



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103402940 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201280011832.2

(22)申请日 2012.03.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103402940 A

(43)申请公布日 2013.11.20

(30)优先权数据

1151897 2011.03.08 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/050476 2012.03.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/120238 FR 2012.09.13

(73)专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72)发明人 M.比莱内 叶丽雅

(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.

G03C 17/36(2006.01)

B23K 26/064(2014.01)

G23C 14/58(2006.01)

G23C 16/56(2006.01)

(56)对比文件

US 2004/0241922 A1,2004.12.02,

CN 1638022 A,2005.07.13,

US 2004/0241922 A1,2004.12.02,

CN 1638022 A,2005.07.13,

CN 101626990 A,2010.01.13,

CN 101128616 A,2008.02.20,

审查员 唐志勇

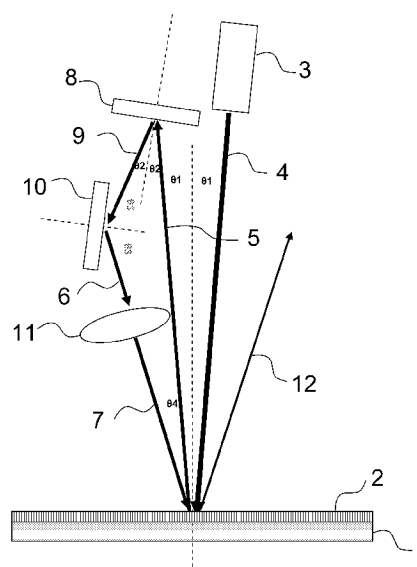
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

用于获得提供有涂层的基材的方法

(57)摘要

本发明涉及获得在其至少一面上提供有涂层(2)的基材(1)的方法,所述方法包括沉积所述涂层(2)的步骤,然后所述涂层使用主要激光辐射(4)的热处理步骤。所述方法的特征在于,透射过所述基材(1)和/或被所述涂层(2)反射的主要激光辐射(4)的至少一部分(5,14)被重定向在所述基材的方向上,以便形成至少一个次要激光辐射(6,7,18)。



1. 获得在其至少一面上提供有涂层(2)的基材(1)的方法,包括沉积所述涂层(2)的步骤,然后所述涂层使用主要激光辐射(4)的热处理步骤,所述方法的特征在于,透射过所述基材(1)和/或被所述涂层(2)反射的主要激光辐射(4)的至少一部分(5,14)被重定向在所述基材的方向上,以便形成至少一个次要激光辐射(6,7,18),其中,由主要辐射与基材的法线所形成的角度不同于在“透射”模式中时由次要辐射或在“反射”模式中时由次要辐射的反射部分与基材的法线所形成的角度,并且由所述主要辐射与基材的法线所形成的角度和所述次要辐射与基材的法线所形成的角度不为零;所述热处理步骤不涉及在该涂层的熔化或部分熔化。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述基材(1)由玻璃或者有机聚合物材料制成。

3. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述涂层(2)包含至少一个薄层,该薄层选自银层、氧化钛层和透明的导电层。

4. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述基材(1)的与通过该至少一个激光辐射处理过的面相反的面温度在热处理过程中不超过100℃。

5. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述主要激光辐射(4)来自至少一个形成线的激光束,该线同时照射所述基材(1)的整个或者部分宽度。

6. 根据权利要求5的方法,其中实施在所述基材(1)和每个激光线之间的相对移动,从而使所述基材(1)和所述激光的各自速度之间的差值大于或等于4m/min。

7. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述激光辐射(4)的波长为500-2000nm。

8. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述次要激光辐射(6,7,18)通过使用至少一个反射镜(8,10,15,17)将透射过所述基材(1)和/或被所述至少一个涂层(2)反射的主要激光辐射(4)的部分(5,14)反射而形成。

9. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述次要激光辐射(6,7,18)在与所述主要激光辐射(4)相同的位置冲击所述基材(1)。

10. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述次要激光辐射(6,7,18)具有与所述主要激光辐射(4)相同的轮廓。

11. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述次要激光辐射(6,7,18)的焦点深度与所述主要激光辐射(4)的焦点深度相同。

12. 根据权利要求1-2之一的方法,其中由所述主要辐射(4)和/或所述次要辐射(6,7,18)和所述基材(1)的法线所形成的角度为小于45°。

13. 根据权利要求1-2之一的方法,其中每条次要激光辐射(6,7,18)是使用光学装配件而形成的,该光学装配件仅仅包括选自反射镜(8,10,15,17)、棱镜(13)和透镜(11,19)的光学元件。

14. 根据权利要求13的方法,其中所述光学装配件由两个反射镜(8,10,15,17)和一个透镜(11,19)、或由一个棱镜(13)和一个透镜(11)组成。

15. 根据权利要求1-2之一的方法,其中所述至少一个涂层(2)通过磁场增强的阴极溅射进行沉积。

用于获得提供有涂层的基材的方法

[0001] 本发明涉及提供有涂层的基材的用激光辐射的热处理。

[0002] 通过激光辐射热处理沉积在基材上、特别是在玻璃基材上的涂层的方法在申请W0 2008/096089、W0 2010/139908或W0 2010/142926中已知。处理过的涂层包含例如由银、氧化钛或透明导电性氧化物(TCO)形成的薄层。激光辐射可以快速地加热这些层,并可以提高它们的导电率或它们的辐射率(对银或TCO层来说)或者它们的光催化活性(对氧化钛层来说)。层的迅速加热基本上不加热基材,该基材不会受到高的热机械应力,并可以立即处理和储存,而不需如同对于传统的退火处理的情况的缓慢而受控的冷却步骤。

[0003] 本发明的目的是为了改善这一方法,以便对于相同的处理速度能够使用较不强烈的并且因此较不昂贵的激光,或对于相同的激光功率能够更迅速地处理涂层,或者能够在相同的处理速度和相同的激光功率下能够进一步改善处理过的涂层的性能。

[0004] 为达到该目的,本发明的一个方面是获得在其至少一面上提供有涂层的基材的方法,包括沉积所述涂层的步骤,然后使用主要激光辐射的所述涂层热处理步骤,所述方法的特征在于,透射过所述基材和/或被所述涂层反射的至少一部分主要激光辐射被重定向在所述基材的方向上,以便形成至少一个次要激光辐射。

[0005] 本发明人能够证实以下事实:根据涂层的本质和激光辐射的波长,大部分的激光辐射透射过基材或者被涂层反射,并因此没有被用于涂层的处理。通过回收这些损失的辐射的至少一部分并将其重新定向于基材,由此发现可以显著改善处理。选择使用透射过基材的主要辐射的部分(“透射”模式)或被堆叠体反射的主要辐射的部分(“反射”模式),或任选使用两者,取决于层的本质和激光辐射的波长。通常,如果在激光的波长值时通过堆叠体的反射值大于透射过基材的透射值的平方,则会选择“反射”模式。

[0006] 根据第一实施方式(“反射模式”),由被涂层反射的主要激光辐射的部分形成单一的次要辐射。这典型地是当涂层包括至少一个银层和当激光的波长在500(特别是700)至2000nm的范围内时的情况。

[0007] 根据第二实施方式(“透射模式”),由透射过基材的主要激光辐射的部分形成单一的次要辐射。

[0008] 根据第三实施方式(该实施方式组合了“反射”和“透射”模式),形成两个次要辐射,一个源于被堆叠体反射的部分,另一个源于透射过基材的部分。

[0009] 对于在激光的波长时高反射性涂层优选使用“反射”模式,通常该涂层的反射为至少20%。

[0010] 所述涂层可以是单独的薄层或更经常是薄层堆叠体,其中的至少一层的性能通过热处理而得到改善。

[0011] 在“反射”模式的范围中,优选地主要辐射通过涂层的反射是由于包含在涂层中的层(该层的性能通过热处理而改善)而产生。这避免了有意沉积在这样的多层堆叠体中,该堆叠体的唯一目的是反射主要辐射,但它最终不希望存在于成品中。与此相反,优选利用待处理的层的“自然”反射。举例来说,当堆叠体包含其结晶性能希望得到改善的反射层(通常是银层),则优选将通过反射层本身,而不是通过位于该反射层下面的层反射的主要辐射的

部分重定向到该堆叠体。

[0012] 所述基材优选地由玻璃或者有机聚合物材料制成。它优选是透明的、无色的(它这时是透明的或极透明玻璃)或有色的,例如蓝色、灰色、绿色或者青铜色。该玻璃优选是钠-钙-硅类型玻璃,但是它还可以是硼硅酸盐或者铝硼硅酸盐类型玻璃。优选的有机聚合物材料是聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二酸亚乙酯(PET)、聚萘二甲酸亚乙酯(PEN)、或含氟聚合物,如乙烯四氟乙烯(ETFE)。有利地,该基材具有至少一个大于或等于1m、或者2m和甚至3m的维度。该基材的厚度通常为0.5-19mm,优选地0.7-9mm,特别地2-8mm,甚至4-6mm。该基材可以是平面的或曲面的,甚至是柔性的。

[0013] 玻璃基材优选地是浮法玻璃类型,即可以已通过其在于将熔融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被沉积在基材的“锡”面上或者在“大气”面上。术语“大气”和“锡”面分别是指与漂浮浴上方的空气接触的和与熔融锡接触的基材的那些面。锡面包含低表面量的已经扩散进入玻璃结构中的锡。该玻璃基材还可以通过在两个辊之间的轧制获得,这种技术特别地允许在该玻璃的表面上印刷图案。

[0014] 处理过的涂层优选包含薄层,该薄层选自银层、氧化钛层和透明的导电层。该涂层有利地是低辐射率的涂层,特别是其辐射率最多20%或10%的涂层,例如包括至少一个银层。这些涂层通常在700-2000nm的激光波长具有强反射,从而由于本发明而大大地改善处理的效率。

[0015] 优选地,所述热处理步骤不涉及存在于该堆叠体中的层的熔化,甚至部分熔化。这样,热处理可以提供足够的能量,以通过围绕已经存在于所述层中的晶核的晶体生长的物理化学机理而促进薄层的结晶,并同时保持为固相。这种处理不涉及通过由熔融材料开始的冷却的结晶机理,一方面这是因为其将需要非常高的温度,另一方面因为这将能够改变层的厚度或折光指数,并因此改变它们的性能(通过改变例如它们的光学外观)。透明的导电层通常是基于混合的铟锡氧化物(简称为“ITO”)、基于混合的铟锌氧化物(简称为“IZO”)、基于掺杂镓或掺杂铝的氧化锌、基于掺杂铌的氧化钛、基于锡酸镉或锡酸锌、或基于氟和/或锑掺杂的氧化锡。这些不同的层具有是透明的然而导电的或半导电的层的特性,并在许多其中需要这两种性能的系统使用:液晶显示器(LCD)、太阳能或光伏接受转换器、电致变色或电致发光器件(特别是LED、OLED)等。它们的厚度,一般由所需的薄层电阻决定,通常是在50到1000nm之间,包括端点。

[0016] 对于ITO层,将优选使用“透射”模式(通过再使用透射过基材的主要辐射的部分),使用为400-1200nm,特别是800-1000nm的波长。在锌或锡氧化物层的情况下,有利地使用“透射”模式,使用为400nm到12微米,特别是1-12微米的波长。

[0017] 基于金属银的薄层,还有基于金属钼或金属铌的薄层,具有导电性和红外辐射反射的特性,因此它们用于日光控制的玻璃板中,特别是防晒玻璃板(其目的在于减少入射的太阳能量)或低辐射玻璃板(其目的在于降低消散到建筑物或车辆外部的能量)。它们的物理厚度通常介于4-20nm(包括端点)。低辐射率的堆叠体经常可以包括多个,通常两个或三个银层。所述或每个银层通常由介质层包围,该介电层保护其免受腐蚀并可以调整该涂层在反射中的外观。对于厚度为至少11nm的银层,优选使用“反射”模式,使用为400(特别是700)至2000nm,或甚至800至1200nm(特别是1000nm)的波长。在其厚度小于11nm的银层的情

况下和在铌层的情况下,优选使用“透射”模式,使用为400(特别是700)至2000nm,或甚至800至1200nm(特别是1000nm)的波长。

[0018] 基于氧化钛的薄层具有为自清洁的特点,通过在紫外辐射的作用下促进有机化合物的降解和在水流动作用下除去无机污渍(灰尘)。它们的物理厚度优选在2-50nm之间,特别是在5-20 nm之间,包括端点。对于这种类型的层,优选使用“透射”模式,使用为400nm到12微米,特别是500-1000nm的波长。

[0019] 提到的各种层具有改善它们某些性能的共同特点,当它们处于至少部分结晶的状态时。通常寻求最大提高这些层的结晶度(结晶材料的重量比或体积比)和晶粒的大小(或通过X-射线衍射方法测得的相干衍射区域的大小),或者甚至在某些情况下有利于特定的结晶形式。

[0020] 在氧化钛的情况下,已知以锐钛矿形式结晶的氧化钛比无定形的氧化钛或以金红石或板钛矿形式结晶的氧化钛在降解有机化合物方面是更有效的。

[0021] 还已知,具有高结晶度并因此低的无定形银残余含量的银层,比起主要是无定形的银层具有更低的辐射率和更低的电阻率。因此,改善了这些层的导电性和低辐射率性能。

[0022] 类似地,当它们的结晶度高时,上述的透明导电层,尤其是基于掺杂锡的氧化锌或掺杂锡的氧化铟层的那些具有更高的导电性。

[0023] 优选地,当涂层是导电性的,其薄层电阻通过热处理降低至少10%,或15%或甚至20%。在这里,相对降低是指相对于处理前的薄膜电阻值。

[0024] 使用激光辐射的优点在于通常在与基材的第一面相反的面(即在未涂覆的面)处获得低于100℃,但甚至经常低于50℃的温度。该特别有利的特性是由于热交换系数非常高,通常大于 $400 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 的事实。在待处理的堆叠体处的激光辐射的表面功率密度优选大于或等于20或30 kW/cm^2 。非常高的能量密度允许在涂层处极其迅速地达到所希望的温度(一般在小于或等于1秒的时间里),并因此同样地限制了处理时间,这样使得所产生的热量没有时间扩散到基材内。因此,涂层的每个点优选在通常小于或等于1秒或甚至0.5秒的时间内经受根据本发明的处理(并尤其使其达到大于或等于300℃的温度)。相反,由于常规使用的红外灯(无辐射聚焦装置)不能达到这种高的每单位表面积功率,处理时间必须更长以达到期望的温度(通常是几秒钟),而这时基材必然地通过热扩散达到高温,即使调整辐射波长以使其仅仅被涂层而不被基材吸收也如此。

[0025] 由于与根据本发明的方法相关的非常高的热交换系数,位于距离涂层0.5mm的玻璃部分一般不受到大于100℃的温度。与通过至少一个激光辐照处理过的面相反的基材面的温度在热处理过程中优选不超过100℃,特别是50℃和甚至30℃。

[0026] 为了提高实施简单性,在本发明的范围中使用的激光可以是光纤传导的,其表示将激光辐射注入到光纤中然后在待处理的表面附近经由聚焦头发出。在放大媒质本身是光纤的意义上,该激光也可以具有纤维激光。

[0027] 该激光束可以是点激光束,在这种情况下,需要提供用于在该基材的平面中移动激光束的系统。

[0028] 然而优选地,该主要激光辐射从至少一个形成线的激光束(在下文中被称为“激光线”)发出,其同时地照射该基材的整个或部分宽度。这种实施方式是优选的,因为它避免使用昂贵的移动系统,移动系统通常是庞大的并且维护困难的。线状激光束特别地可以使用

与聚焦光学器件组合的高功率激光器二极管系统而获得。该线的厚度优选地为0.01-1mm。该线的长度典型地为5mm-1m。该线的轮廓特别地可以是高斯曲线或者帽状的(créneau)。

[0029] 同时照射基材的整个或部分宽度的激光线可以由单个线组成(这时它照射基材的整个宽度)或者多个任选地分离的线组成。当使用多个线时,优选地设置它们从而处理堆叠体的全部表面。所述或者每个线优选地与该基材的行进方向垂直地设置或者倾斜地设置。不同的线可以同时地,或者以时间延迟方式处理该基材。重要的是处理整个表面。

[0030] 为了处理该层的整个表面,优选地使用在一方面是基材和另一方面是所述或每个激光线之间的相对移动。因此可以使该基材进行移动,特别地以便面对静态的激光线平移地行进,通常在所述激光线下方,但是任选地在所述激光线上方。这种实施方式对于连续处理是特别值得重视的。或者,该基材可以是静态的,而该激光可以是移动的。优选地,在基材和激光各自速度之间的差值大于或等于1 m/min,甚至4 m/min,或甚至6、8、10或15 m/min,以便保证高处理速率。

[0031] 当基材是移动的,特别地平移地移动时,它可以使用任何机械传送装置,例如平移的带、辊或板进行平移。该传送系统允许控制和调节运行速度。如果基材是由柔性的有机聚合物材料制成,移动可以使用呈一系列辊形式的薄膜推进系统进行。

[0032] 还可以移动激光器以便调整它离基材的距离,特别地当该基材是弯曲时(然而不仅仅在这种情况下)这可以是特别有用的。实际上,优选地使该激光束聚焦在待处理的涂层上使得后者位于离焦平面小于或等于1mm的距离处。如果该基材或者该激光器的移动系统在基材和焦平面之间的距离方面不是足够精确的话,优选地能调整在激光器和基材之间的距离。这种调节可以是自动的,特别地借助于在该处理上游的距离测量进行调节。

[0033] 当激光线是移动的时,需要提供使位于该基材上方或下方的激光移动系统。处理的持续时间通过激光线的移动速度进行调节。

[0034] 当然,在基材和激光器的所有相对位置是可能的,只要该基材的表面可以进行适当地照射。更经常地,该基材将水平地进行设置,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。当该基材水平地设置时,激光器通常进行设置以便照射该基材的上侧面。激光器还可以照射该基材的下侧面。在这种情况下,需要使该基材支撑系统和任选地该基材传送系统(当基材是移动时)让辐射进入待照射的区域中。这是例如当使用传送辊时的情况。由于辊是分开的,可以将激光设置在位于在两个连续辊之间的区域中。

[0035] 当该基材的两个面都要处理时,可以使用位于该基材的一面和另一面的多个激光器,无论该基材在水平、垂直或者任何倾斜位置。这些激光器可以是相同的或不同的,特别是它们的波长可以是不同的,尤其使其适应每个待处理的涂层。举例来说,位于基板的第一面上的第一涂层(例如,低辐射涂层)可通过第一激光辐射进行处理,该第一激光辐射在例如可见光或近红外中发射,而位于所述基板的第二面上的第二涂层(例如光催化涂层)可通过第二激光辐射进行处理,该第二激光辐射在例如远红外中发射。

[0036] 该辐射装置,例如线状激光器(laser en ligne),可以被集成到层沉积作业线中,例如磁场增强阴极溅射(磁控管方法)沉积作业线,或者化学气相沉积(CVD)作业线,特别地等离子体增强化学气相沉积(PECVD)作业线,在真空下或者在大气压下等离子体增强化学气相沉积(AP-PECVD)。通常,该作业线包括基材的搬运装置、沉积单元、光学控制装置和堆叠装置。该基材在例如传送辊上连续地行进通过每个装置或每个单元。

[0037] 该辐射装置,例如线状激光器,优选地正好位于涂层沉积单元后面,例如位于该沉积单元的出口。经覆盖的基材因此可以在沉积涂层之后、在该沉积单元的出口处且在光学控制装置之前,或者在光学控制装置之后且在该基材堆叠装置之前在线进行处理。

[0038] 该辐射装置还可以集成到沉积单元中。例如,该激光器可以被引入到阴极溅射沉积单元的一个腔室中,特别地在其中大气被稀薄化(特别地在 10^{-6} mbar- 10^{-2} mbar的压力下)的腔室中。该激光器还可以被设置在沉积单元的外部,但是为了处理位于在所述单元内部的基材。为此目的,提供对于所使用的辐射的波长为透明的窗口是足够的,该激光束穿过该窗口以处理所述层。因此可以在同一单元中在随后沉积另一层之前处理一个层(例如银层)。

[0039] 无论该辐射装置在沉积单元外面或者集成到其中,这些“在线”方法是比包括离线操作方法优选的,在离线操作中必须在沉积步骤和热处理之间堆叠玻璃基材。

[0040] 然而,在其中根据本发明的热处理在与进行沉积的位置不同的位置(例如在其中进行玻璃转化的位置)中进行实施的情况下,离线操作的方法可以是有利的。该辐射装置因此可以被集成到不同于层沉积作业线的其它作业线中。例如,它可以被集成到多重玻璃板(特别地双重或者三重玻璃板)制造线中,或者集成到层压玻璃板制造线中。在这些不同情况中,根据本发明的热处理优选地在制造多重玻璃板或层压玻璃板之前进行。

[0041] 该堆叠体可以通过任何类型方法沉积在基材上,特别地产生主要无定形层或纳米晶体层的方法,如阴极溅射,特别是磁场增强阴极溅射方法(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。

[0042] 优选地,该堆叠体通过阴极溅射、特别地磁场增强阴极溅射方法(磁控管方法)进行沉积。

[0043] 为了更大的简化,层的激光处理优选地在空气中和/或在大气压力下进行。然而,层的热处理可以在该真空沉积腔室的同一内部中进行,例如在随后的沉积之前进行。

[0044] 所述激光辐射的波长优选为500-2000nm,特别是700-1100nm。这个波长范围特别好地适合于银层的情况。涂层在激光波长处的吸收,其通常被定义为是反射和透射的至100%的补足数,有利的是至少20%,特别是30%。相反地,玻璃(尤其是透明的或极其透明的玻璃)和大多数塑料在这个波长范围内仅仅吸收少量,从而使得基材仅仅很少被辐射加热。优选使用的激光二极管,该激光二极管发射例如约808nm、880nm、915nm或940nm或980nm的波长。以二极管系统的形式,可以得到非常高的功率,该功率允许在待处理的堆叠体上达到大于20 kW/cm²,或甚至大于30 kW/cm²的表面功率密度。

[0045] 所述次要激光辐射优选通过借助至少一个反射镜或至少一个棱镜和任选地至少一个透镜将透射过所述基材和/或被所述至少一个涂层反射的主要激光辐射的部分反射而形成。

[0046] 优选地,所述或各次要激光辐射是使用光学装配件而形成的,该光学装配件仅仅包括选自反射镜、棱镜和透镜的光学元件,优选装配件由两个反射镜和一个透镜、或者由一个棱镜和一个透镜组成。以这种方式,光学装配件完全不依赖于激光的波长,与其中该装配件包括例如束分离器(séparateur de faisceaux)或延迟器(lames à retard)(四分之一波片(lames quart d'onde),二分之一波片(demi-onde)等)的元件的情况。这样可以对于不同的激光器使用一种的光学装配件。

[0047] 次要激光辐射优选不进行偏振化。用来形成和重定向次要激光辐射的光学装配因此通过避免使用如束分离器或延迟片(四分之一波片,二分之一波片等)而显著地被简化,这些元件仅可以对非常特定的波长起作用并导致功率损耗。

[0048] 由所述主要辐射(和/或所述次要辐射)和基材的法线所形成的角度优选不为零,通常小于 45° ,特别是 $8-13^{\circ}$,以避免由于主要或次要辐射的反射而引起激光的任何损害。出于同样的原因,由主要辐射和基材的法线所形成的角度优选不同于由次要辐射(在“透射”模式中)或由次要辐射的反射部分(在“反射”模式中)和基材的法线所形成的角度。

[0049] 为了提高处理的效率,次要激光辐射优选具有与主要激光辐射相同的轮廓(profile)。

[0050] 为了加强处理的效率,次要激光辐射优选在与主要激光辐射相同的位置冲击基材。术语“相同的位置”是指,两个辐射的距离为最多0.1 mm,或甚至0.05 mm(在处理过的表面上测量的距离)。为了优化处理的效率,次要激光辐射的焦点深度有利地与主要激光辐射的焦点深度相同。

[0051] 由图1至图3中示出了可以实施根据本发明的方法的不同光学装配件。

[0052] 在第一种装配件(未示出)中,主要辐射的一部分被涂层反射,并放置单个反射镜来将该辐射反射到基材。优选地,所述主要辐射和次要辐射在相同的位置冲击涂层。这种非常简单的装配件仅仅包括反射镜。由所述主要辐射和基材的法线所形成的角度优选不为零,以避免由于主要辐射的反射而引起激光的任何损害。该角度优选小于 45° ,通常为 $2-20^{\circ}$,特别是 $8-13^{\circ}$ 。这种装配件被有利地用于高度反射性堆叠体,如含有至少一个银层的堆叠体。

[0053] 在图1中示出了也可用于但不仅仅可用于高反射性涂层的第二种装配件。其在于,设置将被反射的主要辐射反射到第二反射镜10的第一反射镜8,该辐射通过反射形成了次要辐射6,7。透镜任选允许调节次要辐射7,并将其聚焦在精确的位置,在该位置主要辐射4冲击涂层2(还是具有为至多0.1mm,甚至0.05mm的误差)。

[0054] 更具体地,激光器3向涂覆有其堆叠体2的基材1发射主要辐射4(通常是线状激光),该辐射4和基材1的法线形成角度 θ_1 。

[0055] 该主要辐射4的一部分以辐射5的形式被堆叠体2反射,该辐射和基材的发现也形成相同的角度 θ_1 。角度 θ_1 是非零的,特别是 $5-15^{\circ}$,或甚至为 $8-13^{\circ}$,以防止辐射5损坏激光器3。反射部分5这时依次地被第一反射镜8反射,然后被第二反射镜10反射,从而形成次要辐射6,7,该次要辐射使用透镜11聚焦到涂层2。辐射5和9和第一反射镜8的法线形成非零的角度 θ_2 ,通常为 $5-15^{\circ}$,特别是 $8-13^{\circ}$ 。

[0056] 这种装配件稍微比第一种装配件更复杂,但是有利的是被涂层2反射的次要辐射部分12不会损坏激光器3,其原因在于次要辐射7和基材2的法线之间的角度 θ_4 大于角度 θ_1 。该角度 θ_4 优选 $10-20^{\circ}$,特别是 $13-18^{\circ}$ 。通过简单调整反射镜8和10的定向并因此角度 θ_2 和 θ_3 ,次要辐射7可以精确地在与主要辐射4相同的位置处冲击涂层2。

[0057] 根据由图2示出的所述第二种装配件的一种变型,第一和第二反射镜用棱镜13取代,这样具有调整更简单的优点。

[0058] 图3示出了第三种装配件,该装配件使用了根据本发明的方法的“透射”模式,并可用于较低反射性的涂层的处理。在该实施方式中,透射过基材1的主要辐射4的部分14通过

第一反射镜15反射,然后通过第二反射镜17反射,从而形成次要辐射18,该次要辐射借助透镜19聚焦之后将在与主要辐射4相同的位置冲击涂层2。使用两个反射镜允许选择非零的角度 θ_5 和 θ_6 (在辐射16分别与反射镜15和17的法线之间),这产生了次要辐射18的透射部分和基材1的法线之间的角度 θ_4 ,该角度 θ_4 不同于角度 θ_1 。这样的装配件还允许避免透射辐射14的直接反射损坏激光器3。

[0059] 根据没有示出的一种变型,基材1可以在与载有涂层2的面相反的面上被提供有相同或不同的涂层2',该涂层2'也可以与涂层2同时处理。

[0060] 为了进一步改善涂层的最终性能,该基材在根据本发明的热处理步骤之后可以经受淬火步骤。热淬火将通常在将玻璃切成所希望的最终尺寸之后进行。

[0061] 当待处理的涂层是一种低辐射性堆叠体时,它优选地包括,从基材开始,含至少一个第一介电层、至少一个银层、任选的上阻隔层的第一涂层,和含至少一个第二介电层的第二涂层。

[0062] 优选地,所述或每个银层的物理厚度为6-20nm。

[0063] 上阻隔层是用来在后续的层沉积过程中(例如,当后者是在氧化或氮化的气氛中进行沉积的)和在任选的淬火或弯曲类型的热处理过程中保护银层。

[0064] 所述银层还可以沉积在下阻隔层上并且与其接触。所述堆叠体因此可以包括围绕所述或每个银层的上阻隔层和/或下阻隔层。

[0065] 阻隔(下阻隔和/或上阻隔)层通常基于选自镍、铬、钛、铌的金属或这些不同金属的合金。特别地可以提及镍-钛合金(特别地包含约50重量%的每种金属的那些)和镍-铬合金(特别地包含80重量%镍和20重量%铬的那些)。所述上阻隔层还可以由几个重叠的层组成,例如在远离所述基材方向上,钛层然后镍合金(特别地镍铬合金)层,或反之亦然。提到的各种金属或合金还可以被部分氧化,特别地具有亚化学计量的氧(例如 TiO_x 或 $NiCrO_x$)。

[0066] 这些阻隔(下阻隔和/或上阻隔)层是非常薄的,通常具有低于1nm的厚度,以便不影响所述堆叠体的光透射,并且可以在根据本发明的热处理期间被部分地氧化。通常,所述阻隔层是能够俘获来自大气或来自基材的氧的牺牲层,因此防止银层被氧化。

[0067] 第一和/或第二介电层典型地是氧化物(特别是氧化锡)、或优选氮化物、特别是氮化硅(特别是对于最远离所述基材的第二介电层)。通常,氮化硅可以被掺杂,例如用铝或硼掺杂,以便使得其通过阴极溅射技术更容易沉积。掺杂度(对应于相对于硅量的原子百分率)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,并且它们还通过干涉现象影响该堆叠体的光学性能,特别地在反射中的光学性能。

[0068] 第一涂层可以包括一个介电层或多个介电层,典型地2-4个介电层。第二涂层可以包括一个介电层或多个介电层,典型地2-3个介电层。这些介电层优选地由选自氮化硅、氧化钛、氧化锡和氧化锌或它们任意的混合物或固溶体的材料制成,例如锡锌氧化物或钛锌氧化物。无论在第一涂层中或在第二涂层中,该介电层的物理厚度或所有介电层的总物理厚度优选为15-60nm,特别是20-50nm。

[0069] 紧接在银层下方或在任选的下阻隔层下方,第一涂层优选地包含润湿层,其功能是提高该银层的润湿性和结合性。氧化锌,特别地铝掺杂氧化锌,经显示在这点上是有利的。

[0070] 直接地在润湿层下方,第一涂层还可以包含光滑层,其是部分地或完全地无定形

的混合氧化物(因此具有非常低的粗糙度),其功能是促进润湿层在优先结晶取向中的生长,由此通过外延现象促进银结晶。该光滑层优选地由至少两种选自Sn、Zn、In、Ga和Sb的金属的混合氧化物组成。优选的氧化物是掺杂铟的锡氧化物。

[0071] 在第一涂层中,润湿层或任选的光滑层优选直接沉积在第一介电层上。第一介电层优选直接沉积在基材上。为了最佳地调节堆叠体的光学性能(特别是在反射中的外观),第一介电层可替代地可以被沉积在另一氧化物或氮化物层上,例如氧化钛层上。

[0072] 在第二涂层内,第二介电层可以直接沉积在银层上或优选在上阻隔层上,或在其它用于调节堆叠体的光学性能的氧化物或氮化物层上。例如,氧化锌层(特别是掺杂铝的氧化锌层)或氧化锡层可以被设置在上阻隔层和第二介电层(其优选地由氮化硅制成)之间。氧化锌,特别掺杂铝的氧化锌允许改善在银和上部层之间的粘合作用。

[0073] 因此,根据本发明处理的堆叠体优选包含至少一个ZnO/Ag/ZnO序列。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。

[0074] 最后,第二涂层可以在上面有顶层(在本领域中有时被称为“外涂层”)。堆叠体的最后层(因此与环境空气接触的层)用来保护堆叠体不受任何机械侵蚀(划痕等)或化学侵蚀。这种外涂层通常非常薄,以便不干扰堆叠体在反射中的外观(它的厚度典型地为1-5 nm)。它优选基于氧化钛或锡锌混合氧化物(特别是铟掺杂),其以亚化学计量形式沉积。

[0075] 堆叠体可以包括一个或多个银层,特别是两或三个银层。在存在多个银层时,可以重复上面介绍的一般结构。在这种情况下,与提供的银层有关的第二涂层(因此位于该银层上面)通常与下一个银层有关的第一涂层重合。

[0076] 根据本发明获得的经涂覆的基材可以用在单、多重或层压玻璃板、反射镜、和玻璃墙覆盖物中。如果涂层是低辐射性堆叠体,和在包含至少两个由充气腔分开的玻璃片的多重玻璃板的情况下,优选地该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上(即,在与朝向外界的面相反的与该建筑物外界接触的基材的面上)或在面3上(即,在从该建筑物外界开始的第二基材的朝向外界的面上)。如果所述涂层是光催化层,优选设置在面1上,因此与建筑物的外界接触。

[0077] 根据本发明获得的经涂覆的基材还可以用在光伏电池或光伏玻璃板或太阳能面板中,根据本发明的经处理的涂层例如是在基于黄铜矿(特别是CIS-CuInSe₂类型)或基于无定形和/或多晶硅或基于CdTe的堆叠体中的基于ZnO:Al或Ga的电极。

[0078] 根据本发明获得的经涂覆的基材还可以用在LCD(液晶显示器)、OLED(有机发光二极管)或FED(场致发射显示器)类型的显示屏幕中,根据本发明的经处理的涂层例如是导电的ITO层。它们也可以用在电致变色玻璃板、根据本发明处理过的薄层例如是透明的导电层,如在申请FR-A-2 833107所教导。

[0079] 本发明将通过以下非限制性具体实施例进行说明。

[0080] 实施例1

[0081] 将低辐射性堆叠体沉积在由本申请人以名称SGG Planilux销售的4mm厚的透明玻璃基材上。所述堆叠体以已知的方式在阴极溅射(磁控管方法)作业线上进行沉积,在该作业线中该基材在各种靶的下方行进。

[0082] 表1指示了所述层的物理厚度,以nm表示。第一行对应于最远离基材、与自由空气

接触的层。

[0083] 表1

[0084]

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

[0085] 以下的表2概括了用于各种层的沉积参数。

[0086] 表2

[0087]

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

[0088] 这些样品使用发射980nm波长的辐射的线状激光进行处理,经涂覆的基材面对该激光平移地行进。光束的线功率密度(*puissance linéique*)为40W/mm,光束的厚度为63微米。因此,表面功率密度为63 kW/cm²。基材的移动速度为5 m/min。

[0089] 在该激光波长,所述涂层的反射率为65%而透射率为25%。

[0090] 根据第一种构造,与涂层相面对地设置反射镜,该反射镜允许反射主要辐射以便形成次要辐射,该次要辐射在与主要辐射精确地在相同的位置冲击涂层。这时,热处理后的薄层电阻的损失为20%至21%(相对)。

[0091] 根据第二种构造,与涂层相面对地设置两个反射镜和一个透镜。被涂层反射的主要辐射的部分依次地被第一反射镜、然后被第二反射镜反射向经设置(以便将次要辐射再次聚焦在主要辐射冲击该涂层的精确位置)的透镜。这时,热处理后的薄层电阻的损失为21%至23%(相对)。

[0092] 在没有再利用主要辐射的反射部分的情况下,薄层电阻的损失为18%。

[0093] 该处理的与在薄层电阻损失方面的增益相关的最好效果允许在相等损失的情况下增大约30%的处理速率。

[0094] 实施例2

[0095] 将低辐射性堆叠体沉积在由本申请人以名称SGG Planilux销售的4mm厚的透明玻璃基材上。所述堆叠体以已知的方式在阴极溅射作业线(磁控管方法)上进行沉积,在该作业线中该基材在各种靶的下方行进。

[0096] 下面的表3说明了所述堆叠体的层的物理厚度,以nm表示。第一行对应于最远离基材、与自由空气接触的层。

[0097] 表3

[0098]

ZnSnSbO _x	3
Si ₃ N ₄ :Al	45
ZnO:Al	4
TiO _x	2
Ag	6.7
ZnO:Al	5
TiO ₂	12
Si ₃ N ₄ :Al	23

[0099] 对各种层所使用的沉积参数显示在表2中。

[0100] 这些样品使用发射980nm波长的辐射的线状激光进行处理,经涂覆的基材面对该激光平移地行进。线功率密度为40W/mm,光束的厚度为63微米。因此,表面功率密度为63 kW/cm²。基材的移动速度为7.5 m/min。

[0101] 在激光的波长时,所述涂层的反射率为9%而透射率为73%。

[0102] 与涂层相对地设置反射镜,其可以反射主要辐射以便形成次要辐射,该次要辐射精确地在与主要辐射相同的位置冲击涂层。热处理后的薄层电阻的损失为21.3%(相对)。

[0103] 在没有再利用主要辐射的反射部分的情况下,薄层电阻的损失仅仅为18%。

[0104] 该处理的与在薄层电阻损失方面的增益相关的最好效果允许在相等损失的情况下增大约30%的处理速率。

[0105] 实施例3

[0106] 将厚度为190nm的掺杂铝的氧化锌层沉积在由本申请人以名称SGG Planilux销售的4mm厚的透明玻璃基材上。所述堆叠体以已知的方式在阴极溅射作业线(磁控管方法)上进行沉积。

[0107] 使用以激光线的形式发射主要辐射的CO₂激光处理样品,其主要辐射的波长为10.6微米。激光的功率为300W,线宽为约0.5mm。

[0108] 在所述激光的波长时,所述涂层的反射率为18.5%而透射率为74.4%。

[0109] 在对比试验中,仅使用主要辐射来处理涂层。对于为1.6 m/s的在激光下的基材移动速度,电阻率的增益为57%,最终值为 $7.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0110] 在使用根据本发明的方法的试验中,如在图3中所示的,将由两个反射镜和一个透镜组成的光学装配件设置于所述基材下面,以便将主要辐射的透射部分反射到所述基材(“透射”模式)。这样形成的次要辐射精确地在与所述主要辐射相同的位置冲击所述基材。

[0111] 使用根据本发明的方法可以取得相同的电阻率增益,但基材的行进速度为1.73 m/s,即8%的产率增益。

[0112] 实施例4

[0113] 将厚度为20nm的二氧化硅层、然后厚度为10nm的氧化钛薄层和最后厚度为5nm的钛薄层沉积在由本申请人以名称SGG Planilux销售的4mm厚的透明玻璃基材上。所述多层

堆叠体以已知的方式在阴极溅射作业线(磁控管方法)上进行沉积,在该作业线中该基材在各种靶(在这种情况下,靶由掺杂铝的硅制成和由钛制成)的下方行进。

[0114] 在磁控管作业线的出口和存储装置之间,基于发射波长808nm的激光二极管的激光发射装置产生在钛层上聚焦的主要激光辐射,按照对应于基材宽度的线。

[0115] 在对比试验中,仅使用主要辐射来处理涂层。对于为4 m/min的在激光下的基材移动速度,根据在申请W0 2011039488中描述的试验(通过监测硬脂酸的降解)所测量的光催化活性为 $22 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。激光的线功率密度为37.5 W/mm。

[0116] 在使用根据本发明的方法的试验中,如在图2中所示的,将由棱镜和透镜组成的光学装配件设置于所述基材下面,以便将主要辐射的反射部分反射到所述基材(“反射”模式)。这样形成的次要辐射精确地在与所述主要辐射相同的位置冲击所述基材。

[0117] 使用根据本发明的方法可以在相同的激光功率时取得相同光催化活性水平,但具有为4.2 m/min的更高的行进速度,即4%的产率增益。

[0118] 相反地,对于与用于对比试验的相同的移动速度(4 m/min),获得了相同的光催化活性水平,但是使用仅仅36.8 W/mm的较低激光功率。

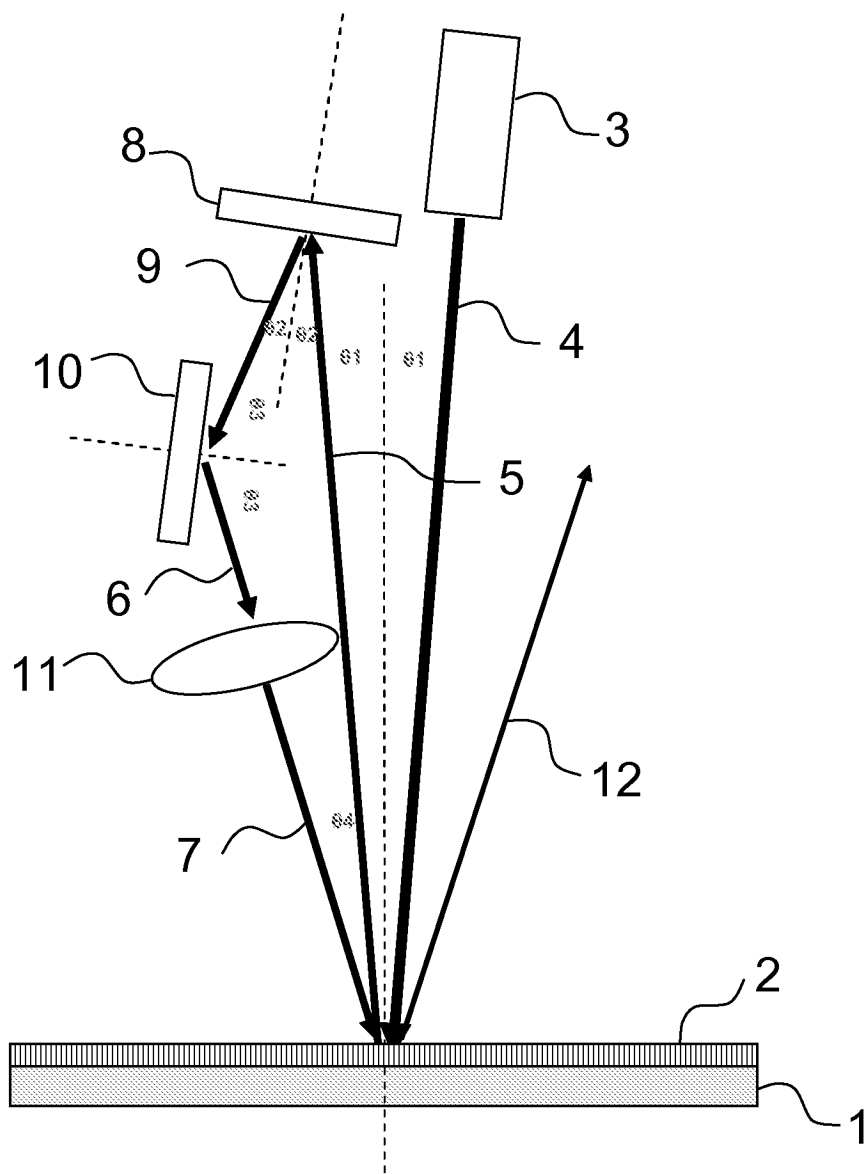


图 1

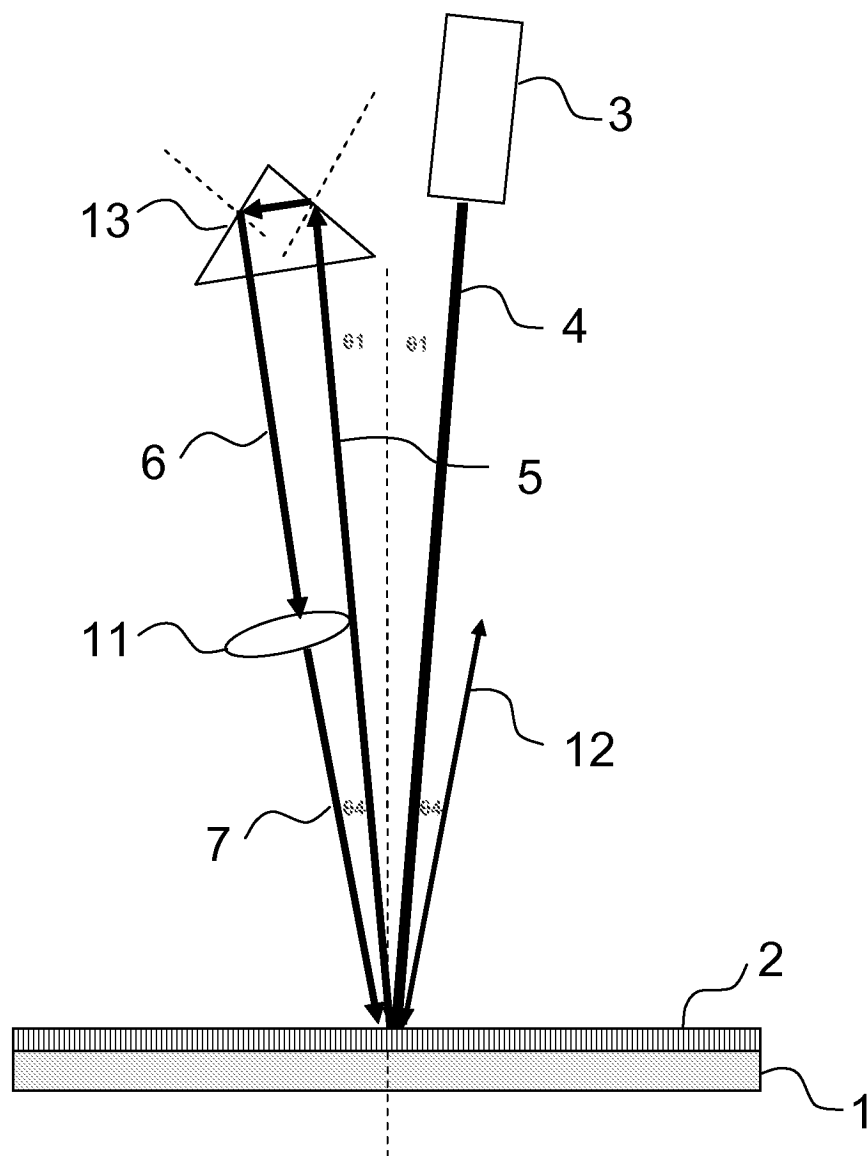


图 2

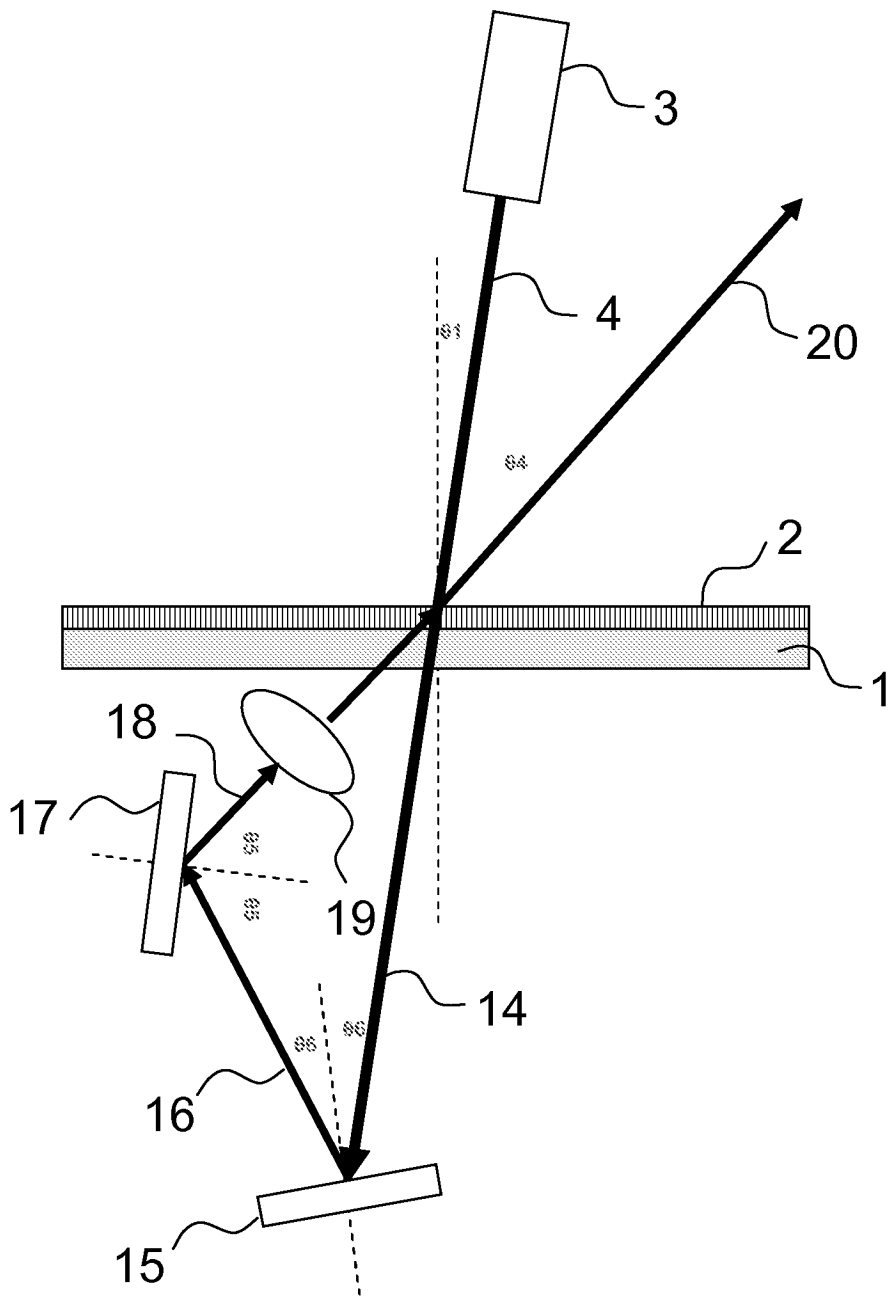


图 3