

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 736**

51 Int. Cl.:

**G02F 1/153** (2006.01)

**B32B 17/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2003 E 03807862 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 1550000**

54 Título: **Procedimiento de supresión de los defectos puntuales incluidos en el seno de un dispositivo electroquímico**

30 Prioridad:

**09.10.2002 FR 0212520**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.09.2014**

73 Titular/es:

**SAGE ELECTROCHROMICS, INC. (100.0%)  
One Sage Way  
Faribault, MN 55021, US**

72 Inventor/es:

**BETEILLE, FABIEN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 498 736 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de supresión de los defectos puntuales incluidos en el seno de un dispositivo electroquímico

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de supresión de los defectos puntuales susceptibles de estar presentes en el seno de un dispositivo electroquímico, particularmente de un sistema con control electrónico de tipo cristal y con propiedades ópticas y/o energéticas variables, de un dispositivo fotovoltaico o en el seno de un dispositivo electroluminiscente.

De forma más precisa, contempla un procedimiento de supresión de los defectos que son susceptibles de aparecer en un estadio avanzado de la fabricación del dispositivo, particularmente en un estadio en el que el valor comercial del dispositivo es elevado.

10 A pesar del cuidado aportado en la fabricación de estos dispositivos (trabajo en sala blanca, alimentación pulsada de los cátodos para el depósito de las capas, línea vertical de depósito, sustratos de buena calidad), puede llegar el caso de que aparezcan defectos de superficie denominados habitualmente « pinholes ». Estos « pinholes » tienen múltiples orígenes. Puede tratarse de partículas de polvo medioambientales que no han sido retenidas y/o eliminadas por los órganos de filtración de la atmósfera de los recintos de tratamiento, o incluso de residuos procedentes de los dispositivos que deben asegurar el depósito de las diversas capas que conforman los sistemas activos (electrocromos, fotovoltaicos, electroluminiscentes...), particularmente a nivel de los objetivos, o incluso una mala calidad del sustrato. Estos defectos son insalvables ya que pueden producir, por la puesta en contacto de los electrodos, un deterioro permanente en la funcionalidad de los cristales.

20 Teniendo en cuenta la pérdida financiera que podría suponer el tener que deshacerse de un dispositivo que incorpora un número reducido de defectos, se ha buscado poder suprimir estos defectos, sobre todo en un estadio avanzado del proceso de fabricación.

Una primera técnica destinada a suprimir los defectos de superficie consiste, después de haber detectado visualmente el defecto, que se presenta en forma de una aureola, proceder a la ablación del material que constituye la capa a nivel de la aureola, con la ayuda de un dispositivo de raspado de tipo cúter o equivalente.

25 Esta primera técnica permite suprimir eficazmente los defectos, pero la ablación de estos no puede realizarse más que cuando las capas del sistema activo todavía son accesibles, es decir, para un parabrisas laminado, antes de la etapa de instalación del intercalado de láminas y el ensamblaje de los sustratos, lo que reduce aún más el ámbito de aplicación de esta técnica (es inoperante cuando el sustrato y el sistema activo están completamente ensamblados, quedando las capas del sistema inaccesibles).

30 Se conoce una segunda técnica de ablación de las capas de un sistema activo, que utiliza un rayo láser. Esta segunda técnica es clásica en el campo del marginado de capas y permite, gracias al rayo láser, suprimir en la periferia de un sustrato de vidrio, por ejemplo, las capas de plata, para evitar fenómenos de corrosión del conjunto del sistema activo, o para limitar los fenómenos de corrientes de fuga en un sistema activo de tipo electrocromo o fotovoltaico.

35 Esta segunda técnica es muy eficaz para suprimir parte o la totalidad de las capas que forman un sistema activo (siendo el material de las capas total o parcialmente destruido por el láser).

40 Además, la técnica de marginado es un procedimiento de ablación de las capas situadas únicamente en la periferia del sustrato, es decir, en un lugar en el que está facilitada la evacuación del material destruido. Se comprende fácilmente que no es posible operar a través de un sustrato laminado, efectivamente, es necesario que el material destruido por un rayo láser no quede atrapado entre los dos sustratos que forman el laminado.

Los inventores han descubierto de forma totalmente inesperada que por medio de una adaptación de las condiciones de utilización del rayo láser, es posible utilizar este tipo de rayo para destruir las capas de un sistema activo, incluso cuando éstas no están situadas en la periferia de un sustrato un laminado.

45 El procedimiento objeto de la invención está particularmente destinado a los cristales denominados « inteligentes » que son aptos para adaptarse a las necesidades de los usuarios.

En lo que concierne a los cristales « inteligentes », puede tratarse del control de la aportación solar a través de vidrios montados en el exterior de edificios o de vehículos de tipo automóvil, tren o avión. El objetivo es poder limitar un calentamiento excesivo en el interior de los habitáculos / locales, pero únicamente en el caso de una fuerte insolación.

50 También puede tratarse de controlar el grado de visión a través de los cristales, particularmente con el fin de oscurecerlos, de hacerlos difusos o incluso de impedir la visión cuando esto sea deseable. Esto puede concernir a cristales montados en tabiques interiores de locales, en trenes, en aviones, o montados en los cristales laterales de automóviles. Esto concierne también a los espejos utilizados como retrovisores, para evitar puntualmente que el conductor sea deslumbrado, o a los paneles de señalización, para que los mensajes aparezcan cuando sea

necesario, o intermitentemente para llamar más la atención. Los vidrios que pueden hacerse difusos a voluntad pueden ser utilizados cuando se desean como pantallas de proyección.

Existen diferentes sistemas con control electrónico que permiten este tipo de modificaciones de aspecto / de las propiedades térmicas.

- 5 Para modular la transmisión luminosa o la absorción luminosa de los cristales, existen unos sistemas denominados viológenos, tales como los descritos en las patentes US-5 239 406 y EP-612 826.

10 Para modular la transmisión luminosa y/o la transmisión térmica de los cristales, existen también unos sistemas denominados electrocromos. Estos, de forma conocida, comprenden generalmente dos capas de material electrocromo separadas por una capa de electrolito y rodeadas por dos capas electroconductoras. Cada una de estas capas de material electrocromo puede insertar reversiblemente cationes y electrones, dando lugar la modificación de su grado de oxidación debida a estas inserciones / desinserciones a una modificación de las propiedades ópticas y/o térmicas.

15 Existen también unos sistemas denominados « válvulas ópticas ». Se trata de películas que comprenden una matriz de polímero generalmente reticulado en la que están dispersadas microgotitas que contienen partículas que son capaces de orientarse en una dirección privilegiada bajo la acción de un campo magnético o eléctrico. También se conoce, a partir de la patente WO93/09460, una válvula óptica que comprende una matriz de poliorganosilano y partículas de tipo poliyoduro que interceptan mucho menos la luz cuando la película está sometida a una tensión.

20 También se pueden citar los sistemas denominados electroluminiscentes, que de forma conocida, comprenden generalmente al menos una capa delgada de un material electroluminiscente orgánico o inorgánico colocado en sándwich entre dos electrodos apropiados.

25 Es habitual clasificar los sistemas electroluminiscentes en varias categorías dependiendo de si son de tipo orgánico, habitualmente denominado sistema OLED, de « Organic Light Emitting Diode », o PLED, de « Polymer Light Emitting Diode », o de tipo inorgánico, y en este caso el habitualmente denominado sistema TFEL, de « Thin Film Electroluminescent ». La invención puede hallar su aplicación igualmente en los sistemas « inteligentes » pertenecientes a la familia de los sistemas fotovoltaicos (que convierten la energía luminosa en energía eléctrica). Un ejemplo de un apilamiento de capas funcionales fotovoltaicas es del tipo, por ejemplo, Mo / CIS:Ga / CdS / ZnO, o del tipo Al / a-Si / ZnO:Al.

30 La invención tiene por tanto por objeto proponer un procedimiento de supresión, con la ayuda de un haz de rayos láser, de los defectos en aspectos situados en el seno de un dispositivo laminado formado por al menos un primer sustrato y al menos un segundo sustrato, incorporando dicho laminado situado entre dichos primer y segundo sustratos, al menos un sistema activo « inteligente » tal como el definido anteriormente. Se hace referencia al documento FR 2 781 084. La invención tiene como objeto en primer lugar un procedimiento tal como el definido en la reivindicación 1.

35 Gracias a estas disposiciones, es posible reparar los dispositivos que incorporan sistemas activos, tanto en un estado avanzado de su fabricación, con el fin de devolverles su valor comercial inicial, como después de su fabricación en el transcurso de una reparación, por ejemplo, durante una operación de mantenimiento.

Los modos de realización preferidos de la invención pueden recurrir eventualmente a una y/u otra de las siguientes disposiciones:

- 40
- la fase de localización del defecto se realiza por vía óptica, tanto de forma manual (intervención humana) como de forma automática con la ayuda de un programa informático de tratamiento de imágenes,
  - la fase de punteo se utiliza utilizando una potencia reducida del haz de láser,
  - la ablación del defecto consiste en un desplazamiento del haz de láser siguiendo sensiblemente la periferia del defecto,
  - 45 - la longitud de onda del haz de láser se adapta de forma que el haz sea, por un lado, absorbido por las capas que forman el sistema activo, y por otro lado, transmitido a través del sustrato,
  - la ablación del defecto se realiza a través del primer sustrato,
  - la ablación del defecto se realiza a través del segundo sustrato.

Otras características y ventajas de la invención aparecerán en el transcurso de la siguiente descripción de varias de sus formas de realización, proporcionadas a título de ejemplo no limitante.

- 50
- la figura 1 ilustra un defecto susceptible de ser suprimido mediante el procedimiento objeto de la invención
  - la figura 2 es similar a la figura 1 pero después de la supresión del defecto

La invención se aplica a cristales en el sentido amplio: los sustratos portadores son generalmente rígidos y transparentes, del tipo de vidrio o de polímero, tal como de policarbonato o de polimetacrilato de metilo (PM-MA). La invención incluye no obstante los sustratos que son flexibles o semiflexibles, basados en polímero.

5 Estos sustratos están yuxtapuestos de forma que conformen un dispositivo laminado con la ayuda de una o varias láminas de polímero termoplástico de tipo EVA (acetato de etilenvinilo), de PVB (polivinilbutiral), de PU (poliuretano), reuniendo la intercalación del laminado al menos un primer sustrato y al menos un segundo sustrato.

También se puede evitar una operación de laminado que se realiza en caliente, eventualmente bajo presión, sustituyendo la lámina intercalante termoplástica convencional por una lámina adhesiva de doble cara, autosoportada o no, que está disponible comercialmente y que tiene la ventaja de ser muy fina.

10 Entre estos primer y segundo sustratos se intercala al menos un sistema activo « inteligente » tal como el definido anteriormente, así como capas electroconductoras que conforman los ánodos, los cátodos, y más generalmente, los electrodos, estando estas capas electroconductoras adaptadas para conectarse mediante suministros de corriente, a una fuente de corriente y/o de tensión eléctrica, de forma que se active / desactive el sistema activo.

15 En interés de concisión, se designa por el término « apilamiento activo » o « apilamiento electroactivo » la o las capas activas del sistema, es decir, el conjunto de capas del sistema excepto las capas que pertenecen a los electrodos. Por ejemplo, para un sistema electrocromo, está por tanto esencialmente constituido por una capa de un material electrocromo anódico, una capa de electrolito y una capa de un material electrocromo catódico, pudiendo estar constituida cada una de las capas por una monocapa o por una pluralidad de capas superpuestas que contribuyen a la misma función.

20 Generalmente, cada electrodo contiene una capa electroconductora o varias capas electroconductoras superpuestas, lo que en lo sucesivo se considerará como una capa única. Para un alimentación eléctrica correcta de la capa electroconductora, generalmente se necesitan dos suministros de corriente dispuestos a lo largo de dos bordes opuestos de la capa cuando tiene un contorno rectangular, cuadrado o de una forma geométrica similar de tipo paralelogramo.

25 Un ejemplo de capa electroconductora es una capa basada en un óxido metálico dopado, particularmente óxido de indio dopado con estaño denominado ITO o de óxido de estaño dopado con flúor  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , eventualmente depositada sobre una precapa de tipo óxido, oxicarbonuro u oxinitruro de silicio. Además, se puede incluir una capa con una función óptica y/o una función de barrera con alcalinos cuando el sustrato sea de vidrio.

30 A título de ejemplo, los suministros de corriente de los electrodos pueden estar en forma de un hilo conductor (o de varios hilos conductores ensamblados). Estos hilos pueden ser de cobre, de tungsteno o de tungsteno grafitado. Pueden tener un diámetro que varía entre 10 y 600  $\mu\text{m}$ . Este tipo de hilos es suficiente, en efecto, para alimentar eléctricamente de forma satisfactoria los electrodos, y son notablemente discretos: puede resultar inútil enmascararlos durante el montaje del dispositivo.

35 La configuración de los suministros de corriente es muy adaptable. Se han descrito sistemas activos sensiblemente rectangulares, pero pueden tener muchas formas geométricas diferentes, siguiendo particularmente la forma geométrica de su sustrato portador: círculo, cuadrado, semicírculo, óvalo, cualquier polígono, rombo, trapecio, cuadrado, cualquier paralelogramo... Y en estos diferentes casos de figura, los suministros de corriente ya no son necesariamente para cada electrodo que va a alimentar los « pares » de suministro de corriente a los que hacen frente. Puede tratarse también, por ejemplo, de suministros de corriente que hacen todo el recorrido de la capa conductora (o por lo menos a lo largo de una buena parte de su perímetro), siendo esto realizable cuando el suministro de corriente es un simple hilo conductor. Incluso puede tratarse de suministros de corriente puntuales, especialmente cuando el dispositivo es de pequeño tamaño.

45 El dispositivo según la invención puede utilizar uno o varios sustratos de vidrio tintado en la masa. Ventajosamente se trata de un cristal laminado, el vidrio tintado en la masa es el vidrio destinado a ser expuesto hacia el interior del local o del habitáculo, siendo el vidrio exterior transparente. El vidrio tintado permite regular el nivel de transmisión luminosa del cristal. Colocado por el lado interior, limita su calentamiento por absorción. El o los cristales también pueden estar abombados, lo que es el caso en aplicaciones tales como techos electrocromos de automóviles, particularmente.

50 El cristal según la invención puede comprender funcionalidades complementarias: puede comprender, por ejemplo, un revestimiento que refleje los infrarrojos, como el descrito en la patente EP-825 478. También puede comprender un revestimiento hidrófilo, antirreflejante, hidrófobo, un revestimiento fotocatalítico con propiedades antimanchas que comprende óxido de titanio en forma de anatasa, como el descrito en la patente WO 00/03290.

Dicho sustrato laminado es susceptible, a pesar del gran cuidado aportado en su fabricación, de comprender algunos defectos (« pinholes ») que el procedimiento objeto de la invención se propone suprimir.

55 Estos defectos de aspectos están ilustrados en la figura 1, y se presentan en forma de una aureola visual de decoloración cuyas dimensiones características pueden estar comprendidas en el intervalo de 0,2 mm a 10 cm

aproximadamente. Esta aureola visual de decoloración es característica de los defectos de los sistemas activos « inteligentes » de tipo electrocromo. Esta zona decolorada no representa el tamaño real del defecto propiamente dicho, no es más que la consecuencia física de la presencia del defecto. Este defecto visual se concreta mediante la presencia de una corriente de fuga que puede ser medida. De forma práctica, el defecto o el « pinhole » tiene un tamaño real del orden de 20 a 50  $\mu\text{m}$ , pero su presencia en el sistema activo crea unos fenómenos de pocillos de potenciales alrededor de este último, cuyos efectos se traducen en una decoloración centrada sensiblemente alrededor de este último, en una zona mucho más vasta que puede alcanzar los 2 a 100 mm mencionados previamente.

Después de haber reparado este defecto de una forma « manual », con la ayuda del ojo del usuario, eventualmente completada por un aparato de ampliación óptica (cámara, aparato óptico), o de una forma automática con la ayuda de una asociación entre un aparato óptico y un programa informático de tratamiento óptico, el sustrato laminado se coloca enfrente de un láser.

De hecho, la longitud de onda del haz de láser está adaptada de forma que pueda, por un lado, atravesar sin ser absorbido por el sustrato, y por otro lado, ser absorbido por los materiales que forman las capas de apilamiento del sistema activo.

Para el ejemplo representado en la figura 1, el sistema activo es de tipo electrocromo y la longitud de onda elegida es de 1,06  $\mu\text{m}$  aproximadamente y el láser utilizado es de tipo YAG pulsado.

También se podrá utilizar un láser de tipo continuo. Cualquiera que sea el tipo de láser utilizado (de impulsos, continuo), delimitaremos el defecto con la ayuda del haz.

Entonces se procede al punteo del defecto con la ayuda de un conjunto de impulsos de potencia reducida del láser y se señala el desnivel entre el objetivo y el defecto. Durante la ablación del defecto, se integrará la media de este desnivel.

La ablación propiamente dicha consiste en describir sensiblemente un círculo alrededor del defecto, de forma que se aisle eléctricamente la zona efectiva del defecto y se minimice así el impacto visual de esta ablación. La destrucción de las capas que forman el apilamiento del sistema activo tiene lugar apuntando el haz de láser sobre el defecto (teniendo en consideración el valor del desnivel), describiendo un círculo alrededor de este último mientras el haz emite pulsos.

A título de ejemplo, para producir la ablación del defecto representado en la figura 1, los parámetros del haz de láser son los siguientes (30% de la potencia máxima, 50 kHz, círculo de 0,5 mm de radio, magnitud del haz de 80  $\mu\text{m}$ , velocidad de desplazamiento del haz de 5 m/s).

Se podrá cuantificar la calidad de la ablación por láser mediante la medición de la corriente de fuga que es consecuencia de la presencia del defecto. En efecto, existe una relación de proporcionalidad entre la superficie del defecto (para un sistema activo, se trata de una aureola no coloreada) y el valor de la intensidad de la corriente de fuga. Así, con la ayuda del procedimiento objeto de la invención, la intensidad de la corriente de fuga será dividida por un factor del orden 10 en el núcleo del margen que rodea el cristal.

En función del tipo de apilamiento que forme el sistema activo, se adaptarán las condiciones de funcionamiento del láser.

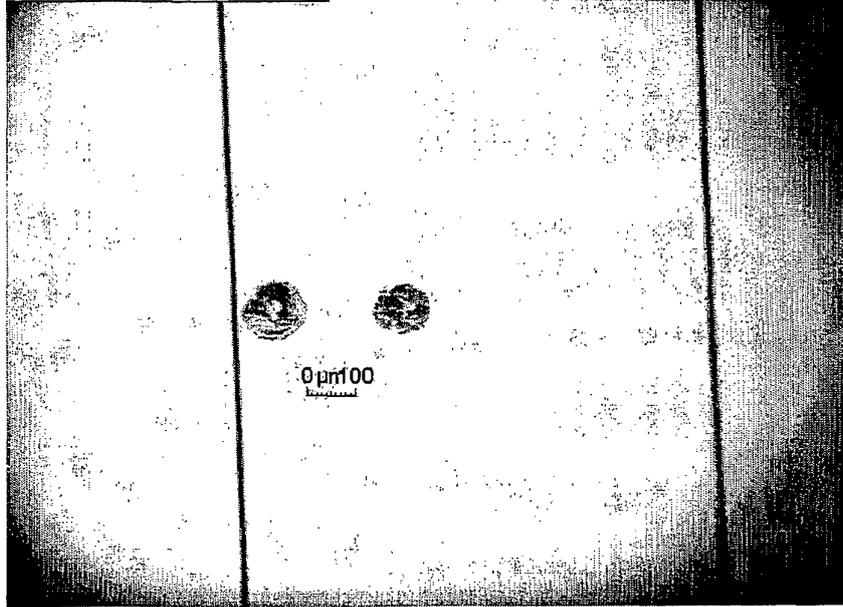
Por otro lado, es posible proceder a la ablación de los efectos del sustrato de vidrio indistintamente a partir de la cara 1 (dirigida hacia el exterior) o de la cara 4 (dirigida hacia el interior). No obstante, puede ser más práctico en una configuración asimétrica (capas antisolares, vidrios tintados, etc) elegir el lado de ablación que produzca menos defectos visuales y la mejor ablación de las capas « activas ».

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de supresión, con la ayuda de un haz de un rayo láser, de los defectos situados en el seno de un dispositivo laminado formado al menos por un primer sustrato y al menos un segundo sustrato, incorporando dicho laminado entre dichos primer y segundo sustrato al menos un sistema activo con control electrónico que consiste en:
- 5 - una fase de localización de al menos un defecto situado en el seno del sistema activo,
- una fase de ablación del defecto que consiste en circunscribir éste último con la ayuda de dicho haz de láser, consistiendo la ablación del defecto en un aislamiento eléctrico de la zona periférica del defecto con respecto al sistema activo que incluye el defecto, siendo el defecto circunscrito con la ayuda de una pluralidad de impulsos del láser,
- 10 caracterizado por que se procede a una fase de punteo del defecto con la ayuda de al menos un primer impulso del haz de láser, incorporando la fase de punteo una fase intermedia de recalibrado del haz de láser en función de la diferencia señalada entre uno de dichos primeros impulsos y el defecto.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fase de localización del defecto se realiza por vía óptica, bien de forma manual, con la intervención humana, o bien de forma automática con la ayuda de un programa informático de tratamiento de imágenes.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la fase de punteo se realiza utilizando una potencia reducida del haz de láser.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la ablación del defecto consiste en un desplazamiento del haz de láser siguiendo sensiblemente la periferia del defecto.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la longitud de onda del haz de láser está adaptada de forma que el haz sea, por un lado, absorbido por las capas que forman el sistema activo, y por otro lado, transmitido a través de sustrato.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la ablación del defecto se realiza a través del primer sustrato.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la ablación del defecto se realiza a través del segundo sustrato.



**FIG-1**



**FIG-2**