



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106605290 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201580048670.3

(22)申请日 2015.08.20

(30)优先权数据

1458520 2014.09.11 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2015/052238 2015.08.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/038269 FR 2016.03.17

(71)申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72)发明人 L.卡诺瓦 E.米蒙 B.迪博

(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

(51)Int.Cl.

H01L 21/02(2006.01)

H01L 21/268(2006.01)

H01L 21/67(2006.01)

H01L 21/677(2006.01)

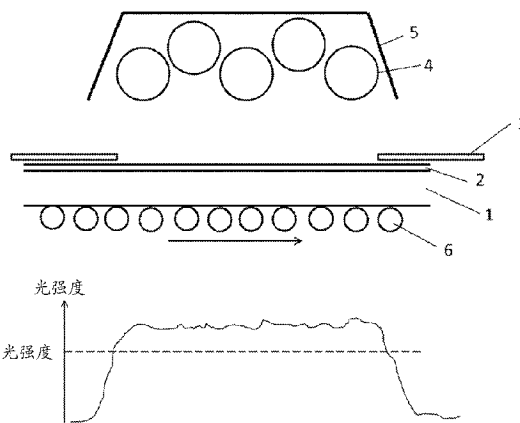
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

使用闪光灯的退火方法

(57)摘要

本发明涉及用于载有涂层的基材的表面退火的方法,所述方法包括:-使载有待退火涂层(2)的基材(1)在闪光灯(4)下方行进,基材(1)的载有所述涂层(2)的面朝向闪光灯(4);-穿过位于在所述闪光灯和待退火涂层之间的并包括狭缝的掩模(3),用由所述闪光灯(4)发射的强脉冲光照射该待退火涂层,该狭缝具有垂直于基材的行进方向的纵轴,调节闪光灯的频率和基材的行进速度,使得待退火涂层的每个点接收至少一个光脉冲;其特征在于:在掩模的下表面与待退火涂层的表面之间的距离最多等于1mm,并且狭缝的形状和大小使得该掩模在所有其中在没有掩模的情况下将到达待退火涂层位置的光强度低于阈值光强度(在后文称为“标称光强度”)的区域中遮挡待退火涂层,阈值光强度在后文被称为“标称光强度”。



1. 一种用于载有涂层的基材的表面退火的方法,所述方法包括:

-使载有待退火涂层(2)的基材(1)在发射强脉冲光的闪光灯(4)下方行进,基材的载有所述涂层的面朝向闪光灯;

-穿过位于在所述闪光灯和待退火涂层之间、在相对于所述闪光灯的固定位置的并包括狭缝的掩模(3),用由所述闪光灯发射的强脉冲光照射该待退火涂层,该狭缝的纵轴垂直于基材的行进方向,调节闪光灯的频率和基材的行进速度,使得待退火涂层的每个点接收至少一个光脉冲;

其特征在于:

在掩模的下表面与待退火涂层的表面之间的距离最多等于1mm,优选最多等于500 μm ,理想地最多等于100 μm ,

并且狭缝的形状和大小使得该掩模在所有其中在没有掩模的情况下光强度将到达待退火涂层位置的光强度低于阈值光强度的区域中遮挡该待退火涂层,该阈值光强度在后面被称为“标称光强度”。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述狭缝具有基本上矩形的形状。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,闪光灯的频率,狭缝的宽度和基材的行进速度使得待退火涂层的点的至少90%,优选至少95%,更优选至少98%接收单个光脉冲。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述狭缝的长度基本上等于待退火涂层的宽度。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,待退火涂层的宽度至少等于1m,优选至少等于2m,特别是至少等于3m。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述狭缝的宽度在1至50cm之间,优选在5至20cm之间。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,载有待退火涂层的基材的行进速度为0.1至30m/min,优选为1至20m/min,特别为2至10m/min。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,待退火涂层包括至少一个金属层,优选银层,或至少一个透明导电氧化物层。

9. 一种用于载有涂层的基材的表面退火的装置,包括:

-能够发射强脉冲光的闪光灯(4)

-传送器件(6),其允许使载有待退火涂层(2)的平面基材(1)在所述闪光灯的前方行进;

-位于在所述闪光灯和所述传送器件之间、相对于所述闪光灯的固定位置的掩模(3),所述掩模包括狭缝,所述狭缝的纵轴垂直于所述基材的行进方向,并且进行定位使得由闪光灯发射的光穿过狭缝在带有待退火涂层的平面基材的方向上投射;

特征在于它包括用于调节在掩模和传送器件之间的距离的器件,使得在掩模的下表面和待退火涂层的表面之间的距离可被调节到低于1mm,优选低于500 μm ,特别地小于100 μm 的值。

使用闪光灯的退火方法

[0001] 本发明涉及用于通过闪光灯使沉积在平面基材上的薄层快速退火的方法和装置。

[0002] 已知对沉积在平面基材上的薄涂层进行局部和快速激光退火(激光闪光加热)。为此,使具有待退火涂层的基材在激光线下行进,或者使激光线在载有涂层的基材上方行进(参见例如W02008/096089和W02013/156721)。

[0003] 激光退火允许薄涂层被加热到大约几百度的高温,同时保持下邻的基材。

[0004] 最近,已经提出在这种表面退火方法中用产生强脉冲光(IPL)的灯,也称为闪光灯,替代激光源,如激光二极管。因此,在国际专利申请W02013/026817中提供了一种制造低辐射涂层的方法,其包括沉积银基薄层的步骤,然后使所述层快速表面退火的步骤,目的是降低其发射率并增加其电导性。对于退火步骤,使涂覆有银层的基材在用于沉积层的装置下游的一组闪光灯下行进。

[0005] 在试图用Planitherm ONE[®]玻璃板(涂覆有薄透明层堆叠体的透明玻璃,其某些层由贵金属制成,通过真空阴极溅射进行沉积)重复这种方法时,申请人在退火后观察到了该涂层的外观的不均匀性。图1显示了在以下条件下用闪光灯退火之后的Planitherm ONE[®]涂层:

每个光脉冲的强度:35J/cm²

每个光脉冲的持续时间:2.7ms

脉冲频率:0.5Hz

基材的行进速度:0.78m/min

由灯在基材的行进方向上照射的区域的近似宽度:10cm

闪光灯和基材之间的距离:20mm。

[0006] 观察到间隔约2.6cm的周期性条纹,其直接在沉积Planitherme[®] ONE堆叠体后的涂层中不存在。

[0007] 当通过使相同的基材在由激光二极管产生的激光线下方行进来进行该涂层的退火时也不出现这些条纹。因此,外观的均匀性缺陷的出现似乎与使用脉冲光源(闪光灯)代替连续光源(激光二极管)有关。

[0008] 在目的为更好地理解这种不期望的效果的许多试验之后,申请人已经找到了一种实施相当简单的解决方案,其允许退火的基材的这种均匀性的周期性缺陷被显著减少或甚至完全抑制。

[0009] 这种解决方案在于在闪光灯和待退火涂层之间插入包括照射狭缝的不透明掩模。为了使用这种掩模引起减少或抑制经退火涂层中的均匀性缺陷,必须满足以下条件:

-掩模和照射狭缝必须相对于闪光灯具有固定的位置;

-闪光灯的频率和基材的行进速度必须使得涂层的每个点接收至少一个光脉冲;

-掩模必须被设置尽可能靠近待退火涂层的表面,离其最多几毫米;和

-照射狭缝的形状和大小必须使得掩模在光强度低于阈值光强度(在下面称为标称光强度)的所有区域中截获来自该灯的光,即掩蔽基材。

[0010] 在本申请中,表述“标称光强度”被理解为是指具有给定持续时间的光脉冲的强

度,在第一脉冲之外,相同的持续时间的具有高于该强度或等于第一脉冲的强度的第二脉冲不会导致该涂层的反射颜色的变化。

[0011] 两种颜色之间的差 (ΔE^*) 称为颜色变化:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

如由CIE L*a*b*(光源D65)颜色系统所定义。CIELab系统定义具有表征亮度的L*轴,红色/绿色a*轴和蓝色/黄色b*轴的球形颜色空间。高于0的a*值对应于具有红色分量的色调,负a*值对应于具有绿色分量的色调,正b*值对应于具有黄色分量的色调和负b*值对应于具有蓝色分量的色调。在上述公式中L₁, a₁和b₁是第一颜色在CIELab颜色空间中的坐标, L₂, a₂和b₂是第二颜色的坐标。

[0012] 当用具有足够强度的第一脉冲照射该待退火涂层时,这种照射引起涂层颜色的变化 (ΔE^*_1)。然后,当用相同能量(相同强度和相同持续时间)的脉冲这种重复相同的照射时,引起的附加颜色变化导致总颜色变化 (ΔE^*_2)。

[0013] 当 ΔE_2 基本上等于 ΔE_1 时,即当 $\Delta E_2 - \Delta E_1$ 小于或等于1时,认为第二脉冲对涂层的颜色没有显著影响,并且认为脉冲的强度高于或等于如上所定义的标称强度。

[0014] 相反,当第二脉冲引起显著的颜色变化 ($\Delta E^*_2 - \Delta E^*_1 > 1$)时,认为第二脉冲对涂层的颜色具有影响,并且光强度被认为低于标称光强度。

[0015] 要考虑的光强度当然是在工作平面的位置,即在待退火涂层的位置测量的光强度。

[0016] 由闪光灯发射的光在工作平面位置具有光强度分布(也称为功率密度分布),至少一个区域(其中光强度高于或等于如上所述的标称强度),和其他区域(其中光强度低于标称光强度),通常在被照射区的外围。

[0017] 辐射掩模必须位于灯和涂层之间,以便阻挡在待退火涂层位置具有低于标称强度的光强度的所有光。掩模可以任选地截获其强度高于或等于标称强度的光的一小部分。

[0018] 本发明的一个主题是用于载有涂层的基材的表面退火的方法,所述方法包括:

-使带有待退火涂层的基材在发射强脉冲光的闪光灯下方行进,基材的载有所述涂层的面朝向闪光灯;和

-穿过位于在闪光灯和待退火涂层之间的相对于闪光灯的固定位置处的并包含狭缝的掩模,用由闪光灯发射的强脉冲光照射该待退火涂层,该狭缝的纵向轴线垂直于基材的行进方向,调节闪光灯的频率和基材的行进速度,使得待退火涂层的每个点接收至少一个光脉冲;

其特征在于:

在掩模的下表面与待退火涂层的表面之间的距离最多等于1mm,优选最多等于500 μ m,理想地最多等于100 μ m,

并且狭缝的形状和大小使得该掩模在所有其中在没有掩模的情况下光强度将到达待退火涂层位置的光强度低于阈值光强度(称为“标称光强度”)的区域中遮挡待退火涂层。

[0019] 每次在本申请中提及“闪光灯”时,该术语表示单个闪光灯或一组闪光灯,例如5至20个灯,甚至8至15个灯,它们优选彼此平行设置并且与一个或多个镜子结合。闪光灯和反射镜的这种整体例如用于在W02013/026817中公开的方法中。反射镜的功能是将由灯发射

的所有光朝向基材的方向引导,并且将为光强度分布赋予所期望的具有几乎恒定的中心强度平台(变化小于5%)和其中强度逐渐减小的侧面的截头钟形状。这些反射镜可以是平面反射镜或聚焦反射镜。

[0020] 在本发明中使用的闪光灯通常是在其端部装有电极的填充有稀有气体并密封的玻璃或石英管。在通过电容器放电获得的短持续时间的电脉冲的作用下,气体电离并产生特别强的非相干光。发射光谱通常包括至少两条发射线;优选地是在近紫外中具有发射最大值的连续光谱。

[0021] 该灯优选是氙灯。它也可以是氙灯,氦灯或氩灯。发射光谱优选包括多条线,特别是具有在160-1000nm的波长。

[0022] 光脉冲(闪光)的持续时间优选在0.05至20毫秒,特别地0.1至5毫秒的范围中。重复率(频率)优选包括在从0.1至5Hz,特别是从0.2至2Hz的范围内。

[0023] 所述一个或多个灯优选相对于基材的最长边横向地放置。它具有优选为至少1m,特别是至少2m,甚至至少3m的长度,以允许处理大尺寸的基材。

[0024] 电容器通常被充电到500V至500kV的电压。电流密度优选为至少4000A/cm²。由闪光灯发射的总能量密度(相对于涂层的表面积),优选在1至100J/cm²之间,优选在2至30J/cm²之间,特别是在5至20J/cm²之间。

[0025] 带有待退火涂层的基材优选由玻璃或玻璃-陶瓷制成。它优选是透明的,无色的(透明的或超透明的玻璃)或有色的,例如蓝色,灰色,绿色或青铜色的。玻璃优选为硅钠钙类型玻璃,但其也可由硼硅酸盐或铝硼硅酸盐类型玻璃制成。基材有利地具有至少一个大于或等于1m,甚至2m甚至3m的维度。基材的厚度通常在0.1mm至19mm之间,优选在0.7至9mm之间,特别是在1至6mm之间,甚至在2至4mm之间变化。

[0026] 待退火涂层的材料原则上可以是不被表面退火处理破坏的任何有机或无机材料,以及该材料的物理性质,特别地颜色,在这种处理之后被改变。

[0027] 它优选是无机涂层,特别是包含一个或多个金属氧化物层和/或一个或多个金属层,优选贵金属层的涂层。

[0028] 在一个实施方案中,待退火涂层优选包括至少一个透明导电氧化物(TCO)的层。这种氧化物优选地选自氧化铟锡(ITO),氧化铟锌(IZO),掺杂有氟或锑的氧化锡(FTO和ATO),掺杂有铝(AZO)和/或镓(GZO)和/或钛的氧化锌,掺杂有铌和/或钽的氧化钛,和锡酸镉或铟。

[0029] 一种特别优选的氧化物是氧化铟锡,通常称为“ITO”。Sn的原子百分比优选在5至70%,特别是6至60%,有利地为8至12%的范围内。相对于其它导电氧化物,例如掺杂有氟的氧化锡,ITO由于其高导电性而被重视,高导电性允许使用小厚度以获得良好的发射率或电阻率水平。

[0030] 在另一个实施方案中,待退火涂层包含一个或多个金属薄层,特别是贵金属薄层,通常是基于银或金的层,优选至少一个银薄层。

[0031] 待退火涂层的物理厚度有利地至少等于30nm并且最多等于5000nm,并且优选地在50nm至2000nm之间。

[0032] 在本发明的方法中,使带有待退火涂层的基材在被辐射掩模部分掩蔽的闪光灯的下方或前方行进。

[0033] 为了提高方法的能量效率,闪光灯优选接近待退火涂层,并且有利地位于小于20cm,优选小于10cm,特别地小于5cm的距离。该距离越小,对于给定的操作功率在工作平面位置(待退火涂层)的光强度水平越高。

[0034] 该辐射掩模包括狭缝,其纵轴垂直于基材的行进方向。确保待退火涂层的均匀照射的最简单的狭缝形状是矩形。因此,狭缝优选地具有基本上矩形的形状。然而,也可以设想更复杂但不太优选的形状,并且本发明不限于其中狭缝为矩形的实施方案。只要狭缝的上游边缘和下游边缘是平行的,允许对应于连续光脉冲的多个照射区的完美并置(无间隙),则具有弧形,锯齿形或波浪形的狭缝将等同于矩形狭缝。

[0035] 可以使用任何合适的机械传送器件(例如使用带,辊和/或平移盘)使带有待退火涂层的基材进行行进移动。输送系统允许控制和调节位移速度。

[0036] 基材的行进速度必须根据脉冲的频率和掩模的狭缝的宽度进行调整,使得涂层的每个点接收至少一个光脉冲;换句话说,行进速度必须低于或等于狭缝宽度(L)与分隔两个脉冲的周期(P)的比率L/P。

[0037] 对于1Hz的照射频率和10cm的狭缝宽度,基材的行进速度因此必须为最高10cm/秒。当基材的行进速度低于L/P时,一定数量的点接收两个光脉冲(重叠区域),从该方法的能量效率的观点来看这不是非常有利的。然而,在行进速度的变化小的情况下,相对窄的重叠区域的存在保证了被照射区的连续性。

[0038] 因此,在本发明方法的一个优选实施方案中,闪光灯的频率,狭缝的宽度和基材的行进速度使得待退火涂层的点的至少90%,优选至少95%,更优选至少98%仅接收单个光脉冲。换句话说,涂层的点的最多10%,优选最多5%,更优选最多2%接收两个光脉冲。

[0039] 因此,基材的行进速度优选地为L/P至0.9L/P。

[0040] 带有待退火涂层的基材的行进速度有利地为0.1至30m/分钟,优选1至20m/分钟,特别是2至10m/分钟。

[0041] 照射狭缝的宽度有利地在1至50cm之间,优选在5至20cm之间。

[0042] 狭缝的长度基本上等于待退火涂层的宽度,即通常至少等于1m,优选至少等于2m,特别是至少等于3m。

[0043] 如上所述,照射的掩模必须尽可能接近于待退火涂层,即在其下表面和待退火涂层的表面之间的距离不应该超过1mm,优选不超过500 μ m,理想地是最多等于100 μ m。

[0044] 当然,在连续方法的范围中,该方法假设基材在固定灯下方连续地行进-不可以与待退火涂层直接接触地设置掩模。为了调节在掩模和待退火涂层之间的距离,考虑在待退火涂层的表面上再现的该基材表面中的起伏是必不可少的。

[0045] 因此重要的是,理解不仅存在在掩模和涂层表面之间的最大距离,而且存在必须足以保证掩模和涂层之间不存在接触的最小距离。这种最小距离当然取决于基材的平面度和/或涂层的粗糙度。其可以例如为10 μ m,甚至20 μ m,甚至50 μ m。

[0046] 本发明的另一个主题是用于带有待退火涂层的基材的表面退火的装置,该装置特别适用于实施本申请的方法。

[0047] 本发明的装置包括:

-能发射强脉冲光的闪光灯;

-传送器件,其允许使带有待退火涂层的平面基材在闪光灯的前方行进;和

-在所述闪光灯和所述传送器件之间相对于所述闪光灯处于固定位置的掩模,所述掩模包括狭缝,所述狭缝的纵轴垂直于所述基材的行进方向,并且进行定位使得所述由闪光灯发射的光通过狭缝在带有待退火涂层的平面基材的方向上投射;

并且还包括用于调节在掩模和传送器件之间的距离的器件,使得在掩模的下表面和待退火涂层的表面之间的距离可被调节到低于1mm,优选低于500 μm ,特别是小于100 μm 的值。

[0048] 掩模将优选地由金属(通常为铝或铜)制成。

[0049] 它可以被吸收层覆盖,或者进行使其为吸收性的阳极氧化处理,以便吸收被其阻挡的所有光。在这种情况下,掩模的主体优选地与冷却回路接触,以便保持其温度低于100 $^{\circ}\text{C}$,优选低于50 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0050] 另一种可能性是对于掩模使用散射性反射层,使得被阻挡的光不被吸收但被散射,以便降低反射光强度并因此降低其危险性。

[0051] 掩模在狭缝边缘处的厚度必须尽可能小,优选小于500 μm ,甚至小于200 μm ,甚至小于100 μm 。

[0052] 为了确保掩模的机械刚度及其冷却,掩模的最远离狭缝的部分可以更厚。狭缝的边缘这时可以以斜面形式获得,使得光被最薄部分阻挡。

[0053] 通过参考附图更详细地解释本发明。

[0054] 图1显示了在如上所述的条件下在不存在掩模的情况下被照射的载有Planitherme[®] ONE涂层的基材的照片。可以看到周期性的水平条纹,间隔约2.6cm。

[0055] 图2是根据本发明的方法处理的Planitherme[®] ONE基材的照片。由于在根据本发明的条件下插入掩模,图1中可见的条纹已经完全消失。

[0056] 图3是显示了本发明的方法的操作,更具体地,显示了照射掩模相对于灯的光强度分布的适当位置的说明性示意图。

[0057] 在该图3中,载有待退火涂层2的连续的平面基材1在由辊6沿箭头所示的行进方向中传送。

[0058] 待退火涂层2被由一组灯4发射的、并通过一组镜子5向下方引导的穿过掩模3的光照射。在掩模3的两个部分之间的距离对应于纵向狭缝宽度。

[0059] 在掩模3的下表面和待退火涂层2的上表面之间的距离小于1mm。

[0060] 在该图的下部分中,示出了光脉冲的强度分布,如在没有掩模3的情况下在待退火涂层2位置处的强度分布。使掩模3定位,使得具有低于标称强度的强度的光被掩模的不透明区域阻挡。



图 1

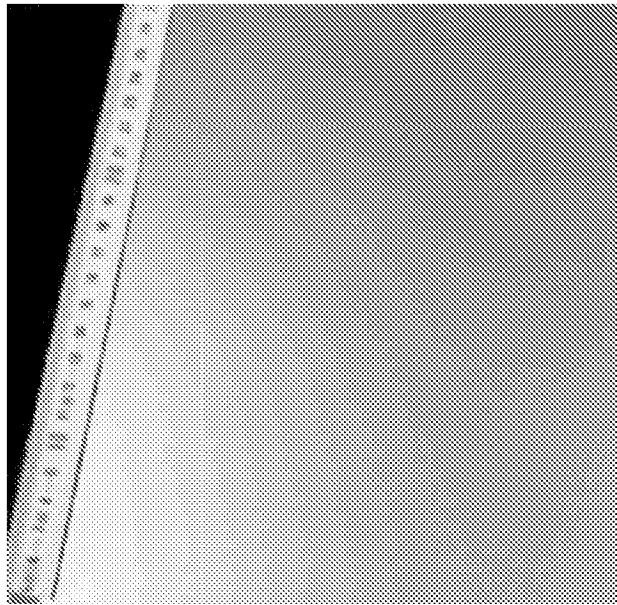


图 2

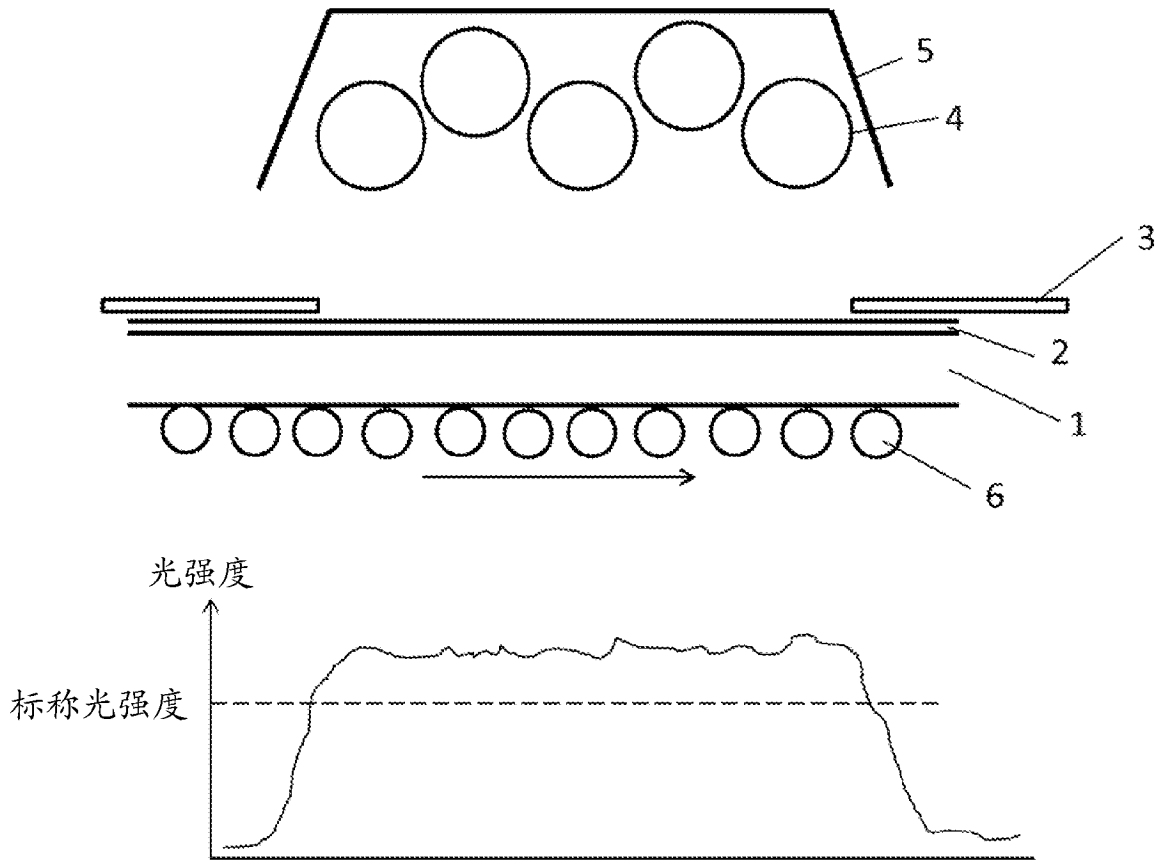


图 3