



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103874667 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201280050807. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 10. 18

G03C 17/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/52 (2006. 01)

1159389 2011. 10. 18 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/052368 2012. 10. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/057428 FR 2013. 04. 25

(71) 申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 F. 里恩哈特 M. 普伊托恩

(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

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

银层的热处理方法

(57) 摘要

本发明的主题是用于获得材料的方法, 其中该材料包含基材, 该基材在它的至少一个面的至少一部分上用包含至少一个银层的薄层堆叠体涂覆, 所述方法包括沉积所述堆叠体的步骤, 然后热处理步骤, 所述热处理通过在 0. 1 毫秒至 100 秒的照射时间期间使用至少一种非相干光源照射所述堆叠体的表面的至少一部分进行实施, 使得所述堆叠体的方块电阻和 / 或辐射系数相对地降低至少 5%, 该银层或每个银层在该处理结束时保持连续的。

1. 用于获得材料的方法,其中该材料包含基材,该基材在它的至少一个面的至少一部分上用包含至少一个银层的薄层堆叠体涂覆,所述方法包括沉积所述堆叠体的步骤,然后热处理步骤,所述热处理通过在 0.1 毫秒至 100 秒的照射时间期间使用至少一种非相干光源照射所述堆叠体的表面的至少一部分进行实施,使得所述堆叠体的方块电阻和 / 或辐射系数相对地降低至少 5%,该银层或每个银层在该处理结束时保持连续的。

2. 根据前述权利要求的方法,其中该热处理通过同时照射该堆叠体的表面的一部分进行实施,该堆叠体的最小边具有至少 1 cm,特别地 5 cm 的长度。

3. 根据前述权利要求之一的方法,其中该热处理通过同时地照射该堆叠体的整个表面进行实施。

4. 根据前述权利要求之一的方法,其中该基材由玻璃制成或者由聚合有机材料制成。

5. 根据前述权利要求之一的方法,其中该光源或每个光源包括至少一个闪光灯,照射时间为 0.1 至 20 毫秒,特别地 0.5 至 5 毫秒。

6. 根据权利要求 1-4 之一的方法,其中该光源或每个光源包括至少一个卤素白炽光,照射时间为 0.1 至 100 秒,特别地 1 至 30 秒。

7. 根据前述权利要求之一的方法,其中涂层在基材上的沉积通过阴极溅射进行实施。

8. 根据前述权利要求之一的方法,其中薄层堆叠体包括,从基材开始,第一涂层,其包括至少一个第一介电层、至少一个银层、任选的上阻隔层,和第二涂层,其包括至少一个第二层。

9. 根据前述权利要求之一的方法可以获得的材料。

10. 包含至少一种根据前一权利要求的材料的窗玻璃或 OLED 装置。

银层的热处理方法

[0001] 本发明涉及沉积在基材上的银层的热处理。

[0002] 银层, 由于它们的光学性质, 特别地反射红外辐射的性质, 和 / 或由于它们的电子传导性质, 特别受重视并且用在非常不同的应用中: 在窗玻璃中使用的低辐射层或日光控制层, 用于加热窗玻璃或散热器的加热层, 或电极, 例如在基于有机电致发光二极管的装置 (OLED 装置) 中使用的的电极。

[0003] OLED 是通过使用从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子的复合能 (énergie de recombinaison) 的电致发光而发射光。它包含有机电致发光材料, 或有机电致发光材料的堆叠体, 其被两个电极围绕, 该电极之一, 称为下电极, 通常是阳极, 由与基材连接的电极组成, 和另一电极, 称为上电极, 通常是阴极, 被布置在该有机电致发光体系上。

[0004] 存在不同的 OLED 构造:

- 底部发射 (英文为“bottom emission”) 装置, 即具有 (半) 透明下电极和反射性上电极的装置;
- 顶部发射 (英文为“top emission”) 装置, 即具有 (半) 透明上电极和反射性下电极的装置;
- 顶和底部发射装置, 即具有 (半) 透明下电极和 (半) 透明上电极的装置。

[0005] OLED 装置通常应用在显示屏或照明装置中。该下电极必须具有尽可能最低的电阻, 尽可能最高的光学透射, 并且是特别光滑的: 通常需要最多 2 nm, 甚至 1 nm 的 RMS 粗糙度。作为电极, 可以使用导电薄层堆叠体, 特别地包含至少一个银层的堆叠体。

[0006] 银层还经常地在用于改善热舒适度的窗玻璃中进行使用: 低辐射性窗玻璃 (其限制朝向外界的热损失并因此提高用该窗玻璃装备的建筑物的能量效率) 或日光控制窗玻璃 (其限制在建筑物的房间内或在机动车辆的客舱中的热量进入)。这些层, 例如, 位于双层窗玻璃的面 2 或 3 上。

[0007] 无论应用是什么, 并且特别地为了防止银的氧化并且减弱它在可见光中的反射性质, 该或每个银层通常被嵌入层堆叠体中。该或每个薄银基层可以被设置在两个基于氧化物或氮化物的薄介电层之间 (例如由 SnO_2 或 Si_3N_4 制成)。用于促进银的润湿和成核的非常薄的层 (例如由氧化锌 ZnO 制成) 还可以被设置在该银层下和第二非常薄的层 (牺牲层, 例如由钛制成), 用于保护该银层 (如果随后的层的沉积在氧化性气氛中实施或在引起氧在该堆叠体中的迁移的热处理的情况下) 还可以被设置在该银层上。这些层分别地被称为润湿层和阻隔层。堆叠体还可以包含多个银层。

[0008] 所述银层具有以下特殊性质: 当它们为至少部分地结晶的状态时, 它们的电阻率和辐射系数得到改善。通常设法最大地提高这些层的结晶度 (结晶材料的重量比或体积比) 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)。

[0009] 特别地, 众所周知, 具有高结晶度并因此低的无定形银残留含量的银层具有比主要为无定形银层更低的电阻率和更低的辐射系数以及在可见光中更高的透射。这些层的导电性因此得到改善, 低辐射系数也同样。颗粒的尺寸的提高实际上伴随有颗粒接缝的降低, 这有利于电荷载体的迁移性。

[0010] 一种通常在工业规模上用于在玻璃或聚合物基材上沉积薄银层的方法是磁场增强的阴极溅射方法,称为“磁控管”方法。在这种方法中,在强真空中在包含待沉积化学元素(在这种情况下为银)的靶附近产生等离子体。所述等离子体的活性物种,通过轰击该靶,使所述元素脱离,其沉积在基材上,形成希望的薄层。当该层由通过在从靶脱离的元素和在等离子体中包含的气体之间的化学反应产生的材料组成时,这种方法被认为是“反应性的”。这种方法的主要优点在于在同一个作业线上通过依次使基材在不同靶(这通常在同一个装置中)下方行进来沉积很复杂层堆叠体的可能性。

[0011] 在磁控管方法的工业实施期间,基材保持在环境温度或经受适中的温度上升(低于 80℃),特别当基材的行进速度为高速(这通常是由于经济原因所希望的)时。看起来是优点的那些然而在上述层的情况下构成缺点,这是由于所涉及的低温通常不允许足够的晶体生长。非常特别地,具有小厚度的薄层和/或由具有很高熔点的材料组成的层是这种情况。根据这种方法获得的层因此主要地甚至完全地是无定形的或纳米结晶的(晶粒的平均尺寸为纳米等级),和热处理经证明对于获得希望的结晶度或希望的颗粒尺寸(并因此希望的低电阻)是必要的。

[0012] 可能的热处理在于在沉积期间,或在沉积结束时,例如在磁控管作业线出口再加热该基材。当该基材的温度接近构成该薄膜的材料的熔点时,结晶是更好的和颗粒的尺寸是更大的。但是最通常,至少 200℃或 300℃的温度是必要的,这对于有机基材通常是不可能。

[0013] 然而,基材在工业磁控管作业线中(在沉积期间)的加热被证明是难以实施的,特别地因为在真空下的热传递(必然是辐射性质的)在具有数米宽度的大尺寸基材的情况下难以控制并且涉及高成本。在低厚度的玻璃基材的情况下,这种类型处理通常涉及高的破碎风险。而且,在热基材上沉积的银层具有形成不连续层(呈岛状物(islots)的形式)的倾向,其电阻率是高的。

[0014] 最后,在热基材或已经历后面热处理的基材上沉积的银层是特别粗糙的,这使得它们不适合用作为 OLED 装置的电极。

[0015] 在该沉积结束时经涂覆的基材的加热,例如通过将基材放置在炉或烘箱中或通过使基材经受由传统的加热设备如红外灯产生的红外辐射,也具有缺点,这是因为这些不同的方法有助于不加区别地加热基材和薄层。在大尺寸基材(具有数米的宽度)的情况下,在高于 150℃的温度下加热该基材可以产生破裂,这是由于不可能在该基材的整个宽度上确保相同的温度。基材的加热也减慢该方法整体,这是由于在考虑其切割或其储存之前,需要等待其完全冷却,这通常通过使基材彼此堆叠来进行。高度受控的冷却此外对于避免在玻璃内产生应力,并因此避免破裂的可能性是必要的。由于这种高度受控的冷却是非常昂贵的,退火通常不是充分地受控制以除去在玻璃内的热应力,这产生数目增加的线状破裂。退火也具有使得玻璃切割更困难的缺点,裂纹具有更少的线性地传播的倾向。还已经观察到,传统的退火在银层中产生缺陷,呈“树枝状晶体”形式,这可能由于氧迁移到该层中,而且在 OLED 应用中是特别不利的。

[0016] 经涂覆的基材的加热在窗玻璃进行弯曲和/或淬火的情况下发生,这是由于实施将该玻璃再加热超过它的软化点(通常在大于 600℃,甚至 700℃达数分钟)。淬火或弯曲因此允许获得希望的薄层的结晶结果。然而使所有的窗玻璃经受这种处理(为了改善所述

层的结晶的唯一目的)将是昂贵的。此外,该经淬火的窗玻璃不再能进行切割,和某些薄层堆叠体经受不住在该玻璃淬火期间经历的高温。

[0017] 还从申请 W02008/096089 和 W02010/142926 已知使用例如火焰或激光辐射热处理包含一个或多个银层的堆叠体。为了做到这一点,用银层涂覆的基材在燃烧器下或在激光线下通过以便处理该表面的整体。这些方法然而不是没有缺点,因为它们在该层内可产生机械应力,在某些情况下能够引起其剥离(délamination)。

[0018] 本发明提出通过提出用于获得包含基材的材料的方法克服所有这些缺点,该基材在它的至少一个面的至少一部分上用包含至少一个银层的薄层堆叠体涂覆,所述方法包括沉积所述堆叠体的步骤,然后热处理步骤,所述热处理通过在 0.1 毫秒至 100 秒的照射时间期间使用至少一种非相干光源照射所述堆叠体的表面的至少一部分进行实施,使得所述堆叠体的方块电阻和/或辐射系数降低至少 5%(在相对方面),该银层或每个银层在该处理结束时保持连续的。

[0019] 这种热处理允许降低该银层的电阻率或辐射系数(通常这两种性质),可以在由聚合材料制成的基材上进行实施并且不产生树枝状晶体类型的缺陷或剥离。

[0020] 术语“光”理解为表示不仅包括可见光而且包括紫外线和红外线范围的电磁辐射。由光源发射的波长典型地在 200 nm 至 3 微米的范围内。使用的光将通常可分解为多个波长的离散或连续的光谱。

[0021] 该热处理优选通过同时照射该堆叠体表面的一部分进行实施,该堆叠体的最小边具有至少 1 cm,特别地 5 cm,甚至 10 cm 甚至 30 或 50 cm 的长度。

[0022] 该同时受照射的表面优选占该堆叠体总表面的至少 10%,甚至 20%,甚至 50%。为了处理该整个表面,这时可以使用同一个光源通过提供在光源和基材之间的相对位移来依次处理不同的部分。举例来说,该或每个光源可以是固定的,该基材行进通过它。或者,基材可以是固定的和可以使光源移动通过该基材。

[0023] 在某些情况下,该热处理优选通过同时地照射该堆叠体的整个表面进行实施。这特别地是具有最多 1 或 2 m² 的表面积 of 的基材通过使用例如单一光源的情况,或任何尺寸的基材通过使用多个光源的情况。

[0024] 由于该热处理引起的银的结晶特征的改善还允许提高经涂覆的基材的光透射至少 1%,特别地 2%,按绝对值计算(absolus)(它不是相对的提高)。光透射根据 NF EN 410 标准进行计算。

[0025] 优选,方块电阻和/或辐射系数通过该热处理降低了至少 10%,甚至 15%,或甚至 20%。在这里它是相对降低,相对于在处理之前的方块电阻的值或辐射系数的值。

[0026] 该基材优选由玻璃制成或者由聚合有机材料制成。它优选是透明的、无色的(它这时是明净玻璃或极明净玻璃)或着色的,例如蓝色、灰色或青铜色。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硼硅酸铝类型玻璃制成。该优选的聚合有机材料是聚碳酸酯,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 1 m,甚至 2 m 甚至 3 m 的尺寸。该基材的厚度通常为 0.025 mm-19 mm,优选 0.4-6 mm,特别地 0.7-2.1 mm(对于玻璃基材),和优选 0.025-0.4 mm,特别地 0.075-0.125 mm(对于聚合物基材)。该基材可以是平面的或弯曲的,甚至挠性的。

[0027] 该玻璃基材优选是浮法玻璃类型,即能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,待处理的层可以同样好地沉积在该基材的“锡”面上和“大气”面上。该术语“大气”面和“锡”面被理解为表示已分别与在漂浮浴中占优势的大气接触和与熔融锡接触的该基材的面。该锡面包含已经扩散在该玻璃的结构中的少量表面锡。该玻璃基材还可以通过在两个辊之间的轧制获得,这种技术特别地使得可以在该玻璃的表面上印刷图案。

[0028] 根据第一个优选实施方案,该或每个光源包括至少一个闪光灯,特别地氙或氙气闪光灯,照射时间为 0.1 至 20 毫秒,特别地 0.5 至 5 毫秒。这种灯通常呈充满稀有气体(典型地氙、氙、氦或氩)、在它们的末端提供有电极的密封的玻璃管的形式。在通过电容器的放电获得的短时电脉冲的作用下,气体离子化并且产生特别强烈的非相干光。该发射光谱通常包括至少两个发射谱线。该电容器典型地被充电到 500 至 5000 v 的电压。施用在该层的面积的由该闪光灯发射的总能量密度优选为 1 至 100 J/cm²,特别地 5 至 30 J/cm²,特别地 10 至 20 J/cm²。非常短时间的照射的结果是仅仅该材料的末端表面被加热,这具有非常明显的优点,特别当该基材用聚合材料制成时。

[0029] 根据第二种优选的实施方案,该或每个光源包括至少一个卤素白炽光,照射时间为 0.1 至 100 秒,特别地 1 至 30 秒。该灯典型地是包含钨丝和高压卤素气体(如碘和 / 或溴)的玻璃管形式。该材料达到的温度优选为 400℃ 至 700℃,特别地 500℃ 至 650℃。温度上升是非常快速的,在到达稳定期之前,速率为 10 至 150℃ /s。该基材的温度升高可以通过将所述基材放置在吸收由该灯发射的光的载体(例如石墨载体)上更快速地达到。

[0030] 该堆叠体,在热处理之前或之后,优选在至少两个层之间包括至少一个银层。

[0031] 该堆叠体优选包括,从该基材开始,第一涂层,其包括至少一个第一介电层、至少一个银层、任选的上阻隔层,和第二涂层,其包括至少一个第二层,特别地介电层。特别地,当该基材用聚合有机材料(例如挠性聚合有机材料)制成时或当该基材与层压中间层结合时,第一和第二涂层有利地充当对湿气和气体的阻隔层。

[0032] 优选,至少一个,特别地该银层或每个银层的物理厚度为 6-20 nm。

[0033] 该上阻隔层用来在沉积随后的层期间(例如如果该随后的层在氧化或者氮化气氛下进行沉积)和在任选的随后热处理期间保护银层。

[0034] 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。

[0035] 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(尤其包含约 50% 重量的每种金属的那些)或者镍铬合金(尤其包含 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构成;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),或者反之亦然。该提到的不同金属或合金还可以部分地进行氧化,尤其具有亚化学计量的氧(例如 TiO_x 或 NiCrO_x)。

[0036] 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 1 nm 的厚度,以便不影响该堆叠体的光透射,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,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。

[0037] 第一介电层典型地是由氧化物(尤其氧化锡),或优选氮化物,尤其氮化硅制成。

通常,该氮化硅可以进行掺杂,例如用铝或硼掺杂,以便促进它通过阴极溅射工艺的沉积。掺杂度(对应于相对于硅的量的原子百分率)通常不超过 10%。第一介电层的功能是保护银层不受化学或机械侵蚀并且它还通过干涉现象影响该堆叠体的光学性质,尤其在反射中的光学性质。

[0038] 第一涂层可以包含一个介电层或多个,典型地 2 至 3 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任选掺杂的硅、钛、锡、锌、镁的氧化物和/或氮化物或它们混合物或固溶体(例如氧化锌锡或氧化锌钛)的任一种的材料制成。该介电层的物理厚度,或所有介电层的总物理厚度优选为 15 至 300 nm,特别地 20 至 200 nm。

[0039] 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结合。氧化锌,尤其用铝掺杂的氧化锌,被证明在这方面是特别有利的。

[0040] 第一涂层还可以包含,直接地在该润湿层下方,光滑层,其是部分地或完全地无定形的混合氧化物和/或氮化物(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中的生长,这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、Sb 和 Si。优选的氧化物是铟-掺杂的氧化锌锡,或锆-掺杂和铝-掺杂的氮化硅。

[0041] 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。为了最佳地调节该堆叠体的光学性质(尤其在反射中的外观),作为替代方案,第一介电层可以被沉积在另一个氧化物或氮化物层(例如二氧化钛或氮化硅层)上。

[0042] 在第二涂层内,第二层优选是导电的(对于 OLED 应用),和优选是介电的(对于其它应用)。第二介电层典型地由氧化物(尤其氧化锡),或优选由氮化物,尤其氮化硅制成。

[0043] 第二层,无论它是否是介电的,可以被直接地沉积在该银层上,或优选在上阻隔层上,或在其它氧化物或氮化物层上,用于调节该堆叠体的光学性质。例如,氧化锌层,尤其用铝掺杂的氧化锌层,或氧化锡层,或氧化锌锡层,可以被设置在上阻隔层和第二层之间。氧化锌,尤其铝-掺杂的氧化锌,允许改善在该银和上面的层之间的粘合作用。

[0044] 因此,根据本发明处理的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下邻层之间。

[0045] 最后,第二涂层可以在上面有顶层,其用于保护该堆叠体不受任何机械侵蚀(划痕,等等)或化学侵蚀。这种顶层通常是非常薄的以不干扰该堆叠体在反射中的外观(它的厚度典型地为 1-5 nm)。它优选基于二氧化钛或混合氧化锌锡,尤其用铟掺杂,以亚化学计量的形式沉积。

[0046] 当堆叠体用于集成到 OLED 装置中时,该堆叠体的最后层优选是由具有高功函(travail de sortie)的透明导电氧化物,如铟和至少一种选自锡和锌的元素的氧化物(ITO、IZO、ITZO 层)制成。在如上所述的一般结构中,这种最后层是第二涂层的一部分并且优选对应于“第二层”。

[0047] 该堆叠体可以包含一个或多个银层,特别地两或三个银层。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,相对于给出的银层的第二涂层(因此位于这种银层的上方)通常与相对于下一个银层的第一涂层重合。

[0048] 可以根据本发明进行处理的堆叠体的一些非限制性实例在下面进行描述。所述层以从基材开始的沉积顺序进行指示。

堆叠体 1: Si_3N_4 / SnZnO_x / ZnO / Ag / Ti / ITO

堆叠体 2: Si_3N_4 / SnZnO_x / ZnO / Ag / Ti / ZnO / SnZnO_x / ZnO / Ag / Ti / ITO 。

[0049] 这两种堆叠体特别适合于在 OLED 装置中的应用。该堆叠体包括含三个层的第一涂层、上阻隔层和含第二透明导电层(在这里由 ITO 制成)的第二涂层。堆叠体 2 举例说明了包含两个银层的堆叠体。

[0050] 在处理之前和之后,堆叠体的 RMS 粗糙度优选为最多 2 nm,特别地 1 nm。

[0051] 用随后的堆叠体涂覆的材料特别非常适合于结合在低辐射窗玻璃中。

堆叠体 3: Si_3N_4 / TiO_2 / (SnZnO_x) / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4 / Ti

堆叠体 4: TiO_2 / ZnO / Ag / ZnO / (TiO_2) / Si_3N_4 / ZnSn

堆叠体 5: (Si_3N_4) / TiO_2 / (NiCr) / Ag / NiCr / (ZnO) / SnO_2

堆叠体 6: SiN_x / ZnO / Ag / NiCr / ZnO / Si_3N_4

堆叠体 7: Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4

堆叠体 8: Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4 / ZnO / Ag / Ti / ZnO / Si_3N_4 。

[0052] 该或每个光源可以被集成到层沉积作业线,例如磁场增强阴极溅射沉积(磁控管方法)作业线或化学气相沉积(CVD)作业线,尤其等离子体增强化学气相沉积(PECVD)作业线,在真空下或在大气压下等离子体增强化学气相沉积(AP-PECVD)作业线中。通常,该作业线包括基材装卸装置,沉积设备,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每个设备前方。

[0053] 该光源或每个光源优选位于刚好在该层沉积设备以后,例如在该该沉积设备的出口。该经涂覆的基材因此可以在已经沉积该层之后在线进行处理,在该沉积设备的出口和在光控制装置之前,或在该光控制装置之后并且在该基材堆叠装置之前。

[0054] 该或每个光源还可以被集成到该沉积设备中。例如,它可以被引入到该阴极溅射沉积设备的腔室之一中,特别地在其中大气被稀薄的腔室中,尤其在 10^{-6} 毫巴至 10^{-2} 毫巴的压力下。该或每个光源还可以被设置在该沉积设备外部,但为了处理位于在所述设备内部的基材。为此目的,提供对于所使用的辐射波长是透明的窗口是足够的,该光穿过该窗口以处理该层。该窗口优选由具有低热膨胀的材料制成。因此可以在该相同设备中在随后沉积另一个层之前处理层(例如银层)。当吸收层是顶层时,例如金属层,它在该处理期间的氧化可以被阻止,如果该基材被放置于真空室中时。在这种情况下可以在特殊的腔室中处理该堆叠体,在该腔室中控制该氧化性气氛。

[0055] 无论该辐射装置在沉积设备外面或集成到在沉积设备中,这些“在线”方法优选地是涉及离线操作的方法,其中将需要在沉积步骤和热处理之间堆叠该玻璃基材。

[0056] 然而,在其中在与实施该沉积的地点不同的地点实施根据本发明的热处理(例如在进行该玻璃的转化的地点)的情况下,涉及离线操作的方法可以具有优点。该辐射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,它可以被集成到多层窗玻璃

(尤其双或三层窗玻璃)制备作业线中,或在层压窗玻璃制备作业线中。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。

[0057] 该堆叠体在该基材上的沉积可以通过任何类型方法进行实施,特别地产生主要为无定形的或纳米晶体的层的方法,如阴极溅射方法,特别地磁场增强的阴极溅射方法(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。

[0058] 该堆叠优选通过阴极溅射,特别地通过磁场增强的阴极溅射方法(磁控管方法)进行沉积。

[0059] 为了更大简化,该层的处理优选在空气和/或大气压中进行实施。然而,可以在相同的真空沉积腔室内(例如在随后的沉积之前)进行该层的热处理。该处理还可以在受控气氛(氩、氮、氧等等)下进行实施。

[0060] 根据本发明的方法可以在水平地放置的也可在垂直地放置的基材上进行实施。它还可以在提供有薄层的基材上在它的两个面上进行实施,所述面之一或每个面的至少一个层根据本发明进行处理。在该基材的两个面上沉积的薄层根据本发明进行处理的情况下,可以通过相同的或不同的技术同时地或依次地处理每个面的所述薄层,特别地取决于该处理层的性质是否是相同的或不同的。其中根据本发明的处理同时地在该基材的两面上进行实施的情况因此非常清楚地包括在本发明的范围内。

[0061] 本发明的另一主题是能够通过根据本发明的方法获得的材料,以及包含至少一种根据本发明的材料的窗玻璃或 OLED 装置。

[0062] 这种窗玻璃优选是多层窗玻璃,包括至少两个通过充气腔分开的玻璃片材,其中堆叠体被设置在与所述充气腔接触的面上,特别地在相对于外界的面 2(即在该基材与该建筑物外部接触的面,其在于朝向外界的面相对的面上)上,或在面 3(即在从面对外界建筑物外部开始的第二基材的面上)。

[0063] 本发明借助于以下非限制性的实施例进行举例说明。

[0064] 以下薄层堆叠体通过阴极溅射沉积在由申请人以商标 SGG Planilux® 销售的明净的钠-钙-硅玻璃基材上 Si_3N_4 / SnZnO_x / ZnO / Ag / Ti / ZnO / SnZnO_x / ZnO / Ag / Ti / ITO 。

[0065] 样品被放置在设置在腔室中的氩气闪光灯网络下,该腔室的内壁反射该光。在放电的作用下(最大值 2500 V),用它的堆叠体涂覆的基材经受具有 3 ms 持续时间的强闪光,该强闪光的能量密度可以被调节在大约 10 至 25 J/cm^2 。

[0066] 以下表 1 指出,作为能量密度的函数:

- 光吸收的下降,用 ΔA 指示并且用 % 计;它是绝对变化,
- 方块电阻的下降,用 ΔR 指示并且用 % 计;在这里它是相对变化。

Ex.	能量 (J/cm^2)	ΔA (%)	ΔR (%)
A1	14	-0.2	-2
A2	16	-0.8	-21
A3	18	-1.2	-21
A4	20	-1.5	-22
A5	22	-2.7	-35

表 1。

[0067] 这些结果显示高于约 $15\text{J}/\text{cm}^2$, 对于 3 ms 的照射时间,观察到该堆叠体的银层的结晶特征得到非常显著地改善,这体现为该堆叠体的方块电阻的下降(并因此电阻率的下

降)和光吸收的降低,因此光透射的提高。

[0068] 相同类型的堆叠体还使用卤素白炽灯进行热处理。为此,样品被放置在石墨载体上,其面对被设置在具有反射壁的箱中的卤素白炽灯网络。该载体的温度使用高温计进行测量。使样品经受温度上升斜率直到给定的平稳温度 T ,使该温度维持给定时间 t 。

[0069] 对于每个实施例,以下表 2 指出:

- 温度上升速率 V ,用 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 表示,
- 平稳温度 T ,用 $^{\circ}\text{C}$ 表示,
- 在该平稳温度的持续时间,用 t 指示,用秒表示,
- 光透射因子的提高(在绝对值方面),用 ΔT 指示并且用 % 表示,
- 方块电阻的下降,用 ΔR 指示并且用 % 表示;在这里它是相对变化。

Ex.	$V(^{\circ}\text{C}/\text{s})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{s})$	$\Delta T(\%)$	$\Delta R(\%)$
B1	20	500	30	1.1	-10.2
B2	20	600	30	1.0	-10.1
B3	20	600	60	1.4	-10.6
B4	35	700	30	-0.7	-8.3

表 2。

[0070] 作为对比实施例,使提供有先前描述的堆叠体的基材通过使该基材升至 300°C 的温度而经受传统的退火处理达 30 分钟。该处理明显地具有降低该堆叠体的方块电阻的作用,但是产生树枝状晶体类型的缺陷。