

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6204454号
(P6204454)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 14/58 (2006.01)

C 2 3 C 14/58 C

C 0 3 C 17/09 (2006.01)

C 0 3 C 17/09

C 0 3 C 17/245 (2006.01)

C 0 3 C 17/245 A

C 2 1 D 1/34 (2006.01)

C 2 1 D 1/34 H

C 2 2 F 1/18 (2006.01)

C 2 2 F 1/18 C

請求項の数 15 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-506285 (P2015-506285)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月15日 (2013.4.15)
 (65) 公表番号 特表2015-523459 (P2015-523459A)
 (43) 公表日 平成27年8月13日 (2015.8.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2013/050813
 (87) 国際公開番号 W02013/156721
 (87) 国際公開日 平成25年10月24日 (2013.10.24)
 審査請求日 平成28年2月24日 (2016.2.24)
 (31) 優先権主張番号 1253524
 (32) 優先日 平成24年4月17日 (2012.4.17)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 500374146
 サンーゴバン グラス フランス
 フランス国、エフー 9 2 4 0 0 クールブ
 ボワ、アベニュー ダルザス、1 8
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100146466
 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティングされた基材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の面のうち少なくとも 1 つの面の少なくとも一部にコーティングが施された基材を得るためのプロセスであって、前記基材上に前記コーティングを堆積させる工程、次いで、波長が 4 0 0 ~ 1 5 0 0 n m の範囲内である少なくとも 1 つのレーザー線の形態で前記コーティング上に集束されるパルス状又は連続的レーザー放射線を用いて前記コーティングを熱処理する工程、を含み、

前記熱処理が、前記基材と前記各レーザー線との間で速度が少なくとも 3 メートル / 分の相対的移動動作が起こるようになっており、

前記各レーザー線が、

最大 3 m m ・ m r a d (0 . 0 3 m m ・ m G y) のビーム品質因子 (B P P) 、

前記コーティング上の前記各レーザー線が集束される場所における測定で、少なくとも 2 0 0 W / c m の、デューティーサイクルの平方根で割った線出力密度、

少なくとも 2 0 c m の長さ、及び

平均幅が少なくとも 3 0 マイクロメートルであり且つ最大幅と最小幅の差が、前記平均幅の値の 1 5 % 以下である前記各線に沿った幅分布、

を有する、プロセス。

【請求項 2】

前記基材が、実質的に水平であり且つ前記各レーザー線に面したコンベヤー上で移動し、前記各レーザー線が、移動方向に対して実質的に垂直に固定及び配置されている、請求

10

20

項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記各レーザー線の放射線の波長が、800～1100 nm の範囲内である、請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記レーザー放射線が連続的である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記デューティーサイクルの平方根で割った線出力密度が、少なくとも 400 W/cm である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記各レーザー線の平均幅が、少なくとも 35 マイクロメートルである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記各レーザー線の長さが、少なくとも 20 cm である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

デューティーサイクルの平方根で割った前記コーティングに与えられるエネルギー密度が、少なくとも 20 J/cm² である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記基材 (1) が、ガラス又は高分子有機材料でできている、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記基材の少なくとも 1 つの寸法が、1 m 超である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記コーティング (2) が、金属層、酸化チタン層、及び透明導電層から選択される少なくとも 1 つの薄層を備える、請求項 1～10 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記金属層が、銀又はモリブデン系の金属層である、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記熱処理中に前記コーティングが曝される温度が少なくとも 300 °C である、請求項 1～12 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記少なくとも 1 つのレーザー放射線に処理される面とは反対の前記基材の面の温度が、前記熱処理中、100 °C を超えない、請求項 1～13 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 15】

少なくとも 1 つの線の形態でコーティング上に集束される波長が 400～1500 nm の範囲内のパルス状又は連続的レーザー放射線を用いて、基材上に堆積された前記コーティングを熱処理するためのデバイスであって、

最大 3 mm・mrad (0.03 mm・mGy) のビーム品質因子 (BPP) と、前記コーティング上の前記各レーザー線が集束される場所における測定で、少なくとも 200 W/cm のデューティーサイクルの平方根で割った線出力密度と、少なくとも 20 cm の長さ、平均幅が少なくとも 30 マイクロメートルであり且つ最大幅と最小幅の差が平均幅の値の 15 % 以下である、前記各線に沿った幅分布とを、運転中に示すことができる少なくとも 1 つのレーザー線を生成できる 1 つ又は複数のレーザー源並びに形成及び変向光学部品；並びに

運転中に、前記基材と前記各レーザー線との間で速度が少なくとも 3 メートル/分の相対的移動動作を起こすことができる移動手段、

を備える、デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レーザー放射線を用いた、コーティングを施された基材の熱処理に関する。

【0002】

集束されたレーザー線 (*focused laser line*)、典型的には紫外部で放射するエキシマーレーザーを用いて、基材に堆積させた (例えば、シリコンでできた) コーティングを熱処理することは、マイクロエレクトロニクス分野で公知である。これらのプロセスは、シリコンの局所的融解及び冷却による再結晶化によりアモルファスシリコンから多結晶シリコンを得るために、一般的に用いられる。従来、マイクロエレクトロニクスで用いられる基材の優れた平坦度、それらの小さいサイズ、及びこの種の産業における典型的な工業的環境が、基材全体が均一且つ最適に処理されるようにレーザー焦点に非常に正確に基材を配置することを可能にしている。処理速度が遅いので、基材の移動 (*displacement*) にエアクッションテーブルシステム (*air-cushion table system*) を使用することが可能である。必要に応じて、レーザー焦点に対する基材の位置の制御を可能にするシステムで、起こり得る平坦度の欠陥又は低周波振動の存在を是正することができる。制御システムは、用いられる遅い処理速度と相性がよい。

10

【0003】

レーザー処理は現在、種々の産業上の応用のためのガラス又は高分子有機基材上の層の熱処理に用いられる。そのような応用としては例えば、 TiO_2 ベースのコーティングを含んでなる自浄式ガラスの製造、国際公開第 2010/142926 号に記載されている少なくとも 1 つの銀層を含んでなる複層スタックでコーティングされたガラス基材を含む低放射ガラスの製造、又は国際公開第 2010/139908 号に記載されている透明導電性 (*TCO*) 薄膜を含んでなる光電池用の大型基材の製造を挙げることができる。

20

【0004】

本明細書における産業的及び経済的背景は全く異なる。典型的には、処理される基材は、表面積が $6 \times 3 \text{ m}^2$ のオーダーの大きなガラスシートであり得、そのため、その平坦度は正確 (例えば $\pm 1 \text{ mm}$ 以内) に制御することができず、堆積装置 (例えばスパッタリング堆積装置) を出た後に、工業用コンベヤーで高速 (場合によって 10 m/分 のオーダー又はそれ以上) で、それゆえに大きな振動を生じ得る工業的環境中で移動され得る。したがって、レーザーの焦平面に対する処理されるコーティングの各点の位置が著しく変動して、処理の大きな不均一性が生じることがある。基材の高速移動は、基材の位置を機械的に制御するシステムの導入を非常に困難又は不可能にしている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、困難な工業的環境で、経済的に、均一に、且つ高速で、平坦度に欠陥のある基材を処理することを可能にするレーザー処理プロセスの提供に対するニーズがある。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

この目的のため、本発明の対象の 1 つは、基材の面のうち少なくとも 1 つの面の少なくとも一部にコーティングが施された基材を得るためのプロセスであって、前記基材上に前記コーティングを堆積させる工程、次いで、波長が $400 \sim 1500 \text{ nm}$ の範囲内の少なくとも 1 つのレーザー線の形態で前記コーティング上に集束させたパルス状又は連続的レーザー放射線を用いて前記コーティングを熱処理する工程を含んでなり、前記熱処理が、基材と各レーザー線との間で速度が少なくとも 3 m/分 の相対的移動動作が起こるようになっており、各レーザー線が、最大 $3 \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ ($0.03 \text{ mm} \cdot \text{mGy}$) のビーム品質因子 (*beam quality factor* : *BPP*) と、前記コーティング上の各レーザー線が集束される場所における測定で、少なくとも 200 W/cm のデ

50

ューティーサイクルの平方根で割った線出力密度と、少なくとも20mmの長さと、平均幅が少なくとも30マイクロメートルであり且つ最大幅と最小幅の差が、平均幅の値の15%以下であるような各線に沿った幅分布とを有する、プロセスである。

【0007】

本発明のもう1つの対象は、少なくとも1つの線の形態でコーティング上に集束される波長が400～1500nmの範囲内のパルス状又は連続的レーザー放射線を用いて、基材上に堆積されたコーティングを熱処理するためのデバイスであって、

最大3mm・mrad(0.03mm・mGy)のビーム品質因子(BPP)と、前記コーティング上の各レーザー線が集束される場所における測定で、少なくとも200W/cmのデューティーサイクルの平方根で割った線出力密度と、少なくとも20mmの長さと、平均幅が少なくとも30マイクロメートルであり且つ最大幅と最小幅の差が平均幅の値の15%以下であるような各線に沿った幅分布とを、運転中に示すことができる少なくとも1つのレーザー線を生成できる1つ又は複数のレーザー源並びに形成及び変向光学部品(forming and redirecting optics);並びに

基材と各レーザー線との間で速度が少なくとも3メートル/分の相対的移動動作を運転中に起こすことができる移動手段、

を含んでなるデバイスである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明者らは、好適な波長、好適なビーム品質因子、好適な線出力密度、及び好適なレーザー線の幅の組合せの選択が、レーザー焦点に対する距離の大きな変動に耐えつつ、基材の均一な処理を可能にすることを実証することができた。均一な処理とは、処理中に各点で到達される温度が、標的温度に対して相対的に15%を超えて、特に10%を超えて、又は更には5%を超えて変わらないような処理を意味すると理解される。これにより、得られる特性(処理される層の種類に応じて、抵抗率、放射率、光触媒活性、反射又は吸収における外観)が、基材の表面全体にわたり顕著に均一になる。有利には、前述の選択により、各レーザー線の幅及び/又はコーティングが達する温度は、コーティングからレーザーの焦平面への距離が±1mm変わると相対的に最大10%変わる。

【0009】

好ましくは、全体的に実質的に水平な基材は、各レーザー線に面したコンベヤー上を移動し、各レーザー線は、移動方向に対して実質的に垂直に固定及び配置されている。各レーザー線は、基材の上及び/又は下に配置され得る。

【0010】

別の実施形態も当然可能である。例えば、基材を固定して、各レーザー線を、特に移動式ガントリー(mobile gantry)を用いて、基材に対して動かしてもよい。各レーザー線は、移動方向に対して垂直に配置されずに、可能な任意の角度で傾いて配置されてよい。水平でなく垂直な平面上で又は任意の可能な方向に沿って、基材を移動させてもよい。

【0011】

レーザー放射線は、好ましくは、1つ又は複数のレーザー源並びに形成及び変向光学部品を含んでなるモジュールによって生成される。

【0012】

レーザー源は、典型的にはレーザーダイオード又はファイバーレーザーである。レーザーダイオードは、小さなスペースで電気供給力に関して高い出力密度を経済的に達成することを可能にする。ファイバーレーザーに必要なスペースは更に小さく、得られる線出力密度は更に高くなり得るが、コストはより高い。

【0013】

レーザー源により得られる放射線は、連続的であってもよく、パルス状であってもよく、好ましくは連続的である。習慣的に、デューティーサイクルは、レーザーパルスの持続時間と2つの連続パルス間の時間との比率として定義される。放射が連続的である場合、

デューティーサイクルは1であり、したがって、デューティーサイクルの平方根で割った線出力密度は線出力密度と等しくなる。放射線がパルス状である場合、繰り返し周波数は好ましくは、使用される高速移動に対応するように、少なくとも10kHz、特に少なくとも15kHz、更には少なくとも20kHzである。

【0014】

各レーザー線の放射線の波長は好ましくは800～1100nm、特に800～1000nmの範囲内である。808nm、880nm、915nm、940nm、又は980nmから選択される波長を放射する高出力レーザーダイオードが、特に好適であることが分かった。

【0015】

形成及び変向光学部品は、好ましくは、レンズ及び鏡を含んでなり、放射線の位置決め、均一化、及び集束の手段として用いられる。

【0016】

位置決め手段の目的は、適宜、レーザー源に放射される放射線を線に沿って配置することである。これらは好ましくは鏡を含んでなる。均一化手段の目的は、線全体に沿って均一な線出力密度が得られるようにレーザー源の空間プロファイルを重ねることである。均一化手段は好ましくは、入射ビームを二次ビームに分離すること及び前記二次ビームを均一な線に再結合することを可能にするレンズを含んでなる。放射線集束手段は、処理されるコーティング上に所望の長さ及び幅の線の形態で放射線を集束させることを可能にする。集束手段は好ましくは収束レンズを含んでなる。

【0017】

線の「長さ」という用語は、コーティング面上で測定される線の最も大きな寸法を意味すると理解され、「幅」という用語は、最も大きな寸法の方法を横切る方向の寸法を意味すると理解される。レーザーの分野における通例通り、線の幅 w は、ビームの軸（放射線の強度が最大になる箇所）と放射線の強度が最大強度の $1/e^2$ 倍に等しくなる点との（上記横切る方向に沿った）距離に相当する。レーザー線の長手軸が x として参照される場合、この軸に沿った幅の分布を $w(x)$ として参照されるように定義することができる。

【0018】

各レーザー線の平均幅は、好ましくは少なくとも35マイクロメートルであり、特に40～100マイクロメートル又は40～70マイクロメートルの範囲内である。本明細書において、「平均」という用語は算術平均を意味すると理解される。線の全長にわたり、処理の不均一性を避けるため、幅の分布は狭い。したがって、最大幅と最小幅の差は、好ましくは、平均幅の値の10%以下である。好ましくは、この数字は5%以下、更には3%以下である。

【0019】

各レーザー線の長さは好ましくは少なくとも10cm若しくは少なくとも20cm、特に20～100cm若しくは30～100cm、特に20～75cm若しくは30～75cm、又は更には20～60cm若しくは30～60cmの範囲内である。

【0020】

形成及び変向光学部品、特に位置決め手段は、手動で調整されてもよく、それらの位置決めを遠隔で調整できるようにするアクチュエーターの助けを借りて調整されてもよい。これらのアクチュエーター（典型的には圧電モーター又はブロック）は、手動で制御されてもよく、及び/又は自動で調整されてもよい。後者の場合、アクチュエーターは好ましくは、検出器に接続され、更にフィードバックループに接続される。

【0021】

レーザーモジュールの少なくとも一部又はその全てが、好ましくは、密閉された箱の中に配置され、箱は、有利には冷却されており、特にレーザーモジュールの熱安定性が確保されるように換気されている。

【0022】

レーザーモジュールは、好ましくは、金属元素をベースとする、典型的にはアルミニウ

10

20

30

40

50

ム製の、「ブリッジ」と呼ばれる強固な構造に取り付けられる。構造は、好ましくは、大理石の板を含まない。ブリッジは、好ましくは、各レーザー線の焦平面が、処理される基材の表面に対して平行のままであるように、搬送手段に対して平行に配置される。好ましくは、ブリッジは、少なくとも4つの足を含んでなり、足の高さは、あらゆる状況で平行な配置が確実になされるように個々に調整することができる。調整は、手動又は自動で、距離センサーに接続された、各足に設置されたモーターによってなされ得る。ブリッジの高さは、処理される基材の厚さを考慮することによって基材の平面が各レーザー線の焦平面と確実に一致するように、（手動又は自動で）合わせられ得る。

【0023】

デューティーサイクルの平方根で割った線出力密度は、好ましくは少なくとも300W/cm、好ましくは少なくとも350W/cm又は少なくとも400W/cm、特に少なくとも450W/cm、又は少なくとも500W/cm、更には少なくとも550W/cmである。デューティーサイクルの平方根で割った線出力密度は、更に有利には、少なくとも600W/cm、特に少なくとも800W/cm、又は更には少なくとも1000W/cmである。レーザー放射線が連続的である場合、デューティーサイクルは1に等しいので、この値は線出力密度に相当する。線出力密度は、各レーザー線がコーティング上で集束される場所で測定される。これは、線に沿って出力検出器（power detector）、例えば熱量測定電力計、例えば特にコヒーレント社（Coherent Inc.）のBeam Finder S/N 2000716電力計を配置することにより測定され得る。出力は、好ましくは、各線の全長にわたり均一に分布する。好ましくは、最高出力と最低出力との差は平均出力の10%未満である。

【0024】

デューティーサイクルの平方根で割った、コーティングに与えられるエネルギー密度は、好ましくは少なくとも20J/cm²、又は更には少なくとも30J/cm²である。ここでも、レーザー放射線が連続的である場合、デューティーサイクルは1である。

【0025】

ビーム品質因子は、しばしばビームパラメータ積又はBPPと呼ばれ、線の平均幅とその広がり角（divergence）との積に相当する。ビーム品質因子は、好ましくは最大2.6mm·mrad（0.026mm·mGy）、特に最大2mm·mrad（0.02mm·mGy）、又は更には最大1.5mm·mrad若しくは最大1mm·mrad（0.015mm·mGy若しくは0.01mm·mGy）である。特定の実施形態によれば、ビーム品質因子は最大0.7mm·mrad（0.007mm·mGy）、特に最大0.6mm·mrad（0.006mm·mGy）、更には最大0.5mm·mrad（0.005mm·mGy）、又は更には最大0.4mm·mrad（0.004mm·mGy）、又は最大0.3mm·mrad（0.003mm·mGy）である。

【0026】

本発明に係る熱処理は、レーザーの波長での吸収が弱い層の処理に特に適している。レーザーの波長におけるコーティングの吸収は好ましくは少なくとも5%、特に少なくとも10%である。これは有利には、最大90%、特に最大80%若しくは最大70%、又は更には最大60%若しくは最大50%、更には最大40%若しくは最大30%である。

【0027】

熱処理中にコーティングが曝される温度は、好ましくは少なくとも300、特に少なくとも350、又は更には少なくとも400である。

【0028】

好ましくは、コーティングされた面とは反対の面における基材の温度は、熱処理中、100を超えず、特に50を超えず、更には30を超えない。

【0029】

複数のレーザー線を用いる場合、複層スタックの全表面積が処理されるようにそれらが配置されるのが好ましい。各線は、好ましくは、基材の進行方向に対して垂直に配置されるか、斜めに配置される。種々の線が基材を同時に処理してもよく、時間を少しずつずら

10

20

30

40

50

して処理してもよい。重要なことは全表面積が処理されることである。

【0030】

レーザー放射線は、処理されるコーティングによって一部は反射され、一部は基材を透過する。安全のために、これらの反射及び／又は透過放射線の経路に放射線停止手段を配置することが好ましい。これらの放射線停止手段は典型的には、流体、特に水の循環により冷却される金属箱である。反射した放射線がレーザーモジュールにダメージを与えないように、各レーザー線の伝搬軸は、好ましくは基材に対して直角な方向にゼロでない角度、典型的には $5 \sim 20^\circ$ の角度を作る。

【0031】

処理の有効性を向上させるために、基材を透過した及び／又はコーティングによって反射された（主）レーザー放射線の少なくとも一部が、好ましくは主レーザー放射線と同じ位置で有利には同じ焦点深度及び同じプロファイルで基材に衝突する少なくとも1つの二次レーザー放射線を形成するように、前記基材の方向に変向される（*redirect*）ことが好ましい。各二次レーザー放射線の形成は有利には、鏡、プリズム、及びレンズから選択される光学素子のみを含んでなる光学アセンブリー、特に2つの鏡及び1つのレンズ、又は1つのプリズム及び1つのレンズからなる光学アセンブリーを利用する。失われた主放射線の少なくとも一部を回収し、これを基材に変向することにより、熱処理は大幅に改良される。基材を透過した主放射線の部分を用いるか（「透過」モード）、コーティングによって反射された主放射線の部分を用いるか（「反射」モード）か、所望により両方を用いるかの選択は、層の性質及びレーザー放射線の波長によって決まる。

【0032】

基材が移動している時、特に並進的に移動している時、基材は、任意の機械的搬送手段を用いて、例えば、並進的に進むベルト、ローラー、又はトレイを用いて移動され得る。搬送システムは進行速度の制御及び調節を可能にする。搬送手段は好ましくは剛性シャーシ（*rigid chassis*）及び複数のローラーを含んでなる。ローラーのピッチは好ましくは $50 \sim 300$ mmの範囲内である。ローラーは、好ましくは、プラスチックのラッピングで覆われた典型的には鋼でできた金属リングを含んでなる。ローラーは、好ましくは、隙間を減らして典型的には軸受1個当たりローラー3個の割合で、軸受に取り付けられている。搬送面の完全な平坦度を確保するために、ローラーそれぞれの位置決めが調整可能であることが好ましい。ローラーは、好ましくは、少なくとも1つのモーターで駆動されるピニオン又はチェーン、好ましくは接線方向に動くチェーン（*tangential chain*）を用いて動かされる。

【0033】

好ましくは、搬送手段は、各レーザー線において、基材の各点と各レーザー線の焦平面との間の距離の絶対値が最大で 1 mm、特に最大で 0.5 mm、又は更には最大で 0.3 mm、更には最大で 0.1 mmであるようになっている。

【0034】

基材が柔軟な高分子有機材料でできている場合、基材は、一連のローラーの形態であるフィルム送り機構を用いて移動され得る。この場合、生じ得るたわみの発生に熱処理が与え得る影響及び基材の厚さ（及びしたがってその柔軟性）を考慮に入れて、ローラー間の距離を適切に選択することによって平坦度を確保することができる。

【0035】

レーザー線が移動している場合、基材の上又は下に位置する、レーザーモジュール（レーザー源並びに形成及び変向光学部品）を移動させるためのシステムを提供する必要がある。処理時間は、レーザー線の進行速度によって調節される。レーザーモジュールは、例えばロボットを用いて、任意の方向に移動され得、これにより、必要に応じて例えば湾曲ガラス基材等の湾曲基材の処理が可能になる。

【0036】

基材と各レーザー線との間の相対的移動動作の速度は、有利には少なくとも 4 m / 分、特に少なくとも 5 m / 分、更には少なくとも 6 m / 分、又は少なくとも 7 m / 分、又は少

10

20

30

40

50

なくとも 8 m / 分、更には少なくとも 9 m / 分、又は少なくとも 10 m / 分である。特定の実施形態では、特にレーザーの波長でのコーティングの吸収が高い場合又はコーティングが速い堆積速度で堆積され得る場合、基材と各レーザー線との間の相対的移動動作の速度は少なくとも 12 m / 分又は少なくとも 15 m / 分、特に少なくとも 20 m / 分、更には少なくとも 25 m / 分、又は少なくとも 30 m / 分である。できるだけ均一な処理を確実なものにするために、基材と各レーザー線との間の相対的移動動作の速度の変動は、処理中、その公称値に対して相対的に最大 10 %、特に最大 2 %、更には最大 1 % である。

【0037】

当然、基材の表面が好適に照射されるならば、基材及びレーザーの全ての相対的配置が可能である。より一般的には、基材は、水平又は実質的に水平に配置されるが、垂直に又は任意の可能な傾きで配置されてもよい。基材が水平に配置される場合、レーザー源は通常、基材の上面を照射するように配置される。レーザー源は基材の下面を照射してもよい。この場合、基材支持システム（所望により、基材が移動している場合は基材搬送システム）が、照射されるべき領域に放射線を通過させることが必要である。これは例えば搬送ローラーを用いる場合であり、すなわち、ローラーは連結されていないので、2つの連続するローラー間に位置する領域にレーザー源を配置することができる。

【0038】

基材の両面を処理する場合、基材が水平、垂直、又は任意の傾斜位置のいずれであれ、基材のいずれかの側に位置する複数のレーザー源を用いることができる。これらのレーザー源は、同じであっても異なってもよく、特にそれらの波長は異なっていて、処理されるコーティングのそれぞれに特に合わせたものでもよい。例えば、基材の第1の面に位置する第1のコーティング（例えば、低放射コーティング）は、例えば可視又は近赤外で放射する第1のレーザー放射線によって処理され得、前記基材の第2の面に位置する第2のコーティング（例えば、光触媒コーティング）は、例えば赤外で放射する第2のレーザー放射線によって処理され得る。

【0039】

本発明に係る熱処理デバイスは、層堆積ライン（layer deposition line）、例えばマグネトロンスパッタリング堆積ライン、化学蒸着（CVD）ライン、特にプラズマ強化（PECVD）ライン、減圧下プラズマ強化ライン又は大気圧下プラズマ強化（APPECVD）ラインに組み込まれ得る。概して、ラインは、基材取扱いデバイス、堆積ユニット、光学制御デバイス、及び積層デバイス（stacking device）を含む。例えば、基材はコンベヤーローラー上を進行して各デバイス又は各ユニットを次々に通過する。

【0040】

本発明に係る熱処理デバイスは、好ましくは、コーティング堆積ユニットのすぐ後、例えば堆積ユニットの出口に位置する。したがって、コーティングされた基材は、コーティングが堆積された後のライン中で、堆積ユニットの出口且つ光学制御デバイスの前、又は光学制御デバイスの後且つ基材積層デバイスの前で処理され得る。

【0041】

熱処理デバイスは堆積ユニットに組み込まれてもよい。例えば、レーザーは、スパッタリング堆積ユニットのチャンバーの1つに、特に雰囲気希薄化された、特に圧力が $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ mbar}$ ($10^{-1} \sim 10^3 \text{ mPa}$) のチャンバーに導入され得る。熱処理デバイスは堆積ユニットの外側に、しかし前記ユニットの内側に位置する基材を処理するように、配置されてもよい。そのためには、使用される放射線の波長に透過性の窓を設けるだけでよく、レーザー放射線が前記窓を通過して層が処理される。このようにして、同じユニット内で別の層を続いて堆積する前に、層（例えば、銀層）を処理することができる。

【0042】

熱処理デバイスが堆積ユニットの外側にあっても、それに組み込まれていても、これらの「インライン」プロセスは、堆積工程と熱処理との間でガラス基材を積層する必要があるオフライン操作を含むプロセスより好ましい。

【 0 0 4 3 】

しかし、オフライン操作を含むプロセスは、堆積が行われる場所と異なる場所、例えばガラス転移が起こる場所で本発明に係る熱処理が行われる場合に利点があり得る。したがって、熱処理デバイスは層堆積ライン以外のラインに組み込まれてもよい。例えば、これは、複層ガラス (multiple glazing) (特に二重又は三重ガラス) 製造ライン、積層ガラス製造ライン、又は湾曲及び / 若しくは強化ガラス製造ラインに組み込まれ得る。積層、湾曲、又は強化ガラスは、建築用ガラス又は自動車両用ガラスの両方に用いられ得る。これらの種々の場合で、本発明に係る熱処理は好ましくは、複層ガラス又は積層ガラスが製造される前に行われる。しかし、二重ガラス又は積層ガラスが製造された後に熱処理が行われてもよい。

10

【 0 0 4 4 】

熱処理デバイスは好ましくは、レーザー放射線との接触を防ぎ、且つ汚染、特に基材、光学部品、又は処理領域の汚染を防ぐことにより、人々を保護することができるようにする閉鎖されたチャンバー内に配置される。

【 0 0 4 5 】

複層スタックは、任意の種類のプロセス、特に主にアモルファス又はナノ結晶の層を生成するプロセス、例えばスパッタリングプロセス、特にマグネトロンスパッタリングプロセス、プラズマ強化化学蒸着 (PECVD) プロセス、真空蒸着プロセス、又はゾル-ゲルプロセスによって基材上に堆積され得る。

【 0 0 4 6 】

好ましくは、複層スタックはスパッタリング、特にマグネトロンスパッタリングによって堆積される。

20

【 0 0 4 7 】

更に簡便にするために、複層スタックの熱処理は、空气中及び / 又は大気圧で起こることが好ましい。しかしながら、減圧堆積チャンバー内でも、例えばそれに続く堆積前に、複層スタックの熱処理を行うことも可能である。

【 0 0 4 8 】

基材は好ましくはガラス又は高分子有機材料でできている。これは好ましくは透明 (transparent) であり、無色 (その場合、これは透明 (clear) 又は超透明 (extra-clear) ガラスである) 又は有色、例えば青色、灰色、緑色、又は青銅色である。ガラスは好ましくはソーダ石灰シリカ系であるが、ホウ珪酸又はアルミノホウ珪酸系のガラスであってもよい。好ましい高分子有機材料は、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、又はフルオロポリマー、例えばエチレンテトラフルオロエチレン (ETFE) である。基材は、有利には少なくとも 1 つの寸法が、1 m 以上、又は 2 m 以上、更には 3 m 以上である。基材の厚さは概して 0.5 mm ~ 1.9 mm、好ましくは 0.7 ~ 9 mm、特に 2 ~ 8 mm、又は 4 ~ 6 mm の間で変わる。基材は平坦であってもよく、湾曲していてもよく、柔軟性であってもよい。

30

【 0 0 4 9 】

ガラス基材は、好ましくはフロートガラス系であり、すなわち、熔融ガラスを熔融スズの浴 (「フロート」バス) に注ぐことからなるプロセスにより得ることができる。この場合、処理されるコーティングは、基材の「雰囲気」側と等しく「スズ」側にも堆積され得る。「雰囲気」側及び「スズ」側という用語は、それぞれフロートバス中で雰囲気及び熔融スズと接している基材の側を意味すると理解され得る。スズ側は、ガラスの構造中に拡散している少量の表面的な量のスズを含む。ガラス基材はまた、特にガラスの表面にパターンをインプリントすることを可能にする技術である、2 つのローラー間での圧延によって得ることもできる。

40

【 0 0 5 0 】

熱処理は、好ましくは、特に結晶のサイズ及び / 又は結晶相の量の増大により、コーティングの結晶化を改良することを意図する。熱処理は、所望により特定の結晶相の成長を

50

促進することにより、金属の層、又は酸素が準化学量論的な金属酸化物の層を酸化することを意図してもよい。

【0051】

好ましくは、熱処理工程は、コーティングの溶融を用いず、コーティングの部分的溶融さえも用いない。処理がコーティングの結晶化を改良することを意図する場合、熱処理は、固相のままで、コーティング中に既に存在する核の周りで結晶成長させる物理化学的メカニズムによるコーティングの結晶化を促進するのに十分なエネルギーを与えることを可能にする。この処理は、第1に、非常に高い温度を必要とするため、第2に、例えば光学的外観を変えることによりコーティングの厚さ又は屈折率を変えることができ、その特性を変えることができるため、溶融材料から開始して冷却することによる結晶化のメカニズムを用いない。

10

【0052】

処理されたコーティングは好ましくは、（特に、銀又はモリブデン系の又は銀又はモリブデンからなる）金属層、酸化チタン層、及び透明導電層から選択される薄層を含んでなる。

【0053】

透明導電層は、典型的には、混合酸化インジウムスズ（「ITO」と呼ばれる）系か、混合インジウム亜鉛酸化物（「IZO」と呼ばれる）系か、ガリウムドープ又はアルミニウムドープ酸化亜鉛系か、ニオブドープ酸化チタン系か、スズ酸カドミウム又はスズ酸亜鉛系か、又はフッ素及び／若しくはアンチモンがドープされた酸化スズ系である。これらの種々の層は、透明であるが導電性又は半導電性の層であって、これら2つの特性が必要な多くのシステム、すなわち液晶ディスプレイ（LCD）、太陽電池又は光電池、エレクトロクロミック又はエレクトロルミネッセントデバイス（特にLED、OLED）等で見られる層であるという独特な特徴を有する。それらの厚さは、通常は所望されるシート抵抗によって決まり、典型的には50～1000nm（両端含む）である。

20

【0054】

例えば金属銀系であるが、金属モリブデン又は金属ニオブ系でもよい金属薄層は、電気伝導及び赤外線反射特性を示し、したがって、日射制御ガラス、特に日射防護ガラス（入射する太陽エネルギーの量を減らすことを目的とする）又は低放射ガラス（建物又は乗り物の外側に消散するエネルギーの量を減らすことを目的とする）に有用である。これらの物理的厚さは典型的には4～20nmである（両端含む）。低放射複層スタックはしばしば、複数の、典型的には2又は3つの銀層を含み得る。各銀層は通常、これを腐食から保護し且つ反射におけるコーティングの外観を調整することを可能にする誘電体層に囲まれている。 $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ （式中、 x は0～1で変わる）系の光電池の電極材料として、モリブデンがしばしば用いられる。本発明に係る処理は、その抵抗率を下げることを可能にする。チタン等のその他の金属も、特にこれを酸化して光触媒酸化チタン層を得る目的で、本発明に従って処理され得る。

30

【0055】

処理されるコーティングが低放射複層スタックである場合、これは好ましくは、基材から始まって、少なくとも1つの第1の誘電体層と、少なくとも1つの銀層と、所望によるオーバーロッカー層とを含む第1のコーティング、及び少なくとも1つの第2の誘電体層を含む第2のコーティングを含んでなる。

40

【0056】

好ましくは、各銀層の物理的厚さは6～20nmである。

【0057】

オーバーロッカー層は、後続の層の堆積中（例えば、後続の層が酸化又は窒化雰囲気中で堆積される場合）及び所望により行ってもよい焼き戻し又は曲げタイプの熱処理中に、銀層を保護するためのものである。

【0058】

銀層はまた、アンダーロッカー層の上に接して堆積され得る。したがって、複層スタ

50

ックは、各銀層に隣接するオーバーブロッカー層及び／又はアンダーブロッカー層を含んでもよい。

【0059】

ブロッカー（アンダーブロッカー及び／又はオーバーブロッカー）層は、概してニッケル、クロム、チタン、ニオブ、又はこれら種々の金属の合金から選択される金属系である。特に、ニッケル-チタン合金（特に各金属を約50質量%含むもの）又はニッケル-クロム合金（特に80質量%のニッケル及び20質量%のクロムを含むもの）を挙げることができる。オーバーブロッカー層は、複数の重ね合わされた層からなってもよく、例えば基材から離れる方向に、チタン層、次いでニッケル合金（特にニッケル-クロム合金）層、又はその逆からなってもよい。記載した種々の金属又は合金は、部分的に酸化されてい

10

【0060】

これらのブロッカー（アンダーブロッカー及び／又はオーバーブロッカー）層は、非常に薄く、複層スタックの光透過に影響しないように厚さが通常1nm未満であり、本発明に係る熱処理中に部分的に酸化されてもよい。概して、ブロッカー層は、雰囲気又は基材から来る酸素を捕捉することによって銀層の酸化を防ぐことができる、犠牲層である。

【0061】

第1及び／又は第2の誘電体層は、典型的には、酸化物（特に酸化スズ）、又は好ましくは、窒化物、特に窒化シリコン（特に、基材からより離れた方の第2の誘電体層の場合）である。概して、窒化シリコンは、スパッタリング法による堆積をより容易にするために、例えばアルミニウム又はホウ素でドーピングされてもよい。ドーピングの程度（シリコンの量に対する原子百分率に相当する）は、概して2%を超えない。これらの誘電体層の機能は、銀層を化学的又は機械的攻撃から保護することであり、これらはまた、干渉現象により、複層スタックの、特に反射における、光学特性に影響を与える。

20

【0062】

第1のコーティングは、1つの誘電体層又は複数、典型的には2～4つの誘電体層を含んでなり得る。第2のコーティングは、1つの誘電体層又は複数、典型的には2～3つの誘電体層を含んでなり得る。これらの誘電体層は、好ましくは、窒化シリコン、酸化チタン、酸化スズ、及び酸化亜鉛、又はこれらの任意の混合物若しくは固溶体、例えばスズ亜鉛酸化物又はチタン亜鉛酸化物から選択される材料でできている。誘電体層の物理的厚さ又は全誘電体層の全体的な物理的厚さは、第1のコーティング内でも第2のコーティング内でも、好ましくは15～60nm、特に20～50nmである。

30

【0063】

第1のコーティングは好ましくは、銀層のすぐ下又は必要に応じて用いられるアンダーブロッカー層の下に、銀層の濡れ及び結合を増大させる機能を有する湿潤層を含んでなる。酸化亜鉛が、特にアルミニウムがドーピングされた時に、この点に関して特に好ましいことが示されている。

【0064】

第1のコーティングは、湿潤層のすぐ下に平滑化層（smoothing layer）を含んでもよく、平滑化層は、部分的又は完全にアモルファスな混合酸化物であり（したがって、粗さが非常に低いものであり）、優先的な結晶学的方向に湿潤層の成長を促進する機能を有し、これにより、エピタキシャルな現象により銀の結晶化を促進する。平滑化層は好ましくは、Sn、Zn、In、Ga、及びSbから選択される少なくとも2つの金属の混合酸化物で構成される。好ましい酸化物はアンチモンドープ酸化インジウムスズである。

40

【0065】

第1のコーティングにおいて、湿潤層又は所望による平滑化層は、好ましくは第1の誘電体層上に直接堆積される。第1の誘電体層は、好ましくは基材上に直接堆積される。複層スタックの光学特性（特に反射における外観）を最適に適合させるために、別の選択肢

50

として、第1の誘電体層を別の酸化物層又は窒化物層の上、例えば酸化チタン層の上に堆積させてもよい。

【0066】

第2のコーティング内で、複層スタックの光学特性を適合させる目的で、第2の誘電体層は、銀層上、又は好ましくはオーバプロッカー上、又はその他の酸化物層若しくは窒化物層の上に直接堆積され得る。例えば、酸化亜鉛層、特にアルミニウムがドーピングされた酸化亜鉛層、又は酸化スズ層を、好ましくは窒化シリコンでできた第2の誘電体層とオーバプロッカーとの間に置いてよい。酸化亜鉛、特にアルミニウムドーピング酸化亜鉛は、銀層とその上の層との間の接着を改良するのに役立つ。

【0067】

したがって、本発明に従って処理される複層スタックは好ましくは、少なくとも1つの連続するZnO/Ag/ZnOを含んでなる。酸化亜鉛はアルミニウムでドーピングされてもよい。銀層とその下の層との間にアンダープロッカー層が配置されてもよい。それに代えて又はそれに加えて、銀層とその上の層との間にオーバプロッカー層が置かれてもよい。

【0068】

そして、第2のコーティングの上に、当該技術分野でオーバーコート(overcoat)と呼ばれることもある被覆層(overlay)があってもよい。複層スタックのこの最後の層、すなわち周囲空気に接している層は、あらゆる機械的攻撃(引っ掻き等)又は化学的攻撃から複層スタックを保護することを目的としている。このオーバーコートは概して、複層スタックの反射における外観を乱さないように非常に薄い(その厚さは典型的には1~5nmである)。オーバーコートは好ましくは、準化学量論的形態で堆積された酸化チタン系又は混合スズ亜鉛酸化物系であり、特にアンチモンでドーピングされている。

【0069】

複層スタックは、1又は複数の銀層、特に2又は3つの銀層を含んでなり得る。2つ以上の銀層が存在する場合、上記した一般的な構造が繰り返され得る。その場合、所定の銀層に関連する(したがって、この銀層の上に位置する)第2のコーティングは概して、次の銀層に関連する第1のコーティングと一致する。

【0070】

酸化チタン系の薄層は、紫外線の作用下での有機化合物の分解及び流水の作用下での無機質汚物(ちり)の除去を促進することにより自己洗浄性であるという特有の特徴を有する。それらの物理的厚さは、好ましくは2~50nm、特に5~20nm(両端含む)である。

【0071】

上記の種々の層は、少なくとも部分的に結晶化された状態である時に特性のいくつかが改良されるという共通する特有の特徴を有する。概して、これらの層の結晶化の程度(質量又は体積を基準とした、結晶化された材料の割合)及び結晶粒子のサイズ(又はX線回折法により測定されるコヒーレント回折ドメインのサイズ)を最大化すること、あるいは所定の場合に特定の結晶学的形態を促進することが求められる。

【0072】

酸化チタンの場合、有機化合物の分解の点で、アモルファス酸化チタン又はルチル型若しくはブルックライト型で結晶化した酸化チタンよりも、アナターゼ型で結晶化した酸化チタンの方が、はるかに効果的であることが知られている。

【0073】

また、高度な結晶化を有しアモルファス銀の残留含有量が低い銀層は、主にアモルファスな銀層より放射率及び抵抗率が低いことが知られている。したがって、これらの層の電気伝導性及び低放射特性が改良される。

【0074】

同様に、前述の透明導電層、特にドーピングされた酸化亜鉛系、フッ素ドーピング酸化スズ

10

20

30

40

50

系、又はスズドープ酸化インジウム系の透明導電層は、それらの結晶化度が高い場合に更により高い電気伝導性を有する。

【 0 0 7 5 】

好ましくは、コーティングが導電性である場合、そのシート抵抗は熱処理により少なくとも 10 %、少なくとも 15 %、又は更には少なくとも 20 % 低下する。これは、処理前のシート抵抗の値に対する相対的減少である。

【 0 0 7 6 】

その他のコーティングも本発明に従って処理され得る。特に、CdTe系若しくは黄銅鉱系（又はCdTe若しくは黄銅鉱からなる）、例えば $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ タイプ（式中、 x は0～1で変わる）のコーティングを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。更に、エナメルタイプ（例えば、スクリーン印刷によって堆積される）又はペイントタイプ若しくはラッカータイプ（典型的には、有機樹脂及び顔料を含む）のコーティングを挙げることができる。

【 0 0 7 7 】

本発明に従って得られるコーティングされた基材は、単層、複層、又は積層されたガラス、鏡、及びガラス壁紙に用いることができる。コーティングが低放射複層スタックである場合及びガス入りの空洞（gas-filled cavity）で隔てられた少なくとも2つのガラスシートを含んでなる複層ガラスである場合、前記ガス入り空洞と接する面に複層スタックが配置されることが好ましく、特に外側に対する面2（すなわち、建物の外側に接する基材の外側を向いた面の反対側の面）又は面3（すなわち、建物の外側から2番目の基材の外側を向いた面）に複層スタックが置かれることが好ましい。コーティングが光触媒層である場合、これは好ましくは面1に、すなわち建物の外側に接して配置される。

【 0 0 7 8 】

本発明に従って得られるコーティングされた基材はまた、光電池又はガラスパネル若しくはソーラーパネルに用いることができ、本発明に従って処理されるコーティングは、例えば、CdTe系か、アモルファス及び/若しくは多結晶シリコン系か、黄銅鉱系（特に、CIGSタイプ、すなわち $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ （ x は0～1で変わる））の複層スタック内のZnO：Al系又はZnO：Ga系の電極である。

【 0 0 7 9 】

本発明に従って得られるコーティングされた基材はまた、LCD（液晶ディスプレイ）、OLED（有機発光ダイオード）、又はFED（電界放射ディスプレイ）タイプのディスプレイスクリーンに用いることができ、本発明に従って処理されるコーティングは例えばITOの導電層である。それらはまた、エレクトロクロミックガラスに用いることもでき、本発明に従って処理される薄層は、例えば、仏国特許出願公開第2833107（A）号に教示されているような透明導電層である。

【 0 0 8 0 】

以下に、非限定的な好ましい実施形態を用いて本発明を説明する。

【 実施例 】

【 0 0 8 1 】

例 1

表面積が $600 \times 3210 \text{ cm}^2$ の4mm厚の透明ガラス基材上に、マグネトロンスパッタリングにより銀層を含む低放射複層スタックを堆積させた。

【 0 0 8 2 】

nmで表した複層スタックの各層の物理的厚さを、以下の表1に示す。1行目は、基材から最も遠い、外気に接する層に相当する。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

表 1

ZnSnSbO _x	2
Si ₃ N ₄ :Al	43
ZnO:Al	5
Ti	0.5
Ag	15
ZnO:Al	5
TiO ₂	11
Si ₃ N ₄ :Al	14

10

【0084】

種々の層に用いた堆積パラメーターを、以下の表 2 にまとめた。

【0085】

【表 2】

表 2

層	使用した標的	堆積圧	ガス
Si ₃ N ₄	Si:Al = 92:8wt%	1.5×10^{-3} mbar (1.5×10^2 mPa)	Ar / (Ar+N ₂) =45%
TiO ₂	TiO _x (xは1.9の オーダー)	1.5×10^{-3} mbar (1.5×10^2 mPa)	Ar / (Ar+O ₂) =95%
ZnSnSbO _x	SnZn:Sb = 34:65:1wt%	2×10^{-3} mbar (2×10^2 mPa)	Ar / (Ar+O ₂) =58%
ZnO:Al	Zn:Al = 98:2wt%	2×10^{-3} mbar (2×10^2 mPa)	Ar / (Ar+O ₂) =52%
Ti	Ti	2×10^{-3} mbar (2×10^2 mPa)	Ar
Ag	Ag	2×10^{-3} mbar (2×10^2 mPa)	Ar 100%

20

30

【0086】

その後、基材の幅全体が処理されるように配置された長さ30cmの11個のレーザー線を用いて、基材を熱処理する。レーザー源は、コーティング上に集束される線の形態の、波長が915nm又は980nmの連続放射線を放射するレーザーダイオードである。

【0087】

その複層スタックでコーティングされた基材を、各レーザー線の焦平面と水平なローラーコンベヤー上に配置し、5m/分の速度で各レーザー線の下を進ませる。速度は相対的に1%を超えて変わらない。

40

【0088】

運転中、各レーザー線の線出力密度は400W/cmであり、各線の平均幅は53マイクロメートルであり、ビーム品質因子(ビームパラメータ積)は $2.5 \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ ($0.025 \text{ mm} \cdot \text{mGy}$)である。

【0089】

これにより、コーティングからレーザーの焦平面への距離が $\pm 0.5 \text{ mm}$ 変わると各レーザー線の幅は相対的に最大10%変わる。

【0090】

50

更に、各線の幅は、線のそれぞれの長さ全体にわたり均一であり、各線において、最大幅と最小幅の差は平均値の3%（すなわち、1.5マイクロメートル）である。

【0091】

コーティングは非常に均一に処理され、コーティングのシート抵抗は、光学的欠陥を生じることなく、コーティングの任意の点で相対的に18~21%低下する。

【0092】

例2

この例は、長さ3.3mの単線を形成するように並置された長さ22cmの15個のレーザー線を用いている点で例1と異なる。各レーザー線の線出力密度は500W/cmであり、各線の平均幅は50マイクロメートルであり、ビーム品質因子は1.1mm·mrad(0.011mm·mGy)である。これにより、コーティングからレーザーの焦平面への距離が±1mm変わると、各レーザー線の幅は相対的に最大10%変わる。ここでも、処理は非常に均一であり、コーティングは如何なる光学的欠陥も有さない。

【0093】

比較例1

この比較例は、ビーム品質因子が6.2mm·mrad(0.062mm·mGy)である点で例1と異なる。

【0094】

この場合、コーティングからレーザーの焦平面への距離が±0.5mm変わると、各レーザー線の幅は相対的に約50%変わる。

【0095】

処理後、基材表面全体でシート抵抗の低下が均一でないことが観察されている。基材の平坦度の欠陥及びその高速搬送により生じる基材と焦平面との間の距離の変動のため、所定の場所では低下は20~21%に達しているが、基材の所定領域ではたった3%である。

【0096】

比較例2

この例は、ビーム品質因子が4mm·mrad(0.04mm·mGy)である点で例2と異なる。

【0097】

この場合、コーティングからレーザーの焦平面までの距離が±1mm変わると、各レーザー線の幅は相対的に約90%変わる。

【0098】

比較例1と同様に、シート抵抗の低下は均一でない。

【0099】

比較例3

この例は、線出力密度が180W/cmである点で例1と異なる。この場合、コーティングがその結晶化を可能にする適切な温度に達しないため、処理によるシート抵抗の低下が少なすぎる。

【0100】

所望の温度に到達できるようにするためには、各線の平均幅を11マイクロメートルに減らす必要がある。しかし、この場合、コーティングからレーザーの焦平面への距離が±0.5mm変わると、各レーザー線の幅が10倍変わる。大型基材の平坦度の欠点、その搬送、及び振動を考慮すると、処理は均一でなく、シート抵抗の低下は、基材表面の領域によって著しく異なる。

【0101】

比較例4

この例は、線出力密度が180W/cmである点で例2と異なる。この場合も、コーティングがその結晶化を可能にする適切な温度に達しないため、処理によるシート抵抗の低下が少なすぎる。

【 0 1 0 2 】

所望の温度に到達できるようにするためには、各線の平均幅を7マイクロメートルに減らす必要がある。しかし、この場合、コーティングからレーザーの焦平面への距離が±1mm変わると、各レーザー線の幅が22倍変わる。大型基材の平坦度の欠点、その搬送、及び振動を考慮すると、処理は均一でなく、シート抵抗の低下は、基材表面の領域によって著しく異なる。

【 0 1 0 3 】

比較例 5

この例は、各線の幅が均一でない点で例1と異なる。平均幅は依然として53マイクロメートルであるが、幅の分布は、最大幅と最高質量の差が13マイクロメートル、すなわち平均値の25%であるようになっている。したがって、処理は不均一であり、(線の幅が最小の領域で)レーザー処理の強度過剰により層が局所的に分解され、そのため、視覚的に許容できない孤立した光学的欠点が出現し、シート抵抗の全体的な低下は相対的にたった13~14%である。

本発明の態様としては、以下を挙げることができる：

《 態 様 1 》

基材の面のうち少なくとも1つの面の少なくとも一部にコーティングが施された基材を得るためのプロセスであって、前記基材上に前記コーティングを堆積させる工程、次いで、波長が400~1500nmの範囲内である少なくとも1つのレーザー線の形態で前記コーティング上に集束されるパルス状又は連続的レーザー放射線を用いて前記コーティングを熱処理する工程、を含み、

前記熱処理が、前記基材と前記各レーザー線との間で速度が少なくとも3メートル/分の相対的移動動作が起こるようになっており、

前記各レーザー線が、

最大3mm・mrad(0.03mm・mGy)のビーム品質因子(BPP)、

前記コーティング上の前記各レーザー線が集束される場所における測定で、少なくとも200W/cmの、デューティーサイクルの平方根で割った線出力密度、

少なくとも20cmの長さ、及び

平均幅が少なくとも30マイクロメートルであり且つ最大幅と最小幅の差が、前記平均幅の値の15%以下である前記各線に沿った幅分布、

を有する、プロセス。

《 態 様 2 》

前記基材が、実質的に水平であり且つ前記各レーザー線に面したコンベヤー上で移動し、前記各レーザー線が、移動方向に対して実質的に垂直に固定及び配置されている、態様1に記載のプロセス。

《 態 様 3 》

前記各レーザー線の放射線の波長が、800~1100nmの範囲内である、態様1又は2に記載のプロセス。

《 態 様 4 》

前記レーザー放射線が連続的である、態様1~3のいずれか一つに記載のプロセス。

《 態 様 5 》

前記デューティーサイクルの平方根で割った線出力密度が、少なくとも400W/cmである、態様1~4のいずれか一つに記載のプロセス。

《 態 様 6 》

前記各レーザー線の平均幅が、少なくとも35マイクロメートル、特に40~70マイクロメートルの範囲内である、態様1~5のいずれか一つに記載のプロセス。

《 態 様 7 》

前記各レーザー線の長さが、少なくとも20cm、特に30~60cmの範囲内である、態様1~6のいずれか一つに記載のプロセス。

《 態 様 8 》

10

20

30

40

50

デューティーサイクルの平方根で割った前記コーティングに与えられるエネルギー密度が、少なくとも 20 J/cm^2 である、態様 1 ~ 7 のいずれか一つに記載のプロセス。

《態様 9》

前記基材 (1) が、ガラス又は高分子有機材料でできている、態様 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のプロセス。

《態様 10》

前記基材の少なくとも 1 つの寸法が、1 m 超、特に 3 m 超である、態様 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のプロセス。

《態様 11》

前記コーティング (2) が、金属層、特に銀又はモリブデン系の金属層、酸化チタン層、及び透明導電層から選択される少なくとも 1 つの薄層を備える、態様 1 ~ 10 のいずれか一つに記載のプロセス。

《態様 12》

前記熱処理中に前記コーティングが曝される温度が少なくとも 300 、特に少なくとも 400 である、態様 1 ~ 11 のいずれか一つに記載のプロセス。

《態様 13》

前記少なくとも 1 つのレーザー放射線に処理される面とは反対の前記基材の面の温度が、前記熱処理中、 100 を超えず、特に 50 を超えず、更には 30 を超えない、態様 1 ~ 12 のいずれか一つに記載のプロセス。

《態様 14》

少なくとも 1 つの線の形態でコーティング上に集束される波長が $400 \sim 1500 \text{ nm}$ の範囲内のパルス状又は連続的レーザー放射線を用いて、基材上に堆積された前記コーティングを熱処理するためのデバイスであって、

最大 $3 \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ ($0.03 \text{ mm} \cdot \text{mGy}$) のビーム品質因子 (BPP) と、前記コーティング上の前記各レーザー線が集束される場所における測定で、少なくとも 200 W/cm のデューティーサイクルの平方根で割った線出力密度と、少なくとも 20 cm の長さ、平均幅が少なくとも $30 \text{ } \mu\text{m}$ であり且つ最大幅と最小幅の差が平均幅の値の 15% 以下である、前記各線に沿った幅分布とを、運転中に示すことができる少なくとも 1 つのレーザー線を生成できる 1 つ又は複数のレーザー源並びに形成及び変向光学部品；並びに

運転中に、前記基材と前記各レーザー線との間で速度が少なくとも 3 m/min の相対的移動動作を起こすことができる移動手段、

を備える、デバイス。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 2 F 1/14 (2006.01)		C 2 2 F 1/14	
H 0 1 L 21/768 (2006.01)		H 0 1 L 21/88	B
H 0 1 L 21/3205 (2006.01)		H 0 1 L 21/20	
H 0 1 L 21/20 (2006.01)		C 2 3 C 26/00	H
C 2 3 C 26/00 (2006.01)		C 2 3 C 26/00	J
C 2 3 C 8/12 (2006.01)		C 2 3 C 8/12	
C 2 3 C 8/36 (2006.01)		C 2 3 C 8/36	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)		C 2 2 F 1/00	6 9 1 Z
		C 2 2 F 1/00	6 1 3

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 エマニュエル ミムン

フランス国, エフ - 7 5 0 1 6 パリ, ケ ルイ ブレリオ 9 4

(72)発明者 マチュー ビレーヌ

フランス国, エフ - 7 5 0 1 5 パリ, リュ ドゥ ブイエ 2 2

審査官 吉野 涼

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 0 / 1 4 2 9 2 6 (W O , A 1)

特開 2 0 0 4 - 1 1 1 5 8 4 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 0 1 6 5 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

C 0 3 C 1 7 / 0 9

C 0 3 C 1 7 / 2 4 5

C 2 1 D 1 / 3 4

C 2 2 F 1 / 1 4

C 2 2 F 1 / 1 8

H 0 1 L 2 1 / 2 0

H 0 1 L 2 1 / 3 2 0 5

H 0 1 L 2 1 / 7 6 8

C 2 2 F 1 / 0 0

C 2 3 C 8 / 1 2

C 2 3 C 8 / 3 6

C 2 3 C 2 6 / 0 0