



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104204287 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201380019895.7

(22)申请日 2013.04.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104204287 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据
1253524 2012.04.17 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2013/050813 2013.04.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/156721 FR 2013.10.24

(73)专利权人 法国圣戈班玻璃厂
地址 法国库伯瓦

(72)发明人 E.米蒙 M.比莱内

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.
G23C 14/58(2006.01)
G21D 1/34(2006.01)

(56)对比文件
W0 2011010330 A1,2011.01.27,
W0 2010142926 A1,2010.12.16,
审查员 王慧萍

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

用于制备经涂覆基材的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于获得基材的方法,在该基材的至少一面的至少一部分上提供有涂层,该方法包括在所述基材上沉积所述涂层的步骤,然后使用以至少一根激光线的形式聚焦在所述涂层上的脉冲或者连续激光辐射来热处理所述涂层的步骤,该激光辐射的波长在400-1500nm范围内,所述热处理使得在基材和该或者每根激光线之间产生其速度为至少3米/分钟的相对位移运动,该或者每根激光线具有最多3mm.mrad的并在使该或者每根激光线聚焦在所述涂层上的位置进行测量的光束质量因子(BPP),至少200W/cm的除以占空比的平方根的线功率密度,至少20毫米的长度,和沿着该或者每根线的宽度分布,该宽度分布使得平均宽度为至少30微米并且在最大宽度和最小宽度之间的差值为平均宽度值的最多15%。

1. 用于获得一种基材的方法,在该基材的至少一面的至少一部分上提供有涂层,其特征在于,该方法包括在所述基材上沉积所述涂层的步骤,然后使用以至少一根激光线的形式聚焦在所述涂层上的脉冲或者连续激光辐射来热处理所述涂层的步骤,该激光辐射的波长在400-1500nm范围内,所述热处理使得在基材和该激光线之间产生其速度为至少3米/分钟的相对位移运动,该激光线具有最多3mm.mrad的并在使该激光线聚焦在所述涂层上的位置进行测量的光束参数积BPP,至少200W/cm的除以占空比的平方根的线功率密度,至少20毫米的长度,和沿着该激光线的宽度分布,该宽度分布使得平均宽度为至少30微米并且在最大宽度和最小宽度之间的差值为平均宽度值的最多15%。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述基材是基本上水平的并在传送带上面对该激光线进行移动,该激光线是固定的并且基本上垂直于该移动方向进行设置。

3. 根据前述权利要求1的方法,其中该激光线的辐射波长在800至1100nm的范围内。

4. 根据前述权利要求1的方法,其中激光辐射是连续的。

5. 根据前述权利要求1的方法,其中除以占空比的平方根的线功率密度为至少400W/cm。

6. 根据前述权利要求1的方法,其中该激光线的平均宽度为至少35微米。

7. 根据前述权利要求1的方法,其中该激光线的长度为至少20cm。

8. 根据前述权利要求1的方法,其中除以占空比的平方根的提供给该涂层的能量密度为至少20 J/cm²。

9. 根据前述权利要求1的方法,其中该基材(1)由玻璃制成或者由有机聚合材料制成。

10. 根据前述权利要求1的方法,其中该基材具有至少一个大于1m的维度。

11. 根据前述权利要求1的方法,其中该涂层(2)包括至少一个选自金属层、氧化钛层和透明导电层的薄层。

12. 根据前述权利要求1的方法,其中在该热处理期间由该涂层经受的温度为至少300℃。

13. 根据前述权利要求1的方法,其中在该热处理期间,在该基材的与用所述至少一种激光辐射处理的面相反的面温度不超过100℃。

14. 根据前述权利要求6的方法,其中该激光线的平均宽度在40至70微米的范围内。

15. 根据前述权利要求7的方法,其中该激光线的长度在30至60cm的范围内。

16. 根据前述权利要求10的方法,其中该基材具有至少一个大于3m的维度。

17. 根据前述权利要求11的方法,其中该金属层是基于银或者钼的金属层。

18. 根据前述权利要求12的方法,其中在该热处理期间由该涂层经受的温度为至少400℃。

19. 根据前述权利要求13的方法,其中在该热处理期间,在该基材的与用所述至少一种激光辐射处理的面相反的面温度不超过50℃。

20. 根据前述权利要求13的方法,其中在该热处理期间,在该基材的与用所述至少一种激光辐射处理的面相反的面温度不超过30℃。

21. 使用以至少一根激光线的形式聚焦在涂层上的脉冲或者连续激光辐射来热处理沉积在基材上的涂层的装置,其中该激光辐射的波长为400至1500nm,其特征在于,该装置包括:

- 一个或多个激光源以及能够产生至少一根激光线的成形和重定向的光学装置,该激光线在运行中能具有最多 $3\text{mm}\cdot\text{mrad}$ 的并在使该激光线聚焦在所述涂层上的位置进行测量的光束参数积BPP,至少 $200\text{W}/\text{cm}$ 的除以占空比的平方根的线功率密度,至少20毫米的长度,和沿着该激光线的宽度分布,该宽度分布使得平均宽度为至少30微米并且在最大宽度和最小宽度之间的差值为平均宽度值的最多15%,和

- 在运行中能够在基材和该激光线之间产生其速度为至少3米/分钟的相对位移运动的位移工具。

用于制备经涂覆基材的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及提供有涂层的基材使用激光辐射的热处理。

背景技术

[0002] 在微电子学领域中已知沉积在基材上的涂层(例如由硅制成的涂层)使用聚焦激光光线(典型地在紫外线中发射的受激准分子激光器)进行热处理。这些方法通常用于通过硅的局部熔化和在冷却时重结晶从非晶态硅获得多晶硅。传统地,在微电子学中使用的基材的优异的平面性、它们的小尺寸和在这种类型工业中的典型工业环境允许非常精确地使基材设置在激光焦点以均匀地并且最佳地处理整个基材。缓慢的处理速度允许使用在气垫上的工作台系统以位移该基材。必要时,允许控制该基材相对于激光焦点的位置的系统可以校正可能的平面性缺陷或者低频振动的存在。这种控制系统与使用的缓慢处理速度是可相容的。

[0003] 激光处理现在用于热处理在用于不同工业应用的玻璃或者有机聚合物基材上的层:举例来说,可以提到包含TiO₂基涂层的自清洁窗玻璃的制备,包含用包含至少一个银层的多层堆叠体涂覆的玻璃基材的低辐射性窗玻璃的制备(其描述在申请W02010/142926中),或者包含透明并且导电的(TCO)薄层的用于光电池的大尺寸化基材的制备(其描述在申请W02010/139908中)。

[0004] 工业和经济背景在这里是完全不同的。典型地,待处理的基材可以是其表面积为约6*3m²的非常大尺寸的玻璃片材,因此其平面性不能进行精确地控制(例如在±1毫米内),它们在离开沉积机器(例如通过阴极溅射)时在工业传送带上以高速进行移动(有时大约10m/分钟或更高),因此是在产生振动(其可能是大的)的工业环境中。因此,待处理的涂层的每个点相对于该激光的焦平面的位置可以显著变化,引起强烈的处理不均匀性。该基材的高位移速度使得设置用于机械控制该基材的位置的系统是极其棘手的甚至不可能的。

[0005] 因此存在提供允许在困难的工业环境中经济地、均匀地并且以高速处理具有平面性缺陷的基材的激光处理方法的需要。

发明内容

[0006] 为此目的,本发明一个主题是用于获得在其至少一面的至少一部分上提供有涂层的基材的方法,该方法包括在所述基材上沉积所述涂层的步骤,然后使用以至少一根激光光线的形式聚焦在所述涂层上的脉冲或者连续激光辐射热处理所述涂层的步骤,激光辐射的波长在400-1500nm范围内,所述热处理使得在基材和该或者每根激光线之间产生其速度为至少3米/分钟的相对位移运动,该或者每根激光线具有最多3mm.mrad的并在使该或者每根激光线聚焦在所述涂层上的位置进行测量的光束质量因子(BPP),至少200W/cm的除以占空比(rapport cyclique)的平方根的线功率密度,至少20毫米的长度和沿着该或者每根线的宽度分布,该宽度分布使得平均宽度为至少30微米并且在最大宽度和最小宽度之间的差值为平均宽度值的最多15%。

[0007] 本发明的另一主题为使用以至少一根线的形式聚焦在所述涂层上的脉冲或者连续激光辐射以热处理沉积在基材上的涂层的装置,该激光辐射的波长为400至1500nm,包括:

[0008] - 一个或多个激光源以及能够产生至少一根激光线的成形和重定向的光学装置,该激光线在运行中可具有最多3mm.mrad的并在使该或者每种激光线聚焦在所述涂层上的位置进行测量的光束质量因子(BPP),至少200W/cm的除以占空比的平方根的线功率密度,至少20毫米的长度和沿着该或者每根线的宽度分布,该宽度分布使得平均宽度为至少30微米并且在最大宽度和最小宽度之间的差值为平均宽度值的最多15%,和

[0009] - 在运行中能够在基材和该或者每根激光线之间产生其速度为至少3米/分钟的相对位移运动的位移工具。

[0010] 本发明人已经可以证实适合的波长、适合的光束质量因子、适合的线功率密度和适合的激光线宽度的结合选择允许均匀地处理该基材,同时容忍相对于该激光焦点的距离的大的变化。均匀的处理被理解为表示这样的处理,该处理使得在该处理期间在每个点达到的温度(相对于目标温度)改变不超过15%,特别地10%,甚至5%(相对值)。这样,获得的性质(电阻率、辐射性、光催化活性、在反射或者吸收中的外观,根据所处理的层的类型)在该基材的整个表面上是显著均匀的。有利地,并且由于上述的选择,当从涂层至该激光的焦平面的距离改变 ± 1 毫米时,该或者每根激光线的宽度和/或该涂层达到的温度改变最多10%(相对值)。

[0011] 优选地,通常是基本上水平的基材在传送带上面对该或者每根激光线移动,该或者每根激光线是固定的并且基本上垂直于该移动方向进行设置。该或者每根激光线可以被设置在基材的上面和/或下面。

[0012] 其它实施方案当然是可能的。例如,该基材可以是固定的,该或者每根激光线面对基材进行移动,特别地使用移动台架。该或者每根激光线还可以不垂直于移动方向而是沿着任何可能的角度倾斜地进行设置。基材还可以在不是水平的而是垂直的平面上或者沿着任何可能的取向进行移动。

[0013] 激光辐射优选通过包括一个或多个激光源以及成形和重定向的光学装置的组件产生。

[0014] 激光源典型地是激光二极管或者纤维激光器。激光二极管允许相对于电源功率经济地达到高功率密度(对于小的空间要求(encombrement))。纤维激光器的空间要求是甚至更小的,并且获得的线功率密度甚至可以是更高的,然而对于更大的成本而言。

[0015] 产生自激光源的辐射可以是连续的或者脉冲的,优选是连续的。按照常例,占空比被定义为在激光脉冲的持续时间和在两个连续的脉冲之间的时间之间的比率。当辐射是连续的时,占空比等于1,使得除以占空比的平方根的线功率密度等于线功率密度。当辐射是脉冲的时候,重复频率有利地是至少10kHz,特别地15kHz,甚至20kHz,以便与使用的高行进速度是可相容的。

[0016] 该或者每根激光线的辐射的波长优选为800至1100nm,特别地800至1000nm。在选自808nm、880nm、915nm、940nm或者980nm的波长发射的高功率激光二极管经证明是特别适合的。

[0017] 该成形和重定向的光学装置优选包含透镜和反射镜,并且用作为用于使辐射定

位、均匀化和聚焦的工具。

[0018] 定位工具的目的是必要时沿着线布置由激光源发射的辐射。它们优选包含反射镜。均匀化工具的目的是使激光源的空间曲线重叠以获得沿着整个线的均匀线功率密度。均匀化工具优选包含能够使入射光束分离为二次光束并且使二次光束再组合为均匀线的透镜。辐射聚焦工具允许使辐射以具有希望长度和宽度的线的形式聚焦在待处理的涂层上。聚焦工具优选包含聚光透镜。

[0019] 线的“长度”理解为表示在该涂层的表面上进行测量的该线的最大维度，和“宽度”理解为表示在相对于最大维度的方向横向中的维度。按照常例，在激光领域，该线的宽度 w 对应于在该光束的轴（在那里辐射强度为最大值）和点（其中辐射强度等于最大强度乘以 $1/e^2$ ）之间的距离（沿着这种横向）。如果激光线的纵向轴被称为 x ，可以定义沿着这种轴的宽度分布称为 $w(x)$ 。

[0020] 该或者每根激光线的平均宽度优选为至少35微米，特别地为40至100微米或者40至70微米。在整个本文中，术语“平均”理解为表示算术平均值。在该线的整个长度上，宽度分布是窄的以避免任何处理不均匀性。因此，在最大宽度和最小宽度之间的差值优选为该平均宽度值的最多10%。这种数字优选为最多5%甚至3%。

[0021] 该或者每根激光线的长度优选为至少10cm或者20cm，特别地为从20或者30至100cm，特别地从20或者30至75cm，甚至从20或者30至60cm的范围内。

[0022] 该成形和重定向的光学装置，特别地定位工具可以手动地或者借助于允许远距离地调节它们的定位的执行器(actuateurs)进行调节。这些执行器(典型地压电电动机或者cales)可以手动地进行控制和/或自动地进行调节。在后者情况下，优选使执行器与检测器以及与反馈回路连接。

[0023] 至少一部分激光组件，甚至所有激光组件，优选被布置在密封盒子中，其有利地进行冷却，尤其进行通风，以便确保它们的热稳定性。

[0024] 激光组件优选被安装在称为“桥”的基于金属元素的刚性结构上，该刚性结构典型地由铝制成。该结构优选不包含大理石片(plaque de marbre)。该桥优选与传送工具平行地进行设置使得该或者每根激光线的焦平面保持与待处理的基材的表面平行。优选，该桥包括至少四个脚，其高度可以独立进行调节以确保在任何情况下平行设置。该调节可以通过位于每个脚位置的发动机（与距离传感器相连）或者手动地自动地提供。该桥的高度可以进行调节（手动地或者自动地）以考虑待处理的基材的厚度并且以因此保证该基材的平面与该或者每根激光线的焦平面重合。

[0025] 除以占空比的平方根的线功率密度优选为至少300W/cm，有利地350或400W/cm，特别地450W/cm，甚至500W/cm甚至550W/cm。除以占空比的平方根的线功率密度甚至有利地为至少600W/cm，特别地800W/cm，甚至1000W/cm。当激光辐射是连续的时候，占空比等于1，使得该数字对应于线功率密度。线功率密度在该或者每根激光线聚焦在涂层上的位置上进行测量。它可以通过沿着该线设置功率检测器（例如量热式功率计，特别地如来自Coherent Inc公司的Beam Finder S/N 2000716功率计）进行测量。该功率有利地在该或者每个线的整个长度上均匀地进行分布。优选，在最高功率和最低功率之间的差值等于低于该平均功率的10%。

[0026] 除以占空比的平方根的提供给该涂层的能量密度优选为至少20 J/cm²，甚至30

J/cm²。还是在这里,当该激光辐射是连续的时候,该占空比等于1。

[0027] 经常地称为“光束参数积”或BPP的光束质量因子对应于该线的平均宽度乘以它的发散度(divergence)的乘积。光束质量因子优选为最多2.6mm.mrad,特别地2mm.mrad,甚至1.5或者1mm.mrad。根据某些实施方案,光束质量因子是最多0.7mm.mrad,特别地0.6mm.mrad,甚至0.5mm.mrad,甚至0.4mm.mrad或0.3mm.mrad。

[0028] 根据本发明的热处理特别好地适合于处理在该激光的波长时弱吸收性的层。该涂层在该激光的波长的吸收优选是至少5%,特别地10%。它有利地为最多90%,特别地80%或者70%,甚至60%或者50%,甚至40%或30%。

[0029] 在该热处理期间由该涂层经受的温度优选为至少300℃,特别地350℃,甚至400℃。

[0030] 优选地,在该热处理期间,在与被涂覆的面相反的面上的基材温度不超过100℃,特别地50℃,甚至30℃。

[0031] 当使用数根激光线时,优选的是,它们进行设置使得该多层堆叠体的整个表面积得到处理。该或者每根线优选与该基材的运行方向垂直地进行设置,或者倾斜地进行设置。该不同线可以同时地或者以时间交错方式处理该基材。重要的是,处理该整个表面积。

[0032] 激光辐射部分地被该待处理的涂层反射和部分地透射穿过该基材。出于安全原因,优选地在这些被反射和/或透射的辐射的路径中设置辐射终止工具。它典型地将为通过流体(特别地水)循环进行冷却的金属盒。为了防止被反射的辐射伤害激光组件,该或者每根激光线的传播轴优选与该基材的法线形成非零的角度,典型地5°至20°的角度。

[0033] 为了增强该处理的效率,优选的是,使该透射穿过该基材的和/或被涂层反射的(主要)激光辐射的至少一部分在所述基材的方向中进行重定向以形成至少一个二次激光辐射,其优选在与主激光辐射在相同位置上冲击该基材,有利地具有相同的聚焦深度和相同的轮廓。该或者每根二次激光辐射的形成有利地使用仅仅包括选自反射镜、棱镜和透镜的光学元件的光学组装件,特别地由两个反射镜和透镜或者由棱镜和透镜组成的光学组装件。通过回收该损失的主要辐射的至少一部分和通过使它重定向朝向基材,该热处理得到显著地改善。使用透射穿过该基材的该部分主要辐射(“透射”方式)或者被该涂层反射的该部分主要辐射(“反射”方式),或者任选地使用该两者的选择取决于该层的性质和该激光辐射的波长。

[0034] 当该基材进行移动时,特别地平移地移动时,它可以使用任何机械传送工具,例如使用平移行进的带、辊或者托盘进行移动。该传送系统允许控制和调节该移动速度。该传送工具优选包括刚性机架和多个辊。该辊的节距有利地在50至300毫米的范围内。该辊优选包含金属环,典型地由钢制成,用塑料包裹进行覆盖。该辊优选地被安装在具有降低间隙的轴承上,典型地以每轴承三个辊的比例进行安装。为了确保该传送平面的完美平面性,每个辊的设置有利地是可调节的。所述辊优选地使用由至少一个发动机驱动的传动齿轮或者链条,优选切向链条(*chaînes tangentielle*)进行移动。

[0035] 该传送工具优选使得在该或者每根激光线的位置,在该基材的每个点和该或者每根激光线的焦平面之间的距离的绝对值为最多1毫米,特别地0.5毫米,甚至0.3毫米,甚至0.1毫米。

[0036] 如果该基材用柔性聚合有机材料制成的话,所述移动可以使用呈一系列辊形式的

膜前进系统进行。在这种情况下,平面性可以通过适当选择在辊之间的距离进行确保,同时考虑基材的厚度(并因此它的柔韧性)和该热处理可以对可能的下垂的产生具有的影响。

[0037] 当该激光线在移动中时,需要提供位于在该基材的上面或者下面的用于移动该激光组件(激光源和成形和重定向的光学装置)的系统。该处理时间通过该激光线的移动速度进行调节。该激光组件可以进行移动,例如使用在任何方向的自动机械,必要时允许处理弯曲基材(如,例如弯曲玻璃基材)的自动机械。

[0038] 在该基材和该或者每根激光线之间的相对位移运动的速度有利地为至少4m/min,特别地5m/min甚至6m/min或者7m/min,或8m/min甚至9m/min或者10m/min。根据某些实施方案,特别地当该涂层在该激光长度的吸收是高的时候或者当该涂层可以以高沉积速率进行沉积时,在该基材和该或者每根激光线之间的相对位移运动的速度为至少12m/min或者15m/min,特别地20m/min甚至25或者30m/min。为了确保处理是尽可能均匀的,在该基材和该或者每根激光线之间的相对位移运动的速度在该处理期间改变相对于它的额定值最多10%(在相对方面),特别地为2%甚至1%。

[0039] 当然,该基材和该激光的所有相对位置是可能的,只要该基材的表面可以被适当地照射。更一般地,基材将水平地或者基本上水平地进行设置,但是它还可以垂直地进行设置,或者以任何可能的倾斜度进行设置。当基材水平地进行设置时,激光源通常进行设置以便照射该基材的上侧面。激光源还可以照射该基材的下侧面。在这种情况下,对于该基材支持系统,任选地基材传送系统(当该基材是运动时),需要使辐射进入待照射的区域。这是例如当使用传送辊时的情况:因为该辊是分开的,可以在位于两个连续辊之间的区域中设置该激光源。

[0040] 当该基材的两面要进行处理时,可以使用数个位于该基材的两侧的激光源,无论基材是在水平的、垂直的或者沿着任何倾斜的位置中。这些激光源可以是相同的或者不同的,特别地它们的波长可以是不同的,尤其对于待处理的涂层的每个进行调节。举例来说,位于该基材的第一面上的第一涂层(例如低辐射性涂层)可以通过例如在可见光中或者在近红外线中发射的第一激光辐射进行处理,而位于所述基材的第二面上的第二涂层(例如光催化涂层)可以通过例如在红外线中发射的第二激光辐射进行处理。

[0041] 根据本发明的热处理装置可以被集成到层沉积作业线中,例如通过磁场增强的阴极溅射(磁控管方法)的沉积作业线或化学气相沉积(CVD)作业线,特别地等离子体增强的化学气相沉积(PECVD)作业线,在真空下或在大气压下的等离子体增强化学气相沉积(AP-PECVD)作业线。通常,该作业线包括基材搬运装置,沉积单元,光控制装置和堆叠装置。例如基材在传送辊上行进,连续地通过每个装置或每个单元。

[0042] 根据本发明的热处理装置优选位于刚好在该涂层沉积单元后,例如在该沉积单元的出口。该经涂覆基材因此可以在已经沉积该涂层之后,在该沉积单元的出口并在光控制装置之前,或在光控制装置之后并且在该基材堆叠装置之前在线进行处理。

[0043] 该热处理装置还可以被集成到该沉积单元中。例如,该激光可以被引入到该阴极溅射沉积单元的腔室之一中,特别地在其中大气被抽空的,尤其在 10^{-6} 毫巴至 10^{-2} 毫巴的压力下的腔室中。该热处理装置还可以被设置在该沉积单元外部,但为了处理位于在所述单元内部的基材。为此目的,提供对所使用的辐射波长是透明的舷窗是足够的,穿过该舷窗该激光辐射可以处理该层。因此在相同的单元中在随后沉积另一个层之前处理层(例如银层)

是可能的。

[0044] 无论该热处理装置在沉积单元外面或被集成到在其中,这些“在线”方法优选地是涉及离线操作的方法(*procédé en reprise*),在该方法中将需要在沉积步骤和热处理之间堆叠该玻璃基材。

[0045] 然而,其中在与实施该沉积的地点不同的地点(例如在进行该玻璃的转化的地点)中实施根据本发明的热处理的情况下,离线操作的方法可以具有优点。该热处理装置因此可以被集成到与该层沉积作业线不同的作业线中。例如,它可以被集成到多重装配玻璃(尤其双或三重窗玻璃)制备作业线中,或集成到层压窗玻璃的制备作业线中,或集成到弯曲和/或淬火窗玻璃的制备作业线中。该经层压或者弯曲或者淬火的窗玻璃都可以用作为建筑窗玻璃或者汽车窗玻璃。在这些不同的情况中,根据本发明的热处理优选在制备多层窗玻璃或层压窗玻璃之前进行实施。然而,热处理可以在制备双重窗玻璃或者层压窗玻璃之后进行实施。

[0046] 该热处理装置优选被设置在密闭腔室中,该密闭腔室允许通过防止与激光辐射的任何接触来保护人们和允许防止任何污染,特别地污染该基材,光学装置或者处理区域。

[0047] 该多层堆叠体可以通过任何类型方法被沉积在该基材上,所述方法特别地为产生主要为无定形的或纳米晶体化的层的方法,如阴极溅射方法,特别地磁场增强的溅射方法(磁控管方法),等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法,真空蒸发方法或溶胶凝胶法。

[0048] 优选,该多层堆叠体通过阴极溅射,尤其通过磁场增强的溅射方法(磁控管方法)进行沉积。

[0049] 为了更大的简单性,该多层堆叠体的热处理优选在空气和/或大气压中进行实施。然而,该多层堆叠体的热处理可以在与真空沉积腔室的相同内部中,例如在随后的沉积之前进行实施。

[0050] 该基材优选由玻璃制成或者由有机聚合物制成。它优选是透明的、无色的(它这时是明亮玻璃或极明亮玻璃)或有色的,例如蓝色、灰色、绿色或青铜色。该玻璃优选地是钠-钙-硅类型,但是它还可以由硼硅酸盐或者铝硼硅酸盐类型玻璃制成。该优选的有机聚合物是聚碳酸酯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚对苯二酸乙二醇酯(PET),聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),或含氟聚合物,如乙烯四氟乙烯(ETFE)。该基材有利地具有至少一个大于或等于1m或者2m甚至3m的维度。该基材的厚度通常为0.5毫米至19毫米,优选0.7至9毫米,特别地2-8毫米,甚至4-6毫米。该基材可以是平面的或弯曲的,甚至挠性的。

[0051] 该玻璃基材优选是浮法玻璃类型,即能够已经通过其在于将该熔化玻璃倾倒在熔融锡浴(“漂浮”浴)上的方法获得。在这种情况下,待处理的涂层可以同样好地被沉积在该基材的“锡”面上和在“大气”面上。该术语“大气面”和“锡面”被理解为表示该基材分别地与在漂浮浴上方的大气接触的面和与熔融锡接触的面。该锡面包含低的表面量的已经扩散在该玻璃的结构中的锡。该玻璃基材还可以通过两个辊之间的辊轧获得,其为特别地允许在该玻璃的表面上印刷图案的技术。

[0052] 热处理优选用于改善该涂层的结晶,特别地通过提高该晶体的尺寸和/或晶相的量来进行。该热处理还可以用来氧化金属层或者为亚化学计量氧的金属氧化物层,任选地通过促进特定晶相的生长。

[0053] 优选地,该热处理步骤不使用该涂层的熔化甚至部分熔化。在其中该处理用来改

善该涂层的结晶的情况下,热处理允许提供足够的能量以通过晶体围绕在涂层中已经存在的晶核生长(同时保持为固相)的物理化学机理来促进该涂层的结晶。这种处理不使用通过从熔融材料开始的冷却的结晶机理,一方面因为这将需要极其高温,和另一方面因为它通过改变例如它的光学外观而将能够改变该涂层的厚度或者折光指数,并因此它的性质。

[0054] 经处理的涂层优选包括选自金属层(特别地基于银或者钼或者由其组成)、氧化钛层和透明导电层的薄层。

[0055] 该透明导电层典型地基于混合氧化铟锡(称为“ITO”),基于混合氧化铟锌(称为“IZO”),基于镓掺杂的或者铝掺杂的氧化锌,基于铌掺杂的氧化钛、基于锡酸镉或者锌、基于用氟和/或用锑掺杂的氧化锡。这些不同的层具有是透明的然而导电的或者半导电的层的特性,并且用于其中这两种性质是必要的许多系统中:液晶显示器(LCD)、日光或者光电收集器,电致变色的或者电致发光的装置(特别地LED、OLED)等等。它们的厚度,通常由希望的薄层电阻支配,典型地为50至1000nm,包括端值。

[0056] 该薄金属层,例如基于金属银,而且基于金属钼或者金属铌的薄金属层,具有导电和红外辐射反射性质,因此它们用在日光控制窗玻璃,特别地防晒窗玻璃(其目的在于降低入射的太阳能的量)或者低辐射性窗玻璃(其目的在于降低消散在建筑物或者交通工具的外部的能量的量)中。它们的物理厚度典型地为4至20nm(包括端值)。低辐射性多层堆叠体经常可以包含数个银层,典型地两或三个银层。该或者每个银层通常被介电层围绕,该介电层保护它不受腐蚀并且允许调节该涂层的在反射中的外观。钼经常地用作为用于基于 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 的光电池的电极材料,其中 x 为0-1。根据本发明的处理允许降低它的电阻率。其它金属可以根据本发明进行处理,如,例如钛,目的特别地为使它氧化并且获得光催化氧化钛层。

[0057] 当待处理的涂层是低辐射性多层堆叠体时,它优选包括,从基材开始,第一涂层(其包含至少一个第一介电层,至少一个银层,任意的上阻隔层)和第二涂层(包含至少一个第二介电层)。

[0058] 优选地,该或者每个银层的物理厚度为6至20nm。

[0059] 该上阻隔层用来在沉积随后的层期间(例如如果该后面的层在氧化或者氮化气氛下进行沉积)和在任意的淬火或者弯曲类型的热处理期间保护银层。

[0060] 该银层还可以被沉积在下阻隔层上并且与下阻隔层接触。该多层堆叠体因此可以包括围绕该银层或者每个银层的上阻隔层和/或下阻隔层。

[0061] 阻隔层(下阻隔层和/或上阻隔层)通常基于选自镍、铬、钛、铌的金属或者这些不同金属的合金。特别地可以提及镍钛合金(尤其是包含约50重量%的每种金属的那些)或者镍铬合金(尤其是包含80重量%镍和20重量%铬的那些)。该上阻隔层还可以由数个重叠的层,例如,在远离该基材的方向上,钛层然后镍合金层(尤其镍铬合金)构成;或者反之亦然。该提到的不同的金属或合金还可以进行部分氧化,尤其可以具有亚化学计量的氧(例如 TiO_x 或 NiCrO_x)。

[0062] 这些阻隔层(下阻隔层和/或上阻隔层)是非常薄的,通常具有低于1nm的厚度,以便不影响该多层堆叠体的光透射,并且在根据本发明的热处理期间可以进行部分氧化。通常,该阻隔层是牺牲层,其能够俘获来自大气或来自该基材的氧,因此防止该银层氧化。

[0063] 第一和/或第二介电层典型地是氧化物(尤其氧化锡),或者优选氮化物,尤其氮化

硅(特别地对于更远离该基材的第二介电层)。通常,该氮化硅可以进行掺杂,例如用铝或硼掺杂,以便使得它更容易通过阴极溅射工艺进行沉积。掺杂度(对应于相对于硅的量的原子百分率)通常不超过2%。这些介电层的功能是保护银层不受化学或机械侵蚀并且还借助于干涉现象影响该多层堆叠体的光学性质,尤其在反射中的光学性质。

[0064] 第一涂层可以包含一个介电层或多个,典型地2至4个介电层。第二涂层可以包含一个介电层或多个,典型地2至3个介电层。这些介电层优选由选自氮化硅、氧化钛、氧化锡和氧化锌或者它们的任一种混合物或者固溶体(例如氧化锡锌或者氧化钛锌)的材料制成。无论是在第一涂层中或者是在第二涂层中,介电层的物理厚度,或者所有的介电层的总物理厚度,优选地为15至60nm,尤其20至50nm。

[0065] 第一涂层优选包括,直接地在该银层下方或在该任选的下阻隔层下方,润湿层,其功能是提高该银层的湿润和粘结。氧化锌,尤其当用铝掺杂时,被证明在这方面是特别有利的。

[0066] 第一涂层还可以包含,直接地在该润湿层下方,光滑层,其是部分地或者完全地无定形的混合氧化物(并因此具有非常低的粗糙度),其功能是促进润湿层沿着优先的结晶取向的生长,由此通过外延现象促进银结晶。该光滑层优选由至少两种选自以下的金属的混合氧化物组成:Sn,Zn,In,Ga和Sb。优选的氧化物是铟掺杂的氧化铟锡。

[0067] 在第一涂层中,该润湿层或该任选的光滑层优选被直接地沉积在第一介电层上。第一介电层优选地被直接地沉积在该基材上。为了最佳地调节该多层堆叠体的光学性质(尤其在反射中的外观),或者,第一介电层可以被沉积在另一个氧化物或氮化物层(例如氧化钛层)上。

[0068] 在第二涂层内,第二介电层可以被直接地沉积在该银层上,或优选在上阻隔涂层上,或在其它用于调节该多层堆叠体的光学性质的氧化物或氮化物层上。例如,氧化锌层,尤其用铝掺杂的氧化锌层,或氧化锡层,可以被设置在上阻隔层和第二介电层之间,该第二介电层优选地由氮化硅制成。氧化锌,尤其铝-掺杂的氧化锌,允许改善在该银和所述上方层之间的粘合作用。

[0069] 因此,根据本发明处理的多层堆叠体优选包括至少一个ZnO/Ag/ZnO序列。该氧化锌可以用铝掺杂。下阻隔层可以被设置在银层和下邻层之间。替代地或另外地,上阻隔层可以被设置在银层和上邻层之间。

[0070] 最后,第二涂层可以在上面有顶层,有时在本领域中被称为“外涂层”。该多层堆叠体的最后层,因此与环境空气接触的层,用来保护多层堆叠体不受任何机械侵蚀(划痕等等)或者化学侵蚀。这种外涂层通常是非常薄的以便不干扰该多层堆叠体在反射中的外观(它的厚度典型地为1-5nm)。它优选基于氧化钛或混合氧化锡锌,其尤其用铟掺杂,以亚化学计量的形式进行沉积。

[0071] 该多层堆叠体可以包含一个或多个银层,尤其两或三个银层。当多个银层存在时,上面介绍的一般结构可以进行重复。在这种情况下,与给出的银层有关的第二涂层(并因此位于这种银层的上方)通常与第一涂层(其与随后的银层有关)重合。

[0072] 基于氧化钛的薄层具有是自清洁(通过在紫外辐射作用下促进有机化合物的降解和在水径流作用下除去无机污物(粉尘))的特性。它们的物理厚度优选地为2至50nm,特别地5至20nm,包括端值。

[0073] 该提到的不同层具有共同的特性：当它们为至少部分地结晶的状态时，它们的性质会得到改善。通常设法最大地提高这些层的结晶度（结晶材料的质量比例或体积比例）和晶粒的尺寸（或通过X-射线衍射法进行测量的相干衍射区域的尺寸），甚至在某些情况下促进特定的结晶形式。

[0074] 在氧化钛的情况下，众所周知，以锐钛矿形式结晶的氧化钛在有机化合物降解方面是比无定形氧化钛或者以金红石或者板钛矿形式结晶的氧化钛更加有效的。

[0075] 还已知，具有高结晶度并因此低残留含量的无定形银的银层具有比主要无定形银层更低的辐射性和更低的电阻率。这些层的导电性和低辐射性因此得到改善。

[0076] 类似地，上述的透明导电层，尤其基于掺杂的氧化锌、用氟掺杂的氧化锡或者用锡掺杂的氧化铟的那些，当它们的结晶度是高的时候，具有更高的导电性。

[0077] 优选地，当该涂层是导电的时候，它的薄层电阻通过该热处理降低了至少10%，甚至15%，甚至20%。在这里它是相对于在处理之前的薄层电阻的值的相对降低。

[0078] 其它涂层可以根据本发明进行处理。非限制性地，尤其可以提到基于CdTe或者黄铜矿（例如 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 类型，其中x为0至1）或者由其组成的涂层。还可以提及瓷漆类型（例如通过丝网印刷进行沉积），或者涂料或者清漆类型（典型地包含有机树脂和颜料）的涂层。

[0079] 根据本发明获得的经涂覆的基材可以在简单的、多重的或者层压窗玻璃、反射镜和玻璃墙覆盖层中使用。如果该涂层是低辐射性多层堆叠体，和在包含至少两个通过充气腔分离的玻璃片材的多重窗玻璃的情况下，该多层堆叠体优选地被设置在与所述充气腔接触的面上，尤其在相对于外界的面2上（即在该基材与该建筑物外部接触的面上，其与朝向外界的面相对），或在面3上（即在从面对外界的建筑物外部开始的第二基材的面上）。如果该涂层是光催化层，它优选地被设置在面1上，因此与该建筑物外界接触。

[0080] 根据本发明获得的经涂覆基材还可以用于光电池或者光伏玻璃板或者太阳能电池板中，根据本发明处理的涂层为例如在基于黄铜矿（特别地 $\text{CIGS-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 类型，x为0至1）的、或者基于无定形和/或多晶硅的、或基于CdTe的多层堆叠体中的基于 ZnO:Al 或Ga的电极。

[0081] 根据本发明获得的经涂覆基材还可以用于LCD（液晶显示器）、OLED（有机发光二极管）或者FED（场致发射显示器）类型的显示屏中，根据本发明处理的涂层是例如ITO导电层。它们还可以用于电致变色的窗玻璃中，根据本发明处理的薄层是例如透明导电层，如在申请FR-A-2833107中教导的透明导电层。

具体实施方式

[0082] 本发明借助于以下非限制性的示例性实施例进行举例说明。

[0083] 实施例1

[0084] 通过磁控管阴极溅射将包含银层的低辐射性多层堆叠体沉积在4毫米厚的表面积是 $600 \times 3210 \text{cm}^2$ 的明亮玻璃基材上。

[0085] 在下面的表1指出了该多层堆叠体的每个层的物理厚度，用nm表示。第一行对应于最远离基材的与自由空气接触的层。

[0086]

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

[0087] 表1。

[0088] 在下面的表2总结了用于不同层的沉积参数。

[0089]

层	使用的靶	沉积压力	气体
Si ₃ N ₄	为92:8wt%的Si:Al	1.5×10^{-3} mbar	为45%的Ar/(Ar+N ₂)
TiO ₂	x为大约1.9的TiO _x	1.5×10^{-3} mbar	为95%的Ar/(Ar+O ₂)
ZnSnSbO _x	为34:65:1wt%的SnZn:Sb	2×10^{-3} mbar	为58%的Ar/(Ar+O ₂)
ZnO:Al	为98:2wt%的Zn:Al	2×10^{-3} mbar	为52%的Ar/(Ar+O ₂)
Ti	Ti	2×10^{-3} mbar	Ar
Ag	Ag	2×10^{-3} mbar	为100%的Ar

[0090] 表2。

[0091] 该基材然后使用十一根具有30cm长度的激光线进行热处理,激光线进行设置使得该基材的整个宽度得到处理。该激光源是发射连续辐射的激光二极管,该连续辐射的波长是915nm或者980nm,呈聚焦在涂层上的线的形式。

[0092] 用它的多层堆叠体涂覆的基材被设置在辊式传送机上,在每根激光线的焦平面的位置上,并且在每根激光线下以5m/分钟的速度行进,该速度改变不超过1%(在相对方面)以上。

[0093] 在运行期间,每根激光线的线功率密度是400W/cm,每根线的平均宽度是53微米,并且光束质量因子(光束参数积)为2.5mm.mrad。

[0094] 这样,当从涂层至该激光的焦平面的距离改变±0.5毫米时,每根激光线的宽度改变最多10%(在相对方面)。

[0095] 此外,每根线的宽度在该每根线的长度上是均匀的,使得对于每根线,在最大宽度和最小宽度之间的差值等于该平均值的3%(即1.5微米)。

[0096] 该涂层非常均匀地进行处理,该涂层的薄层电阻在该涂层的任一点从18%降低至21%(在相对方面),而不产生光学缺陷。

[0097] 实施例2

[0098] 该实施例与实施例1不同在于使用十五根具有22cm长度的并置的激光线,以形成具有3.3m长度的单一线。每根激光线的线功率密度是500W/cm,每根线的平均宽度是50微米,和光束质量因子为1.1mm.mrad。这样,当从该涂层至该激光的焦平面的距离改变±1毫米时,每根激光线的宽度改变最多10%(在相对方面)。在这里该处理还是非常均匀的,该涂层不具有任何光学缺陷。

[0099] 对比实施例1

[0100] 该对比实施例与实施例1不同在于光束质量因子是6.2mm.mrad。

[0101] 在这种情况下,当从该涂层至该激光的焦平面的距离改变 ± 0.5 毫米时,每根激光线的宽度改变约50%(在相对方面)。

[0102] 在处理之后,观察到薄层电阻的损失在该基材的整个表面上不是均匀的。虽然在某些位置它达到20%至21%,但是它在该基材的某些区域中仅仅是3%,这是由于在该基材和该焦平面之间的距离的变化(由于该基材的平面性缺陷和其以高速的传送所产生)。

[0103] 对比实施例2

[0104] 该实施例与实施例2不同在于光束质量因子是4mm.mrad。

[0105] 在这种情况下,当从涂层至该激光的焦平面的距离改变 ± 1 毫米时,每根激光线的宽度改变约90%(在相对方面)。

[0106] 如同对比实施例1,薄层电阻的损失不是均匀的。

[0107] 对比实施例3:

[0108] 该实施例与实施例1不同在于线功率密度是180W/cm。在这种情况下,由于该处理引起的薄层电阻的损失是过低的,因为该涂层没有达到允许其结晶的适当温度。

[0109] 为了能够达到希望的温度,需要使每根线的平均宽度降低至11微米。然而在这种情况下,当从该涂层至该激光的焦平面的距离改变 ± 0.5 毫米时,每根激光线的宽度改变因子为10。考虑到大尺寸的基材的平面性缺陷、其传送和振动,该处理这时不是均匀的,薄层电阻的损失作为该基材的表面的区域的函数而明显改变。

[0110] 对比实施例4:

[0111] 该实施例与实施例2不同在于线功率密度是180W/cm。还是在这种情况下,由于该处理产生的薄层电阻的损失是过低的,因为该涂层没有达到允许其结晶的适当温度。

[0112] 为了能够达到希望的温度,需要使每根线的平均宽度降低至7微米。然而,在这种情况下,当从该涂层至该激光的焦平面的距离改变 ± 1 毫米时,每根激光线的宽度改变因子为22。考虑到大尺寸的基材的平面性缺陷、其传送和振动,该处理这时不是均匀的,薄层电阻的损失作为该基材的表面的区域的函数而明显改变。

[0113] 对比实施例5

[0114] 该实施例与实施例1不同在于每根线在宽度方面不是均匀的。虽然平均宽度仍然是53微米,宽度分布使得在最大宽度和最高宽度之间的差值等于13微米,即该平均值的25%。该处理这时是非均一的:该层由于该激光处理的过高强度而局部退化(在其中该线的宽度是最小的区域中),同时导致在视觉上是不可接受的点状的光学缺陷的外观和仅仅13%至14%的(在相对方面)薄层电阻的总损失。