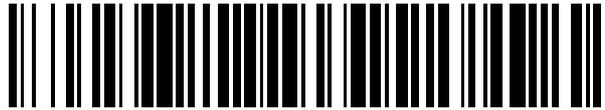


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 370**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/04** (2006.01)  
**B05D 5/12** (2006.01)  
**H01B 5/14** (2006.01)  
**H01B 13/00** (2006.01)  
**H01L 21/28** (2006.01)  
**H01L 21/288** (2006.01)  
**H01B 1/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2008 E 08740650 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2139044**

54 Título: **Película reflectante conductora y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

**19.04.2007 JP 2007110598**  
**01.04.2008 JP 2008095008**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.03.2013**

73 Titular/es:

**mitsubishi materials corporation**  
**(100.0%)**  
**5-1, OTEMACHI 1-CHOME**  
**CHIYODA-KU, TOKYO 100-8117, JP**

72 Inventor/es:

**YAMASAKI, KAZUHIKO;**  
**TAKATA, YOSHIAKI y**  
**HAYASHI, TOSHIHARU**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 399 370 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**

Película reflectante conductora y método de producción de la misma.

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a una película reflectante conductora, que se forma al revestir una composición que contiene nanopartículas de metal usando un método de revestimiento en húmedo y calcinando el revestimiento resultante, que tiene alta reflectancia cuando se mide desde el lado del sustrato, y exhibe una baja resistencia específica tanto como la de la película en bruto, y un método para producir la misma.

10 La presente solicitud reivindica prioridad sobre la Solicitud de Patente Japonesa de Número 2007-110598, presentada el 19 de Abril de 2007, y sobre la Solicitud de Patente Japonesa de Número 2005-095008, presentada el 1 de Abril de 2008.

**Descripción de la técnica relacionada**

15 La investigación y el desarrollo en el campo de las tecnologías de la energía limpia se promueven en la actualidad desde el punto de vista de la protección al medio ambiente. En particular llaman la atención las células solares ya que su fuente de energía es la luz del sol, que es infinita y libre de contaminación ambiental. De manera tradicional, se ha usado una célula solar en bruto, que emplea un semiconductor reparado al cortar en rodajas un cristal en bruto tal como silicio monocristalino y silicio policristalino en una placa gruesa, para la generación de energía fotovoltaica. Sin embargo, los anteriores cristales de silicio usados en la célula solar en bruto requieren de una gran cantidad de energía y de tiempo para el crecimiento de los cristales, así como de una compleja etapa en el posterior proceso de producción, haciendo de ese modo que sea difícil aumentar la eficacia de la producción y proporcionar células solares de bajo coste.

20 Por otro lado, en una célula solar semiconductor de las denominadas de película delgada (en lo sucesivo denominada como una célula solar de película delgada), en la que se usa una capa de semiconductor hecha a partir de silicio amorfo o similar con un espesor de unos pocos micrómetros o menos como una capa de conversión fotoeléctrica, las capas semiconductoras que llegan a ser las capas de conversión fotoeléctrica se pueden conformar tantas como sea necesario sobre un sustrato de bajo coste tal como cristal o acero inoxidable. Por consiguiente, se espera que en el futuro esta célula solar de película delgada llegue a ser sea un importante tipo de célula solar debido a su reducido tamaño y peso, bajo coste de producción, y fácil modificación en términos de aumento del área.

30 En base a su configuración la célula solar de película delgada se clasifica en un tipo súper recto y en un tipo sub recto. La célula solar de tipo súper recto en la que la luz entra desde el lado del sustrato transparente generalmente tiene una estructura donde el sustrato, un electrodo transparente, una capa de conversión fotoeléctrica y un electrodo de superficie trasero se disponen en este orden. En la célula solar de tipo súper recto en la que la capa de conversión fotoeléctrica está formada por un material en base a silicio, se ha realizado un estudio con el fin de mejorar su eficiencia de generación de energía al producir la célula con una estructura donde, por ejemplo, de disponen en este orden un electrodo transparente, un silicio amorfo, un silicio policristalino y un electrodo de superficie trasero (por ejemplo consultar el Documento No-patente 1). En la estructura descrita en este Documento No-patente 1, el silicio amorfo y el silicio policristalino forman una capa de conversión fotoeléctrica.

40 Cuando la capa de conversión fotoeléctrica en una célula solar se configura a partir de un material en base a silicio, la capa de conversión fotoeléctrica tendrá un relativamente bajo coeficiente de absorción debido al material anterior. Por consiguiente, cuando la capa de conversión fotoeléctrica tiene un espesor de película del orden de unos pocos micrómetros, parte de la luz incidente se transmitirá a la capa de conversión fotoeléctrica, y esta luz transmitida no contribuirá a la generación de energía. Por esta razón, la eficiencia de la generación de energía generalmente se mejora reflejando la luz, que no se absorbe y que se transmite a la capa de conversión fotoeléctrica, con una película reflectante con el fin de devolver la luz hacia la capa de conversión fotoeléctrica haciendo que el electrodo de la superficie trasera funcione como una película reflectante o formando una película reflectora sobre el electrodo de la superficie trasera.

45 Hasta la fecha los electrodos y las películas reflectantes se han formado mediante los métodos de formación de película a vacío tales como el método de pulverización en el desarrollo de células solares de película delgada. Sin embargo, generalmente se requería un coste considerable para el mantenimiento y la operación de un aparato que formase películas grandes. Por lo tanto, se ha estudiado el uso de los métodos de formación de película en húmedo en lugar de los métodos de formación de película a vacío para formar estos electrodos y películas reflectantes, y se espera que el cambio hacia los métodos de formación de película en húmedo mejore considerablemente los costes de funcionamiento del aparato.

Ejemplos de la película reflectante conductora formada por un método de formación de película en húmedo incluyen la película reflectante descrita en, por ejemplo, el Documento Patente 1 que se forma en el lado de la superficie de atrás de un elemento de conversión fotoeléctrica usando el método de deposición sin corriente eléctrica. Con el método mostrado en este Documento Patente 1, el documento describe posibles mejoras en la productividad al formar la película reflectante usando el método de deposición sin corriente eléctrica. Específicamente, en el método anterior, una película de resistencia que será una película protectora para el revestimiento se forma primero en el lado de la superficie de delante de un sustrato por impresión global, y luego se lleva a cabo un pretratamiento en el lado de la superficie de atrás del sustrato usando una disolución, en la que se añade HF en una proporción de 2 a 4 % en masa a la disolución de pretratamiento para un no-conductor. A partir de entonces, se forma una capa reflectante compuesta de una película de revestimiento de cobre con un espesor de aproximadamente 3µm usando una disolución de revestimiento sin corriente eléctrica. A continuación, este sustrato se somete a un proceso de limpieza por ultrasonidos en un disolvente para eliminar la película de resistencia, para de ese modo formar un elemento de conversión fotoeléctrica.

Sin embargo, en el método de revestimiento sin corriente eléctrica que se muestra en el anterior Documento Patente 1, la película protectora para el revestimiento primero se forma en el lado de la superficie de delante del sustrato, seguido por el pretratamiento del lado, que se someterá a un tratamiento de revestimiento, usando la disolución de HF, y a partir de entonces se lleva a cabo un proceso para sumergir el sustrato. Por consiguiente, se espera que se conviertan en un problema la generación de un residuo líquido además de un proceso de producción complicado.

Como un método más simple, se describe un método en donde se reviste una disolución, en la que se dispersan las partículas ultrafinas del metal en un disolvente orgánico, y seguidamente se aplica un proceso de sinterización a una baja temperatura de 100 a 250 °C. (por ejemplo, consultar el Documento Patente 2). Con el método que se muestra en el anterior Documento Patente 2, sin emplear un proceso de alto vacío, es posible formar un electrodo de metal con alta reflectancia así como con alta conductividad y que tenga una gran área mientras ésta es uniforme.

Sin embargo, la película de metal obtenida por el método mostrado en el anterior Documento Patente 2 tiende a tener menor reflectancia en el lado del sustrato en comparación con la reflectancia en el lado de una superficie expuesta, que esté situada en el lado opuesto. Esto es porque los poros se generan normalmente entre una película de metal y un sustrato, sobre el que se forma la película, cuando se forma la película de metal al revestir el líquido de dispersión que contiene las partículas ultrafinas de metal sobre el sustrato, y calcinar la película resultante. Cuando los poros se generan entre la película de metal y el sustrato, se supone que la luz que entra dentro de los poros se atenúa en última instancia debido a la repetida reflexión dentro de los poros. Además, la luz reflejada que alcanzó el lado del sustrato también se supone que se atenúa cuando es grande su ángulo de incidencia con respecto a la superficie del sustrato. Esto se puede deber al aumento en la proporción de luz, que se refleja totalmente en la interfaz entre un medio con un bajo índice de refracción (es decir, el aire en el interior de los poros) y un medio con un alto índice de refracción (es decir, el sustrato) y la atenuación que se produce según la proporción.

Como un ejemplo del método para formar una película de revestimiento de metal que exhibe alta reflectancia y brillo metálico del tipo de los revestimientos metálicos sobre la superficie del sustrato, se describe un método en el que se forma una película delgada de metal al revestir un material de revestimiento que contiene partículas coloidales de metal sobre un sustrato, secar la película de revestimiento resultante, y a partir de entonces calentar esta película de revestimiento para fundir las partículas coloidales en esta película de revestimiento (por ejemplo, consultar el Documento Patente 3). Sin embargo, la reflectancia sobre el lado del sustrato no se considera aún con el método mostrado en este Documento Patente 3.

[Documento No-Patente 1] Shozo Yahagida et al. "Frontier developments of thin film solar cells - towards higher efficiency, large scale production, and widespread promotion" publicado por NTS Corporation, Marzo, 2005, páginas 113, Figura 1 (a).

[Documento Patente 1] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación: Hei 5-95127 (secciones [0012], [0020] y [0021] en la memoria detallada de la invención).

[Documento Patente 2] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación: Hei 9-246577 (sección [0035] en la memoria detallada de la invención).

[Documento Patente 3] Solicitud de Patente Japonesa No Examinada, Número de Primera Publicación: Hei 2000-239853 (secciones [0015], [0097] y [0098] en la memoria detallada de la invención).

Otra composición conductiva eléctricamente se describe en la Patente Europea EP 1775734.

### Resumen de la invención

Cuando se forma una película reflectante al revestir un líquido de dispersión que contiene nanopartículas de metal seguido de un proceso de sinterización y se evalúa su reflectancia desde el lado de un sustrato transparente tal

como vidrio, la reflectancia tiende a ser considerablemente más baja que la evaluada desde el lado de la superficie expuesta, que es el lado opuesto.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar una película reflectante conductora, que se forma sin emplear un proceso a vacío, que tiene una alta reflectancia cuando se mide desde el lado del sustrato y también es capaz de ser usada como un electrodo para células solares, y exhibe una resistencia específica tan baja como la de una película en bruto. La presente invención también se refiere a un método para producir la misma.

10 Los inventores actuales estudiaron exhaustivamente la reflectancia medida desde el lado del sustrato de la película reflectante, que se forma al revestir un líquido de dispersión de nanopartículas de metal seguido de un proceso de sinterización. Como resultado, se descubrió que reducir el tamaño de los poros que aparecen en una profundidad predeterminada de la superficie de contacto en el lado del sustrato de la película y que también al reducir la densidad del número de los poros son eficaces con el fin de alcanzar el 80 % o más de la reflectancia desde el lado del sustrato en términos de luz con una longitud de onda dentro de un intervalo de 500 a 1.200 nm.

15 En cuanto a los poros que aparecen sobre la superficie de la película que es la superficie en el lado que está en contacto con el sustrato, los ajustes en las condiciones de formación de película lograrán un diámetro medio de 100 nm o menos en términos de tamaño de poro, una profundidad media de 100 nm o menos en términos de posición del poro, y una densidad del número de poros de 30 poros/ $\mu\text{m}^2$  o menos.

Se debería señalar en la presente invención que los poros con su parte más profunda a una profundidad de 10 nm o menos se excluirán del objetivo especificado anteriormente ya que es insignificante su influencia en la reflectancia medida desde el lado del sustrato.

20 En la película reflectante conductora de la presente invención, los poros que aparecen sobre la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato tendrán un diámetro medio de 100 nm o menos en términos de tamaño de poro, una profundidad media de 100 nm o menos en términos de posición de poro, y una densidad del número de 30 poros/ $\mu\text{m}^2$  o menos. Debido a las condiciones anteriores, la película reflectante conductora de la presente invención puede lograr una alta reflectancia difusa, que es el 80 % o más de la reflectancia teórica, dentro de un intervalo de longitud de onda de 500 a 1.200 nm cuando se usa un sustrato transparente con una transmitancia del 98 % o más. Este intervalo de longitud de onda de 500 a 1.200 nm cubre casi la totalidad de la longitud de onda de luz convertible cuando se usa silicio policristalino en la capa de conversión fotoeléctrica. Además, la película reflectante conductora de la presente invención puede alcanzar una resistencia específica que es comparable a la del mismo metal que constituye las nanopartículas de metal contenidas en la composición del revestimiento. En otras palabras, la resistencia específica obtenida es tan baja como la de la película en bruto, que se puede usar como un electrodo para células solares. Además, la película reflectante conductora de la presente invención es superior a las películas formadas por el proceso a vacío tal como un proceso de pulverización en términos de reflectancia y de propiedades adhesivas de la película y de estabilidad a largo plazo de la resistencia específica.

### Descripción detallada de la invención

35 A continuación se describirán las realizaciones preferibles para llevar a cabo la presente invención.

40 La composición para formar una película reflectante conductora de la presente invención es una composición que se prepara al dispersar las nanopartículas de metal en un medio de dispersión. En las nanopartículas de metal, la proporción de plata entre los elementos metálicos es 75 % en masa o más, y es preferiblemente 80 % en masa o más. La proporción de plata entre los elementos de metal está dentro del intervalo de 75 % en masa o más porque la reflectancia de la película reflectante conductora formada al usar esta composición se reduce cuando la proporción es menos del 75 % en masa. Además, las nanopartículas de metal se modifican químicamente por un agente protector que es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 a 3 átomos de carbono. El agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de metal es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 a 3 átomos de carbono porque cuando se usa el agente con un esqueleto de carbono con 4 o más átomos de carbono, es difícil eliminar o descomponer (retirar/quemar) el agente protector por el calor durante el proceso de calcinación. Por consiguiente, en la película reflectora conductora permanece una gran cantidad de residuos orgánicos lo que tiene como resultado una reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora debido al deterioro o la degradación de estos residuos.

50 Es preferible que las nanopartículas de metal incluyan, en términos de número medio, 70 % o más, más preferiblemente 75 % o más de las nanopartículas con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm. El contenido de las nanopartículas de metal con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm se hace 70 % o más, en términos de número medio, con respecto a la totalidad (100 %) de las nanopartículas de metal porque aumenta la proporción de materia orgánica a medida que el área de superficie específica de las nanopartículas de metal aumenta cuando el contenido es inferior al 70 %. Por esta razón, incluso cuando la molécula orgánica que se elimina o descompone (retira/quema) fácilmente por el calor durante el proceso de calcinación, la proporción de esta materia orgánica es alta, dejando de ese modo una gran cantidad de residuos orgánicos en la película reflectora conductora lo que tiene como resultado la reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora debido al deterioro o la degradación de estos residuos. Otra

5 posible consecuencia es la ampliación de la distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas de metal y la  
 reducción de la densidad de la película reflectante conductora, reduciendo de ese modo la conductividad eléctrica y  
 la reflectancia de la película reflectante conductora. Además, otra razón para hacer que el tamaño de partícula  
 primaria antes mencionado de las nanopartículas de metal dentro de un intervalo de 10 a 50 nm es que existe una  
 10 correlación entre las nanopartículas de metal con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50  
 nm y la estabilidad al envejecimiento que se revela mediante métodos estadísticos. Nótese que la media basada en  
 el número de partículas se mide en la presente invención por el método siguiente. En primer lugar, se fotografían las  
 nanopartículas de metal obtenidas usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM, del inglés transmission  
 electron microscope) a un aumento de aproximadamente 500 mil veces. Posteriormente, se mide el tamaño de las  
 15 partículas primarias de 200 nanopartículas de metal seleccionadas de la imagen obtenida, y se representa la  
 distribución del tamaño de partícula en base a los resultados de la medición. A continuación, se determina la  
 proporción del número de nanopartículas de metal con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10  
 a 50 nm entre la totalidad de las nanopartículas de metal a partir de la distribución del tamaño de partícula  
 producida.

15 Es preferible que esta composición que contiene las nanopartículas de metal además contenga al menos un aditivo  
 seleccionado del grupo que consiste en un polímero orgánico, un óxido de metal, un hidróxido de metal, un  
 compuesto órgano-metálico y un aceite de silicona. Debido al polímero orgánico, el óxido de metal, el hidróxido de  
 metal, el compuesto órgano-metálico, y/o el aceite de silicona que figura en la composición como un aditivo, se  
 20 incrementa el enlace químico al sustrato o el efecto de anclaje al mismo, o se mejora la mojabilidad entre las  
 nanopartículas de metal y el sustrato. Así se pueden mejorar las propiedades adhesivas con el sustrato sin alterar la  
 conductividad eléctrica.

Además, es posible ajustar el crecimiento del grano entre las nanopartículas de metal debido al proceso de  
 sinterización cuando se forma la película reflectante conductora usando esta composición. Ya que no se requiere  
 proceso a vacío cuando se forma una película reflectante conductora usando esta composición, existen pocas  
 25 restricciones al proceso y se puede reducir considerablemente el coste para el funcionamiento de las instalaciones  
 de fabricación.

El contenido del aditivo es 0,1 a 20 % en masa, preferiblemente 0,2 a 10 %, con respecto a las nanopartículas de  
 plata que constituyen las nanopartículas de metal. Es posible que el contenido de aditivo de menos del 0,1 % tenga  
 como resultado la generación de poros con un diámetro medio mayor o el aumento en la densidad de poros. Cuando  
 30 el contenido de aditivo supera el 20 %, la conductividad eléctrica de la película reflectante conductora formada  
 resulta afectada negativamente causando deficiencias tales como una resistencia de volumen de más de  $2 \times 10^{-5}$   
 $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Como el polímero orgánico usado como un aditivo, se usa al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  
 polivinilpirrolidona (en lo sucesivo denominada como PVP), copolímeros de PVP, y celulosa soluble en agua.  
 35 Ejemplos concretos de los copolímeros de PVP incluyen un copolímero de PVP-metacrilato, un copolímero de PVP-  
 estireno, y un copolímero de PVP-acetato de vinilo. Ejemplos de la celulosa soluble en agua incluyen éteres de  
 celulosa tales como hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa y hidroxietilmetilcelulosa.

Como el óxido de metal a usar como un aditivo, son preferibles los óxidos que contienen al menos un metal  
 40 seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata,  
 cobre, zinc, molibdeno, estaño, indio y antimonio, o los óxidos de materiales compuestos. Ejemplos concretos de los  
 óxidos de materiales compuestos incluyen los óxidos de materiales compuestos en base a óxido de indio estaño  
 (ITO, del inglés indium tin oxide), los óxidos de materiales compuestos en base a óxido de antimonio estaño (ATO,  
 del inglés antimony tin oxide), y los óxidos de materiales compuestos en base a óxido de indio zinc (IZO, del inglés  
 indium zinc oxide).

45 Como el hidróxido de metal a usar como un aditivo, son preferibles los hidróxidos que contienen al menos un metal  
 seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata,  
 cobre, zinc, molibdeno, estaño, indio y antimonio.

Como el compuesto órgano-metálico a usar como un aditivo, es preferible un jabón de metal, un complejo de metal o  
 un alcóxido de metal que contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en silicio, titanio, cromo,  
 50 manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata, cobre, zinc, molibdeno y estaño. Ejemplos del jabón de metal incluyen  
 acetato de cromo, formiato de manganeso, citrato de hierro, formiato de cobalto, acetato de níquel, citrato de plata,  
 acetato de cobre, citrato de cobre, acetato de estaño, acetato de zinc, oxalato de zinc, y acetato de molibdeno.  
 Ejemplos del complejo de metal incluyen un complejo de acetilacetona de zinc, un complejo de acetilacetona de  
 cromo, y un complejo de acetilacetona de níquel. Ejemplos del alcóxido de metal incluyen isopropóxido de titanio,  
 55 silicato de metilo, isocianatopropil-trimetoxisilano y aminopropil-trimetoxisilano.

Como el aceite de silicona modificada, se pueden usar los siguientes; es decir, aquellos producidos al introducir  
 adicionalmente un grupo orgánico en una parte de la cadena lateral del polisiloxano (tipo cadena lateral), aquellos  
 producidos al introducir un grupo orgánico en ambos extremos del polisiloxano (tipo dos extremos), aquellos  
 producidos al introducir un grupo orgánico en uno de los dos extremos del polisiloxano (tipo un extremo), y aquellos

5 producidos al introducir un grupo orgánico en una parte de la cadena lateral del polisiloxano así como en ambos de sus extremos (tipo cadena lateral/dos extremos). Están disponibles el aceite de silicona reactivo y el aceite de silicona inerte y ambos se pueden usar como un aditivo en la presente invención. Ejemplos de aceite de silicona reactiva incluyen aceite de silicona amino-modificada, aceite de silicona epoxi-modificada, aceite de silicona carboxi-modificada, aceite de silicona carbinol-modificada, aceite de silicona mercapto-modificada, y aceite de silicona modificada por grupos funcionales heterogéneos (grupo epoxi / grupo amino / grupo poliéter). Ejemplos de aceite de silicona no reactiva incluyen aceite de silicona poliéter-modificada, aceite de silicona metilestiril-modificada, aceite de silicona alquil-modificada, aceite de silicona modificada por ésteres de ácidos grasos superiores, aceite de silicona flúor-modificada, y aceite de silicona hidrófila especialmente modificada.

10 Por otro lado, las nanopartículas de metal que constituyen la composición aparte de las nanopartículas de plata preferiblemente incluyen las nanopartículas formadas a partir de un metal o las nanopartículas con una composición mixta o una composición de aleación de dos o más metales en la que el metal se selecciona del grupo que consiste en oro, platino, paladio, rutenio, níquel, cobre, estaño, indio, zinc, hierro, cromo y manganeso. El contenido de estas nanopartículas de metal excluyendo a las nanopartículas de plata es preferiblemente 0,02 % en masa o más y también menos del 25 % en masa con respecto a la totalidad de las nanopartículas de metal (100 % en masa), y más preferiblemente dentro de un intervalo de 0,03 a 20 % en masa. El contenido de estas nanopartículas de metal excluyendo a las nanopartículas de plata se establece dentro del intervalo de 0,02 % a 25 % en masa con respecto a la totalidad de las nanopartículas de metal (100 % en masa) por las siguientes razones. Aunque no existen grandes problemas cuando el contenido es menos de 0,02 % en masa, la conductividad eléctrica y la reflectancia de la película reflectante conductora después de la prueba de la intemperie (una prueba donde una muestra se mantiene en un termo-higrostatto fijo a una temperatura de 100 °C y a una humedad del 50 % durante 1.000 horas) que no se deterioran en comparación con aquellas antes de la prueba de la intemperie cuando el contenido está dentro del intervalo de 0,02 % a 25 % en masa. Además, el contenido del 25 % en masa o más tendrá como resultado la reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora inmediatamente después del proceso de calcinación, y también tendrá como resultado la reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora después de la prueba de la intemperie en comparación con aquellas antes de la prueba de la intemperie.

Además, el contenido de las nanopartículas de metal en la composición incluyendo a las partículas de plata está preferiblemente dentro de un intervalo de 2,5 a 95,0 % en masa y más preferiblemente 3,5 a 90 % en masa con respecto a la totalidad de la composición (100 % en masa), que está formada por las nanopartículas de metal y un medio de dispersión. El contenido de las nanopartículas de metal incluyendo a las partículas de plata se fija dentro de un intervalo de 2,5 a 95,0 % en masa con respecto a la totalidad de la composición (100 % en masa), que está formada por las nanopartículas de metal y un medio de dispersión, por las siguientes razones. Aunque no existen efectos adversos en particular sobre las propiedades de la película reflectante conductora después del proceso de calcinación cuando el contenido es menos de 2,5 % en masa, será difícil lograr una película reflectante conductora con un espesor requerido. Por otro lado, la composición perderá su fluidez necesaria como tinta o pasta durante un proceso de revestimiento en húmedo cuando el contenido exceda del 95,0 % en masa.

Además, el medio de dispersión que constituye la composición para formar la película reflectante conductora de la presente invención preferiblemente contiene al menos 1 % en masa y más preferiblemente 2 % en masa o más de agua, y al menos 2 % en masa y más preferiblemente 3 % o más de un disolvente, que sea compatible con el agua, tal como alcoholes, con respecto a la totalidad del medio de dispersión (100 % en masa). Por ejemplo, cuando el medio de dispersión se compone sólo de agua y de alcoholes, el medio contiene 98 % en masa de alcoholes cuando el contenido de agua es 2 % en masa, y el medio contiene 98 % en masa de agua cuando el contenido de alcoholes es 2 % en masa. Además, el medio de dispersión, es decir, la molécula protectora que modifica químicamente la superficie de las nanopartículas de metal contiene ya un grupo hidroxilo (-OH) o un grupo carbonilo (-C=O), o ambos. El contenido preferible de agua es al menos 1 % en masa con respecto a la totalidad del medio de dispersión (100 % en masa) por las siguientes razones. Cuando el contenido es menos de 1 % en masa, es difícil sinterizar la película, que se obtiene al revestir la composición empleando un proceso de revestimiento en húmedo, a una baja temperatura, y también tiene como resultado la reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora después del proceso de calcinación. Además, el contenido preferible del disolvente, que es compatible con agua, es al menos 2 % en masa con respecto a la totalidad del medio de dispersión (100 % en masa) por las mismas razones que las indicadas anteriormente. Es decir, cuando el contenido es menos de 2 % en masa, es difícil sinterizar la película, que se obtiene al revestir la composición empleando un proceso de revestimiento en húmedo, a una baja temperatura, y también tiene como resultado la reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora después del proceso de calcinación. Se debería señalar que cuando el agente protector, que modifica químicamente a las nanopartículas de metal tales como las nanopartículas de plata, contiene un grupo hidroxilo (-OH), es excelente la estabilidad de la dispersión de la composición, y también es eficaz la sinterización a baja temperatura de la película del revestimiento. De manera similar, cuando el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de metal tales como las nanopartículas de plata contiene un grupo carbonilo (-C=O), es excelente la estabilidad de la dispersión de la composición, y también es eficaz la sinterización a baja temperatura de la película del revestimiento. El disolvente usado en el medio de dispersión que es compatible con agua es preferiblemente un alcohol. Es particularmente

preferible que el alcohol arriba indicado a usar incluya al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, isobonilo hexanol, y eritritol.

El método para producir la composición que contiene las nanopartículas de metal para formar la película reflectante conductora de la presente invención es el siguiente.

- 5 (a) cuando el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 3 átomos de carbono

Primero se disuelve nitrato de plata en agua tal como agua desionizada para preparar una disolución acuosa de sal del metal. Por otro lado, se añade directamente sulfato ferroso granular o en polvo a una disolución acuosa de citrato de sodio, que tiene una concentración de 10 a 40 % y se obtiene al disolver citrato de sodio en agua tal como agua desionizada, en un flujo de aire de gas inerte, tal como nitrógeno gaseoso para disolución, preparando de ese modo una disolución acuosa de un agente reductor que contiene iones citrato e iones ferrosos en una relación molar de 3:2. Luego, mientras se agita la disolución acuosa de un agente reductor en el flujo de aire de gas inerte, se añade gota a gota la disolución acuosa de la sal del metal arriba mencionada para mezclarla con la disolución acuosa de un agente reductor. Es preferible ajustar la concentración de cada disolución a fin de que la cantidad de disolución acuosa de la sal del metal añadida sea 1/10 o menos de la cantidad de la disolución acuosa de un agente reductor con el fin de mantener la temperatura de reacción entre 30 y 60 °C, incluso cuando se añade la disolución acuosa de la sal del metal con temperatura ambiente. Además, la relación de mezcla entre ambas disoluciones se ajusta a fin de que el equivalente de iones ferrosos añadido como un agente reductor sea 3 veces mayor que el de los iones del metal. En otras palabras, se hace un ajuste a fin de que (número de moles de los iones del metal en la disolución acuosa de la sal del metal) x (valencia de los iones del metal) = 3 x (número de moles de los iones ferrosos en la disolución acuosa de un agente reductor). Una vez finalizada la adición gota a gota de la disolución acuosa de la sal del metal, se continúa con la agitación de la disolución mezclada durante otros 10 a 300 minutos para preparar un líquido disperso formado a partir de un coloide del metal. Este líquido de dispersión se deja reposar a temperatura ambiente y se separan los agregados de las nanopartículas de metal precipitados por decantación, separación centrífuga o similar. Luego se añade agua tal como agua desionizada a este material separado para producir un líquido de dispersión. La dispersión es sometida a un tratamiento de desalinización al emplear ultrafiltración y luego se somete de forma adicional a un desplazamiento por lavado mediante un alcohol para lograr el contenido de metal (plata) de 2,5 a 50 % en masa. A partir de esto, y usando un separador centrífugo, se preparan las nanopartículas de plata al separar las partículas gruesas debido al ajuste de la fuerza centrífuga de este separador centrífugo a fin de que el 70 % o más de las partículas de plata en términos del número medio tengan un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm. En otras palabras, se hace un ajuste a fin de que la proporción de las nanopartículas de plata con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm sea, en términos de media en base a los números, del 70 % o más con respecto a la totalidad de las nanopartículas de plata (es decir, 100 %). Debido a este ajuste, se logra la dispersión en la que el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 3 átomos de carbono.

Posteriormente, la dispersión obtenida se ajusta a fin de que el contenido final del metal (contenido de plata) esté dentro de un intervalo de 2,5 a 95 % en masa con respecto a la totalidad de la dispersión (es decir, 100 % en masa). Además, cuando se usa una disolución acuosa que contiene alcohol como un medio de dispersión, es preferible ajustar los contenidos de los disolventes, es decir, del agua y de un alcohol, a por lo menos el 1 % y a por lo menos el 2 %, respectivamente. Además, cuando un aditivo está presente en la composición de forma adicional, al menos se añade en una proporción deseada un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un polímero orgánico, un óxido de metal, un hidróxido de metal, un compuesto órgano-metálico, y un aceite de silicona. El contenido del aditivo se ajusta dentro de un intervalo de 0,1 a 20 % en masa con respecto a la totalidad de la composición obtenida (es decir, 100 % en masa). Debido a este ajuste, se obtiene la composición donde las nanopartículas de plata están químicamente modificadas por un agente protector, que es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 3 átomos de carbono, y están dispersas en un medio de dispersión.

- (b) Cuando el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 2 átomos de carbono

Se preparara un líquido de dispersión de la misma manera que la descrita en la anteriormente mencionada sección (a) excepto que el citrato de sodio usado para preparar la disolución acuosa de un agente reductor se sustituye por malato de sodio. Debido a esta preparación, se logra la dispersión, en la que el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 2 átomos de carbono.

- 55 (c) Cuando el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 átomo de carbono

Se prepara un líquido de dispersión de la misma manera que la descrita en la anteriormente mencionada sección (a) excepto que el citrato de sodio usado para preparar la disolución acuosa de un agente reductor se sustituye por glicolato de sodio. Debido a esta preparación, se obtiene la dispersión, en la que el agente protector que modifica

químicamente a las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 átomo de carbono.

(d) Cuando el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de metal que excluyen a las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 3 átomos de carbono

5 Ejemplos de los metales que constituyen las nanopartículas de metal distintas de las partículas de plata incluyen oro, platino, paladio, rutenio, níquel, cobre, estaño, indio, zinc, hierro, cromo y manganeso. Se preparara un líquido de dispersión de la misma manera que la descrita en la anteriormente mencionada sección (a) excepto que el nitrato de plata usado para preparar la disolución acuosa de la sal del metal se sustituye por hidrógeno de tetracloroaurato, dihidrógeno de hexacloroplatinato, nitrato de paladio, tricloruro de rutenio, cloruro de níquel, nitrato cuproso, 10 dicloruro de estaño, nitrato de indio, cloruro de zinc, sulfato de hierro, sulfato de cromo o sulfato de manganeso. Debido a esta preparación, se obtiene la dispersión, en la que el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 3 átomos de carbono.

15 Se debería señalar que cuando el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 ó 2 átomos de carbono, las dispersiones se preparan de la misma manera que en las anteriormente mencionadas secciones (b) y (c) excepto que el nitrato de plata usado para preparar la disolución acuosa de la sal del metal se sustituye por las sales de metal anteriormente mencionadas. Debido a esta preparación, se obtiene la dispersión, en la que el agente protector que modifica químicamente a las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata es una 20 molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 ó 2 átomos de carbono.

25 Cuando se prepara un líquido de dispersión que contiene las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata junto con las partículas de plata, por ejemplo, 75 % en masa o en más de la dispersión que contiene las nanopartículas de plata producidas por el anteriormente mencionado método (a) (primera dispersión) y 25 % en masa o menos de la dispersión que contiene las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata producidas por el anterior método (d) (segunda dispersión), éstas se mezclan para hacer el contenido total del 100 % en masa. Téngase en cuenta que la anterior primera dispersión no se limita a la dispersión que contiene las nanopartículas de plata producidas por el anterior método (a) y que también se pueden usar las dispersiones que contienen las nanopartículas de plata producidas por los anteriores métodos (b) y (c).

30 En el método para producir una película reflectante conductora de la presente invención, la anteriormente mencionada composición primero se reviste directamente sobre un sustrato o sobre una capa laminada sobre un sustrato por un método de revestimiento en húmedo para formar una película de revestimiento a fin de que el espesor de la película después del proceso de calcinación sea 0,05 a 2,0 µm, preferiblemente 0,1 a 1,5 µm.

35 Como el sustrato, se puede usar un sustrato transparente formado a partir de uno cualquiera de vidrio, cerámicas que contienen un material conductor transparente, y un material polimérico, o un laminado transparente formado a partir de al menos dos materiales seleccionados del grupo que consiste en vidrio, cerámicas que contienen un material conductor transparente, un material polimérico, y silicio. Además, el sustrato que contiene al menos una de las siguientes películas conductoras transparentes o el sustrato sobre el que se forma una película conductora transparente se puede usar como el sustrato anterior. Ejemplos de la película conductora transparente incluyen una película en base a óxido de indio, una película en base a óxido de estaño y una película en base a óxido de zinc. 40 Ejemplos de la película en base a óxido de indio incluyen una película de óxido de indio, una película de óxido de indio estaño (ITO, del inglés indium tin oxide), y una película de óxido de indio zinc (IZO, el inglés indium zinc oxide). Ejemplos de la película en base a óxido de estaño incluyen una película de Nesa (SnO<sub>2</sub>), una película de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO, del inglés antimony-doped tin oxide), y una película de óxido de estaño dopado con flúor. Ejemplos de la película en base a óxido de zinc incluyen una película de óxido de zinc, una película de 45 óxido de zinc dopado con aluminio (AZO, del inglés aluminium-doped zinc oxide) y una película de óxido de zinc dopado con galio. El sustrato es preferiblemente un elemento de la célula solar o un elemento de la célula solar conectado a un electrodo transparente. Ejemplos del electrodo transparente incluyen un electrodo ITO, un electrodo ATO, un electrodo Nesa, un electrodo IZO y un electrodo AZO. Además, también es posible que se forme sobre la superficie del sustrato una película delgada dieléctrica tal como una película de titanato zirconato de plomo (PZT, del inglés lead zirconate titanate). Ejemplos del sustrato polimérico incluyen un sustrato formado a partir de polímeros orgánicos tales como poliimida y polietilen-tereftalato (PET, del inglés polyethylene terephthalate). La dispersión anterior se reviste sobre la superficie de una capa semiconductora de conversión fotoeléctrica del elemento de la célula solar o sobre la superficie de un electrodo transparente del elemento de la célula solar conectado a un electrodo transparente.

55 Además, aunque el anterior método de revestimiento en húmedo es particularmente preferiblemente se puede emplear uno cualquiera de un método de revestimiento por pulverización, un método de revestimiento por dispensador, un método de revestimiento por giro, un método de revestimiento por cuchilla, un método de revestimiento por hendidura, un método de revestimiento por chorro de tinta, un método de impresión por serigrafía, un método de impresión por transferencia y un método de revestimiento por estampado, no estando limitado el 60 método a los anteriores, y pudiéndose emplear cualquier método.

El método de revestimiento por pulverización es un método en el que un líquido de dispersión se transforma en aerosol usando aire comprimido y se reviste sobre un sustrato, o se presuriza el mismo líquido de dispersión a transformar en un aerosol y entonces se reviste sobre un sustrato. El método de revestimiento por dispensador es un método en el que un líquido de dispersión se coloca en una jeringa y se reviste la dispersión sobre un sustrato al presionar el émbolo de la jeringa para descargar la dispersión desde la fina boquilla en la punta de la jeringa. El método de revestimiento por giro es un método en el que se añade gota a gota un líquido de dispersión sobre un sustrato que rota y a continuación la dispersión depositada gota a gota se extiende hacia la periferia del sustrato por la fuerza centrífuga. El método de revestimiento por cuchilla es un método en el que se proporciona un sustrato a una distancia predeterminada desde la punta de una cuchilla de modo que se pueda mover en la dirección horizontal, y se suministra un líquido de dispersión sobre el sustrato, que está en el lado de aguas arriba de esta cuchilla, seguido por el movimiento horizontal del sustrato hacia el lado de aguas abajo. El método de revestimiento por hendidura es un método en el que se descarga un líquido de dispersión desde una hendidura estrecha sobre el sustrato a revestir. El método de revestimiento por chorro de tinta es un método en el que se rellena un cartucho de tinta de una impresora de chorro de tinta disponible comercialmente con un líquido de dispersión seguido por el proceso de impresión por chorro de tinta sobre un sustrato. El método de impresión por serigrafía es un método en el que se usa una gasa como referencia patrón y se transfiere un líquido de dispersión a un sustrato a través de la imagen impresa formada sobre la gasa. El método de impresión por transferencia es un método de impresión en el que un líquido de dispersión unido a un bloque no se transfiere directamente a un sustrato, sino que se transfiere en primer lugar a una hoja de caucho desde el bloque y luego se transfiere al sustrato desde la hoja de caucho con el fin de explotar la repelencia al agua de la tinta. El método de revestimiento por estampado es un método en el que se dispensa un líquido de dispersión en una matriz por una tubería y se extrude sobre una película delgada desde una hendidura con el fin de revestir la superficie de un sustrato en movimiento. El método de revestimiento por estampado incluye un método de revestimiento por ranura, un método de revestimiento por lámina y un método por revestimiento por cortina.

A continuación el sustrato que incluye una película de revestimiento se calcina al retenerlo en aire o en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno y argón de 130 a 400 °C, preferiblemente de 150 a 350 °C, durante 5 minutos a 1 hora, preferiblemente 15 a 40 minutos. El proceso de revestimiento a través del método de revestimiento en húmedo se lleva a cabo a fin de que el espesor de la película después del proceso de calcinación esté dentro de un intervalo de 0,05 a 2,0  $\mu\text{m}$  porque un espesor de película de menos de 0,05  $\mu\text{m}$  tendrá como resultado que el valor de la resistencia de la superficie del electrodo sea insuficiente para el nivel necesario para las células solares. Además, aunque el espesor de la película de más de 2,0  $\mu\text{m}$  no implica deficiencia alguna en las propiedades de la película, sea innecesariamente mayor la cantidad de materiales usados para preparar la película.

El sustrato, que incluye una película de revestimiento se calcina dentro de un intervalo de temperatura de 130 a 400 °C porque una temperatura de menos de 130 °C dará como resultado una sinterización insuficiente entre las nanopartículas de metal. Además, será difícil eliminar o descomponer (retirar/quemar) el agente protector por el calor durante el proceso de calcinación, dejando de ese modo una gran cantidad de materia orgánica en la película reflectante conductora después del proceso de calcinación, resultando con ello la reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora debido al deterioro o la degradación de estos residuos. Además, la ventaja de la presente invención en el proceso de producción, que es un proceso a baja temperatura, no se puede explotar en su totalidad si la temperatura de calcinación sobrepasa los 400 °C. En otras palabras, cuando la temperatura de calcinación sobrepasa los 400 °C, aumenta el coste de producción y se reduce la productividad, y en particular, se afecta el intervalo de longitud de onda de luz de la conversión fotoeléctrica en las células solares que usan silicio amorfo, silicio microcristalino o su silicio híbrido.

El sustrato que incluye una película de revestimiento se calcina durante 5 minutos a 1 hora porque una duración de menos de 5 minutos dará como resultado una sinterización insuficiente entre las nanopartículas de metal. Además, será difícil eliminar o descomponer (retirar/quemar) el agente protector por el calor durante el proceso de calcinación, dejando de ese modo una gran cantidad de materia orgánica en la película reflectante conductora después del proceso de calcinación, resultando con ello la reducción de la conductividad eléctrica y de la reflectancia de la película reflectante conductora debido al deterioro o la degradación de estos residuos. Además, aunque un tiempo de calcinación de más de 1 hora no afecta a las propiedades de la película, se aumenta innecesariamente el coste de producción y se reduce la productividad.

Entre los aditivos, el PVP, los copolímeros de PVP y la celulosa soluble en agua que son polímeros orgánicos se sabe que comienzan gradualmente a sufrir el proceso de pirólisis desde aproximadamente 200 a 300 °C en el aire, aunque sus velocidades de descomposición son extremadamente lentas. Sin embargo, la descomposición avanza rápidamente cuando la temperatura sobrepasa los 400 °C. Por ejemplo, cuando se calcinan las nanopartículas de metal a 130 °C durante 10 minutos, el 90 % o más de las moléculas orgánicas de las mismas antes del proceso de calcinación permanecen en la película después del proceso. Por otro lado, cuando se calcinan las nanopartículas de metal a 400 °C durante 10 minutos, el 50 % o más de las moléculas orgánicas de las mismas antes del proceso de calcinación permanecen en la película después del proceso.

Al calcinar el sustrato bajo las condiciones anteriormente mencionadas, se puede formar una película reflectante conductora sobre el sustrato o sobre la capa, que se lamina sobre el sustrato. Como se describió anteriormente, el

método de producción de la presente invención es capaz de formar una película reflectante conductora a través de un proceso simple, donde la composición anteriormente mencionada se reviste sobre un sustrato o sobre una capa, que se lamina sobre un sustrato, por el método de revestimiento en húmedo seguido de la calcinación del sustrato que incluye una película de revestimiento. Ya que no se requiere proceso a vacío cuando se forma la película, existen pocas restricciones en el proceso y se puede reducir considerablemente el coste para el funcionamiento de las instalaciones de fabricación.

La película reflectante conductora de la presente invención que se obtiene por el anterior método de producción se caracteriza por los poros que aparecen sobre la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato que tienen un diámetro medio de 100 nm o menos, una profundidad media de 100 nm o menos en términos de posición del poro, y una densidad de número de 30 poros/ $\mu\text{m}^2$  o menos.

Téngase en cuenta que la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato se refiere a la superficie de la película que está en contacto con un sustrato cuando se forma la película reflectante conductora directamente sobre el sustrato, y se refiere a la superficie de la película que está en contacto con una capa cuando la película reflectante conductora se forma sobre la capa, la cual se lamina sobre el sustrato.

Al hacer más pequeño el diámetro medio de los poros que aparecen sobre la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, más pequeña la profundidad media de la posición de poros, y menor la densidad del número de poros, el punto de inflexión, donde el espectro de reflexión medido desde el lado del sustrato empieza a reducirse, se desplaza hacia el lado de menor longitud de onda cuando se forma tal película reflectante conductora sobre un sustrato transparente tal como vidrio o sobre una capa laminada sobre el sustrato.

En la película reflectante conductora de la presente invención, los poros que aparecen sobre la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato tendrán un diámetro medio de 100 nm o menos en términos de tamaño de poro, una profundidad media de 100 nm o menos en términos de posición del poro, y una densidad de número de 30 poros/ $\mu\text{m}^2$  o menos. Debido a las condiciones anteriores, la película reflectante conductora de la presente invención puede lograr una alta reflectancia difusa, que es 80 % o más de la reflectancia teórica, dentro de un intervalo de longitud de onda de 500 a 1.200 nm cuando se usa un sustrato transparente con una transmitancia del 98 % o más. Este intervalo de longitud de onda de 500 a 1.200 nm cubre casi la totalidad de la longitud de onda de luz convertible cuando se usa silicio policristalino en la capa de conversión fotoeléctrica. Además, la película reflectante conductora de la presente invención puede alcanzar una resistencia específica que es comparable a la del metal en sí que constituye las nanopartículas de metal contenidas en la composición. En otras palabras, la resistencia específica obtenida es tan baja como la de la película en bruto, que se puede usar como un electrodo para las células solares. Además, la película reflectante conductora de la presente invención es excelente en comparación con las películas formadas al emplear el proceso a vacío tal como un proceso de pulverización en términos de estabilidad a largo plazo de la reflectancia, de las propiedades adhesivas y de la resistencia específica de la película, y similares. La razón de las características anteriores es que la película reflectante conductora de la presente invención que se forma en el aire es poco probable que resulte afectada por la infiltración del agua o por un proceso de oxidación en comparación con la película formada a vacío.

Debido a que la película reflectante conductora de la presente invención tiene una alta reflectancia cuando se mide desde el lado del sustrato y también exhibe una resistencia específica tan baja como la de una película en bruto, ésta se puede usar como el electrodo en una celda solar.

#### Ejemplos

A continuación, se describirán detalladamente los ejemplos de la presente invención con Ejemplos Comparativos.

##### Ejemplos 1 a 37

Primero se disolvió nitrato de plata en agua desionizada para preparar una disolución acuosa de la sal del metal. Además, se disolvió citrato de sodio en agua desionizada para preparar una disolución acuosa de citrato de sodio con una concentración del 26 % en masa. Se añade directamente sulfato ferroso granular a esta disolución acuosa de citrato de sodio para su disolución en un flujo de gas de nitrógeno mantenido a una temperatura de 35 °C, preparándose de ese modo una disolución acuosa de un agente reductor que contiene iones citrato e iones ferrosos en una relación molar de 3:2.

Posteriormente, mientras se agita la anterior disolución acuosa de agente reductor en el flujo de gas de nitrógeno mantenido a una temperatura de 35 °C, y poniendo una barra agitadora magnética en la disolución acuosa del agente reductor y haciendo girar la barra agitadora a una velocidad de rotación de 100 rpm, se añadió gota a gota la anteriormente mencionada disolución acuosa de la sal del metal para mezclarla con la disolución acuosa del agente reductor. En este proceso, la concentración de cada disolución se ajustó a fin de que la cantidad de la disolución acuosa de la sal del metal añadida a la disolución acuosa del agente reductor fuese 1/10 o menos de la cantidad de la disolución acuosa del agente reductor, manteniendo de ese modo la temperatura de reacción a 40 °C aunque se añadió la disolución acuosa de la sal del metal a temperatura ambiente. Además, la relación de mezcla entre la anterior disolución acuosa del agente reductor y la disolución de la sal del metal se ajustó a fin de que el equivalente

de iones ferrosos añadido al de agente reductor fuese 3 veces mayor que el de los iones metálicos. Después de finalizar la adición gota a gota de la disolución de la sal del metal a la disolución del agente reductor, la mezcla se agitó de forma adicional durante 15 minutos para generar las partículas de metal en la mezcla, obteniendo de ese modo un líquido disperso en donde estaban dispersas las partículas de metal. El pH del líquido de las partículas de metal dispersas es 5,5 y la cantidad de partículas de metal producidas estequiométricamente en el líquido disperso es 5 g/L.

Las partículas de metal en el líquido disperso se precipitaron al permitir que el líquido disperso obtenido reposase a temperatura ambiente, y se separaron los agregados de las partículas de metal precipitados por decantación. Luego se añadió agua desionizada a los agregados de metal separados para producir un líquido de dispersión, y se sometió al líquido de dispersión a un tratamiento de desalinización al emplear ultrafiltración y luego se le sometió adicionalmente a un lavado de desplazamiento por metanol a fin de que el contenido de metal (plata) fuese del 50 % en masa. A partir de entonces, al separar las partículas relativamente grandes de plata con un tamaño de partícula superior a 100 nm usando un separador centrífugo y ajustando la fuerza centrífuga de este separador centrífugo, se hizo un ajuste a fin de que el contenido de nanopartículas de plata que tenían un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm fuese del 71 % en términos de la media en base al número de partículas. En otras palabras, se realizó un ajuste a fin de que la proporción de nanopartículas de plata con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm fuese, en términos de media en base a números, el 71 % con respecto a la totalidad de las nanopartículas de plata (es decir, 100 %). Las nanopartículas de plata obtenidas se modificaron químicamente con un agente protector que era una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 3 átomos de carbono.

A continuación, se añadieron 10 partes en masa de las nanopartículas de metal y se mezclaron con 90 partes en masa de una disolución mezclada que contiene agua, etanol y metanol para su dispersión. Además, se añadieron los aditivos que se muestran en las siguientes Tablas 1 a 3 a este líquido de dispersión a fin de alcanzar las proporciones que se muestran en las Tablas 1 a 3, obteniendo de ese modo las composiciones para la prueba del revestimiento. Se debería señalar que las partículas de metal que constituían las composiciones para la prueba del revestimiento contenían 75 % en masa o más de las nanopartículas de plata.

Se debería señalar que al preparar un líquido de dispersión que contiene las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata junto con partículas de plata, el líquido de dispersión que contiene las nanopartículas de plata producidas por el método anterior se usó como primer líquido de dispersión. Además, se preparó un líquido de dispersión que contiene las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata como en el método anterior para preparar el líquido de dispersión que contiene las nanopartículas de plata excepto que se usaron las sales del metal que se muestran en las Tablas 1 a 3 en lugar del nitrato de plata para preparar un líquido de dispersión que contiene las nanopartículas de metal distintas de las nanopartículas de plata. El líquido de dispersión preparado de las sales del metal se usó como un segundo líquido de dispersión. A continuación, antes de añadir un aditivo, se mezclaron el primer y el segundo líquido de dispersión con el fin de alcanzar las proporciones que se muestran en las siguientes Tablas 1 a 3 para obtener las composiciones para la prueba del revestimiento.

Las composiciones obtenidas para la prueba del revestimiento se revistieron sobre los sustratos que se muestran en las siguientes Tablas 1 a 3, usando varios métodos de formación de película a fin de que el espesor de la película después del proceso de calcinación fuese de  $10^2$  a  $2 \times 10^3$  nm. A partir de entonces, al calentar la película del revestimiento bajo las condiciones del tratamiento térmico que se muestran en las siguientes Tablas 1 a 3, se formó una película reflectante conductora sobre el sustrato.

Téngase en cuenta que en las Tablas 1 a 3, PVP representa polivinilpirrolidona con un Mw de 360.000, ITO representa óxido de indio estaño, ATO representa óxido de antimonio estaño, y PET representa polietileno tereftalato.

#### Ejemplos comparativos 1 a 3

Las respectivas composiciones para la prueba del revestimiento se obtuvieron como en los Ejemplos 1 a 37 excepto que no se añadió aditivo, y que los tipos de nanopartículas de metal añadidas y sus proporciones últimas fueron las mostradas la siguiente Tabla 3.

Las composiciones obtenidas para la prueba de revestimiento se revistieron sobre los sustratos mostrados en la siguiente Tabla 3 usando varios métodos de formación de película a fin de que el espesor de la película después del proceso de calcinación sea de  $10^2$  a  $2 \times 10^3$  nm. A partir de entonces, al calentar la película del revestimiento bajo las condiciones del tratamiento térmico que se muestran en la siguiente Tabla 3, se formó una película reflectante conductora sobre el sustrato.

#### Ejemplo comparativo 4

El líquido de dispersión sometido a lavado por desplazamiento mediante metanol se ajustó usando un separador centrífugo a fin de que el contenido de nanopartículas de plata que tenían un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm fuese del 68 % en términos de la media en base al número de partículas. En otras palabras, se hizo un ajuste a fin de que la proporción de nanopartículas de plata con un tamaño de partícula primaria

dentro de un intervalo de 10 a 50 nm fuese, en términos de la media en base al número, del 68 % con respecto a la totalidad de las nanopartículas de plata (es decir, 100 %). Además, se hizo un ajuste a fin de que las proporciones últimas del metal mezclado (plata), agua y metanol con respecto a la totalidad del líquido de dispersión (es decir, 100 % en masa) fuesen del 50,0 % en masa, 2,5 % en masa y 47,5 % en masa, respectivamente. El líquido de dispersión se preparó como en los Ejemplos 1 a 37 excepto en las condiciones anteriormente mencionadas y se usó el líquido de dispersión obtenido como la composición para la prueba del revestimiento.

La composición obtenida para la prueba del revestimiento se revistió sobre el sustrato que se muestra la siguiente Tabla 3, a fin de que el espesor de la película después del proceso de calcinación fuese  $2 \times 10^3$  nm. A partir de entonces, al calentar la película del revestimiento bajo las condiciones del tratamiento térmico que se muestran en la siguiente Tabla 3, se formó una película reflectante conductora sobre el sustrato.

Ejemplos 38 y 39

Las respectivas composiciones para la prueba del revestimiento se obtienen como en los Ejemplos 1 a 37 excepto que los tipos de nanopartículas de metal añadidas y sus proporciones últimas fueron los mostrados la siguiente Tabla 3 y que se añadieron los aditivos que se muestran en la Tabla 3 a fin de que sus proporciones últimas alcanzadas fuesen las que se muestran en la Tabla 3. Se debería señalar que las partículas de metal que constituyen las composiciones para la prueba del revestimiento contenían 75 % por masa o más de las nanopartículas de plata.

Posteriormente, sobre un vidrio donde se formó una película no uniforme de SnO<sub>2</sub>, se formaron secuencialmente películas de Si amorfo del tipo p (20 nm), del tipo i (300 nm) y del tipo n (30 nm) usando un aparato CVD de plasma. Entonces se formó una película de ITO de 100 nm de espesor sobre esta película de Si amorfo usando un método de pulverización. Posteriormente, la composición obtenida para la prueba del revestimiento se revistió sobre la película resultante a fin de que el espesor de la película después del proceso de calcinación fuese  $3 \times 10^2$  nm. A partir de entonces, al calentar la película del revestimiento bajo las condiciones del tratamiento térmico que se muestran en la siguiente Tabla 3, se formó una película reflectante conductora sobre el sustrato.

Ejemplo comparativo 5

Las respectivas composiciones para la prueba del revestimiento se obtuvieron como en los Ejemplos 1 a 37 excepto que los tipos de nanopartículas de metal añadidas y sus proporciones últimas fueron las que se muestran en la siguiente Tabla 3 y que los aditivos que se muestran en la Tabla 3 se añadieron a fin de que sus proporciones últimas alcanzadas fuesen las que se muestran en la Tabla 3. Se debería señalar que las partículas de metal que constituían las composiciones para la prueba del revestimiento contenían 70 % en masa de nanopartículas de plata.

Posteriormente, se preparó un sustrato con la misma configuración que la usada en los Ejemplos 38 y 39, y la composición obtenida para la prueba del revestimiento se revistió sobre este sustrato a fin de que el espesor de la película después del proceso de calcinación fuese  $3 \times 10^2$  nm. A partir de entonces, al calentar la película del revestimiento bajo las condiciones del tratamiento térmico que se muestran en la siguiente Tabla 3, se forma una película reflectante conductora sobre el sustrato.

Tabla 1

	Componente sólido contenido en la composición		Método de formación de la película	Sustrato	Condiciones del tratamiento térmico		
	Nano partículas de metal	Aditivo			Temp [°C]	Tiempo [min]	Atmósfera
Ej. 1	Ag 94 % en masa	PVP 5 % en masa Acetato de Ni 1 % en masa	Revestimiento por pulverización	Vidrio	200	20	Aire
Ej. 2	Ag 96 % en masa	PVP 3 % en masa Acetato de Cu 1 % en masa	Revestimiento por pulverización	Vidrio / ITO	200	20	Aire
Ej. 3	Ag 89 % en masa Au 5 % en masa	PVP - dimetilaminoetilmetacrilato 5 % en masa Acetato de Zn 1 % en masa	Revestimiento por pulverización	Vidrio / ITO	200	20	Aire

ES 2 399 370 T3

Ej. 4	Ag 72 % en masa Pd 24 % en masa	Metil celulosa 3 % en masa Acetato de Mo 1 % en masa	Revestimiento por pulverización	Vidrio / ITO	200	20	Aire
Ej. 5	Ag 94 % en masa Ru 2 % en masa	Hidroxipropilmetil celulosa 3 % en masa Acetato de Sn 1 % en masa	Revestimiento por pulverización	Vidrio	200	20	Aire
Ej. 6	Ag 92 % en masa Cu 4 % en masa	PVP 3 % en masa Acetato de Sn 1 % en masa	Revestimiento por dispensador	Vidrio	130	20	N <sub>2</sub>
Ej. 7	Ag 95,8 % en masa Sn 0,2 % en masa	PVP 3 % en masa Acetato de Sn 1 % en masa	Revestimiento por dispensador	Vidrio	200	20	Aire
Ej. 8	Ag 96,8 % en masa In 0,2 % en masa	PVP 2 % en masa Acetato de Sn 1 % en masa	Revestimiento por dispensador	Vidrio	130	20	Aire
Ej. 9	Ag 95,8 % en masa Zn 0,2 % en masa	PVP 3 % en masa Acetato de Sn 1 % en masa	Impresión por transferencia	Vidrio	320	20	Aire
Ej. 10	Ag 95,8 % en masa Fe 0,2 % en masa	PVP 3 % en masa Acetato de Zn 1 % en masa	Impresión por transferencia	Vidrio	320	20	Aire
Ej. 11	Ag 96,7 % en masa Cr 0,2 % en masa	PVP 3 % en masa Acetato de Ni 0,1 % en masa	Impresión por serigrafía	Vidrio	150	20	Aire
Ej. 12	Ag 96,7 % en masa Mn 0,2 % en masa	PVP 3 % en masa Acetato de Ni 0,1 % en masa	Impresión por serigrafía	Vidrio	150	20	Aire
Ej. 13	Ag 90 % en masa	PVP 9 % en masa Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 % en masa	Revestimiento por cuchillas	Vidrio	150	60	Aire
Ej. 14	Ag 99 % en masa	PVP 0,9 % en masa SiO <sub>2</sub> 0,1 % en masa	Revestimiento por hendidura	Vidrio	400	60	Aire
Ej. 15	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa TiO <sub>2</sub> 1 % en masa	Revestimiento por giro	Vidrio	150	20	Aire

Tabla 2

	Componente sólido contenido en la composición		Método de formación de la película	Sustrato	Condiciones del tratamiento térmico		
	Nano partículas de metal	Aditivo			Temp [°C]	Tiempo [min]	Atmósfera
Ej. 16	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 % en masa	Revestimiento por giro	Vidrio	150	20	Aire
Ej. 17	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa MnO <sub>2</sub> 1 % en masa	Revestimiento por giro	Vidrio	150	20	Aire
Ej. 18	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5 % en masa + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 0,5 % en masa	Revestimiento por giro	Vidrio	150	20	Aire
Ej. 19	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Ag <sub>2</sub> O 1 % en masa	Revestimiento por giro	Vidrio	150	20	Aire
Ej. 20	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Cu(OH) <sub>2</sub> 1 % en masa	Revestimiento por giro	Vidrio	150	20	Aire
Ej. 21	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa ZnO 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 22	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa MoO <sub>2</sub> 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 23	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa SnO <sub>2</sub> 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 24	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa ITO 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 25	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa ATO 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 26	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Silicato de metilo 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 27	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Isopropóxido de Ti 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 28	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Cromato de amonio 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 29	Ag 95,9 % en masa	PVP 4 % en masa Formiato de Mn 0,01 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire

Ej. 30	Ag 95,9 % en masa	PVP 4 % en masa Citrato de Fe 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
--------	----------------------	---	---------------------------	-----	-----	----	------

Tabla 3

	Componente sólido contenido en la composición		Método de formación de la película	Sustrato	Condiciones del tratamiento térmico		
	Nano partículas de metal	Aditivo			Temp [°C]	Tiempo [min]	Atmósfera
Ej. 31	Ag 95,9 % en masa	PVP 4 % en masa Formiato de Co 0,01 % en masa	Revestimiento por giro	PET	200	20	Aire
Ej. 32	Ag 95 % en masa	Acetato de Ni 5 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 33	Ag 95 % en masa	PVP 4 % en masa Citrato de Ag 1 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 34	Ag 95 % en masa	Acetato de Cu 5 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	N <sub>2</sub>
Ej. 35	Ag 95 % en masa	Acetato de Zn 5 % en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 36	Ag 95 % en masa	Acetato de Mo 5% en masa	Revestimiento por giro	PET	150	20	Aire
Ej. 37	Ag 95 % en masa	Acetato de Sn 5 % en masa	Revestimiento por estampado	PET	150	20	Aire
Ej. 38	Ag 97 % en masa	Acetato de Ni 3 % en masa	Revestimiento por giro	Célula solar amorfa	200	10	Aire
Ej. 39	Ag 98 % en masa	Metilcelulosa 2 % en masa	Revestimiento por pulverización	Célula solar amorfa	180	30	Aire
Ej. Comp. 1	Ag 95 % en masa Cu 5 % en masa	Ninguno	Revestimiento por pulverización	Vidrio	100	20	Aire
Ej. Comp. 2	Ag 76 % en masa Pd 24 % en masa	Ninguno	Revestimiento por pulverización	Vidrio	120	20	Aire
Ej. Comp. 3	Ag 95 % en masa Cu 5 % en masa	Ninguno	Revestimiento por pulverización	Vidrio	120	20	Aire
Ej.	Ag 99,9 %	Acetato de Ni 0,01 %	Revestimiento por	Vidrio	120	5	Aire

Comp. 4	en masa	en masa	pulverización				
Ej. Comp. 5	Ag 70 % en masa Pd 25 % en masa	PVP 5 % en masa	Revestimiento por estampado	Célula solar amorfa	180	30	Aire

Prueba de comparación 1

5 La distribución de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, la reflectancia medida desde el lado del sustrato, y el espesor de la película reflectante conductora se evaluaron con respecto a los sustratos obtenidos en los Ejemplos 1 a 37 y a los Ejemplos Comparativos 1 a 4 donde se formaron las películas reflectantes conductoras. Los resultados de la evaluación se muestran en las siguientes Tablas 4 y 5.

Se usaron diferentes métodos de medición para medir los poros dependiendo de si era posible separar la película reflectante conductora del sustrato o no.

10 Cuando se trata con la película reflectante conductora que se podía separar del sustrato, primero se revistió un adhesivo sobre una plantilla con una superficie lisa, y luego esta plantilla se presionó contra la película reflectante conductora adherida sobre el sustrato y se mantuvo hasta que el adhesivo se secó suficientemente para exhibir una alta fuerza adhesiva. A partir de entonces, se tiró hacia arriba perpendicularmente con respecto al sustrato de esta plantilla usando un medidor de resistencia a la tracción (EZ-TEST fabricado por Shimadzu Corporation) para separar la película reflectante conductora del sustrato.

15 Luego, con respecto a una superficie, que era la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato y que estaba expuesta a la plantilla después de ser separada del sustrato, se tomó una imagen para observar las irregularidades de esta superficie usando un microscopio de fuerza atómica (AFM, del inglés atomic force microscope). La imagen observada de las irregularidades de la superficie se analizó para evaluar el diámetro medio, la profundidad media y la densidad del número de los poros que aparecían sobre la superficie de la película. Se debería señalar que el diámetro medio se determinó midiendo los diámetros de los poros máximos y de los poros mínimos que aparecían sobre la superficie de la película y calculando la media de los mismos.

20 Además, también se usó un método de forma concomitante con otro enfoque para separar la película reflectante conductora del sustrato, en el que se pegó una cinta sobre la película reflectante conductora y se separó la película reflectante conductora del sustrato tirando de un extremo de la cinta.

25 Cuando se trata con la película reflectante conductora que no se podía separar del sustrato, la película reflectante conductora adherida sobre el sustrato primero se sometió a un procesamiento por haz de iones centrado (FIB, del inglés focused ion beam) a fin de que quedase expuesta la sección transversal de las muestras. Por observación de la sección transversal de muestras usando un microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés scanning electron microscope), se examinó la forma de la interfaz entre la película del metal y la del sustrato. Esta imagen de la interfaz se analizó para evaluar el diámetro medio, la profundidad media y la densidad del número de los poros. Téngase en cuenta que la evaluación se hizo con relación a la longitud de los poros en la imagen y al diámetro de los poros.

35 La evaluación de la reflectancia de las películas reflectantes conductoras se hizo midiendo la reflectancia difusa de las películas reflectantes conductoras a la longitud de onda de 500 nm y 1.100 nm usando de forma simultánea un espectrofotómetro ultravioleta y visible y una esfera de integración.

Se midió el espesor de la película de la película reflectante conductora mediante observación de la seccional transversal usando un microscopio electrónico de barrido (SEM).

[Tabla 4]

	Distribución de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato			Reflectancia desde el lado del sustrato		Espesor de la película [nm]
	Diámetro medio [nm]	Profundidad media [nm]	Número de densidad [poros/ $\mu\text{m}^2$ ]	500 nm	1.100 nm	

ES 2 399 370 T3

Ej. 1	70	70	20	85	95	$1,0 \times 10^2$
Ej. 2	80	50	10	85	95	$5,0 \times 10^2$
Ej. 3	89	50	10	80	90	$1,0 \times 10^3$
Ej. 4	70	90	5	82	92	$1,1 \times 10^3$
Ej. 5	90	50	10	82	92	$1,0 \times 10^3$
Ej. 6	90	70	20	84	94	$1,2 \times 10^3$
Ej. 7	80	60	15	84	94	$1,0 \times 10^3$
Ej. 8	70	45	22	91	94	$1,0 \times 10^3$
Ej. 9	90	70	16	85	93	$1,9 \times 10^3$
Ej. 10	80	60	20	84	94	$1,8 \times 10^3$
Ej. 11	70	50	20	84	94	$2,0 \times 10^3$
Ej. 12	60	90	10	82	92	$2,0 \times 10^3$
Ej. 13	50	95	5	87	95	$2,0 \times 10^3$
Ej. 14	90	80	20	82	81	$1,9 \times 10^3$
Ej. 15	70	60	25	83	93	$1,0 \times 10^3$
Ej. 16	80	65	15	80	95	$1,1 \times 10^3$
Ej. 17	90	60	20	90	91	$1,0 \times 10^3$
Ej. 18	40	50	10	92	92	$1,2 \times 10^3$
Ej. 19	30	30	10	94	94	$1,2 \times 10^3$
Ej. 20	50	50	10	90	90	$1,0 \times 10^3$

[Tabla 5]

	Distribución de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato			Reflectancia desde el lado del sustrato		Espesor de la película [nm]
	Diámetro medio [nm]	Profundidad media [nm]	Densidad de número [poros/ $\mu\text{m}^2$ ]	500 nm	1.100 nm	
Ej. 21	80	80	20	82	85	$1,0 \times 10^3$
Ej. 22	90	90	28	81	81	$1,0 \times 10^3$
Ej. 23	80	75	25	82	82	$1,0 \times 10^3$
Ej. 24	50	90	20	82	85	$1,1 \times 10^3$
Ej. 25	70	80	15	83	84	$1,0 \times 10^3$
Ej. 26	60	90	20	83	85	$1,1 \times 10^3$
Ej. 27	40	50	15	82	82	$1,0 \times 10^3$

Ej. 28	95	95	12	80	88	$1,1 \times 10^3$
Ej. 29	80	85	5	85	88	$1,0 \times 10^3$
Ej. 30	55	80	10	89	90	$1,0 \times 10^3$
Ej. 31	50	90	5	88	91	$1,2 \times 10^3$
Ej. 32	80	80	10	86	86	$1,1 \times 10^3$
Ej. 33	70	60	15	88	88	$1,0 \times 10^3$
Ej. 34	90	60	20	85	85	$1,0 \times 10^3$
Ej. 35	80	90	10	82	82	$1,0 \times 10^3$
Ej. 36	80	70	20	83	83	$1,1 \times 10^3$
Ej. 37	90	50	10	84	84	$1,0 \times 10^3$
Ej. Comp. 1	150	50	10	70	80	$1,0 \times 10^2$
Ej. Comp. 2	10	150	10	75	90	$1,0 \times 10^2$
Ej. Comp. 3	50	50	55	70	83	$1,0 \times 10^2$
Ej. Comp. 4	150	150	20	65	75	$1,0 \times 10^2$

5 Tal como se desprende de las Tablas 4 y 5, en el Ejemplo Comparativo 1 donde era grande el diámetro medio de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, la reflectancia era baja a 500 nm, exhibiendo un 70 %, y también era baja la reflectancia a 1.100 nm. Además, en el Ejemplo Comparativo 2 donde era grande la profundidad media de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, la reflectancia era baja a 500 nm, exhibiendo un 75 % aunque la reflectancia a 1.100 nm era alta exhibiendo un 90%. Por lo tanto, los resultados verificaron que existían variaciones en la reflectancia dependiendo de la longitud de onda de la luz. En el Ejemplo Comparativo 3 donde era alta la densidad del número de poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, la reflectancia era baja a 500 nm, exhibiendo un 70 %, y también tendía a ser baja la reflectancia a 1.100 nm. Además, en el Ejemplo Comparativo 4 donde era grande el diámetro medio de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, era baja la reflectancia en las dos longitudes de onda de 500 nm y 1.100 nm. Por otro lado, en los Ejemplos 1 a 37, se logró una alta reflectancia del 80% o más en ambas longitudes de onda de 500 nm y 1.100 nm.

Prueba de comparación 2

15 La distribución de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, la eficiencia de la conversión fotoeléctrica y el espesor de la película reflectante conductora se evalúan con respecto a los sustratos obtenidos en los Ejemplos 38 y 39 y en el Ejemplo Comparativo 5 donde se formaron las películas reflectantes conductoras. Los resultados de la evaluación se muestran en la siguiente Tabla 6. Téngase en cuenta que las mediciones del poro y la medición del espesor de la película se llevaron a cabo usando el mismo enfoque que el descrito anteriormente en la Prueba de Comparación 1. Además, en términos de la medición de la eficiencia de la conversión fotoeléctrica, se determinó la eficiencia de conversión fotoeléctrica al irradiar luz con una modulación de la amplitud (AM, del inglés amplitude modulation) de 1,5 sobre el sustrato a una cantidad de luz de  $100 \text{ mW/cm}^2$  a 25 °C usando un simulador solar.

[Tabla 6]

	Distribución de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato			Eficiencia de la conversión fotoeléctrica [%]	Espesor de la película [nm]
	Diámetro medio [nm]	Profundidad media [nm]	Densidad de número [poros/ $\mu\text{m}^2$ ]		
Ej. 38	50	50	15	8	$3,0 \times 10^2$
Ej. 39	40	30	20	8	$3,0 \times 10^2$

Ej. Comp. 5	70	120	40	6	$3,0 \times 10^2$
-------------	----	-----	----	---	-------------------

5 Tal como se desprende de la Tabla 6, se lograron altas eficiencias de conversión fotoeléctrica en los Ejemplos de 38 y 39, mientras que en el Ejemplo Comparativo 5 donde era grande la profundidad media de los poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato y era alta la densidad del número de poros en la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato, fue menor la eficiencia de conversión fotoeléctrica.

**Aplicabilidad industrial**

En la presente invención, es posible obtener un espejo al formar una película sobre la superficie de atrás de un sustrato transparente ya que se obtiene fácilmente una superficie de espejo.

10 Además, la aplicación más importante de la presente invención es su uso en las células solares de película delgada del tipo súper recto que se caracterizan por tener un sustrato transparente tal como vidrio como una superficie receptora de la luz. Este tipo de célula solar requiere que tenga alta reflectancia en el lado del sustrato de la película reflectante conductora formada. Usando la presente invención, las películas reflectantes conductoras que convencionalmente se han formado por el método de formación de película a vacío se pueden sustituir por las películas reflectantes conductoras que se forman al revestir la composición que contiene las nanopartículas de metal sobre un sustrato seguido de la calcinación de la película resultante. Por lo tanto, se puede esperar una reducción considerable en el coste de producción.

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una película reflectante conductora que tiene una superficie de contacto que está en contacto con un sustrato y que se forma al calcinar una capa que contiene nanopartículas de metal modificadas químicamente por una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 a 3 átomos de carbono, en donde
- el número de nanopartículas de metal con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm es 70 % o más con respecto a la totalidad de las nanopartículas de metal, en términos de número medio, y
- 10 los poros que aparecen sobre la superficie de contacto que está en contacto con el sustrato tienen un diámetro medio de 100 nm o menos, una profundidad media de 100 nm o menos en términos de posición de los poros, y una densidad del número de los poros de 30 poros/ $\mu\text{m}^2$  o menos.
- 2.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 1, que comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, un copolímero de polivinilpirrolidona y celulosa soluble en agua.
- 3.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 1, en donde la proporción de plata entre los elementos de metal en las nanopartículas de metal contenidas en la película es 75 % en masa o más.
- 15 4.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 1, en donde el espesor de la película está dentro de un intervalo de 0,05 a 2,0  $\mu\text{m}$ .
- 5.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 1, en donde el sustrato es un sustrato transparente formado a partir de uno cualquiera de vidrio, cerámicas que contienen un material conductor transparente, y un material polimérico, o un laminado transparente formado a partir de al menos dos materiales seleccionados del grupo que consiste en vidrio, cerámicas que contienen un material conductor transparente, un material polimérico, y silicio.
- 20 6.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 1, en donde la película reflectante conductora se forma al revestir de una composición que contiene las nanopartículas de metal sobre el sustrato o sobre una capa que se lamina sobre el sustrato usando un método de revestimiento en húmedo, y calcinando un sustrato con una película de revestimiento sobre la misma.
- 25 7.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 6, en donde se lleva a cabo un proceso de revestir la composición que contiene las nanopartículas de metal usando el método de revestimiento en húmedo a fin de que el espesor de la película esté dentro de un intervalo de 0,05 a 2,0  $\mu\text{m}$  después del proceso de calcinación.
- 30 8.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 6, en donde se lleva a cabo un proceso de revestir la composición que contiene las nanopartículas de metal usando el método de revestimiento en húmedo a fin de que un espesor de película esté dentro de un intervalo de 0,05 a 2,0  $\mu\text{m}$  después de un proceso de calcinación, y se lleva a cabo el proceso de calcinación del sustrato con una película de revestimiento sobre el mismo de 130 a 400 °C.
- 35 9.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 6, en donde el método de revestimiento en húmedo es uno cualquiera de un método de revestimiento por pulverización, un método de revestimiento por dispensador, un método de revestimiento por giro, un método de revestimiento por cuchilla, un método de revestimiento por hendidura, un método de revestimiento por chorro de tinta, un método de impresión por serigrafía, un método de impresión por transferencia y un método de revestimiento por estampado.
- 40 10.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 6, en donde la composición se prepara al dispersar las nanopartículas de metal, en las que el 75 % en masa o más de las partículas son partículas de plata, en un medio de dispersión, y la película contiene 70 % o más de las nanopartículas de metal con un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm en términos de número medio.
- 11.- Una unidad reflectante conductora que comprende:
- 45 la película reflectante conductora de la Reivindicación 1; y
- un sustrato donde se forma la película,
- en donde el sustrato es un sustrato transparente formado a partir de uno cualquiera de vidrio, cerámicas que contienen un material conductor transparente, y un material polimérico, o un laminado transparente formado a partir de al menos dos materiales seleccionados del grupo que consiste en vidrio, cerámicas que contienen un material conductor transparente, un material polimérico y silicio.

- 12.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 6, que además comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un polímero orgánico, un óxido de metal, un hidróxido de metal, un compuesto órgano-metálico y un aceite de silicona.
- 5 13.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 12, que comprende al menos un material seleccionado del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, un copolímero de polivinilpirrolidona, y celulosa soluble en agua, como el polímero orgánico.
- 10 14.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 12, que comprende un óxido de metal que contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata, cobre, zinc, molibdeno, estaño, indio y antimonio, o un óxido de material compuesto, como el óxido de metal.
- 15.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 12, que comprende un hidróxido que contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata, cobre, zinc, molibdeno, estaño, indio y antimonio, como el hidróxido de metal.
- 15 16.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 12, que comprende un jabón de metal, un complejo de metal o un alcóxido de metal que contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en silicio, titanio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plata, cobre, zinc, molibdeno y estaño, como el compuesto órgano-metálico.
- 20 17.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 6, en donde la composición que contiene las nanopartículas de metal contiene 1 % en masa o más de agua y 2 % en masa o más de un alcohol como medio de dispersión.
- 18.- Un método para producir una película reflectante conductora que comprende:
- 25 preparar una composición al dispersar nanopartículas de metal donde el 75 % en masa o más de las partículas son partículas de plata en un medio de dispersión a fin de que las nanopartículas de metal se modifiquen químicamente por un agente protector que es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 a 3 átomos de carbono, y que el 70 % o más de las nanopartículas de metal, en términos de número medio, contenidas en la composición tendrán un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm;
- 30 revestir la composición sobre un sustrato o sobre una capa que se lamina sobre el sustrato usando un método de revestimiento en húmedo a fin de que un espesor de la película después de un proceso de calcinación esté dentro de un intervalo de 0,05 a 2,0  $\mu\text{m}$ ; y
- 30 formar una película en la que los poros que aparecen sobre la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato tienen un diámetro medio de 100 nm o menos, una profundidad media en términos de una posición de los poros que es 100 nm o menos, y una densidad del número de los poros que es 30 poros/ $\mu\text{m}^2$  o menos.
- 19.- El método para producir una película reflectante conductora según la Reivindicación 18, que además comprende:
- 35 calcinar el sustrato con la película del revestimiento sobre el mismo de 130 a 400 °C para formar la película tal como se define en la Reivindicación 18.
- 40 20.- La película reflectante conductora según la Reivindicación 1, que se produce por un método para producir una película reflectante conductora que comprende preparar una composición al dispersar nanopartículas de metal donde el 75 % en masa o más de las partículas son partículas de plata en un medio de dispersión a fin de que las nanopartículas de metal se modifiquen químicamente por un agente protector que es una molécula orgánica con un esqueleto de carbono con 1 a 3 átomos de carbono, y que el 70 % o más de las nanopartículas de metal, en términos de número medio, contenidas en la composición tendrán un tamaño de partícula primaria dentro de un intervalo de 10 a 50 nm;
- 45 revestir la composición sobre un sustrato o sobre una capa que se lamina sobre el sustrato usando un método de revestimiento en húmedo a fin de que un espesor de la película después de un proceso de calcinación esté en un intervalo de 0,05 a 2,0  $\mu\text{m}$ ; y
- 50 calcinar un sustrato con una película de revestimiento sobre el mismo de 130 a 400 °C para formar una película en la que los poros que aparecen sobre la superficie de contacto de la película en el lado del sustrato tienen un diámetro medio de 100 nm o menos, una profundidad media en términos de una posición de los poros que es 100 nm o menos, y una densidad del número de los poros que es 30 poros/ $\mu\text{m}^2$  o menos.
- 21.- Un cuerpo laminado que usa las películas reflectantes conductoras de la Reivindicación 1, o una película reflectante conductora producida por el método de la Reivindicación 18 para producir una película reflectante conductora.

22.- Una célula solar que usa la película reflectante de la Reivindicación 1, o una película reflectante conductora producida por el método de la Reivindicación 18 para producir una película reflectante conductora, como un electrodo.

23.- Una célula solar que usa el cuerpo laminado de la Reivindicación 21 como un electrodo.