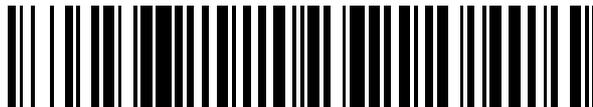


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 418 456**

51 Int. Cl.:

C23C 16/453 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2009 E 09719293 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 2268849**

54 Título: **Carga in situ de matriz de nanopartículas de revestimientos de óxidometálico mediante deposición por combustión**

30 Prioridad:

13.03.2008 US 76101

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

13.08.2013

73 Titular/es:

**GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills, MI 48326-1714, US**

72 Inventor/es:

**LEWIS, MARK, A. y
MCLEAN, DAVID, D.**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 418 456 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).

CARGA *IN SITU* DE MATRIZ DE NANOPARTÍCULAS DE REVESTIMIENTOS DE ÓXIDO METÁLICO MEDIANTE DEPOSICIÓN POR COMBUSTIÓN

Descripción

5 CAMPO DE LA INVENCION
[0001] La presente invención hace referencia a la deposición de revestimientos de óxido metálico en sustratos mediante deposición por combustión. Más concretamente, determinados modos de realización de ejemplo hacen referencia a una carga *in situ* de una matriz de nanopartículas de revestimientos de óxido metálico mediante la deposición por combustión. En determinados modos de
 10 realización de ejemplo, el revestimiento de óxido metálico puede ser un revestimiento de óxido de silicio (p. ej., SiO₂, u otra estequiometría adecuada) y en determinados modos de realización de ejemplo, el revestimiento de óxido de silicio puede actuar como un revestimiento antirreflectante (AR). En determinados modos de realización de ejemplo, puede obtenerse una ganancia de transmisión visible de al menos aproximadamente 2,0 % y más preferentemente entre aproximadamente 3,0-3,25
 15 % a través del crecimiento de múltiples películas en una primera superficie del sustrato.

ANTECEDENTES Y RESUMEN DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

[0002] La deposición química del vapor por combustión (CVD por combustión) es una técnica relativamente nueva para el crecimiento de revestimientos. La CVD por combustión se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nº 5.652.021; 5.858.465 y 6.013.318, cada uno de ellos por la presente aquí incorporados para referencia en su totalidad.

[0003] De forma convencional, en la CVD por combustión, los precursores se disuelven en un solvente inflamable y la solución se distribuye al quemador donde se prende para dar una llama. Dichos precursores pueden ser de vapor o líquidos y pueden suministrarse a una llama autoalimentada o usarse como la fuente combustible. A continuación, se pasa un sustrato bajo la llama para depositar un revestimiento.

[0004] Dicho proceso convencional de la CVD por combustión para depositar un revestimiento antirreflectante de una única capa también se conoce de la EP 1602 633 A1. Una capa de óxido de silicio homogéneo se deposita usando gas hidrocarburo o hidrógeno y un precursor que incluye silicio. La capa puede depositarse usando uno o múltiples ciclos de deposición.

[0005] Hay varias ventajas de la CVD por combustión con respecto a las técnicas de deposición pirolítica tradicionales (tal como CVD, pulverización y sol-gel, etc.). Una ventaja es que la energía necesaria para la deposición la proporciona la llama. Otra ventaja es que las técnicas de la CVD por combustión no requieren necesariamente precursores volátiles. Si una solución del precursor puede atomizarse/nebulizarse lo suficiente (p. ej., para producir pequeñas gotas y/o partículas de un tamaño lo bastante pequeño), la solución atomizada se comportará fundamentalmente como un gas y puede transferirse a la llama sin necesidad de una presión de vapor apreciable del precursor de interés.

[0006] Se entenderá que las técnicas de deposición por combustión pueden usarse para depositar revestimientos de óxido metálico (p. ej., revestimientos antirreflectantes de una sola capa) en los sustratos de vidrio, por ejemplo, para cambiar las propiedades ópticas de los sustratos de vidrio (p.

ej., aumentar la transmisión visible). Con este fin, las técnicas de deposición por combustión convencionales las usaban los inventores de la aplicación instantánea para depositar una película antirreflectante de una sola capa de óxido de silicio (p. ej., SiO_2 u otra estequiometría adecuada). Con este intento se buscaba conseguir un aumento en la transmisión de luz en el espectro visible (p. ej.,
 5 longitudes de onda de desde aproximadamente 400-700 nm) sobre un vidrio flotado claro con una aplicación de la película en uno o en ambos lados de un sustrato de vidrio. Además, también se consiguen aumentos en la transmisión de luz para longitudes de onda mayores de 700 nm y también puede ser aconsejable para determinadas aplicaciones de producto, tal como, por ejemplo, celdas solares fotovoltaicas. El vidrio flotado claro usado junto con la descripción aquí mencionada es un
 10 vidrio bajo en hierro conocido como "Extra Claro", el cual tiene una transmisión visible que varía típicamente entre 90,3 % a aproximadamente 91,0 %. Por supuesto, los ejemplos aquí descritos no se limitan a este tipo de vidrio en concreto o a cualquier vidrio con esta transmisión visible en concreto.

[0007] El trabajo de desarrollo de la deposición por combustión se llevó a cabo usando un quemador
 15 lineal convencional. Como es convencional, el quemador lineal se avivó mediante gas de combustión premezclado que comprende propano y aire. Se pueden, obviamente, usar otros gases de combustión como, por ejemplo, gas natural, butano, etc. La ventana de funcionamiento estándar para el quemador lineal implica flujos de aire de entre aproximadamente 150 a 300 litros estándar por minuto (SLM), usando relaciones de aire-propano de aproximadamente 15 a 25. Los revestimientos
 20 satisfactorios requieren controlar la distancia del quemador al panel a aproximadamente 10-50 mm cuando se usa un quemador lineal.

[0008] Las típicas condiciones del proceso para películas satisfactorias usaban un flujo de aire quemador de aproximadamente 225 SLM, una relación de aire-propano de aproximadamente 19, una
 25 distancia del quemador al panel de 35 mm y una velocidad del sustrato de vidrio de aproximadamente 50 mm/sec.

[0009] La Fig. 1 es una vista simplificada de un sistema 100 que incluye un quemador lineal usado para llevar a cabo la deposición por combustión. Un gas de combustión 102 (p. ej., gas de combustión de aire propano) se suministra en el sistema 100, ya que es un precursor adecuado 104 (p. ej., mediante un mecanismo de inserción 106, ejemplos que se indican en mayor detalle a continuación).
 30 Tiene lugar una nebulización precursora (108) y una evaporación del precursor al menos parcial (110) en el sistema 100 y asimismo, también puede darse externa al sistema 100. El precursor podría haberse distribuido como vapor reduciendo o incluso eliminado la necesidad de nebulización. La llama 18 puede considerarse como que incluye múltiples áreas. Dichas áreas se corresponden con un área de reacción química 112 (p.ej., donde puede darse reducción, oxidación y/o similares), un área
 35 de nucleación 114, un área de coagulación 116 y un área de aglomeración 118. Por supuesto, se entenderá que estas áreas de ejemplo no están separadas y que uno o más de los procesos anteriores pueden empezar, continuar y/o terminar a través de una o más de las otras áreas.

[0010] La materia particulada comienza a formarse en la llama 18 y se mueve hacia abajo hacia la superficie 26 del sustrato 22 que ha de revestirse, lo que da lugar a un crecimiento de la película 120.
 40 Como se podrá observar a partir de la Fig. 1, el material quemado comprende material no vaporizado (p. ej., materia particulada), que también está al menos parcialmente en forma particulada cuando

entra en contacto con el sustrato 22. Con el fin de depositar el revestimiento, el sustrato 22 puede moverse (p. ej., en la dirección del vector de velocidad). Por supuesto, se entenderá que la presente invención no está limitada a cualquier vector de velocidad concreto y que otros modos de realización de ejemplo pueden suponer el uso de múltiples sistemas 100 para revestir diferentes partes del sustrato 22, pueden suponer mover un único sistema 100 aunque se mantenga el sustrato en una posición fija, etc. El quemador 110 está aproximadamente a 10-50 mm de la superficie 26 del sustrato 22 que ha de revestirse.

[0011] Al usar las técnicas anteriores, el inventor de la aplicación instantánea era capaz de producir revestimientos que presentaban un cambio de porcentaje en la ganancia de T_{vis} del 1,96 % sobre el espectro visible cuando se revestía en un único lado del vidrio flotante claro. El cambio de porcentaje en la ganancia de T_{vis} puede deberse en parte a alguna combinación de aumentos en la rugosidad de la superficie y la incorporación de aire en la película que da como resultado un menor índice eficaz de refracción.

[0012] Aunque un cambio de porcentaje en la ganancia de T_{vis} de aproximadamente el 2 % tiene ventajas, existe la posibilidad de mejoras adicionales. Por ejemplo, el modelado óptico de estas capas sugiere que un índice de refracción de aproximadamente 1,33 para revestimientos que tienen un grosor de 100 nm aproximadamente debería tener como resultado un cambio de porcentaje en la ganancia de T_{vis} de aproximadamente un 3,0-3,5 %. El índice de refracción de la densidad aparente (p. ej., sin o casi sin incorporación de aire) tiene un valor nominal de entre aproximadamente 1,45-1,5.

[0013] Además, sería recomendable aproximar las propiedades obtenidas mediante técnicas sol-gel. Se ha hallado que revestimientos derivados de sol-gel de óxidos metálicos (p. ej., óxido de silicio) proporcionan un aumento en la transmisión de un valor nominal de aproximadamente 3,5 % sobre el espectro visible cuando se revisten en un único lado del vidrio flotado claro. Por ejemplo, se produjeron revestimientos por sol-gel que tienen una matriz con base de óxido de silicio (p. ej., SiO_2 u otra estequiometría adecuada) que tenía nanopartículas de sílice incluidas en esta. La interacción de la matriz de óxido de silicio con las nanopartículas produjo una microestructura que dio lugar a excelentes propiedades AR del revestimiento.

[0014] Así, se entenderá que existe la necesidad en la técnica de técnicas mejoradas para depositar revestimientos de óxido metálico (p. ej., revestimientos antirreflejantes de, por ejemplo, óxido de silicio) en sustratos de vidrio mediante la deposición por combustión, de técnicas de deposición por combustión que tienen como resultado revestimientos que presentan propiedades comparables a aquellos producidos por procesos por sol-gel mencionados anteriormente y/o de revestimientos de óxido metálico que tienen microestructuras mejoradas (p. ej., revestimientos de óxido metálico que tienen nanopartículas incluidas en los mismos). También se pueden usar las técnicas aquí descritas como un método diferente para controlar microestructuras, en general. La invención presenta una solución de acuerdo con las reivindicaciones independientes.

[0015] De acuerdo con determinados modos de realización de ejemplo, con el fin de mejorar el cambio de porcentaje en la ganancia de T_{vis} más allá de los niveles actuales de 1,96 %, pueden producirse revestimientos de óxido metálico (p. ej. revestimientos de óxido de silicio) usando técnicas que hacen que la microestructura de los revestimientos emule las microestructuras de los revestimientos depositados por sol-gel. Los revestimientos producidos de acuerdo con determinados

modos de realización de ejemplo poseen un aumento de transmisión mejorado sobre revestimientos antirreflectantes de una sola capa producidos previamente mediante deposición por combustión. Esto puede conseguirse en determinados modos de realización de ejemplo si se presentan revestimientos de óxido metálico entremezclados o graduados (p. ej., crecimientos de óxido de silicio que alternan entre las condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y mayores distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas) y/o mediante una carga *in situ* de la matriz de nanopartículas de revestimientos de óxido metálico mediante deposición por combustión. Puede conseguirse en determinados modos de realización de ejemplo al presentar dos o más crecimientos, crecimientos que generalmente alternan entre condiciones de proceso que producen crecimientos de pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y de mayores distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas donde existe un número aumentado de espacios de aire con un tamaño de las partícula aumentado, reduciendo por lo tanto, el índice de refracción de la capa o viceversa.

[0016] En un modo de realización de esta invención, se presenta un método para formar un revestimiento en un sustrato de vidrio usando la deposición por combustión, como se revela en la reivindicación 1.

[0017] En otro modo de realización, se presenta un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un sustrato de vidrio, como se revela en la reivindicación 8.

[0018] Las características, aspectos, ventajas y modos de realización de ejemplo aquí descritos pueden combinarse para dar lugar aún a otros modos de realización.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0019] Estas y otras características y ventajas pueden comprenderse mejor y de forma más completa mediante la referencia a la siguiente descripción detallada de los modos de realización ilustrativos ejemplares junto con los dibujos, de los cuales:

[0020] La FIGURA 1 es una vista simplificada de un sistema que incluye un quemador lineal usado para llevar a cabo la deposición por combustión;

[0021] La FIGURA 2 es una vista simplificada de un sistema con dos quemadores usado para llevar a cabo la deposición por combustión de acuerdo con un modo de realización de ejemplo;

[0022] La FIGURA 3 es una vista simplificada de un sistema con tres quemadores usado para llevar a cabo la deposición por combustión de acuerdo con un modo de realización de ejemplo;

[0023] La FIGURA 4 es un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un sustrato de acuerdo con un modo de realización de ejemplo; y

[0024] La FIGURA 5 es un diagrama de flujo ilustrativo que muestra un proceso para aplicar un revestimiento antirreflectante (AR) a un sustrato de vidrio usando la deposición por combustión de acuerdo con un modo de realización de ejemplo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN DE EJEMPLO DE LA INVENCION

[0025] En determinados modos de realización de ejemplo de esta invención, se presenta un método para formar un revestimiento en un sustrato de vidrio usando la deposición por combustión. Se presenta un sustrato de vidrio que tiene al menos una superficie que ha de revestirse. Se elige un

reactivo, reactivo elegido de forma que al menos una parte del reactivo se usa para formar el revestimiento. Se introduce un primer precursor que ha de quemarse mediante una primera llama. Al menos una parte del reactivo y el primer precursor se queman para formar un primer material quemado, primer material quemado que comprende material no vaporizado. El sustrato de vidrio se presenta en una primera área para que el sustrato de vidrio se caliente lo suficiente como para permitir al primer material quemado formar un primer crecimiento de forma directa o indirecta, en el sustrato de vidrio. Se introduce un segundo precursor que ha de quemarse mediante una segunda llama. Al menos una parte del reactivo y el segundo precursor se queman para formar un segundo material quemado, segundo material quemado que comprende material no vaporizado. El sustrato de vidrio se presenta en una segunda área para que el sustrato de vidrio se caliente lo suficiente como para permitir al segundo material quemado formar un segundo crecimiento de forma directa o indirecta, en o sobre el primer crecimiento. El revestimiento comprende al menos el primer y segundo crecimiento, donde el primer crecimiento utiliza condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y el segundo crecimiento utiliza condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas.

[0026] En determinados modos de realización de ejemplo, existe un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un sustrato de vidrio. Al menos dos crecimientos depositados mediante deposición por combustión se disponen de forma que los crecimientos comprenden de forma colectiva una mezcla de composición de película de partículas de nucleación de pequeño tamaño y mayores nanopartículas aglomeradas. Los al menos dos crecimientos depositados mediante deposición por combustión forman de forma colectiva una matriz de óxido metálico que incluye nanopartículas, nanopartículas incluidas en esta *in situ*. El revestimiento aumenta la transmisión visible del sustrato de vidrio en al menos aproximadamente un 2,0 % y, más preferiblemente, entre aproximadamente un 3,0-3,25 %.

[0027] En determinados modos de realización de ejemplo, se presenta un método para realizar un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un sustrato de vidrio. Se forma una matriz de óxido metálico que incluye nanopartículas incrustadas *in situ*. La matriz de óxido metálico se forma creciendo una película que utiliza condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación mediante la deposición por combustión de forma directa o indirecta en el sustrato de vidrio y creciendo una película que utiliza condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas mediante deposición por combustión de forma directa o indirecta en o sobre la película hecha usando condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación.

[0028] En determinados modos de realización de ejemplo, se selecciona un gas combustible y una fuente de oxígeno y se mezclan para formar una mezcla de gas de combustión. Al menos una parte de la mezcla de gas de combustión se usa para formar el revestimiento. Se seleccionan el primer y segundo precursor de forma que al menos una parte de los productos de combustión forme un revestimiento con las propiedades deseadas. Los precursores se introducen en la corriente del gas de combustión para formar una mezcla de reactivo. Si se usa al menos la primera y segunda llama, al menos una parte de la mezcla de reactivo se hace reaccionar mediante combustión para formar

productos de reacción, donde al menos una parte de los productos de reacción comprenden material no vaporizado. Las películas producidas por el primer y segundo precursor se crecen en el sustrato de forma que se produce un revestimiento, revestimiento que comprende una mezcla de deposiciones alternando generalmente con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas. El revestimiento aumenta la transmisión visible del sustrato de vidrio en al menos aproximadamente un 2,0 % y, más preferentemente, entre aproximadamente 3,0-3,25 %.

[0029] En determinados modos de realización de ejemplo, con el fin de mejorar el cambio de porcentaje en la ganancia de T_{vis} más allá de los niveles actuales de 1,96 %, los revestimientos de óxido metálico (p. ej., revestimientos de óxido de silicio) pueden producirse usando técnicas que hacen que la microestructura de los revestimientos emule la microestructura de los revestimientos depositados mediante sol-gel. Los revestimientos producidos de acuerdo con determinados modos de realización de ejemplo poseen un aumento de transmisión mejorado con respecto a los revestimientos antirreflectantes de una sola capa producidos previamente mediante deposición por combustión. Esto puede conseguirse en determinados modos de realización de ejemplo si se presentan revestimientos de óxido metálico entremezclados o graduados (p. ej., crecimientos de óxido de silicio que alternan entre las condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones del tamaño de las las partículas de nucleación y condiciones de proceso que producen grandes distribuciones del tamaño de las las nanopartículas aglomeradas) y/o mediante una carga *in situ* de matriz de nanopartículas de revestimientos de óxido metálico mediante deposición por combustión. Puede conseguirse en determinados modos de realización de ejemplo al presentar dos o más crecimientos, crecimientos que generalmente alternan entre crecimientos realizados con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación donde existe un número reducido de espacios de aire y crecimientos realizados con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas donde el tamaño de las partículas aumentado en las películas tiende a dar como resultado un número aumentado de espacios de aire o viceversa.

[0030] Determinados modos de realización usan dos o más sistemas quemadores que funcionan con un número de diferentes condiciones de proceso. Un primer quemador funciona con condiciones que producen crecimientos o películas con pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación, normalmente menores de aproximadamente 30 nm, más preferentemente menores de aproximadamente 10 nm o incluso más pequeñas, para revestimientos con base de óxido de silicio. Dichos crecimientos o películas pueden conseguirse usando bajas concentraciones del precursor en la corriente de combustión. Un segundo quemador funciona con condiciones que producen una distribución de nanopartículas (p. ej., en un valor que varía entre aproximadamente 100-1500 angstroms) que producen normalmente crecimientos o películas menos densos con un índice de refracción que varía entre aproximadamente 1,25-1,42 para los revestimientos con base de óxido de silicio. Dichos crecimientos o películas pueden conseguirse usando altas concentraciones del precursor en la corriente de combustión. El segundo quemador puede funcionar con condiciones similares al quemador inicial que normalmente produce distribuciones de tamaño de las partículas

más pequeñas. En determinadas implementaciones de ejemplo, las condiciones de proceso incluyen una temperatura de la llama de entre aproximadamente 1000-1400 °C, una relación aire-propano de aproximadamente 15-30 y un flujo de aire de entre aproximadamente 100-300 litros estándar por minuto.

5 **[0031]** Los revestimientos de óxido de silicio (p. ej., SiO₂ u otra estequiometría adecuada) realizados de acuerdo con determinados modos de realización de ejemplo pueden usar el precursor hexametildisiloxano (HMDSO) o decametilciclopentasiloxano (o D5). Pueden usarse otros precursores como tetraetilortosilicato (TEOS), tetracloruro de silicio (p. ej., SiCl₄ u otra estequiometría adecuada) y similares. Obviamente, se entenderá que pueden usarse otros precursores de óxido metálico, por
10 ejemplo, ya que la invención no está limitada a la deposición de revestimientos de dióxido de silicio. Una “alta” concentración de solución del precursor incluye una concentración del precursor entre aproximadamente 3-4 veces las concentraciones del precursor en una “baja” concentración de solución del precursor.

[0032] Por lo tanto, el revestimiento resultante puede contener una matriz de óxido metálico (p. ej.,
15 una matriz de óxido de silicio) con nanopartículas incrustadas *in situ*. El revestimiento poseerá una microestructura similar a la de los revestimientos producidos mediante sol-gel y proporcionará propiedades antirreflectivas mejoradas y quizás durabilidad química y/o mecánica mejorada cuando se compara con revestimientos depositados solo con condiciones de proceso constantes. Dichas propiedades pueden incluir, por ejemplo, una reflexión reducida y/o una transmisión visible
20 aumentada o una transmisión de luz aumentada con mayores longitudes de onda.

[0033] La Fig. 2 es una vista simplificada de un sistema con dos quemadores usado para llevar a cabo la deposición por combustión de acuerdo con un modo de realización de ejemplo. La Fig. 2 es similar a la Fig. 1, con la excepción de que el primer y segundo quemador 100a y 100b se usan para depositar óxido metálico en el sustrato 22. Más concretamente, se suministra un gas de combustión
25 adecuado 102a a un primer quemador 100a junto con un primer precursor 104a. El primer precursor 104a se elige de forma que, cuando se queme con la primera llama 18a, crezca un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación 220a de forma directa o indirecta en la superficie que ha de revestirse 26 del sustrato 22. De forma similar, se suministra un gas de combustión adecuado 102b en el segundo quemador 100b
30 junto con un segundo precursor 104b. El segundo precursor 104b se elige de forma que, cuando se queme con la segunda llama 18b, crezca un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas 220b de forma directa o indirecta en o sobre la película hecha con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación 220a. A modo de ejemplo, el crecimiento
35 hecho con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación puede tener un índice de refracción de aproximadamente 1,43-1,46 para los revestimientos con base de óxido de silicio, mientras que el crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas puede tener un índice de refracción de aproximadamente 1,25-1,43 para revestimientos con base de óxido
40 de silicio. Así, en determinados modos de realización de ejemplo, las nanopartículas pueden cargarse *in situ* cuando se forma el revestimiento.

[0034] De forma ventajosa, la técnica de la carga de matriz de nanopartículas *in situ* permite que las propiedades AR cambien para encajar con las necesidades del producto. Por ejemplo, las condiciones de proceso de los al menos dos quemadores pueden alterarse de forma secuencial o no secuencial para afectar al revestimiento resultante.

5 **[0035]** De forma opcional, pueden añadirse quemadores adicionales y/o pueden hacerse múltiples pases para crecer un revestimiento alternando con distribuciones de tamaño de las partículas entre quemadores y/o pases. Se entenderá que los precursores pueden ser iguales o diferentes entre los diferentes tipos de quemadores y las respectivas condiciones asociadas, p. ej., con el fin de conseguir una capa con una mezcla de materiales hechos con condiciones de proceso que producen pequeñas
10 distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y materiales hechos con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas, como convenga.

[0036] Así, por ejemplo, la Fig. 3 es una vista simplificada de un sistema con tres quemadores usado para llevar a cabo la deposición por combustión de acuerdo con un modo de realización de ejemplo.
15 Se usa el primer, segundo y tercer quemador 100a, 100b y 100c para depositar óxido metálico en el sustrato 22. Más concretamente, se suministra un gas de combustión adecuado 102a en un primer quemador 100a junto con un primer precursor 104a. El primer precursor 104a se elige de forma que, cuando se queme con la primera llama 18a, crezca un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación 220a de forma
20 directa o indirecta en la superficie que ha de revestirse 26 del sustrato 22. De forma similar, se suministra un gas de combustión adecuado 102b en el segundo quemador 100b junto con un segundo precursor 104b. El segundo precursor 104b se elige de forma que, cuando se queme con la segunda llama 18b, crezca un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas 220b de forma directa o indirecta en o
25 sobre la película hecha con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación 220a. De nuevo, se suministra un gas de combustión adecuado 102c en un tercer quemador 100c junto con un tercer precursor 104c. El tercer precursor 104c se elige de forma que, cuando se queme con la primera llama 18c, crezca un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de
30 nucleación 220c de forma directa o indirecta en o sobre la película hecha con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas 220b. El primer y tercer precursor 104a y 104c pueden ser el mismo precursor o uno diferente de forma que las respectivas películas que han de crecer 220a y 220c puedan ser aproximadamente las mismas, p. ej., en cuanto a las distribuciones de tamaño de las partículas. En general, tanto el primer como el
35 tercer precursor 104a y 104c se elegirán de forma que permitan el crecimiento de películas hechas con condiciones de proceso que producen distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación más pequeñas que el crecimiento de la segunda película 220b.

[0037] Se entenderá que pueden usarse quemadores adicionales 100 en determinados modos de realización de ejemplo descritos anteriormente y/u otras formas de presentar crecimientos de la
40 película que tienen distribuciones que alternan nanopartículas pequeñas y mayores. También se entenderá que pueden usarse múltiples pases del sustrato cercano a los quemadores en un sistema

con múltiples quemadores con el fin de producir revestimientos que tienen distribuciones de nanopartículas pequeñas y mayores y/o para crear una matriz cargada de nanopartículas.

[0038] Además, en determinados modos de realización de ejemplo, puede usarse un único quemador para producir revestimientos que tienen distribuciones de nanopartículas pequeñas y mayores y/o para crear una matriz cargada de nanopartículas. Por tanto, el único quemador puede funcionar en al menos dos modos, donde al menos un primer modo es responsable del crecimiento de la película usando condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y un segundo modo que es responsable del crecimiento de la película usando condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas. En una implementación de ejemplo como tal, se puede hacer que el sustrato 22 haga múltiples pases por debajo de un único quemador donde se cambia el precursor y/u otras condiciones de proceso en cada pase con el fin de permitir que los crecimientos de la película tengan distribuciones que alternan nanopartículas pequeñas y mayores y/o donde se cambian los modos en cada pase. En otra implementación de ejemplo, puede usarse un único precursor y puede ajustarse la concentración del precursor en cada pase y/o en relación con cada modo. Por ejemplo, la concentración del precursor puede empezar baja para proporcionar un crecimiento de la película usando condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación en el primer modo y, por ejemplo, mientras que el sustrato 22 se prepara para un segundo pase, la concentración del precursor puede aumentarse para proporcionar un crecimiento de la película usando condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas en un segundo pase y/o modo. En determinados modos de realización de ejemplo, cada pase puede retrasarse una cantidad predeterminada de tiempo para permitir que las condiciones se estabilicen (p. ej., para que se establezca la concentración del precursor) y/o para que se ajusten las condiciones de proceso.

[0039] La Fig. 4 es un artículo revestido que incluye un revestimiento 220 apoyado por un sustrato 22 de acuerdo con un modo de realización de ejemplo. El revestimiento 220 se deposita mediante deposición por combustión con una de las técnicas descritas anteriormente y/u otras. El revestimiento 220 es una mezcla de forma que el índice de refracción puede ajustarse al nivel deseado variando la distribución de tamaño del dispositivo que produce partículas de tamaño de grandes nanopartículas aglomeradas. En determinados modos de realización de ejemplo, las películas hechas con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación se sitúan más cerca del sustrato 22 para mejorar la adhesión de la capa. De forma opcional, los crecimientos de la película que utilizan condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas pueden crecerse en el sustrato en el orden inicial opuesto. El revestimiento del índice de refracción es un revestimiento de óxido metálico y, en determinados modos de realización de ejemplo, el revestimiento del índice de refracción es un revestimiento del índice de óxido de silicio. Asimismo, las matrices de revestimiento de óxido metálico incluyen nanopartículas incrustadas en esta mediante deposición por combustión.

[0040] Así, al menos dos crecimientos depositados mediante deposición por combustión (p. ej., los crecimientos 220a y 220b) se disponen de forma que los crecimientos de forma colectiva comprenden generalmente una mezcla de crecimientos de pequeñas distribuciones de partículas y mayores

distribuciones de partículas aglomeradas y al menos dos crecimientos depositados mediante deposición por combustión de forma colectiva forman una matriz de óxido metálico que incluye nanopartículas, nanopartículas que están incluidas en esta *in situ*. Se entenderá que los crecimientos son generalmente mezcla en el sentido de que los crecimientos que comprenden el revestimiento 220 no han de estar separados completamente o en su totalidad. Por lo tanto, los crecimientos pueden estar “en”, “sobre” y/o “soportados por” otros crecimientos de forma generalmente mezclada o graduada, donde parte de un primer o segundo crecimiento posiblemente se coloca parcialmente en un segundo o primer crecimiento, respectivamente. Además, mientras que la mezcla de capas o revestimiento 220 está “sobre” o “soportado por” el sustrato 22 (de forma directa o indirecta), se pueden presentar otras capas entre ellas. Así, por ejemplo, el revestimiento 220 de la Fig. 4 puede considerarse “sobre” y “soportado por” el sustrato 22 incluso si se presenta(n) otra(s) capa(s) entre el crecimiento 220a y el sustrato 22. Además, determinados crecimientos o capas de revestimiento 220 pueden eliminarse en determinados modos de realización, mientras que en otros modos de realización de esta invención pueden añadirse otros sin alejarse del espíritu general de determinados modos de realización de esta invención.

[0041] La Fig. 5 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para aplicar un revestimiento antirreflectante (AR) a un sustrato de vidrio usando deposición por combustión de acuerdo con un modo de realización de ejemplo. En el paso S500, se presenta un sustrato (p. ej., un sustrato de vidrio) que tiene al menos una superficie que ha de revestirse. Se seleccionan un reactivo y un medio de transferencia opcional y se mezclan para formar una mezcla de reactivo en el paso S502. El reactivo se selecciona de forma que al menos una parte del reactivo forma el revestimiento. En el paso S504 se introduce un primer precursor que ha de quemarse usando un primer quemador. En el paso S506, al menos una parte de la mezcla de reactivo y el primer precursor se queman, formando así un primer material quemado. Los precursores pueden introducirse mediante diferentes medios. Por ejemplo, el precursor puede introducirse en un estado de vapor mediante un borboteador, como grandes gotitas de partículas mediante un nebulizador. En el paso S508, el sustrato se presenta en un área de forma que el sustrato se calienta lo suficiente para permitir que el primer material quemado forme un primer crecimiento en el sustrato. El primer crecimiento puede formarse tanto de forma directa como indirecta en el sustrato. El primer crecimiento puede ser un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación, p. ej. de un óxido metálico como óxido de silicio (p. ej., SiO_2 u otra estequiometría adecuada). En el paso S510 se introduce un segundo precursor que ha de quemarse usando un primer quemador. En el paso S512, se queman al menos una parte de la mezcla de reactivo y el segundo precursor, formando así un segundo material quemado. En el paso S514, el sustrato se presenta en un área de forma que el sustrato se calienta lo suficiente para permitir que el segundo material quemado forme un segundo crecimiento en el sustrato. El segundo crecimiento puede formarse tanto de forma directa como indirecta en o sobre el primer crecimiento. El segundo crecimiento puede hacerse usando condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas, p. ej., de un óxido metálico como óxido de silicio (p. ej., SiO_2 u otra estequiometría adecuada).

[0042] Algunas o todas estas técnicas pueden repetirse para proporcionar crecimientos adicionales,

que pueden alternar generalmente entre deposiciones hechas con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas. La repetición puede llevarse a cabo usando quemadores adicionales y/o realizando múltiples pases debajo de dos o más quemadores. En determinados modos de realización de ejemplo, como se mencionaba anteriormente, puede usarse un único quemador que funcione con dos o más modos para conseguir deposiciones similares.

[0043] Asimismo, de forma opcional, en uno o más pasos no mostrados, la superficie opuesta al sustrato del sustrato también puede revestirse. Asimismo, de forma opcional, el sustrato puede limpiarse y/o lavarse, p. ej., para eliminar el exceso de materia particulada depositada en este.

[0044] En determinados modos de realización de ejemplo, un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación puede adherirse a un sustrato (p. ej. sustrato de vidrio) de forma más fácil que un crecimiento hecho con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas. Así, se ha descrito que determinados modos de realización de ejemplo alternan entre deposiciones hechas con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas. Aún así, aunque se ha descrito que determinados modos de realización de ejemplo tienen crecimientos hechos con condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas formados “sobre” o “soportados por” el sustrato, la presente invención no está tan limitada. Por lo tanto, determinados modos de realización de ejemplo puede alternar entre deposiciones hechas con condiciones de proceso que producen pequeñas distribuciones de tamaño de las partículas de nucleación y condiciones de proceso que producen grandes distribuciones de tamaño de las nanopartículas aglomeradas.

[0045] Se entenderá que los altos y bajos índices de refracción pueden estar relacionados con el revestimiento concreto producido al final en determinados modos de realización de ejemplo. Es decir, diferentes óxidos metálicos tienen diferentes índices de refracción en sus respectivas formas de tamaño. En general, un crecimiento con un índice de refracción “alto” o “más bajo” tendrá un índice de refracción no más de un 20 % aproximadamente más bajo, y más preferentemente no más de un 15 % más bajo que un índice de refracción de un crecimiento con un índice de refracción “alto” o “más alto”. Es decir, el crecimiento con un índice de refracción “bajo” o “más bajo” tendrá un índice de refracción de aproximadamente un 80 %, y más preferentemente aproximadamente 85 %, del crecimiento con índice de refracción “alto” o “más alto”.

[0046] Como se ha mencionado, los materiales quemados pueden incluir materia particulada de varios tamaños. La materia particulada incluida en el material quemado pueden ser partículas individuales o pueden en realidad ser aglomeraciones y/o conjuntos de múltiples partículas. Así, cuando aquí se habla del tamaño de las partículas y/o de la materia particulada producida, los tamaños hacen referencia al tamaño total tanto de los tamaños de las partículas individuales como de los tamaños totales de las aglomeraciones. Además, las partículas individuales o las aglomeraciones de partículas producidas pueden ser en cierto modo de diferente tamaño. Por consiguiente, los tamaños aquí especificados hacen referencia a los respectivos medios de distribución del tamaño.

[0047] Dadas las descripciones anteriores, se puede pensar que las películas de determinados modos de realización de ejemplo incluyen una capa de partículas mayores (p. ej., hecha usando condiciones de proceso que producirían películas con un índice de refracción menor) depositadas con una capa de partículas más pequeñas (p. ej., hecha usando condiciones de proceso que producirían películas con un índice de refracción más alto) que actúa como un “pegamento” para sujetar las partículas mayores en su lugar, llenando algunos espacios y también sellando algo de aire. Por lo tanto, la película resultante puede considerarse como una película mezclada o graduada, como se menciona anteriormente. Además, en determinados modos de realización de ejemplo, la película puede ser más rugosa ya que se deposita más de forma que se considera una capa graduada.

[0048] Se entenderá que en determinados modos de realización de ejemplo, el primer y segundo precursor pueden elegirse de manera que formen el primer y segundo crecimiento que incluyan óxido metálico, que pueden ser o incluir el mismo o diferentes óxidos metálicos. Por ejemplo, en determinados modos de realización de ejemplo, tanto el primer como el segundo precursor pueden elegirse para formar crecimientos que incluyan silicio, mientras que en determinados modos de realización de ejemplo, se puede elegir un primer precursor que forma un crecimiento que incluye silicio y un segundo precursor que forma un crecimiento que incluye titanio.

[0049] Se entenderá también que las técnicas aquí descritas pueden aplicarse a una variedad de óxidos metálicos y que la presente invención no está limitada a ningún tipo concreto de deposición de óxido metálico y/o precursor. Por ejemplo, pueden depositarse óxidos de los metales de transición y lantánidos como, por ejemplo, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, La, Ce, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Cu y metales del grupo principal y metaloides como, por ejemplo, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb y Bi y mezclas de estos usando las técnicas de determinados modos de realización de ejemplo.

[0050] Se entenderá que la lista precedente se presenta a modo de ejemplo. Por ejemplo, los óxidos metálicos identificados anteriormente se presentan a modo de ejemplo. Puede producirse cualquier estequiometría adecuada similar a los óxidos metálicos identificados anteriormente. Además, pueden depositarse otros óxidos metálicos, pueden usarse otros precursores en relación con estas y/u otras deposiciones de óxidos metálicos, pueden cambiarse las técnicas de distribución y/o pueden darse otros usos posibles de dichos revestimientos.

[0051] Asimismo, se entenderá que las técnicas de los modos de realización de ejemplo aquí descritos pueden aplicarse a una variedad de productos. Es decir, una variedad de productos puede usar de forma potencial estas y/u otras películas AR, dependiendo en parte del nivel de la ganancia de transmisión que se obtenga. Dichos posibles productos incluyen, por ejemplo, alumbrado público y deportivo, fotovoltaico, invernadero, chimeneas y puertas de horno, marcos de cristal para cuadros, etc. También pueden realizarse productos no-AR.

[0052] Los modos de realización de ejemplo aquí descritos también pueden usarse en relación con otros tipos de revestimientos AR con múltiples capas. A modo de ejemplo y sin limitación, pueden elegirse múltiples reactivos y/o precursores para proporcionar revestimientos que comprenden múltiples capas.

Reivindicaciones

1. Un método para formar un revestimiento en un sustrato de vidrio usando una deposición por combustión, método que comprende:

proporcionar un sustrato de vidrio que tiene al menos una superficie que ha de revestirse;

5 elegir un reactivo, reactivo que se elige de forma que al menos una parte del reactivo se usa en la formación del revestimiento; introducir un primer precursor para quemarse con una primera llama;

quemar al menos una parte del reactivo y del primer precursor para formar un primer material quemado, primer material quemado que comprende material no vaporizado;

10 proporcionar el sustrato de vidrio en una primera área para que el sustrato de vidrio se caliente lo suficiente con el fin de permitir que el primer material quemado forme un primer crecimiento directa o indirectamente en el sustrato de vidrio; introducir un segundo precursor que ha de quemarse mediante una segunda llama;

quemar al menos una parte del reactivo y del segundo precursor para formar un segundo material quemado, segundo material quemado que comprende material no vaporizado; y

15 proporcionar el sustrato de vidrio en una segunda área de forma que el sustrato de vidrio se caliente lo suficiente con el fin de permitir que el segundo material quemado forme un segundo crecimiento directa o indirectamente en o sobre el primer crecimiento, donde el revestimiento comprende al menos el primer y segundo crecimiento, donde la concentración del segundo precursor es aproximadamente 3 o 4 veces mayor que la concentración del primer precursor y

20 donde las condiciones del proceso incluyen una temperatura de la llama de entre aproximadamente 1000 a 1400 °C para que el primer crecimiento tenga una pequeña distribución del tamaño de las partículas de nucleación y el segundo crecimiento tenga una mayor distribución del tamaño de las nanopartículas aglomeradas,

donde el revestimiento comprende un óxido de silicio,

donde el primer crecimiento tiene una media de distribución de tamaño de las partículas menor que 10 nm y produciría una película que tiene un índice de refracción de entre 1,43-1,46 si se revistiera de forma independiente, y

30 donde el segundo crecimiento tiene una media de distribución de tamaño de las partículas de entre 10-150 nm y produciría una película que tiene un índice de refracción de entre 1,25-1,42 si se revistiera de forma independiente.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el revestimiento aumenta la transmisión visible del sustrato de vidrio en al menos un 2,0 %.

35 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el revestimiento aumenta la transmisión visible del sustrato de vidrio entre un 3,0-3,25 %.

4. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que presenta además un primer y segundo quemador para proporcionar respectivamente la primera y segunda llama.

5. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que consiste además en depositar uno o más crecimientos adicionales, crecimientos adicionales que se realizan con una pequeña distribución

40

de tamaño de las partículas de nucleación y una mayor distribución de tamaño de las nanopartículas aglomeradas.

5 6. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que consiste además en pasar el sustrato debajo de la primera y/o segunda llama al menos dos veces para formar un revestimiento que comprende múltiples crecimientos y en el que los múltiples crecimientos alternan una pequeña distribución de tamaño de las partículas de nucleación y una mayor distribución de tamaño de las nanopartículas aglomeradas.

10 7. Método de acuerdo con la reivindicación 1, que consiste además en depositar al menos un revestimiento adicional mediante deposición por combustión en una segunda superficie del sustrato de vidrio.

15 8. Un artículo revestido que incluye un revestimiento soportado por un sustrato de vidrio, revestimiento que comprende: al menos dos crecimientos depositados mediante deposición por combustión que se han dispuesto de forma que los crecimientos comprenden de forma colectiva una pequeña distribución de tamaño de las partículas de nucleación alternando con una mayor distribución de tamaño de las nanopartículas aglomeradas, en el que al menos dos crecimientos depositados mediante deposición por combustión están dispuestos de manera mixta o graduada y forman de manera colectiva una matriz de óxido metálico que incluye nanopartículas, nanopartículas que están incluidas en la misma *in situ* y en el que el revestimiento aumenta la transmisión visible del sustrato de vidrio en al menos aproximadamente un 2,0 %, en el que el revestimiento comprende un óxido de silicio,
20 en el que el primer crecimiento tiene una media de distribución de tamaño de las partículas menor que aproximadamente 10 nm y produciría una película que tiene un índice de refracción de entre aproximadamente 1,43-1,46 si se revistiera de forma independiente y en el que el segundo crecimiento tiene una media de distribución del tamaño de las partículas de entre
25 aproximadamente 10-150 nm y produciría una película que tiene un índice de refracción de entre aproximadamente 1,25-1,42 si se revistiera de forma independiente.

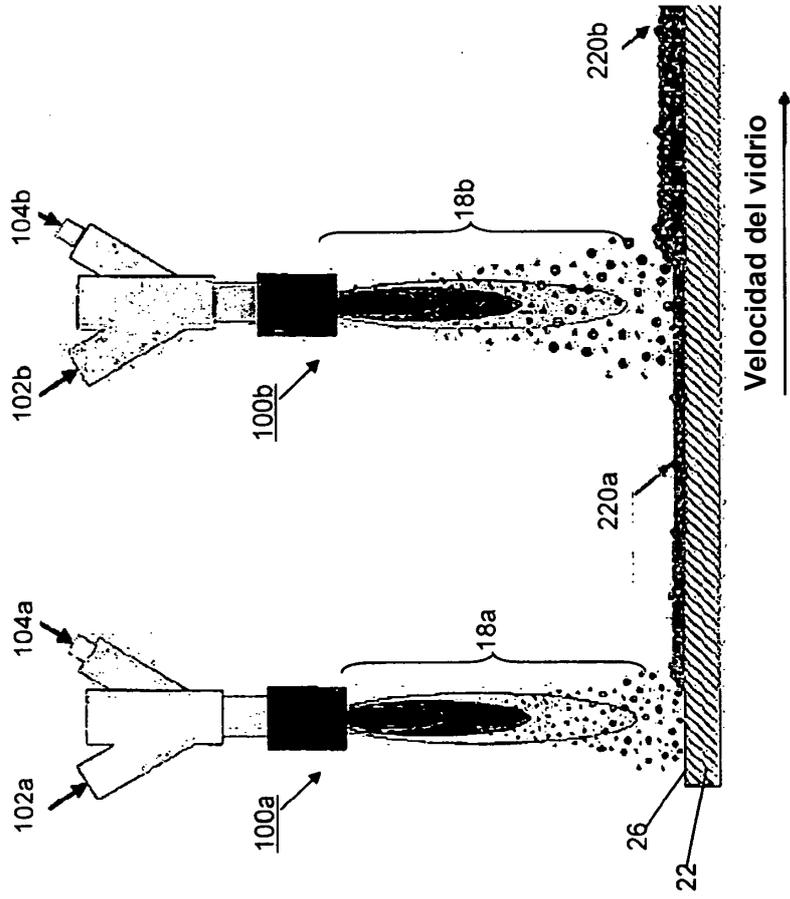


FIG. 2

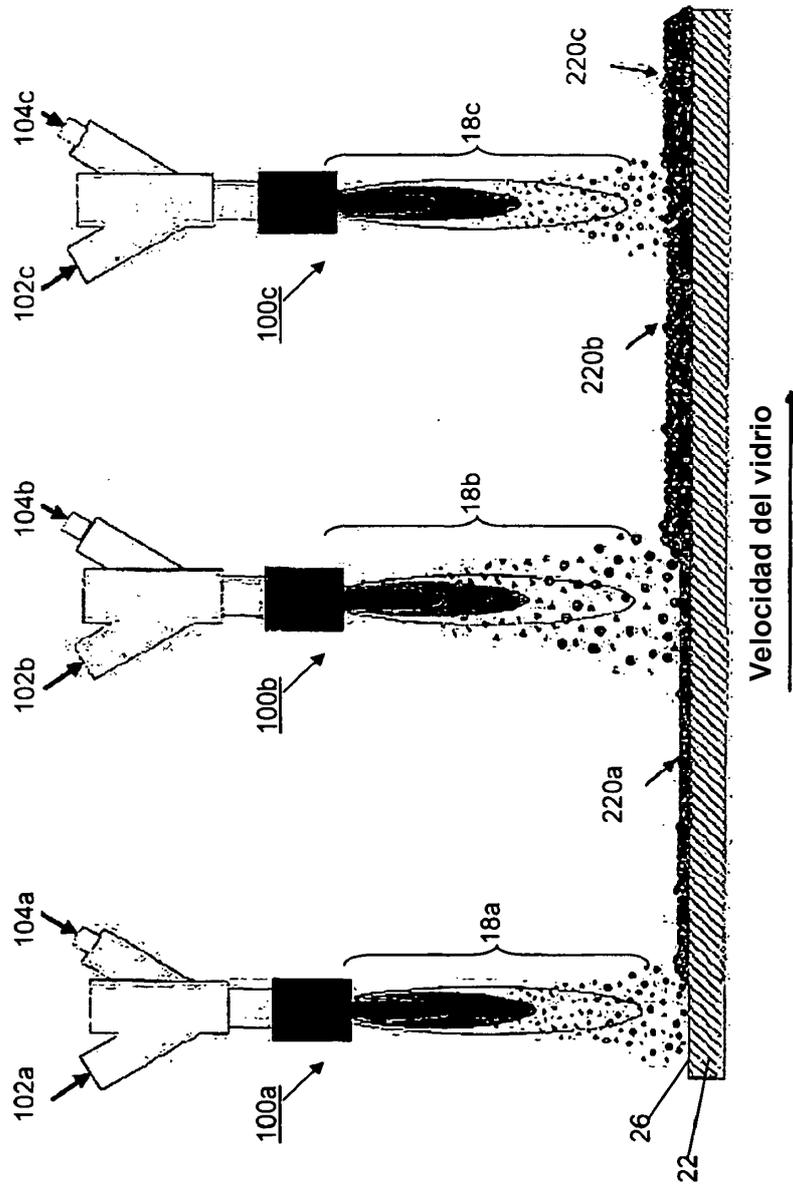


FIG. 3

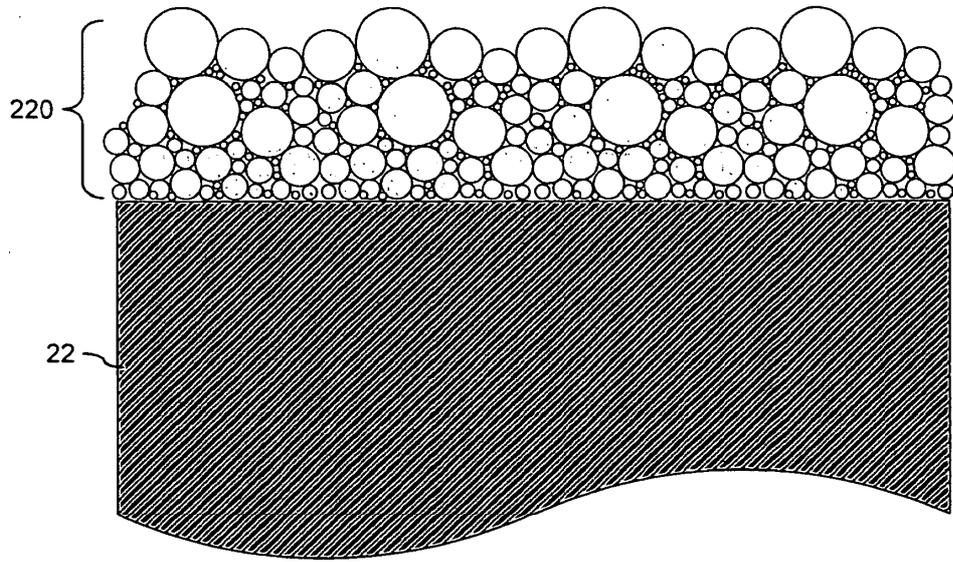


FIG. 4

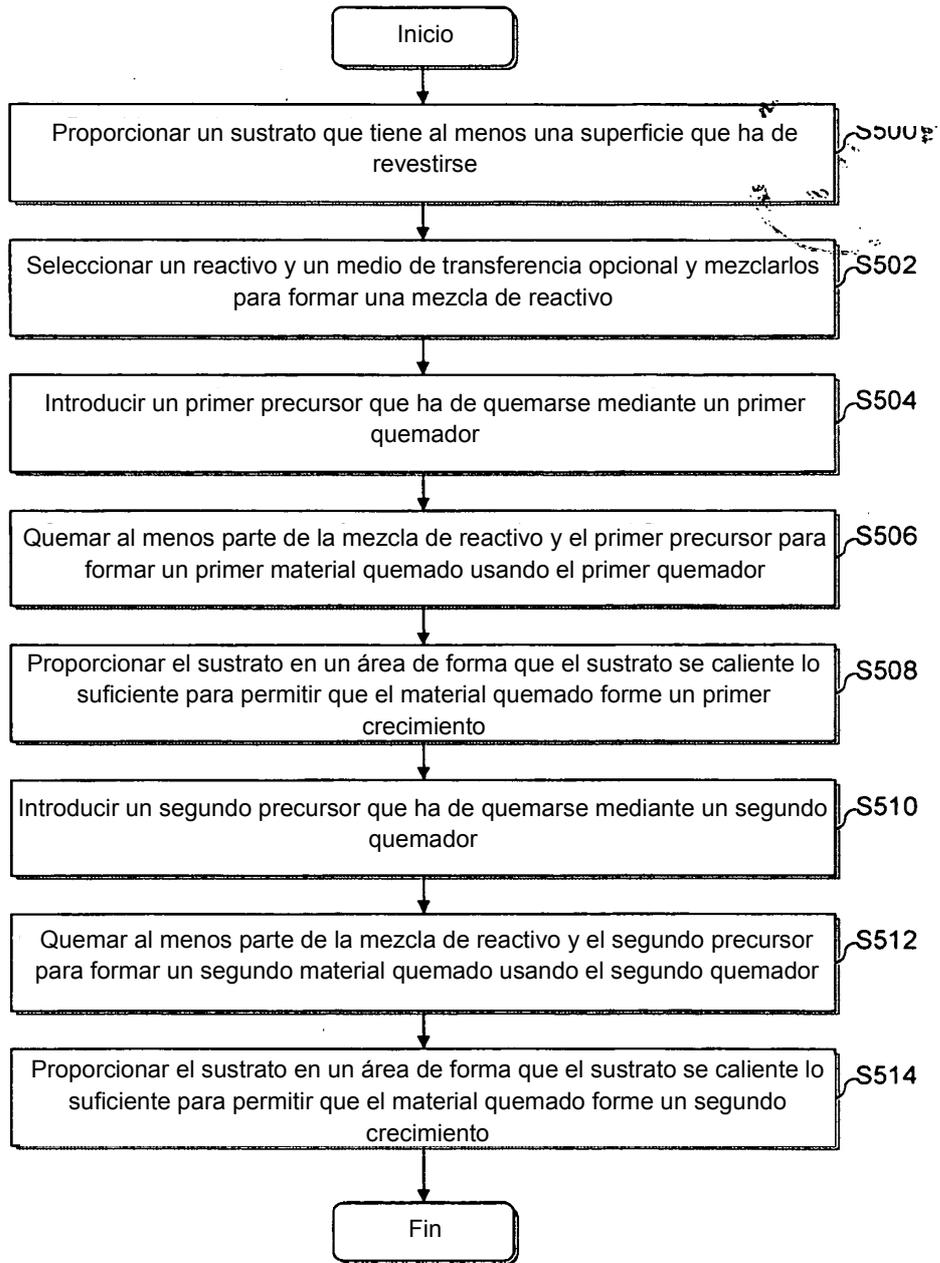


FIG. 5