

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 592**

51 Int. Cl.:

**C03C 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2010 E 10306207 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2450320**

54 Título: **Vitrocerámica transparente de espínela exenta de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.02.2014**

73 Titular/es:

**CORNING INCORPORATED (100.0%)  
1 Riverfront Plaza  
Corning, NY 14831, US**

72 Inventor/es:

**COMTE, MARIE JACQUELINE MONIQUE**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 443 592 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

Vitrocerámica transparente de espinela exenta de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$

- 5 La presente invención se refiere a:
- materiales vitrocerámicos transparentes que contienen una disolución sólida de espinela como fase cristalina principal,
  - los correspondientes vidrios precursores de aluminosilicato,
- 10 - artículos fabricados con dichos materiales vitrocerámicos transparentes así como a un método para fabricar dichos artículos y
- estructuras que comprenden una hoja hecha de dichos materiales vitrocerámicos y los dispositivos electrónicos u optoelectrónicos que comprenden dichas estructuras.
- 15 Las vitrocerámicas transparentes de espinela de la invención presentan una transmisión elevada en el intervalo de 400-1000 nm y son respetuosas con el medio ambiente (exentas de arsénico y antimonio). Se obtienen de forma industrial de forma sencilla siempre que sus vidrios precursores de aluminosilicato muestren una curva de líquidos adecuada (baja temperatura de la líquidos y elevada viscosidad a esa temperatura).
- 20 Algunas vitrocerámicas transparentes de espinela de la invención también presentan puntos de deformación y un coeficiente de expansión térmica interesantes. Son sustratos excelentes para crecimiento a elevada temperatura de películas delgadas de silicio monocristalino o policristalino. Las estructuras que incluyen dichos sustratos con dichas películas delgadas sobre los anteriores se pueden utilizar en dispositivos fotovoltaicos, dispositivos con paneles planos y dispositivos de cristal líquido.
- 25 La presente invención está financiada en parte por una beca otorgada por la "Agence Nationale de la Recherche" con la beca ANR-07-PSPV-004-05 del proyecto POLYSIVERRE incluido en el programa "Solaire Photovoltaïque".
- 30 Las vitrocerámicas de espinela ya se han divulgado en numerosos documentos de la técnica anterior.
- La patente de los Estados Unidos 3 681 102 divulga artículos de vitrocerámica transparente que comprenden espinela de cinc. La composición de los vidrios precursores contiene  $\text{ZrO}_2$  como agente de nucleación y, de manera convencional, se puede incluir en el material del lote un agente de acabado como  $\text{As}_2\text{O}_3$ .  $\text{TiO}_2$  no se menciona como agente de nucleación.
- 35 La patente de los Estados Unidos 4 687 750 se refiere a vitrocerámicas transparentes que contienen gahnita. La composición de los vidrios precursores contiene  $\text{TiO}_2$  como agente de nucleación. Se pueden incluir cantidades pequeñas de  $\text{ZrO}_2$  en la composición sin afectar negativamente a las propiedades de los productos cristalizados. No obstante, se explica que el  $\text{ZrO}_2$  no es necesario como agente de nucleación ya que el  $\text{TiO}_2$  es un agente de nucleación mucho más eficaz. Además, el  $\text{ZrO}_2$  es mucho menos soluble que el  $\text{TiO}_2$  en el vidrio, por tanto su presencia constituye un riesgo de partículas no fundidas y/o la desvitricación del vidrio requiere una temperatura de fusión más elevada. Para mejorar la calidad del vidrio, se puede añadir al lote un agente de acabado como  $\text{As}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- 40 La patente de los Estados Unidos 5 476 821 describe vitrocerámicas que tienen un módulo elevado y que contienen cristales de tipo espinela de grano fino. La eficacia de nucleación queda mejorada por la presencia de componentes tales como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{NiO}$ , y también niveles elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En dicha patente de los Estados Unidos no hay enseñanzas acerca del acabado.
- 45 La patente de los Estados Unidos 5 968 857 describe vitrocerámicas transparentes que contienen espinela como fase cristalina predominante. La composición de los vidrios precursores contiene  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  como agentes de nucleación. Se pueden añadir a dichas composiciones de vidrio precursor agentes de acabado tales como  $\text{As}_2\text{O}_3$  o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- 50 L. R. Pinckney, el inventor de la citada patente de los Estados Unidos 5 968 857, también ha descrito dichas vitrocerámicas transparentes de espinela que presentan un elevado punto de deformación en el Journal of Non-Crystalline Solids, 255, (1999), pp. 171-177. Las vitrocerámicas descritas pueden soportar tratamientos térmicos a 1000 °C sin experimentar deformación. L. R. Pinckney ha observado que los vidrios precursores fundidos con  $\text{TiO}_2$  (pero sin arsénico) conducen a vitrocerámicas que muestran un color gris y por tanto tienen una baja transmisión en todo el intervalo visible. Dicha baja transmisión es un impedimento al uso de estas vitrocerámicas en aplicaciones fotovoltaicas y similares, ya que reduce la cantidad de luz que puede alcanzar el silicio. L. R. Pinckney sugiere que una reducción parcial del titanio a  $\text{Ti}^{3+}$  es responsable de la fuerte absorción en el visible. Realmente, parece que, además de su efecto de acabado, el arsénico tienen también el papel de agente blanqueante.
- 55 La solicitud de patente estadounidense 2005/0096208 describe vitrocerámicas que contienen espinela, zafirina o cordierita como fase cristalina principal. Dichas vitrocerámicas se obtienen ventajosamente al formar los vidrios
- 60
- 65

precursores usando el método de flotación y posteriormente sometiendo a ceramización los vidrios formados.  $B_2O_3$  es un componente esencial de los vidrios precursores.  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  y  $Ta_2O_5$  se han propuesto como agentes de nucleación.  $SnO_2$  también se ha propuesto como agente de acabado. No hay enseñanzas en ninguna de las solicitudes de patente estadounidense citadas sobre la transparencia de las vitrocerámicas divulgadas.

La solicitud de patente WO 2007/144875 también describe vitrocerámicas que contienen espinela como la fase cristalina principal.  $TiO_2$  se describe como el agente de nucleación preferido. Se puede utilizar en grandes cantidades. Tampoco hay enseñanzas en ninguna de dichas solicitudes de patente internacional sobre la transparencia de las vitrocerámicas divulgadas.

En ese contexto, los inventores han considerado el problema técnico de proporcionar vitrocerámicas de espinela:

- exentas de cualquier agente de acabado tóxico (exenta de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$ ),
- que muestren una elevada transmisión en el visible e IR cercano (dicha elevada transmisión es muy importante en el caso de aplicaciones fotovoltaicas o equivalentes: la vitrocerámica utilizada como sustrato permite por tanto que un máximo de energía solar alcance la capa de silicio), es decir, mostrando (para un espesor de 1 mm) una transmisión de al menos 50% para cualquier longitud de onda en el intervalo 400-450 nm (preferentemente superior al 70% para cualquier longitud de onda en el intervalo 400-450 nm), superior a un 80 % para cualquier longitud de onda en el intervalo 450-520 nm y superior al 85 % para cualquier longitud de onda en el intervalo 520-1000 nm, y
- para el que los vidrios precursores presentan una curva de líquidus inferior a 1500 °C y una viscosidad en la curva de líquidus superior a 700 dPa.s. Esto es, evidentemente, en referencia a una fácil formación de dichos vidrios precursores.

De manera ventajosa, las vitrocerámicas transparentes de espinela de la invención también presentan

- un punto de deformación elevado (superior a 850 °C, más preferentemente superior a 875 °C y lo más preferentemente superior a 900 °C), así como
- un coeficiente de expansión térmica (CET) en el intervalo de  $30-40 \times 10^{-7} K^{-1}$  (25-300 °C)

Dichas características ventajosas son particularmente necesarias si las vitrocerámicas de la invención están destinadas para su uso en un sustrato de capa(s) fabricadas de semiconductor, especialmente para capa(s) de silicio cristalino. De esta forma:

- su CET proporciona una correspondencia relativamente pareja a la del silicio,

y

- su elevado punto de deformación permite usarlas como sustrato para fabricar un silicio cristalino de alta calidad por crecimiento a elevada temperatura (> 850°C).

Los inventores notaron incidentalmente que las vitrocerámicas de la invención se han desarrollado más particularmente en referencia a las 5 estipulaciones anteriores (de forma que sean especialmente adecuadas como sustrato para capa(s) fabricadas de semiconductor, especialmente para capa(s) de silicio cristalino) pero la invención también abarca vitrocerámicas que respondan solamente a las 3 primeras estipulaciones y que se puedan utilizar en otros contextos. Dichas vitrocerámicas transparentes de espinela se obtienen con facilidad, están exentas de agente de acabado tóxico y son interesantes por sí mismas.

El óxido de estaño es conocido como un posible sustituto del arsénico para acabar vidrios de aluminosilicato. Sin embargo, no era completamente evidente tener óxido de estaño en la composición de las vitrocerámicas, dichas vitrocerámicas obtenidas a partir de un vidrio precursor con una curva de líquidus adecuada y teniendo dicha vitrocerámica una elevada transmisión. Como se ha explicado anteriormente, la eliminación del arsénico conduce a una fuerte absorción en todo el intervalo visible y la eliminación del óxido de titanio y su sustitución por óxido de circonio conduce a un material transparente con una curva de líquidus inaceptable (> 1500°C). Además, las vitrocerámicas que contienen titanio tienden a tener una fuerte absorción en el intervalo 400-450, probablemente debido a la existencia de una transferencia de carga entre titanio y hierro aportado como impureza en las materias primas. Esta absorción se ve potenciada cuando se añade óxido de cinc.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que la presencia simultánea de  $TiO_2$  y  $ZrO_2$  como agentes nucleantes junto con un bajo nivel de hierro permiten el uso de  $SnO_2$  como sustituto del  $As_2O_3$  en la obtención de vitrocerámicas transparentes de espinela adecuadas.

De esta forma los inventores pueden proponer, como el sujeto principal de la presente invención, un material de vitrocerámica transparente, exento de As y Sb y que contienen una disolución sólida de espinela como fase cristalina principal. De manera característica, la composición de dicho material (expresada en porcentaje en peso):

- está exenta de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , con la excepción de las trazas de los mismos que no se puedan evitar, y
- comprende  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , y menos de 100 ppm de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

5 Aquí, un material transparente significa un material que muestra una transmisión de al menos 50% para cualquier longitud de onda en el intervalo 400-450 nm (preferentemente superior al 70% para cualquier longitud de onda en el intervalo 400-450 nm), superior a un 80 % para cualquier longitud de onda en el intervalo 450-520 nm y superior al 85 % para cualquier longitud de onda en el intervalo 520-1000 nm, midiéndose dicha transmisión a través de un espesor de material de 1 mm (véase anteriormente).

10 La fase cristalina principal observada en el material de la invención es una disolución sólida de espinela de fórmula  $(\text{Zn,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$  (no siendo imposible que otros elementos como titanio o hierro formen parte de la disolución sólida). Esta representa al menos 75 % (en % en peso) de la materia cristalina. Otras fases cristalinas presentes dentro del material de la invención podrían ser, por ejemplo, srilankita o  $\beta$ -cuarzo. El tamaño promedio de los cristalitas de espinela es de forma típica inferior a 10 nm.

15 De manera característica, la composición del material de la invención incluye:

- $\text{SnO}_2$  como agente de acabado,
- $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  como agentes de nucleación, y
- 20 - menos de 100 ppm de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para general una vitrocerámica de espinela con una transmisión elevada.

Los cuatro componentes anteriormente identificados están presentes en la composición en peso comprendida en los intervalos indicados a continuación:

25 0,1 - 2 (preferentemente 0,15 - 0,8) % de  $\text{SnO}_2$ ,  
 2 - 4 (preferentemente 2 - 3) % de  $\text{TiO}_2$ ,  
 3 - 4,5 % de  $\text{ZrO}_2$ , y  
 menos de 100 ppm de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

- 30
- $\text{SnO}_2$  es eficaz como agente de acabado. Parece también desempeñar un papel como agente de nucleación y ayudar a limitar el nivel de óxido de titanio. Está ventajosamente presente al nivel indicado: 0,1 - 2 % en peso, está muy ventajosamente presente al nivel indicado: 0,15 - 0,8 % en peso. Tanto la eficacia de acabado como la absorción se incrementan con el nivel de óxido de estaño.
  - 35 •  $\text{TiO}_2$  está ventajosamente presente (muy ventajosamente presente) dentro de los intervalos indicados. Debe ser lo suficientemente eficaz como agente de nucleación (de lo contrario el material no es transparente) y no es responsable de una fuerte absorción.
  - $\text{TiO}_2$  está ventajosamente presente dentro del intervalo indicado. Debe ser lo suficientemente eficaz como agente de nucleación y no responsable de desvitrificación. Los vidrios de la invención presentan una temperatura de la curva de líquidus inferior a 1500 °C y una viscosidad en la curva de líquidus superior a 700 dPa.s.
- 40

La combinación de los intervalos indicados de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  es particularmente adecuada. Debe resaltarse que los intervalos preferidos indicados (variantes muy ventajosas) para  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  son independientes entre sí.

- 45
- El hierro es una impureza siempre aportada por las materias primas. Su nivel debe ser inferior a 100 ppm para limitar la absorción. Su nivel es ventajosamente inferior a 80 ppm, muy ventajosamente inferior a 60 ppm.

Los materiales vitrocerámicos de la invención tienen una composición, expresada en porcentaje en peso de óxido, que consiste esencialmente de:

50

$\text{SiO}_2$	45 - 65
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14 - 28
ZnO	4 - 13
MgO	0 - 8
con ZnO + MgO	$\geq 8$
BaO	0 - 8
$\text{SnO}_2$	0,1 - 2
$\text{TiO}_2$	2 - 4
$\text{ZrO}_2$	3 - 4,5
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	< 100 ppm.

- Se indica que la composición "consiste esencialmente de" la lista proporcionada de compuestos (óxidos). Esto significa que, en los materiales vitrocerámicos de acuerdo con la invención, la suma de los compuestos relacionados (óxidos) representan al menos un 95 % en peso, generalmente al menos un 98 % en peso. No se puede excluir que se encuentren otros compuestos en pequeñas cantidades en dichos materiales cerámicos (obviamente, cualquier otro compuesto que no tengan una fuerte acción perjudicial de las propiedades requeridas, más particularmente la transparencia). De este modo, la presencia de  $\text{CeO}_2$  está (casi) excluida (la composición del material vitrocerámico de la invención no incluye generalmente  $\text{CeO}_2$ ), también, la presencia significativa de  $\text{B}_2$  (la composición del material vitrocerámico de la invención no incluye generalmente  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).
- En referencia al punto de deformación del material vitrocerámico de la invención, su composición comprende ventajosamente más del 55 % en peso de  $\text{SiO}_2$  y dentro de dicha composición, la relación molar  $(\text{R}_2\text{O} + \text{RO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  está comprendida entre 0,5 y 1,5, siendo  $\text{R}_2\text{O}$  la suma de moles de óxidos alcalinos y  $\text{RO}$  la suma de los moles de óxidos alcalinotérreos más  $\text{ZnO}$ . Las vitrocerámicas de la invención con dicha composición tienen un punto de deformación elevado, de manera general de al menos  $875^\circ\text{C}$  (al menos  $900^\circ\text{C}$ ).
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  es uno de los componentes principales de los cristales. Debe estar en cantidad suficiente para garantizar una cristalización suficiente y no en una cantidad demasiado elevada para producir a seguidamente una desvitrificación inaceptable de la mullita, por tanto el intervalo preferido anteriormente indicado.
- $\text{ZnO}$  y  $\text{MgO}$  son también constituyentes de los cristales. Por tanto, se necesita una cantidad mínima de estos. A un nivel demasiado elevado,  $\text{MgO}$  es perjudicial para la transparencia. Los valores preferidos anteriormente indicados tienen esto en cuenta.
- $\text{BaO}$  permanece en el cristal residual. Se ha observado que ayuda a tener buena transparencia, pero su cantidad debe limitarse a mantener una cristalinidad suficiente y un punto de deformación alto, por tanto el intervalo preferido anteriormente indicado.
- El experto en la materia puede darse cuenta ahora del gran interés del material vitrocerámico de la invención.
- Tanto el vidrio precursor como el material vitrocerámico son respetuosos con el medio ambiente (están exentos de arsénico y de antimonio). El vidrio precursor se forma con facilidad.
- El material vitrocerámico es transparente y presenta una transmisión elevada por encima de 400 nm que, combinado con un punto de deformación elevado, hace que sea más particularmente adecuado como sustrato de células fotovoltaicas.
- Algunas de las vitrocerámicas de la invención son más especialmente adecuadas para llevar a cabo sobre ellas el crecimiento a elevada temperatura de una capa de semiconductor monocristalino o policristalino. Dicho crecimiento puede consistir en el espesamiento epitaxial de una capa semilla formada sobre el material vitrocerámico. La capa semilla puede ser una capa de sílice policristalina de grano grande formada mediante cristalización inducida por aluminio o intercambio de capa inducida por aluminio (O. Nast, T. Puzzer, L.M. Koschier, A.B. Sproul, S.R. Wenham, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3214), o puede ser una capa de silicio monocristalino (documento WO/121262). El espesamiento epitaxial de dichas capas se ha llevado a cabo ventajosamente a temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$ , y realizado más ventajosamente a temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  (I. Gordon y col., Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 381-385). Otro medio para conseguir una capa de silicio policristalino de alta calidad es llevar a cabo una etapa de recocido térmico rápido a elevada temperatura sobre una capa de silicio policristalino que ha crecido anteriormente (B. Rau y col., Materials Science and Engineering B 159-160 (2009) 329-332).
- Las células fotovoltaicas suelen incluir al menos una capa conductora transparente situada entre el sustrato y la al menos una capa absorbente de semiconductor. Dicha capa conductora transparente permite la recogida de los portadores de carga generados en la capa absorbente de semiconductor, permitiendo que la mayoría de los fotones alcance la capa absorbente de semiconductor. La capa conductora transparente puede ser una capa de óxido transparente conductor, o de manera más ventajosa, en el caso de un espesamiento epitaxial de una capa semilla, puede ser la propia capa semilla en el caso de que sea una capa fuertemente dopada. La capa conductora transparente tiene habitualmente una absorción significativa inferior a una longitud de 400 nm, pero no da como resultado la generación de portadores de carga que se puedan recoger. Por tanto, un sustrato debería tener preferentemente una elevada transmisión a longitudes de onda superiores a 400 nm. En el caso preferido de una capa semilla espesada epitaxialmente, donde la capa semilla actúa también como capa conductora, la capa conductora transparente tiene habitualmente una absorción significativa hasta una longitud de aproximadamente 450 nm. En este caso, un sustrato debería tener preferentemente una elevada transmisión a longitudes de onda superiores a 450 nm. De esta forma, las vitrocerámicas de la invención son especialmente adecuadas como sustratos para células fotovoltaicas.
- De acuerdo con esta segunda materia sujeta, la presente invención se refiere a materiales de vidrio de aluminosilicato que son precursores de los materiales vitrocerámicos anteriormente descritos (que constituyen la primera materia sujeta de la presente invención). Dichos materiales de vidrio son novedosos. Tienen las

composiciones indicadas anteriormente (para las vitrocerámicas de la invención). Dentro de dichas composiciones, el nivel de óxido de circonio se puede mantener a un nivel lo suficientemente bajo para limitar la desvitrificación. La presencia simultánea de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  permite satisfacer los requisitos.

5 De acuerdo con esta tercera materia sujeto, la presente invención se refiere a artículos fabricados con los materiales vitrocerámicos anteriormente descritos. Dichos artículos vitrocerámicos pueden tomar cualquier forma y estar destinados a cualquier uso. De manera ventajosa, consisten en una lámina. Dichas láminas tienen por lo general un espesor en el intervalo de 0,5 a 4 mm. Dichas láminas se utilizan de manera ventajosa como soporte (sustrato) para películas delgadas de semiconductor.

10 De acuerdo con esta cuarta materia sujeto, la presente invención se refiere a un método para fabricar un artículo hecho de un material vitrocerámico anteriormente descrito. Dicho método incluye de manera satisfactoria:

- 15 - fundir un lote de mezcla de materias primas que puedan vitrificar, conteniendo dicho lote de mezcla  $\text{SnO}_2$  como agente de refinado, seguido por el refinado del vidrio fundido obtenido,
- enfriamiento del vidrio fundido refinado obtenido y, de manera simultánea, conformarlo a la forma deseada del artículo diana, y
- someter a ceramización de dicho vidrio formado,

20 siendo dicho lote de mezcla un precursor de un material vitrocerámico anteriormente descrito.

Dicho método es convencional por que incluye las tres etapas sucesivas convencionales de fusión, enfriamiento y conformación, y ceramización. Se lleva a cabo de manera característica con un lote de mezcla de mineral (incluyendo  $\text{SnO}_2$  como agente de acabado,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  como agentes de nucleación, y menos de 100 ppm de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ventajosamente en las cantidades que se han descrito anteriormente con mayor precisión) y con un tratamiento térmico adecuado que proporciona una vitrocerámica de espinela.

25 El tratamiento de ceramización comprende por lo general dos etapas: una etapa de nucleación (en el intervalo 700-850°C) y una etapa de crecimiento del cristal (en el intervalo 850 - 1050°C). Se requiere al menos una hora para cada una de estas etapas.

30 La etapa de conformación de dicho método se lleva a cabo ventajosamente para producir una lámina. De esta manera, consiste muy ventajosamente en laminar (entre rodillos) o en un procedimiento de flotación. La lámina producida tiene por lo general un espesor de 0,5 a 4 mm.

35 Cualquier lámina producida según el método anterior, más en general cualquier lámina en una vitrocerámica de la invención, es oportunamente una parte de la estructura que incluye, además de dicha lámina, al menos una capa hecha de un semiconductor (dispuesta sobre dicha lámina). Dicha estructura constituye una materia sujeto adicional de la invención.

40 Finalmente, la invención se refiere a dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que comprenden dicha estructura (lámina vitrocerámica + al menos una capa hecha de un semiconductor). Dichos dispositivos pueden consistir en un dispositivo fotovoltaico, un dispositivo de pantalla de tipo panel plano, un dispositivo de pantalla de tipo cristal líquido. Dicha lista no es exhaustiva de forma alguna.

45 El experto en la materia ha entendido la gran ventaja de los materiales vitrocerámicos de espinela de la invención. Son transparentes, están exentos de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , son fáciles de obtener y también pueden soportar temperaturas elevadas. Por tanto, pueden constituir un soporte perfecto de películas delgadas de silicio cristalino.

50 La presente invención se ilustra a continuación, de forma no limitativa, mediante los siguientes ejemplos (1 a 6). Dichos ejemplos se pueden comparar con los ejemplos comparativos proporcionados (A a D).

La presente invención también se ilustra mediante la figura 1 adjunta que muestra las curvas de transmisión completas (en función de la longitud de onda) de algunos de estos ejemplos comparativos (A y B) y ejemplos (1 y 3).

## 55 Ejemplos

- 60 • Las materias primas, en las proporciones indicadas (proporciones en peso expresado como óxido) en la primera parte de la Tabla 1 siguiente, se han mezclado cuidadosamente para producir lotes de 1 kg de vidrio precursor. Debe resaltarse que dichas materias primas incluyen impurezas (como trazas), más particularmente trazas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Las mezclas se han colocado (para su fusión y refinado) en crisoles de platino y se han fundido durante 4 h a 1650 °C.

65 Tras la fusión, los vidrios se han laminado hasta un espesor de 6 mm y se han recocido durante 1 h a 720 °C.

A continuación, se llevó a cabo la ceramización de acuerdo con el siguiente ciclo:

5 calentamiento a 800 °C durante 150 min,  
mantenimiento a 800 °C durante 120 min  
calentamiento a 1000 °C durante 40 min,  
mantenimiento a 1000 °C durante 240 min.

10 • Las medidas de transmisión se han llevado a cabo en muestras pulidas de 1 mm de espesor con un espectrofotómetro equipado con una esfera de integración (esto permite medir la transmisión total, es decir, directa más difusas). Las líneas "T 80%", "T 85%" y "T 90%" (de la segunda parte de la Tabla siguiente) proporcionan las longitudes de onda (en nm) a las cuales se alcanzan los correspondientes valores de transmisión del 80%, 85% y 90%. Los valores inferiores son los mejores.

15 Las temperaturas de la curva de líquidus se han medido en trozos de vidrios precursores con un volumen de aproximadamente 0,5 cm<sup>3</sup>. Estas piezas se sometieron al siguiente tratamiento:

- introducción en el horno precalentado a 1550 °C
- mantenimiento a 1550 °C durante 30 min
- la temperatura se disminuyó para ensayar la temperatura, a 10°C/min
- 20 - mantenimiento a la temperatura de ensayo durante 17 h
- enfriamiento rápido al aire de las muestras.

25 La presencia de cristales se estudió mediante microscopía óptica. En la Tabla 1 siguiente, se proporciona un intervalo de temperatura (y el intervalo de viscosidad asociado) para la curva de líquidus: la temperatura máxima corresponde a la temperatura de ensayo mínima a la que no se observó ningún cristal; la temperatura mínima corresponde a la temperatura de ensayo máxima la que observaron cristales. También se indica la naturaleza de la fase cristalina que desvitrifica a la temperatura del líquidus.

30 Los puntos de deformación se midieron mediante viscosimetría de flexión de haz.

El coeficiente lineal de expansión térmica (CET) para el intervalo de temperatura (25-300 °C) se midió mediante dilatometría.

Tabla 1

Ejemplos	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6
Composición (% en peso)										
SiO <sub>2</sub>	59,00	59,30	60,28	60,04	60,25	59,47	59,72	59,22	58,97	59,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,00	19,10	19,41	19,33	19,40	19,13	19,23	19,23	18,97	19,10
ZnO MgO BaO	8,95	9,00	9,15	9,11	9,15	9,08	9,06	9,06	9,00	9,07
TiO <sub>2</sub>	2,49	2,50	2,54	2,53	2,54	2,52	2,52	2,52	2,50	2,51
ZrO <sub>2</sub>	2,09	2,11	2,14	2,13	2,14	3,39	2,12	2,12	3,36	3,39
SnO <sub>2</sub>	4,97	5,00	3,43	3,42	2,35	2,30	2,33	2,33	2,28	3,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,98	2,99	3,05	3,04	3,95	3,87	3,92	3,92	3,84	3,02
SO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,22	1,10	1,60	1,08	0,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	80	80	80	44	44	44	44	44	44	44
(RO*/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,05	0,99	0,99	1,05	0,93
Propiedades										
Transmisión										
T a 400 nm % T	82,8	72,8	76,7	82,7	81,6	83	65,8	57,8	70,9	78,6
80% (nm) T 85% (nm) T 90% (nm)	395 410 744	739 961 1350	500 655 1116	373 535 1099	395 426 726	387 419 697	432 469 756	445 495 837	426 477 801	407 508 960
Desvitrificación										
Liquidus	1421 - 1435°C (940- 1130 dPa.s) Mullita				1442-1460°C (1000-1250 dPa.s) Circonio	1430-1447 °C Circonio	1449-1469 °C (1270-1620 dPa.s) Circonio		1445-1461 °C Circonio	1430-1449 °C (970-1240 dPa.s) Mullita
Desvitrificación										
Punto de deformación	925 °C			955 °C	935 °C	894 °C			890 °C	
CTE (10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )					36					
*RO = MgO + BaO + ZnO (mol %)										

- Los ejemplos A, B, C y D no pertenecen a la invención. Son ejemplos comparativos.

El vidrio del ejemplo comparativo A contiene  $As_2O_3$ . Se trata de un vidrio de acuerdo con la patente de los Estados Unidos 5 968 857.

5 El vidrio del ejemplo comparativo B tiene *casi* la misma composición que uno de los vidrios del ejemplo comparativo A. Sin embargo, su composición está exenta de  $As_2O_3$ . Como se ha explicado anteriormente, presenta una baja transmisión.

10 El vidrio del ejemplo comparativo C no contiene arsénico, sino un nivel de titanio inferior al del vidrio del ejemplo comparativo B. Su transmisión es más elevada pero sigue siendo baja.

El vidrio del ejemplo comparativo D contiene un nivel inferior de hierro que el del ejemplo comparativo C. Muestra una elevada transmisión pero sigue siendo muy inferior a la del vidrio del ejemplo comparativo A (con  $As_2O_3$ ).

- 15
- Los ejemplos 1-6 pertenecen a la invención. El Ejemplo 1 es el preferido.

20 La figura 1 anexa evidencia claramente que la transmisión del ejemplo B es baja y que la transmisión de los ejemplos A, 1 y 3 es superior a un 80 % para cualquier longitud de onda por encima de 450 nm y superior a un 85 % para cualquier longitud de onda por encima de 520 nm. También muestra que la transmisión del ejemplo 1 es especialmente interesante con una transmisión superior a un 80 % para cualquier longitud de onda por encima de 400 nm.

## REIVINDICACIONES

1. Un material vitrocerámico transparente que contiene una disolución sólida de espinela como fase cristalina principal, **caracterizado por que** su composición está exenta de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$ , con la excepción de las trazas de los mismos que no se puedan evitar, y su composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, consiste esencialmente de:

$SiO_2$	45 - 65
$Al_2O_3$	14 - 28
ZnO	4 - 13
MgO	0 - 8
con ZnO + MgO	$\geq 8$
BaO	0 - 8
$SnO_2$	0,1 - 2
$TiO_2$	2 - 4
$ZrO_2$	3 - 4,5
$Fe_2O_3$	< 100 ppm.

2. El material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** su composición comprende más de un 55 % en peso de  $SiO_2$  y **por que**, dentro de dichas composiciones, la relación molar  $(R_2O + RO)/Al_2O_3$  está comprendida entre 0,5 y 1,5, siendo  $R_2O$  la suma de moles de óxidos alcalinos y RO la suma de los moles de óxidos alcalinotérreos más ZnO.

3. El material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** su composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, comprende de 0,15 a 0,8 % en peso de  $SnO_2$  y/o de 2 a 3 % en peso de  $TiO_2$ .

4. El material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** su composición comprende menos de 80 ppm de  $Fe_2O_3$ , ventajosamente menos de 60 ppm de  $Fe_2O_3$ .

5. Un material de vidrio de aluminosilicato, que es un precursor de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y que tiene la composición de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un artículo vitrocerámico hecho de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

7. El artículo de acuerdo con la reivindicación 6 que consiste en una lámina vitrocerámica.

8. Un método para fabricar un artículo vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, **caracterizado por que** incluye sucesivamente:

- fundir un lote de mezcla de materias primas que puedan vitrificar, conteniendo dicho lote de mezcla  $SnO_2$  como agente de refinado, seguido por el refinado del vidrio fundido obtenido,
- enfriamiento del vidrio fundido refinado obtenido y, de manera simultánea, conformarlo a la forma deseada del artículo diana, y
- ceramización de dicho vidrio formado,
- siendo dicho lote de mezcla un precursor de un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** la conformación se lleva a cabo mediante laminado o un procedimiento de flotación para producir una lámina.

10. Una estructura que comprende una lámina hecha de una vitrocerámica y al menos una capa hecha de un semiconductor colocada sobre dicha lámina, **caracterizada por que** dicha lámina es una lámina de acuerdo con la reivindicación 7.

11. Un dispositivo electrónico u optoelectrónico **caracterizado por que** comprende una estructura de acuerdo con la reivindicación 10.

12. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 11 **caracterizado por que** consiste en un dispositivo fotovoltaico, un dispositivo de pantalla de tipo panel plano o un dispositivo de pantalla de tipo cristal líquido.

