

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 436**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/34** (2006.01)

**G02B 1/11** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2001 E 10154327 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 2267491**

54 Título: **Sustrato transparente que comprende un revestimiento antirreflectante**

30 Prioridad:

**07.06.2000 FR 0007271**

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

**19.03.2013**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
18 Avenue d'Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**ANDERSON, CHARLES y  
BLIESKE, ULF**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 398 436 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).

**DESCRIPCION**

Sustrato transparente que comprende un revestimiento antirreflectante

La invención se refiere a un sustrato transparente, en particular de vidrio, y dotado sobre al menos una de sus caras de un revestimiento antirreflectante.

5 Los revestimientos antirreflectantes están constituidos normalmente, para los más simples, por una capa delgada interferencial cuyo índice de refracción es entre el del sustrato y el del aire, o, para los más complejos, por un apilamiento de capas delgadas (en general una alternancia de capas a base de material dieléctrico de índices de refracción fuertes y débiles).

10 En sus aplicaciones más convencionales, se les utiliza para disminuir la reflexión luminosa de los sustratos, para aumentar la transmisión luminosa de éstos. Se trata por ejemplo de acristalamientos destinados a proteger cuadros, a hacer mostradores o escaparates de los almacenes. Por tanto su optimización se hace teniendo en cuenta únicamente las longitudes de onda en el dominio del visible.

15 Sin embargo, se observa que se podía tener necesidad de aumentar la transmisión de sustratos transparentes, y ello únicamente en el dominio del visible, para aplicaciones particulares. Se trata particularmente de células solares (llamadas también módulos o colectores solares), por ejemplo células de silicio. Esas células tienen necesidad de absorber el máximo de energía solar que ellas captan, en el visible, pero también más allá, muy particularmente en el infrarrojo cercano. El sustrato "exterior" (orientado hacia el cielo) de las células es generalmente de vidrio templado.

20 Por tanto parece conveniente, para aumentar el rendimiento, optimizar la transmisión de la energía solar a través de ese vidrio en las longitudes de onda que tienen importancia para las células solares.

Una primera solución ha consistido en utilizar vidrios extra-claros, de contenido muy bajo en óxido(s) de hierro. Se trata por ejemplo de vidrios comercializados en la gama "DIAMANT" por Saint-Gobain Vitrage.

25 Otra solución ha consistido en dotar al vidrio, en el lado exterior, de un revestimiento antirreflectante constituido por una monocapa de óxido de silicio poroso, permitiendo la porosidad del material bajar el índice de refracción de ello. Sin embargo, ese revestimiento de una capa no es de muy buenas prestaciones. Presenta además una durabilidad insuficiente en particular frente a la humedad.

El documento EP 0 939 654 A2 divulga un revestimiento antirreflectante para un sustrato transparente.

30 Por tanto la invención tiene por objetivo la puesta a punto de un nuevo revestimiento antirreflectante que sea capaz de aumentar más la transmisión (de disminuir más la reflexión) a través del sustrato transparente que lo soporta, y ello en una banda ancha de longitudes de onda, particularmente a la vez en el visible y en el infrarrojo.

Subsidiariamente la invención tiene por objetivo la puesta a punto de un nuevo revestimiento antirreflectante adaptado para células solares.

35 Subsidiariamente, la invención tiene por objetivo la puesta a punto de tales revestimientos que sean además aptos para sufrir tratamientos térmicos, ello particularmente en el caso en que el sustrato portador es de vidrio que, en su aplicación final, deba ser recocido o templado.

Subsidiariamente la invención tiene por objetivo la puesta a punto de tales revestimientos que sean suficientemente duraderos para una utilización en el exterior.

40 La invención tiene en primer lugar por objetivo un sustrato transparente, en particular vítreo, que comprende sobre al menos una de sus caras un revestimiento antirreflectante (A) de capas delgadas de material dieléctrico de índices de refracción alternativamente fuertes y débiles. Comprende sucesivamente:

una primera capa 1 de alto índice, de índice de refracción  $n_1$  comprendido entre 1,8 y 2,3 y de espesor geométrico  $e_1$  comprendido entre 5 y 50 nm,

una segunda capa 2 de bajo índice, de índice de refracción  $n_2$  comprendido entre 1,30 y 1,70, de espesor geométrico  $e_2$  comprendido entre 5 y 50 nm,

45 una tercera capa 3 de alto índice, de índice de refracción  $n_3$  comprendido entre 1,80 y 2,30, de espesor geométrico  $e_3$  de al menos 100 nm o de al menos 120 nm,

una cuarta capa 4 de bajo índice, de índice de refracción  $n_4$  comprendido entre 1,30 y 1,70, de espesor geométrico  $e_4$  de al menos 80 nm o de al menos 90 nm.

En el sentido de la invención, se entiende por "capa" una capa única o una superposición de capas donde cada una de ellas respeta el índice de refracción indicado y donde la suma de sus espesores geométricos tiene también el valor indicado para la capa en cuestión.

5 En el sentido de la invención, las capas son de material dieléctrico, en particular de tipo óxido o nitruro como se detallará posteriormente. Sin embargo no se excluye que al menos una de ellas se modifique de manera que sea al menos un poco conductora, por ejemplo dopando un óxido metálico, ello por ejemplo para conferir eventualmente al apilamiento antirreflectante también una función anti-estática.

La invención se interesa preferiblemente por sustratos vítreos, pero puede aplicarse también a los sustratos transparentes a base de polímero, por ejemplo de poli(carbonato).

10 Por tanto, la invención se refiere a un apilamiento enterreflectante de tipo de cuatro capas. Es un buen compromiso, porque el número de capas es suficientemente importante para que su interacción interferencial permita alcanzar un efecto antirreflectante importante. Sin embargo, ese número es suficientemente razonable para que se pueda fabricar el producto a gran escala, sobre línea industrial, sobre sustratos de gran tamaño, por ejemplo utilizando una técnica de depósito a vacío del tipo pulverización catódica (asistida por campo magnético).

15 Los criterios de espesor y de índice de refracción mantenidos en la invención permiten obtener un efecto antirreflectante de banda ancha, con un aumento sensible de la transmisión del sustrato-portador, no solamente en el dominio del visible, sino también más allá, particularmente en el infrarrojo y más particularmente en el infrarrojo cercano. Se trata de un antirreflectante, con buenas prestaciones sobre una gama de longitudes de onda que se extiende al menos entre 400 y 1100 nm.

20 Las tres características, quizás las más destacables, de la invención son las siguientes:

por una parte, con relación a un apilamiento antirreflectante de cuatro capas estándar (destinado a hacer antirreflectante un vidrio en el visible), el espesor de la última capa, de bajo índice, ha sido aumentado: su espesor preferido es superior al valor de  $\lambda/4$  utilizado habitualmente, (considerando  $\lambda$  como el centro del espectro visible)

25 por otra parte, el espesor de la penúltima capa (la tercera), de alto índice, es relativamente elevado,

y finalmente, se ha descubierto que, a diferencia de la elección hecha habitualmente para las capas de alto índice, no era indispensable elegir materiales de índice muy elevado como el  $\text{TiO}_2$  o el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Se demostró, en cambio, que era más apropiado utilizar para esas capas materiales de índice de refracción más moderado, en particular de a lo sumo 2,3. Ello va en contra de la enseñanza conocida sobre los apilamientos antirreflectantes en general.

30 Los inventores han descubierto por tanto que podían permitirse utilizar los materiales cuyo índice es aproximadamente 2, como el óxido de estaño  $\text{SnO}_2$  o el nitruro de silicio  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (incluyendo bajo esta formulación nitruros de silicio que pueden contener otros elementos minoritarios con respecto al silicio, como un metal del tipo Al, o del boro, la estequiometría indicada del nitrógeno con respecto al silicio no es, por tanto, limitativa, sino una comodidad de escritura. Lo mismo vale para la estequiometría en el oxígeno de los óxidos metálicos o de silicio mencionada en el texto presente). Con respecto al  $\text{TiO}_2$  en particular, esos materiales presentan la ventaja de tener velocidades de depósito mucho más elevadas cuando se utiliza la técnica de depósito llamada de pulverización catódica. En esta gama moderada de índices, se tiene también una elección más importante de materiales que pueden depositarse por pulverización catódica, lo que ofrece más flexibilidad en la fabricación industrial, y más posibilidades para ajustar las propiedades del apilamiento.

35 Los inventores han seleccionado así espesores para las capas del apilamiento diferentes de los espesores elegidos habitualmente para los revestimientos antirreflectantes clásicos, destinados a no disminuir la reflexión más que en el visible. En la presente invención, esta selección se ha hecho para hacer antirreflectante el sustrato no solamente en el visible, sino también en una parte del infrarrojo.

45 Se dan a continuación las gamas preferidas de los espesores geométricos y de los índices de las cuatro capas del apilamiento según la invención:

para la primera y/o la tercera capa, las de alto índice:

50  $n_1$  y/o  $n_3$  están comprendidos convenientemente entre 1,85 y 2,15, en particular entre 1,90 y 2,10, o entre 2,0 y 2,1,

$e_1$  está comprendido convenientemente entre 10 y 30 nm, en particular entre 15 y 25 nm,

$e_3$  está comprendido convenientemente entre 100 y 180 nm, en particular entre 130 y 170 nm o entre 140 y 160 nm,

para la segunda y/o la cuarta capa, las de bajo índice:

$n_2$  y/o  $n_4$  están comprendidos convenientemente entre 1,35 y 1,55, o aún entre 1,40 y 1,50,

$e_2$  está comprendido convenientemente entre 15 y 45 nm, en particular entre 20 y 40 nm, y preferiblemente es inferior o igual a 35 nm,

- 5  $e_4$  es convenientemente superior o igual a 90 nm, y en particular es inferior o igual a 120 o 110 nm.  
 $e_4$  se elige preferiblemente entre 95 y 115 nm.

De acuerdo con una variante preferida de la invención, se puede reemplazar la primera capa 1 de alto índice y la segunda capa 2 de bajo índice por una capa única 5 de índice de refracción llamado "intermedio"  $e_5$ , en particular comprendido entre 1,60 y 1,90, preferiblemente comprendido entre 1,70 y 1,80.

- 10 Esta capa tiene preferiblemente un espesor geométrico  $e_5$  comprendido entre 40 y 120 nm (preferiblemente 60 a 100 nm ó 65 a 85 nm).

En los apilamientos antirreflectantes convencionales de tres capas, optimizados para el dominio visible en visión perpendicular, este espesor generalmente se elige más bien por encima de 120 nm.

- 15 Esta capa de índice intermedio tiene un efecto óptico similar al de una secuencia capa de alto índice / capa de bajo índice cuando se trata de la primera secuencia de las dos capas más próximas al sustrato portador del apilamiento. Ella presenta la ventaja de disminuir el número global de capas del apilamiento. Es preferiblemente a base de una mezcla entre, por una parte óxido de silicio, y por otra parte al menos un óxido metálico elegido entre óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de titanio. También puede ser a base de oxinitruro u oxicarburo de silicio y/o a base de oxinitruro de aluminio.

- 20 Los materiales más apropiados para constituir la primera y/o la tercera capa, las de alto índice, son a base de óxido(s) metálico(s) elegido(s) entre óxido de zinc ZnO, óxido de estaño SnO<sub>2</sub>, óxido de zirconio ZrO<sub>2</sub>. En particular se puede tratar de un óxido mixto de Zn y de Sn, del tipo estannato de zinc. Pueden ser también a base de nitruro(s) elegido(s) entre nitruro de silicio Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y/o nitruro de aluminio AlN.

- 25 Utilizar una capa de nitruro para una u otra de las capas de alto índice, en particular la tercera al menos, permite añadir una funcionalidad al apilamiento, a saber, una capacidad para soportar mejor los tratamientos térmicos sin alteración notable de sus propiedades ópticas. Ahora bien, esta es una funcionalidad que es importante para los vidrios que deben formar parte de las células solares, porque esos vidrios deben generalmente sufrir un tratamiento térmico a alta temperatura, del tipo temple, donde los vidrios deben calentarse entre 500 y 700°C. Por tanto se presenta conveniente poder depositar las capas delgadas antes del tratamiento térmico sin que ello plantee problema, porque es más simple bajo el punto de vista industrial hacer los depósitos antes de cualquier tratamiento térmico. Se puede tener así una sola configuración de apilamiento antirreflectante, tanto si el vidrio portador esté o no destinado a sufrir un tratamiento térmico.

- 30 Incluso si no está destinado a ser calentado, es interesante utilizar al menos una capa de nitruro, porque mejora la durabilidad mecánica y química del apilamiento en su conjunto. Ello es aún más importante en aplicaciones en células solares, constantemente expuestas a los riesgos climáticos.

- 35 De acuerdo con una modo de realización particular, la primera y/o la tercera capa, las de alto índice, pueden de hecho estar constituidas por varias capas de alto índice superpuestas. Muy particularmente puede tratarse de una bicapa del tipo SnO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>. La ventaja de ello es la siguiente: el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiende a depositarse un poco menos fácilmente, un poco más lentamente que un óxido metálico clásico como SnO<sub>2</sub>, ZnO o ZrO<sub>2</sub> por pulverización catódica reactiva. Para la tercera capa en particular, que es la más gruesa y la más importante para proteger al apilamiento de los deterioros eventuales que resultan de un tratamiento térmico, puede ser interesante desdoblarse la capa de manera que se ponga justo el espesor suficiente de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para obtener el efecto de protección frente a tratamientos térmicos deseados, y se "complete" ópticamente la capa por SnO<sub>2</sub>, ZnO o por un óxido mixto de zinc y de estaño del tipo estannato de zinc.

- 45 Los materiales más apropiados para constituir la segunda y/o la cuarta capa, las de bajo índice, son a base de óxido de silicio, de oxinitruro y/o de oxicarburo de silicio o aún a base de un óxido mixto de silicio y de aluminio. Un tal óxido mixto tiende a tener una mejor durabilidad, en particular química, que SiO<sub>2</sub> puro (Un ejemplo de ello se da en la patente EP- 791 562). Se puede ajustar la proporción respectiva de los dos óxidos para obtener la mejora de durabilidad prevista sin aumentar demasiado el índice de refracción de la capa.

- 50 El vidrio elegido para el sustrato revestido por el apilamiento de acuerdo con la invención o para los otros sustratos que están asociados a él para formar un acristalamiento, puede ser particular, por ejemplo extra-claro del tipo "Diamante" (pobre en óxidos de hierro en particular), o ser un vidrio claro silico-sódico-cálcico estándar del tipo "Planilux" (dos tipos de vidrios comercializados por Saint-Gobain Vitrage).

Ejemplos particularmente interesantes de los revestimientos de acuerdo con la invención comprenden las secuencias de capas siguientes:

para un apilamiento de cuatro capas:

$\text{SnO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  o  $\text{SiAlO}$

5 (SiAlO corresponde aquí a un óxido mixto de aluminio y de silicio, sin prejuzgar sus cantidades respectivas en el material)

para un apilamiento de tres capas:

$\text{SiON}/\text{Si}_3\text{N}_4$  o  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  o  $\text{SiAlO}$

10 (la misma convención para SiAlO, indicando aquí la fórmula SiON un oxinitruro sin prejuzgar tampoco cantidades respectivas de oxígeno y de nitrógeno en el material).

Los sustratos de tipo vidrio, en particular extra-claro, que tienen ese tipo de apilamiento pueden así alcanzar valores de transmisión integrados entre 400 y 1100 nm de al menos 90%, en particular para espesores comprendidos entre 2 mm y 8 mm.

15 La invención tiene también por objetivo los sustratos revestidos de acuerdo con la invención como sustratos exteriores para células solares del tipo Si o CIS.

20 Se comercializa generalmente ese tipo de producto en forma de células solares montadas en serie y dispuestas entre dos sustratos rígidos transparentes de tipo vítreo. Las células se mantienen entre los sustratos por un material polímero (o varios). Según un modo de realización preferido de la invención que se describe en la patente EP 0739 042, las células solares se pueden colocar entre los dos sustratos, después el espacio cóncavo entre los sustratos se rellena con un polímero colado apto para endurecer, muy particularmente a base de poliuretano resultante de la reacción de un pre-polímero de isocianato alifático y de un poliéter-poliol. El endurecimiento del polímero se puede realizar en caliente (30 a 50°C) y eventualmente a sobrepresión ligera, por ejemplo en un autoclave. Se pueden utilizar otros polímeros, como etileno-acetato de vinilo EVA, y son posibles otros montajes (por ejemplo con un hojaldrado entre los dos vidrios de las células con ayuda de una o varias láminas de polímero termoplástico).

25 Es el conjunto de los sustratos, del polímero y de las células solares lo que se designa y se vende con el nombre de "módulo solar". »

30 Por tanto la invención tiene también como objetivo dichos módulos. Con el sustrato modificado de acuerdo con la invención, los módulos solares pueden aumentar su rendimiento en al menos 1, 1,5 ó 2% (expresado en densidad de corriente integrada) con respecto a módulos que utilizan el mismo sustrato, pero desprovistos del revestimiento. Aunque se sabe que los módulos solares no se venden por metros cuadrados, sino por la potencia eléctrica liberada (aproximadamente, se puede calcular que un metro cuadrado de célula solar puede suministrar alrededor de 130 Watt), cada tanto por ciento de rendimiento suplementario aumenta el rendimiento óptimo eléctrico, y por tanto el precio, de un módulo solar de dimensiones dadas.

35 La invención tiene también por objetivo el procedimiento de fabricación de los sustratos vítreos con revestimiento antirreflectante (A) de acuerdo con la invención. Un procedimiento consiste en depositar el conjunto de las capas, sucesivamente, por una técnica a vacío, en particular por pulverización catódica asistida por campo magnético o por descarga corona. Así, se pueden depositar las capas de óxido por pulverización reactiva del metal en cuestión en presencia de oxígeno y las capas de nitruro en presencia de nitrógeno. Para hacer  $\text{SiO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , se puede partir de un blanco de silicio que se dopa ligeramente con un metal como aluminio para hacerlo suficientemente conductor.

40 También es posible, como lo recomienda la patente WO97/43224, que una parte de las capas del apilamiento sea depositada por una técnica de depósito en caliente del tipo CVD, siendo depositado el resto del apilamiento en frío por pulverización catódica.

Los detalles y características convenientes de la invención van ahora a mostrarse con los ejemplos siguientes no limitativos, con la ayuda de las figuras:

45  figura 1: un sustrato dotado de un apilamiento antirreflectante A con tres o cuatro capas de acuerdo con la invención,

figuras 2, 3, 4, 6: gráficos que representan el espectro, en transmisión, de los sustratos revestidos de acuerdo con la invención y el rendimiento de las células solares que los utilizan, con respecto a una célula solar de referencia.

50  figura 5: un módulo solar que integra el sustrato de acuerdo con la figura 1.

La figura 1, muy esquemática, representa visto en sección un vidrio 6 con un apilamiento antirreflectante (A) superpuesto de cuatro capas 1, 2, 3, 4 o de tres capas 5, 3, 4.

Ejemplo 1

5 Este ejemplo utiliza un sustrato 6 de vidrio extra-claro de 4 mm de espesor, de la gama DIAMANTE referida anteriormente. Utiliza el apilamiento antirreflectante de tres capas.

El apilamiento es el siguiente:

|   |     | Indice de refracción | Espesor (nm) |
|---|-----|----------------------|--------------|
| SiON  | (5) | 1.75                 | 76           |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>  | (3) | 2.05                 | 145          |
| SiO <sub>2</sub>  | (4) | 1.47                 | 105          |
| (Los espesores indicados anteriormente son los espesores geométricos de las capas). |     |                      |              |

El vidrio dotado de las tres capas se temple después.

Ejemplo 2

El ejemplo 2 se refiere a un apilamiento antirreflectante de cuatro capas, y es el resultado de modelización.

10 En este ejemplo, el apilamiento antirreflectante utilizado es el siguiente:

|  |     | Indice de refracción | Ejemplo 2 (nm) |
|--|-----|----------------------|----------------|
| SnO <sub>2</sub>   | (1) | 1,95 - 2,05          | 19             |
| SiO <sub>2</sub>   | (2) | 1,47                 | 29             |
| SnO <sub>2</sub>   | (3) | 1,95 - 2,05          | 150            |
| SiO <sub>2</sub>   | (4) | 1,47                 | 100            |
| (El SnO <sub>2</sub> puede ser reemplazado, para la capa (1) y/o para la capa (3), por Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ). |     |                      |                |

Ejemplo 2bis

El ejemplo 2 se realiza de manera experimental esta vez, sobre un vidrio extra-claro de 4 mm de la gama DIAMANTE referida anteriormente.

15 Los vidrios revestidos de los ejemplos 1, 2 y 2bis (por cálculo para el ejemplo 2) están montados como vidrios exteriores de módulos solares. La figura 5 representa de manera muy esquemática un módulo solar 10 de acuerdo con la invención. El módulo 10 se forma de la manera siguiente: el vidrio 6 dotado del revestimiento antirreflectante (A) se asocia a un vidrio 8 llamado vidrio "interior". Ese vidrio 8 es de vidrio templado, de 4 mm de espesor, y de tipo claro extra-claro ("Planidur DIAMANT"). Las células solares 9 se colocan entre los dos vidrios, después se llega a colar en el entre-vidrio un polímero que se endurece a base de poliuretano 7 de acuerdo con la enseñanza de la  
 20 patente EP 0 739 042 referida anteriormente.

Cada célula solar 9 se constituye, de modo conocido, a partir de "obleas" de silicio que forman una unión p/n y contactos eléctricos delanteros y traseros impresos. Las células solares de silicio pueden sustituirse por células solares que utilizan otros semiconductores (como CIS, CdTe, a-Si, GaAs, GaInP).

25 Como comparación, se ha montado un módulo solar idéntico al precedente, pero con un vidrio exterior 6 de vidrio extra-claro que no comprende el revestimiento antirreflectante de acuerdo con la invención.

La figura 2 representa los resultados de la célula que utiliza el ejemplo 1:

en abscisas están representadas las longitudes de onda ( $\lambda$ ) en nanómetros,

en ordenadas (a la derecha) está representada la densidad (d) de corriente integrada generada por la célula, en  $\text{mAcm}^{-2}$ ,

en ordenadas(a la izquierda) está representada la transmisión (T) en porcentajes.

5 ★ La curva con los triángulos representa la conversión de la energía solar en energía eléctrica en función de la longitud de onda (EQE) (que se le denomina también con la expresión inglesa "eficacia cuántica externa").

★ La curva con círculos representa la transmisión T a través del vidrio exterior 6 del módulo solar.

★ La curva con cuadrados representa la corriente de cortocircuito integrada "Air Mass 1.5" , teniendo en cuenta el espectro solar estándar según la norma ASTM E892-87

10 La figura 3, con las mismas convenciones, representa los resultados modelizados con el módulo solar que utiliza el ejemplo 2.

La figura 6 representa los resultados obtenidos con el módulo solar que utiliza el revestimiento realizado efectivamente de acuerdo con el ejemplo 2bis:

- La curva con triángulos C1 corresponde a la EQE explicada más arriba.

15 - La curva C2 corresponde a la transmisión T a través del vidrio exterior cuando no está constituido más que por un vidrio de 4 mm silico-sódico-cálcico estándar, de la gama Planilux comercializada por Saint-Gobain Glass (comparativo).

- La curva C3 corresponde a la transmisión T cuando el vidrio exterior está constituido por un vidrio de 4 mm de la gama DIAMANT (comparativo).

20 - La curva C4 corresponde a un vidrio exterior según el ejemplo 2bis, habiendo sufrido el vidrio un temple antes del montaje una vez dotado del revestimiento antirreflectante, después una prueba de resistencia a la humedad conocida bajo la expresión inglesa de "calor húmedo", y consistente en dejar el vidrio revestido durante 1000 horas a 85°C en un recinto cuya atmósfera tiene un porcentaje de humedad relativa controlada de 85% (norma IEC 61215).

25 - La curva C5 corresponde a un vidrio exterior según el ejemplo 2bis de nuevo, pero esta vez el vidrio revestido ha sufrido previamente al montaje una prueba de resistencia química conocida con la expresión de prueba de niebla salina neutra o BSN, según la norma EN ISO 6988. Esta prueba consiste en someter el vidrio a 20 ciclos que se descomponen en 8 horas a 40°C y 100% de humedad relativa en una atmósfera que contiene 0,67% en volumen de  $\text{SO}_2$ , después 16 horas a 23°C +/- °C bajo una atmósfera que contiene 75% de humedad relativa.

30 - La curva C6 (con cuadrados) representa la corriente de cortocircuito integrada, con las mismas convenciones que en la figura 2.

En el eje de ordenadas se indican los tres valores de densidad de corriente integrados correspondientes a las curvas C4, C3 y C2.

35 La figura 4, con las mismas convenciones, representa los resultados obtenidos con la célula que utiliza el vidrio extra-claro sin revestimiento antirreflectante, como comparación.

Si se comparan las curvas de transmisión de las figuras 2 y 4, se ve que con el vidrio extra-claro sin capas (figura 4), la curva es plana en el intervalo de 400 a 1100 nm, en las cercanías de 92%, contrariamente a la curva de transmisión del ejemplo 1 (figura 2).

40 Esas diferencias se traducen en diferencias en los rendimientos óptimos de las células solares. Se pasa de una densidad de corriente integrada de  $31,34 \text{ mAcm}^{-2}$  para el ejemplo comparativo (figura 4) a  $32,04 \text{ mAcm}^{-2}$  para el ejemplo 1 hasta  $32,65 \text{ mAcm}^{-2}$  para el ejemplo 2.

Como se trata de células solares que utilizan silicio cristalino, los rendimientos de conversión de la energía solar en energía eléctrica son en cambio similares en función de la longitud de onda para las tres células.

45 Esos ejemplos confirman que los revestimientos antirreflectantes de acuerdo con la invención permiten aumentar los rendimientos óptimos de las células solares sin complicar excesivamente la fabricación de ellas.

Los resultados del ejemplo 1 muestran que el revestimiento anti-reflectante (A) de acuerdo con la invención es apto para sufrir tratamientos térmicos del tipo temple.

5 Los resultados experimentales del ejemplo 2bis confirman los resultados modelizados del ejemplo 2, con densidades de corriente integradas significativamente superiores que con vidrios desprovistos de revestimiento antirreflectante. También se ha podido verificar que se obtienen esos buenos resultados, incluso cuando el vidrio revestido ha debido sufrir un temple y/o pruebas de resistencia al agua y de resistencia química: se demuestra así la estabilidad del revestimiento de acuerdo con la invención.

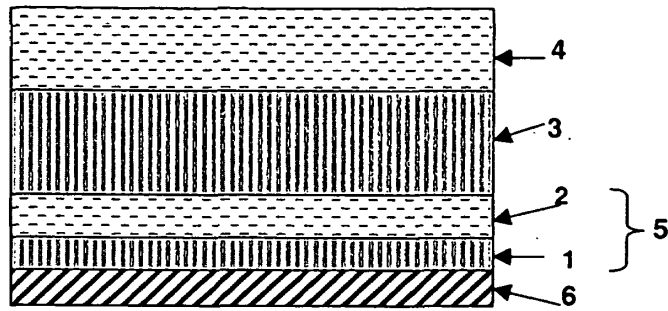
Los revestimientos de cuatro capas son un poco más competitivos que los revestimientos de tres capas, pero un poco más lentos de fabricar.

10 La presente invención es un perfeccionamiento de la invención descrita en la patente FR-2 800 998, que se refiere a revestimientos antirreflectantes adaptados para una optimización del efecto antirreflectante con incidencia no perpendicular en el visible (en particular considerando aplicaciones para los parabrisas de vehículos). Los revestimientos de acuerdo con la presente invención tienen, sin embargo, espesores seleccionados para una aplicación particular a los módulos solares, en particular con una tercera capa más gruesa (generalmente de al menos 120 nm y no de a lo sumo 120 nm).

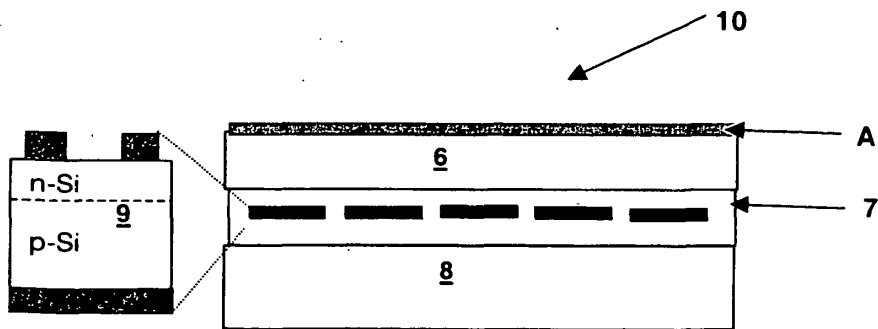


**REIVINDICACIONES**

1. 1. Sustrato transparente (6) vítreo, que comprende sobre al menos una de sus caras un revestimiento antirreflectante, adaptado para células solares al menos en el visible y en el infrarrojo cercano tal que dicho sustrato tiene una transmisión integrada sobre una gama de longitudes de onda comprendida entre 400 y 1100 nm de al menos 90%, estando hecho dicho revestimiento de un apilamiento (A) de capas delgadas de material dieléctrico de índices de refracción alternativamente fuertes y débiles, caracterizado por que el apilamiento comprende sucesivamente:
  - una primera capa (1), de alto índice, de índice de refracción  $n_1$  comprendido entre 1,85 y 2,15 y de un espesor geométrico  $e_1$  comprendido entre 5 y 50 nm,
  - una segunda capa (2), de bajo índice, de índice de refracción  $n_2$  comprendido entre 1,30 y 1,70, y de espesor geométrico  $e_2$  comprendido entre 5 y 50 nm,
  - una tercera capa (3), de alto índice, de índice de refracción  $n_3$  comprendido entre 1,85 y 2,15 y de espesor geométrico  $e_3$  comprendido entre 130 y 170 nm,
  - una cuarta capa 4 de bajo índice, de índice de refracción  $n_4$  comprendido entre 1,30 y 1,70 y de espesor geométrico  $e_4$  de al menos 80 nm,
 y porque la primera capa de alto índice (1) y la tercera capa de alto índice (3) son a base de óxido(s) metálico(s) elegido(s) entre óxido de cinc, óxido de estaño u óxido mixto de cinc y de estaño.
2. Sustrato (6) según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera capa de alto índice (1) y/o la tercera capa de alto índice (3) son a base de un óxido mixto de cinc y de estaño, de tipo estannato de cinc.
3. Sustrato (6) según la reivindicación 2, caracterizado por que la primera capa de alto índice (1) y la tercera capa de alto índice (3) son a base de un óxido mixto de cinc y de estaño, de tipo estannato de cinc.
4. Sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  $n_1$  y/o  $n_3$  están comprendidos entre 1,85 y 2,15, en particular entre 1,90 y 2,10 ó entre 2,0 y 2,1.
5. Sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  $n_2$  y/o  $n_4$  están comprendidos entre 1,35 y 1,55 ó entre 1,40 y 1,50.
6. Sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  $e_1$  está comprendido entre 10 y 30 nm, en particular entre 15 y 25 nm.
7. Sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  $e_2$  está comprendido entre 15 y 45 nm, en particular entre 20 y 40 nm, preferiblemente inferior o igual a 35 nm.
8. Sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  $e_3$  está comprendido entre 140 y 160 nm.
9. Sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que  $e_4$  es superior o igual a 90 nm, y en particular está comprendido entre 95 y 120 nm.
10. Sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la segunda capa de bajo índice (2) y/o la cuarta capa de bajo índice (4) son a base de óxido de silicio, de oxinitruro y/o de oxicarbonuro de silicio o de un óxido mixto de silicio y de aluminio.
11. Utilización del sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, como sustrato exterior transparente de módulos solares (10) que comprende una pluralidad de células solares (9) de tipo Si o CIS.
12. Módulo solar (10) que comprende una pluralidad de células solares (9) de tipo Si, CIS, CdTe, a-Si, GaAs o GaInP, caracterizado por que tiene como sustrato exterior el sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Módulo solar (10) según la reivindicación 12, caracterizado por que tiene un aumento de su rendimiento, expresado en densidad de corriente integrada, de al menos 1, 1,5 ó 2% con respecto a un módulo que utiliza un sustrato exterior desprovisto del apilamiento antirreflectante (A).
14. Módulo solar (10) según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13 caracterizado por que comprende dos sustratos de vidrio (6, 8), estando las células solares (9) dispuestas en el entre-vidrio en el que se ha colado un polímero que se endurece (7).
15. Procedimiento de obtención del sustrato (6) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el apilamiento (A) antirreflectante se deposita por pulverización catódica.



**Fig - 1**



**Fig - 5**

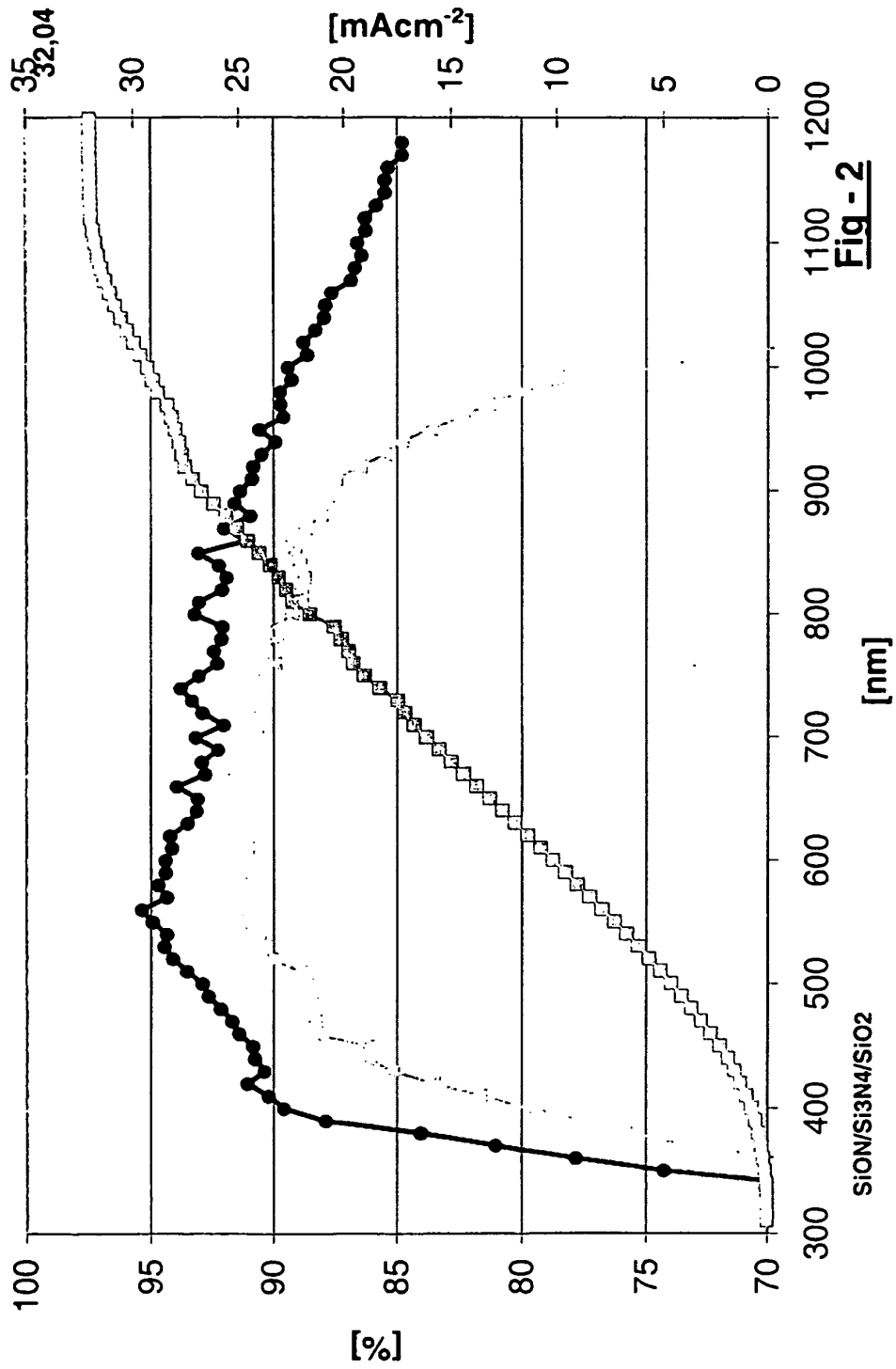
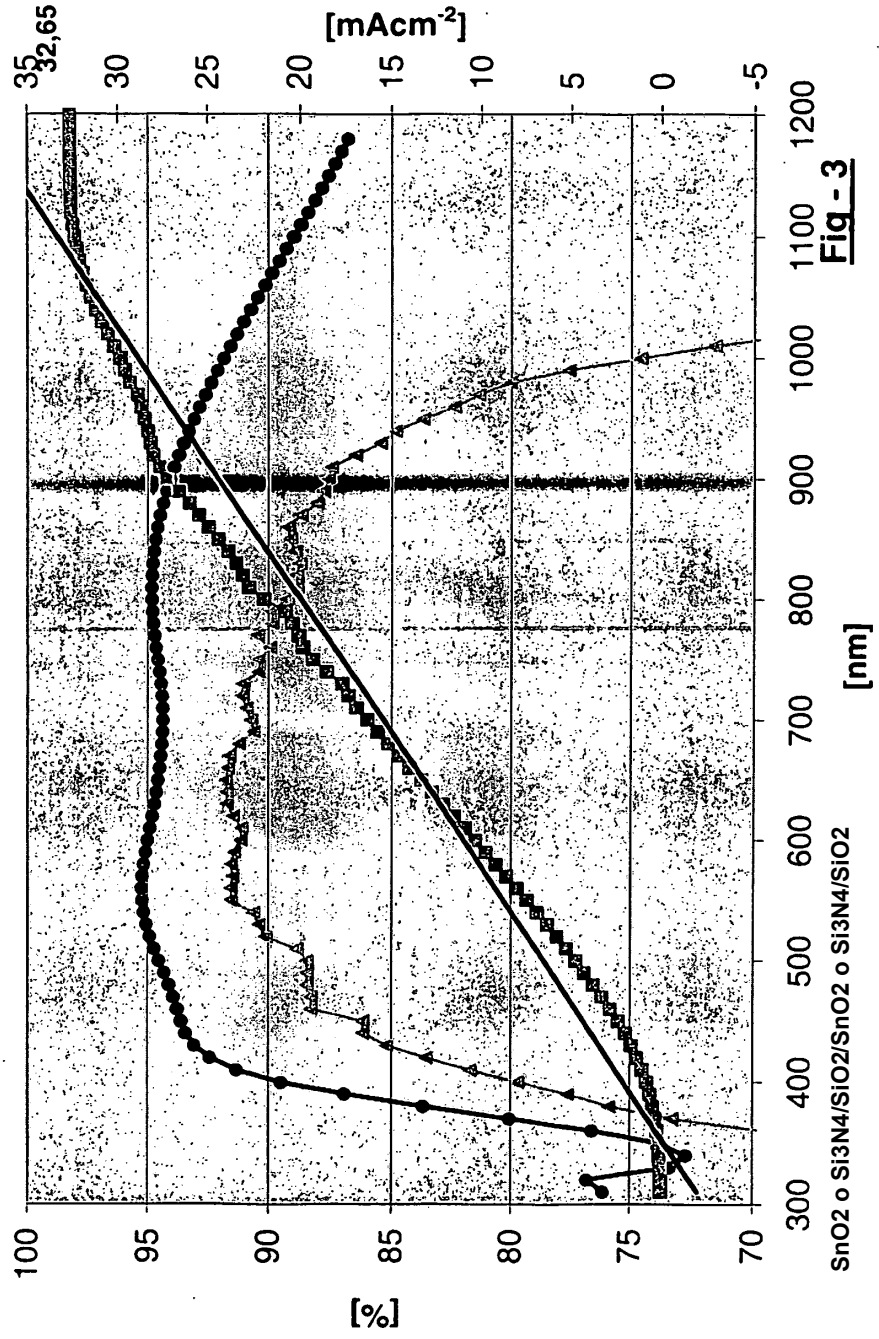


Fig - 2



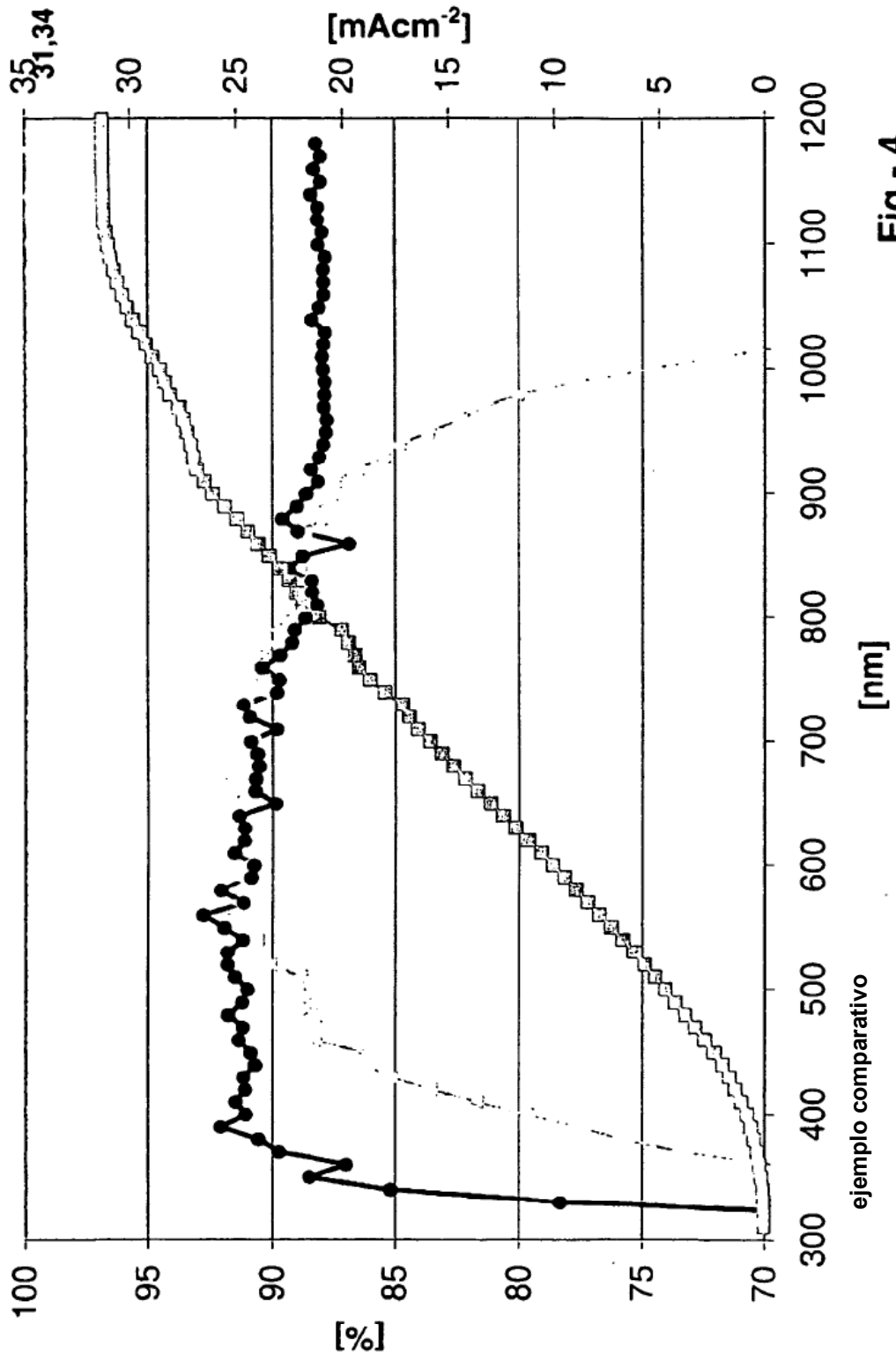


Fig - 4

ejemplo comparativo

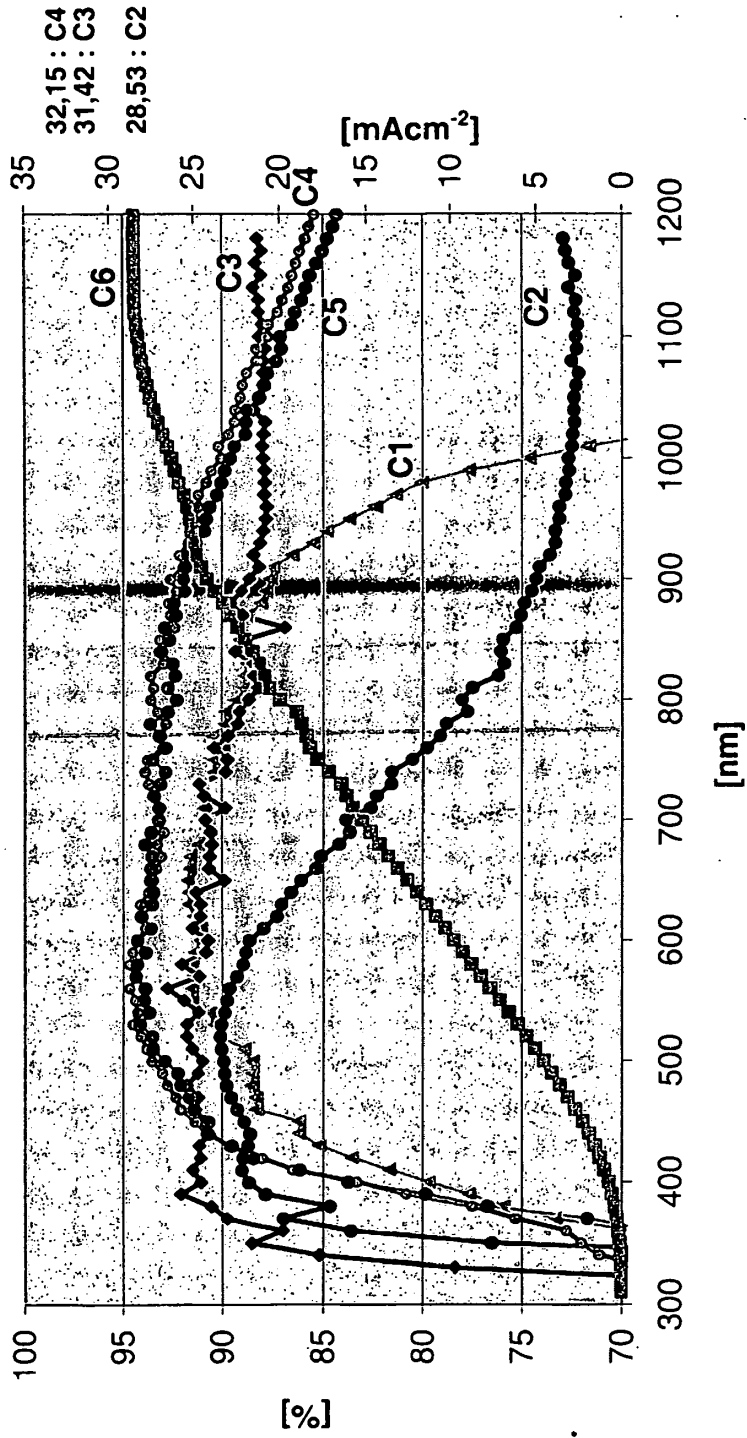


FIG. 6