de tratamiento superficial 3b del recubrimiento AR 3, pasa a su través y después a través de la capa 3a y a través del sustrato de cristal 1 y el electrodo frontal transparente 4 antes de llegar al semiconductor fotovoltaico (película activa) 5 de la célula solar. Nótese que la célula solar también puede incluir, pero no requiere, una óxido de mejora de la reflexión y/o película EVA 6, y/o un contacto posterior metálico y/o reflector 7 tal y como se muestra en la Figura de ejemplo 2. Otros tipos de dispositivos fotovoltaicos pueden por supuesto usarse, y el dispositivo de la Figura 2 se proporciona simplemente con fines de ejemplo y comprensión. Tal y como se explicó anteriormente, el recubrimiento AR 3 reduce los reflejos de la luz incidente y permite que más luz alcance la película delgada semiconductor 5 del dispositivo fotovoltaico permitiendo con ello al dispositivo para actuar de manera más eficiente.

Mientras que algunos de los recubrimientos AR 3 discutidos anteriormente se utilizan en el contexto de dispositivos/módulos fotovoltaicos, esta invención no está tan limitada. Los recubrimientos AR de acuerdo con esta invención se pueden utilizar en otras aplicaciones tales como para marcos de fotografías, puertas de chimeneas, invernaderos, y similares. Además, pueden proporcionarse otra(s) capa(s) sobre el sustrato de cristal bajo el recubrimiento AR de modo que el recubrimiento AR se considera sobre el sustrato de cristal, incluso si otras capas se proporcionan en el medio. También, mientras que la primera capa 3a está directamente sobre y en contacto con el sustrato de cristal 1 en la realización de la Figura 1, es posible proporcionar otra(s) capa(s) entre el sustrato de cristal y la primera capa en realizaciones alternativas de la presente invención.

Materiales orgánicos de cadena larga que tienen grupos terminales reactivos a base de silicio y fósforo pueden formar monocapas autoensambladas sobre superficies de cristal. Los silanos que contienen cadenas cortas orgánicas tales como metil triclorosilano pueden ser utilizados para producir monocapas de recubrimientos (por ejemplo, primera capa 3a) sobre la superficie de cristal. Mientras que los grupos funcionales reactivos pueden formar enlaces químicos con los grupos hidroxilo presentes sobre la superficie de cristal, las cadenas orgánicas pueden

apuntar hacia afuera de la superficie de cristal, resultando probablemente en un cambio de características de la superficie del cristal.

Por lo tanto, el carácter hidrófilo de la superficie de cristal puede cambiar a naturalmente hidrófobo. Esto puede causar altos ángulos de contacto de las gotas de agua. Las cadenas de orgánicos que contienen átomos de flúor también pueden producir efectos similares sobre la superficie del cristal. Además de alterar la naturaleza química de la superficie, estos recubrimientos pueden impartir lubricidad a la superficie, lo que puede resultar en un menor coeficiente de fricción, así como una mayor resistencia a ralladuras.

En ciertas realizaciones, la capa superior de protección puede alterar de forma no sustancial o de forma material las características ópticas generales o afectar adversamente de manera significativa a las propiedades de reflexión y/o transmisión de los recubrimientos AR monocapa. Así, en ciertas realizaciones, el índice de refracción y el espesor del recubrimiento superior de protección (es decir, la capa de tratamiento superficial) puede ser importante, y por lo general es preferible que la capa superior protectora se aplique como una capa muy delgada de materiales que forman recubrimientos que tienen mínima absorción en el rango de longitud de onda interesante.

En ciertas realizaciones, los materiales orgánicos comprenden una cadena de alquilo o una cadena de fluoro-alquilo y al menos una funcionalidad reactiva que comprende silicio y/o fósforo. Esto puede incluir, por ejemplo, cadenas cortas y largas de alquilo que pueden o no contener flúor. En algunas realizaciones, las funcionalidades reactivas son opcionales, pero preferibles con el fin de unir químicamente los materiales orgánicos a la superficie de AR. En ciertas realizaciones, puede haber más de una cadena de alquilo unida a una funcionalidad reactiva o vice-versa.

Ejemplos de referencia de materiales orgánicos que contienen cadenas de alquilo o cadenas de fluoro-alquilo y funcionalidades reactivas que comprenden silicio y/o fósforo para la capa de tratamiento superficial puede incluir triclorosilano de octadecilo, trietoxisilano de octadecilo, triclorosilano de metilo, silanos dipodales que tienen dobles sitios reactivos, tales como bis(trietoxisilil) decano, tridecafluoro tetrahidrooctil triclorosilano, tridecafluoro tetrahidrooctil trietoxisilano (disponible de Gelest), ácido fosfónico de metilo (disponible de Alfa Aesar), etc. Otros ejemplos de materiales preferidos pueden incluir materiales fluorados de poliéteres disponibles de Solvay Solexis, tales como perfluoropoliéteres que contienen grupos reactivos de silano (Fluorolink S10), dispersiones de poliuretano a base de perfluoropoliéter (Fluorolink P56), derivados de difosfato de perfluoropoliéter en forma de ácido o como sal de amonio (Fluorolink F10 y F10A) (véase <http://www.solvaysolexis.com/products/bybrand/brand/0,,16051-2-0,00.htm>), microemulsiones de perfluoropoliéter hidroalcohólica (Fomblin FE20C), derivados de Fomblin Z utilizados para la protección de discos magnéticos, etc., ([http://www.solvaysolexis.com/products/bybrand/brand/0"16048-2-0,00.htm](http://www.solvaysolexis.com/products/bybrand/brand/0)).

Soluciones diluidas o dispersiones de materiales de recubrimiento en medios acuosos o no acuosos pueden ser aplicadas mediante cualquiera de las técnicas de aplicación en húmedo convencionales. Un procedimiento preferido implica la aplicación de una formulación de recubrimiento diluido mediante un proceso de pulverización sobre la superficie del recubrimiento AR inmediatamente después que el cristal recubierto emerge de un horno tubular, como una línea de templado, etc. La concentración de la formulación de recubrimiento por pulverización y el tiempo de permanencia del recubrimiento húmedo sobre la superficie del recubrimiento AR puede variarse para obtener la máxima densidad de embalaje de las monocapas. Además puede aplicarse energía térmica para mejorar aún más el proceso de recubrimiento.

Ejemplos de realizaciones de esta invención proporcionan un nuevo procedimiento para producir un recubrimiento de bajo índice de dióxido de silicio para su uso como recubrimiento AR 3, con propiedades apropiadas de transmisión de luz y de resistencia a la abrasión. Ejemplos de realizaciones de esta invención proporcionan un procedimiento para fabricar un recubrimiento que contiene un dióxido de silicio coloidal estabilizado para su uso en el recubrimiento 3. En ciertas realizaciones de ejemplo de esta invención, el recubrimiento puede estar basado, al menos en parte, en un sol de dióxido de silicio que comprende dos precursores de dióxido de silicio diferentes, a saber, (a) un dióxido de silicio coloidal estabilizado incluyendo o consistente esencialmente en partículas de dióxido de silicio en un disolvente y (b) una solución polimérica que incluye o consiste esencialmente en cadenas de dióxido de silicio.

Según ciertas realizaciones de la presente invención, los disolventes adecuados pueden incluir, por ejemplo, n-propanol, isopropanol, otros alcoholes bien conocidos (por ejemplo, etanol), y otros disolventes orgánicos conocidos (por ejemplo, tolueno).

En realizaciones de ejemplo, materiales precursores de dióxido de silicio pueden ser opcionalmente combinados con disolventes, agentes anti-espumantes, tensioactivos, etc., para ajustar las características reológicas y otras propiedades como se desee. En una realización preferida, el uso de diluyentes reactivos puede ser utilizado para producir formulaciones que no contienen materia orgánica volátil. Algunas realizaciones pueden comprender dióxido de silicio coloidal dispersado en monómeros o disolventes orgánicos. Dependiendo de la realización particular, se puede variar la tasa de peso de dióxido de silicio coloidal y otros materiales precursores de dióxido de silicio. De manera similar (y dependiendo de la forma de realización), puede variarse el porcentaje en peso de sólidos en la formulación del recubrimiento.

Se han preparado varios ejemplos, con el fin de ilustrar realizaciones ejemplares de la presente invención. Aunque los ejemplos describen el uso del procedimiento de recubrimiento mediante centrifugado, el recubrimiento sin curar puede depositarse de cualquier forma adecuada, incluyendo, por ejemplo, no sólo recubrimiento por rotación, sino también recubrimiento mediante rodillo, recubrimiento por pulverización, y cualquier otro procedimiento para depositar el recubrimiento no curado sobre un sustrato.

En ciertas realizaciones ejemplares, el horneado se puede hacer en un horno a una temperatura que oscila preferentemente entre 550 hasta 700 ° C (y todos los subrangos intermedios), más preferiblemente entre 575 y 675 ° C (y todos los subrangos intermedios), e incluso más preferiblemente entre 600 y 650 ° C (y todos los subrangos intermedios). La cocción puede producirse por una cantidad de tiempo adecuada, tal como entre 1 y 10 minutos (y todos los subrangos intermedios) o entre 3 y 7 minutos (y todos los subrangos intermedios).

En ciertas realizaciones de ejemplo, la composición de tratamiento superficial incluye (a) un material orgánico que comprende una cadena de alquilo o una cadena de fluoro-alquilo y al menos una funcionalidad reactiva que comprende silicio y/o fósforo y (b) un disolvente. Preferiblemente, la composición de tratamiento superficial está diluida y tiene una molaridad entre 0,0001 y 0,01 M (y todos los subrangos intermedios); más preferiblemente entre 0,002 y 0,008 M (y todos los subrangos intermedios), y aún más preferiblemente entre 0,004 y 0,006M (y todos los subrangos intermedios).

A continuación se expone una descripción de cómo puede hacerse un recubrimiento AR 3 según ciertas realizaciones de ejemplo no limitativas de esta invención.

Ejemplo # 1

Preparación de recubrimiento de dióxido de silicio poroso: Un recubrimiento AR de monocapa se depositó sobre el cristal de cal sodada mediante el procedimiento descrito en la solicitud de patente estadounidense número 11/878.790. Una composición de recubrimiento líquido se preparó mezclando 0,6 g de 30% en peso de dispersión de dióxido de silicio coloidal MEK-ST obtenido de Nissan Chemical, 0,5 g methacrilolpropoxi trimetoxisilano, y 18,9 g de una resina acrílica comercial de curado por UV UVB370 obtenida de Red Spot. La composición del recubrimiento resultante contenía 1,5% en peso de dióxido de silicio de los cuales aproximadamente el 60% en peso era de dióxido de silicio coloidal y el resto en forma de silano. El recubrimiento líquido se depositó sobre un sustrato de cristal de cal sodada mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación a 3000 rpm durante 30 segundos y se expuso a radiación UV durante unos 45 segundos para curar la película. El sustrato de cristal recubierto se horneó entonces a aproximadamente 625 °C durante aproximadamente 5 minutos para obtener un recubrimiento poroso de dióxido de silicio. El espesor del recubrimiento se midió resultando ser 7,05 micras después del curado por UV y después de hornear el espesor del recubrimiento poroso de dióxido de silicio fue de 141 mn.

Tratamiento superficial: Una solución diluida de ácido octadecilfosfónico (ODPA) de aproximadamente 0,0005 molar en n-propanol se preparó y se aplicó a aproximadamente a la mitad del sustrato de cristal en el lado sodalime previamente recubierto con una capa porosa de dióxido de silicio. La solución de ODPA se aplicó mediante recubrimiento por flujo y después de unos 30 segundos de tiempo de permanencia de la solución se sopló con nitrógeno seco para cambiar las características de la superficie de recubrimiento poroso de dióxido de silicio. Se observó que el coeficiente de fricción de la sección de recubrimiento poroso de dióxido de silicio que se trató con ODPA disminuyó significativamente su resistencia al rayado y aumentó en comparación con la sección no tratada.

Características ópticas: Se midieron la transmisión y los espectros de reflexión de sustrato de cristal recubierto en ambas secciones de la superficie tratada y no tratada. Tal y como se muestra en la Figura 3, el recubrimiento poroso de dióxido de silicio suprimió la reflexión de la superficie del cristal de cal sodada sin recubrir mientras que la transmisión mejoró significativamente. También se puede ver que el tratamiento de la superficie afectada tal y como se describe anteriormente no alteró la transmisión o la reflexión del recubrimiento poroso de dióxido de silicio. Esto es, el recubrimiento de bajo índice tiene un porcentaje de transmisión y/o reflexión que no se ve sustancialmente afectado por la capa de recubrimiento que comprende el material orgánico que comprende una cadena de alquilo o una cadena de fluoro-alquilo y al menos una funcionalidad reactiva que comprende silicio y/o fósforo.

Todos los valores descritos y reivindicados y los rangos numéricos son aproximados e incluyen al menos algún grado de variación.

Al tiempo que la invención ha sido descrita en relación con lo que actualmente se considera la realización más práctica y preferida, ha de entenderse que la invención no está limitada a la realización descrita sino, por el contrario, está destinada a abarcar diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para fabricar un recubrimiento de bajo índice basado en dióxido de silicio, comprendiendo el procedimiento:
 - 5 formar un precursor de dióxido de silicio que comprende un sol de dióxido de silicio que comprende un silano y/o una dióxido de silicio coloidal;
depositar el precursor de dióxido de silicio sobre un sustrato de cristal para formar una capa de recubrimiento;
curar y/o hornear la capa de recubrimiento en un horno a una temperatura de aproximadamente 550 a 700 ° C durante aproximadamente entre 1 a 10 minutos;
 - 10 formar una composición de tratamiento superficial que comprende ácido octadecilo fosfónico;
depositar la composición de tratamiento superficial sobre la capa de recubrimiento, y
curar y/o hornear la composición de tratamiento superficial para formar una capa de recubrimiento.
 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el precursor de dióxido de silicio comprende además una composición curable por radiación que comprende un monómero curable por radiación y un fotoiniciador.
 - 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento superficial comprende además un disolvente y tiene una molaridad que oscila entre 0,0001 y 0,01 M, y preferiblemente una molaridad que oscila entre 0,002 y 0,008 M.
 4. Un procedimiento para fabricar un dispositivo fotovoltaico que comprende una película de transferencia fotoeléctrica, al menos un electrodo, y el recubrimiento de bajo índice, en el que el procedimiento para hacer el dispositivo fotovoltaico comprende hacer el recubrimiento de bajo índice según la reivindicación 1, y en el que el recubrimiento de bajo índice se proporciona en un lado en el que incide la luz de un sustrato de cristal frontal del dispositivo fotovoltaico.
 - 20 5. Un dispositivo fotovoltaico que comprende:
una película fotovoltaica, y al menos un sustrato de cristal (1) sobre un lado en el que incide la luz de la película fotovoltaica;
25 un recubrimiento antirreflectante (3) provisto en el sustrato de cristal (1);
en el que el recubrimiento antirreflectante (3) comprende al menos una capa proporcionada directamente sobre y en contacto con el sustrato de cristal, la capa producida utilizando un procedimiento que comprende las etapas de: formar un precursor de dióxido de silicio que comprende un sol de dióxido de silicio que comprende un silano y/o un dióxido de silicio coloidal; depositar el precursor de dióxido de silicio sobre un sustrato de cristal para formar una capa de recubrimiento; curar y/o hornear la capa de recubrimiento en un horno a una temperatura de aproximadamente 550 a 700 ° C durante aproximadamente entre 1 a 10 minutos; formar una composición de tratamiento superficial que comprende ácido fosfónico octadecilo; depositar el tratamiento superficial sobre la capa de recubrimiento; curar y/o hornear el tratamiento superficial para formar una capa de recubrimiento, y utilizar el sustrato de cristal con el recubrimiento de dióxido de silicio de bajo sobre él como un sustrato de cristal frontal del dispositivo fotovoltaico de modo que el recubrimiento de dióxido de silicio de bajo índice de base se proporciona en un lado en el que incide la luz del sustrato de cristal.
 - 30
35

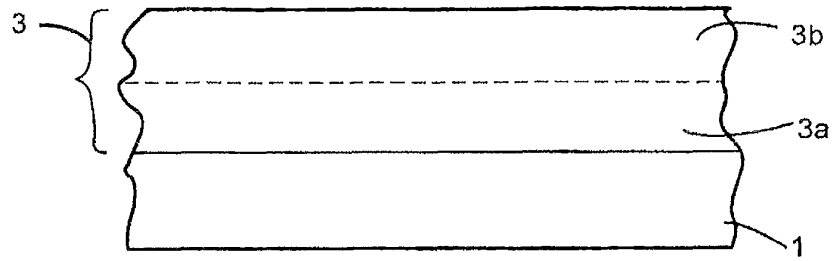


FIG. 1

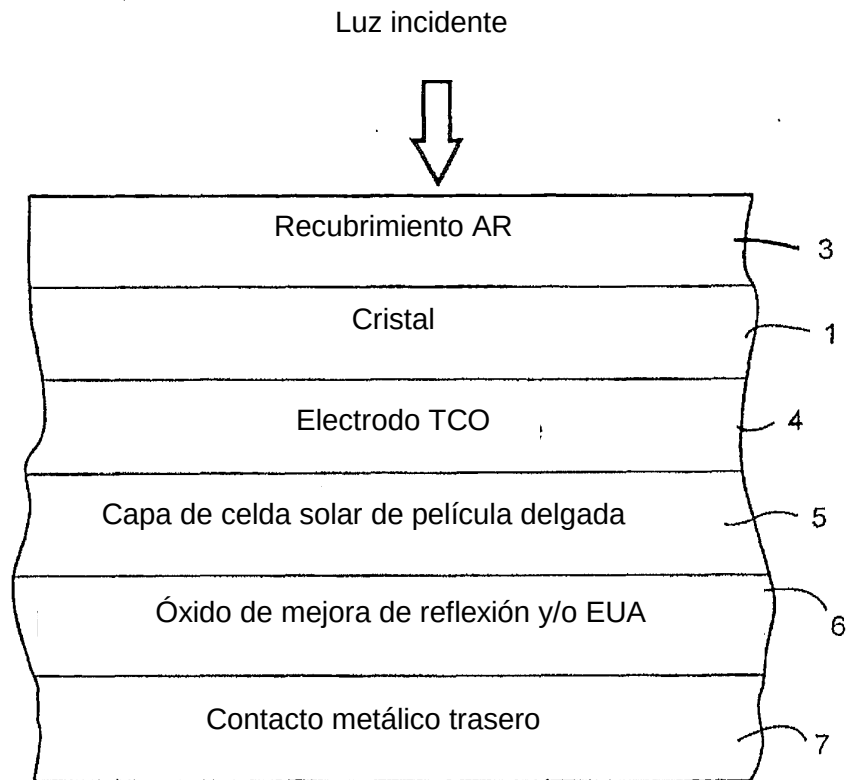


FIG. 2

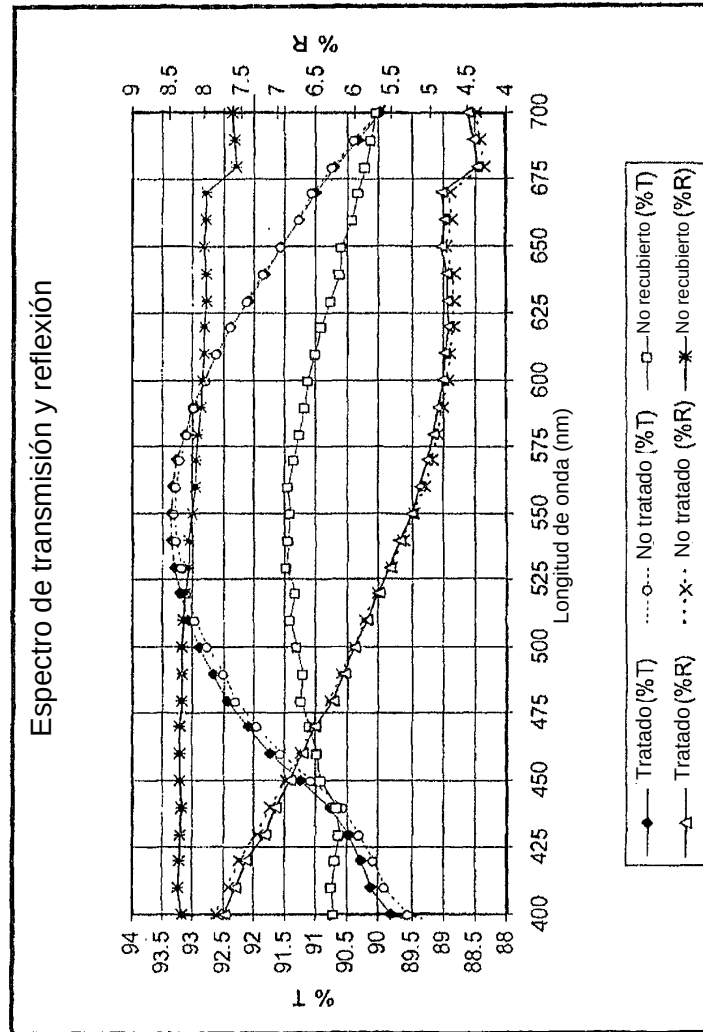


FIG. 3