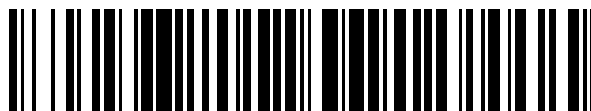


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 931**

51 Int. Cl.:

C03C 17/36 (2006.01)

B05D 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2011 E 11754702 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2598454**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un material que comprende un sustrato dotado de un revestimiento**

30 Prioridad:

27.07.2010 FR 1056165

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

02.12.2014

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
18 avenue d' Alsace
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

KHARCHENKO, ANDRIY

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 931 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 obtención de un material que comprende un sustrato dotado de un revestimiento

La invención se refiere al ámbito de los materiales que comprenden un sustrato, en particular de vidrio, dotado en al menos una de sus caras de un revestimiento permanente que comprende al menos una capa delgada.

5 Frecuentemente, tales materiales deben someterse a tratamientos térmicos destinados a mejorar las propiedades del sustrato y/o del revestimiento permanente. Por ejemplo puede ser, en el caso de sustratos de vidrio, tratamiento de temple térmico para reforzar mecánicamente el sustrato creando fuertes tensiones de compresión en su superficie. Tales tratamientos pueden mejorar también ciertas propiedades del revestimiento permanente, en particular mejorando las características de cristalización de capas delgadas comprendidas en el revestimiento. Por ejemplo, un revestimiento permanente que comprende una capa de plata, que posee propiedades de baja emisividad y conductividad eléctrica, ve mejorar sus propiedades cuando su estructura cristalina es de mejor calidad: granos de mayor tamaño, disminución de las juntas de granos, etc. Lo mismo ocurre con los óxidos transparentes electroconductores, frecuentemente denominados "TCO" según su acrónimo inglés, por ejemplo óxido de indio y de estaño (ITO) u óxidos de cinc dopados con galio o aluminio. El dióxido de titanio ve por su parte mejoradas sus propiedades fotocatalíticas por tratamientos térmicos que permiten aumentar su grado de cristalinidad en forma de anatasa.

Se conoce el someter sustratos dotados de tales revestimientos a tratamientos de temple térmico o de recocido, en hornos de temple o de recocido, o incluso a tratamientos de recocido rápido, por ejemplo por medio de una llama, de una antorcha de plasma o de una radiación láser, tal como se describe en la solicitud WO 2008/096089.

20 Sin embargo, ciertas caras del revestimiento permanente se pueden deteriorar durante el tratamiento térmico si no están protegidas de manera adecuada. Por ejemplo, una capa de TCO sometida a un temple térmico debe estar protegida temporalmente de la oxidación, opcionalmente mediante una capa protectora de nitruro de silicio. Esta capa protectora se debe eliminar a continuación, generalmente por un tratamiento largo y costoso de grabado. El tratamiento de recocido rápido de algunas capas se puede mejorar por la presencia de capas que absorben la radiación infrarroja, en particular en el caso de tratamiento mediante una llama o de una radiación láser. Por tanto puede ser útil colocar encima del revestimiento permanente un revestimiento temporal que comprende tal capa absorbente. Si no se elimina durante el recocido, el revestimiento temporal se debe eliminar después del tratamiento, por ejemplo por procedimientos de grabado.

25 La solicitud US2002/0176988 describe el depósito de capas temporales solubles en agua destinadas a proteger capas funcionales depositadas sobre sustratos.

30 La invención tiene por objetivo obviar estos inconvenientes proponiendo un procedimiento más simple y menos costoso.

Con este fin, la invención tiene por objetivo un procedimiento de obtención de un material que comprende un sustrato dotado, sobre al menos una de sus caras, de un revestimiento permanente que comprende al menos una capa delgada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

- 35 • se deposita sobre al menos una de las caras de dicho sustrato el revestimiento permanente mencionado, después
- 40 • se deposita directamente encima de dicho revestimiento permanente un revestimiento temporal que comprende, como capa más cercana al sustrato, al menos una capa delgada soluble en un disolvente sobre la que se superpone al menos una capa funcional, después
- se somete el sustrato así revestido a un tratamiento térmico, eligiéndose dicho tratamiento térmico entre los tratamientos de temple, recocido, recocido rápido, para mejorar la cristalización de al menos una capa delgada del revestimiento permanente, después
- 45 • se trata mediante dicho disolvente el susodicho sustrato revestido, para retirar de la superficie de dicho sustrato el mencionado revestimiento temporal.

La presencia, directamente encima del revestimiento permanente, de una capa soluble en un disolvente, permite al final del tratamiento térmico o durante una etapa ulterior eliminar la totalidad del revestimiento temporal gracias a un simple lavado mediante dicho disolvente. La etapa de retirada del revestimiento temporal se puede llevar a cabo convenientemente después de las etapas de transporte, recorte y manipulación del sustrato, pudiendo entonces el revestimiento temporal proteger la superficie del sustrato contra los rayados.

El sustrato es preferiblemente una hoja de vidrio o de vitrocerámica. También se puede tratar de una hoja de un material polimérico como por ejemplo poli(carbonato), poli(metacrilato de metilo) o también poli(tereftalato de etileno) (PET). El sustrato es preferiblemente transparente, incoloro (se trata entonces de un vidrio claro o extra-claro) o coloreado, por ejemplo en azul, gris o bronceado. El vidrio es preferiblemente de tipo silico-sodo-cálcico, pero

también puede ser vidrio de tipo borosilicato o aluminio-borosilicato. El sustrato posee convenientemente al menos una dimensión superior o igual a 1 m, incluso 2 m y hasta 3 m. El espesor del sustrato varía generalmente entre 0,5 mm y 19 mm, preferiblemente entre 0,7 y 9 mm, en particular entre 2 y 8 mm, incluso entre 4 y 6 mm. El sustrato puede ser plano o abombado, incluso flexible.

- 5 El sustrato de vidrio es preferiblemente de tipo flotado, es decir, susceptible de haberse obtenido por un procedimiento que consiste en verter el vidrio fundido sobre un baño de estaño en fusión (baño "float"). En ese caso, la capa a tratar se puede depositar tanto sobre la cara "estaño" como sobre la cara "atmósfera" del sustrato. Se entiende por caras "atmósfera" y "estaño" las caras del sustrato que han estado respectivamente en contacto con la atmósfera imperante en el baño de flotación y en contacto con el estaño fundido. La cara estaño contiene una
10 pequeña cantidad superficial de estaño que se ha difundido en la estructura del vidrio. La hoja de vidrio se puede obtener también por laminación entre dos rodillos, técnica que permite en particular imprimir motivos en la superficie del vidrio.

- Especialmente para las aplicaciones en el ámbito de la fotovoltaica, cuando el revestimiento permanente comprende una capa de un óxido transparente electroconductor (TCO), es preferible que el sustrato sea de vidrio extra-claro o ultra-claro, es decir, cuya transmisión luminosa o energética es superior o igual a 90%, en particular 90,5%, incluso 91% o hasta 91,5%. La transmisión luminosa, frecuentemente abreviada "TL", se calcula según la norma ISO 9050:2003 y se refiere a un espesor de vidrio de 3,2 mm. La transmisión energética, abreviada "TE", se calcula también según la norma ISO 9050:2003 y se refiere a un espesor de vidrio de 3,2 mm. Tales vidrios se obtienen generalmente utilizando materias primas empobrecidas en hierro, de manera que el contenido de óxido de hierro en el vidrio final sea a lo sumo 0,02%, en particular 0,01%. Para optimizar aún más esta transmisión, es preferible que el redox del vidrio (es decir, la relación entre el contenido en peso de hierro ferroso expresado como FeO y el contenido en peso de hierro total expresado como Fe₂O₃) sea inferior o igual a 20%, preferiblemente 10% e incluso cero. Tales redox o transmisiones se pueden obtener en particular oxidando el hierro mediante óxido de antimonio o de cerio, o añadiendo al vidrio óxido de wolframio en un contenido en peso comprendido entre 0,1 y 2% y/u óxido de potasio en un contenido en peso comprendido entre 1,5 y 10%, como se enseña en las solicitudes FR-A-2 921 356 y FR-A-2 921 357. También es posible burbujear un gas oxidante en el baño de vidrio tras la etapa de afinación, como se enseña en la solicitud internacional WO 2009/115725.

En las aplicaciones fotovoltaicas, las dimensiones del sustrato de vidrio son normalmente las siguientes: 0,6*1,2 m² o 1,1*1,3 m² o incluso 2,2*2,6 m² para un espesor comprendido entre 1,6 y 6 mm, en particular entre 2,9 y 4 mm.

- 30 El revestimiento permanente comprende preferiblemente al menos una capa delgada a base de (o constituida por) un material elegido entre óxidos transparentes electroconductores (TCO), plata y dióxido de titanio.

- Entre los TCO, se pueden citar capas delgadas a base de óxidos mixtos de estaño y de indio (llamadas "ITO"), a base de óxidos mixtos de indio y de cinc (llamadas "IZO"), a base de óxido de cinc dopado con galio o aluminio, a base de óxido de titanio dopado con niobio, a base de estannato de cadmio o de cinc, a base de óxido de estaño dopado con flúor y/o con antimonio. Esas diferentes capas se utilizan en numerosos sistemas en donde son necesarias las propiedades de transparencia y de conductividad eléctrica: pantallas de cristales líquidos (LCD), captadores solares o fotovoltaicos, dispositivos electrocrómicos o electroluminiscentes...

- Los porcentajes de dopaje, que corresponden al peso de óxido de dopante referido al peso total, son en general inferiores a 10%, incluso 5%. En el caso del óxido de cinc dopado con aluminio, el porcentaje de dopaje (es decir, el peso de óxido de aluminio referido al peso total) es preferiblemente inferior a 3%. En el caso del óxido de galio, el porcentaje de dopaje puede ser mayor, normalmente comprendido entre 5 y 6%. El espesor de la capa de TCO está preferiblemente comprendido entre 2 y 1000 nm, en particular entre 50 y 800 nm, incluso entre 150 y 600 nm.

- El revestimiento permanente puede comprender, a partir de un sustrato de vidrio, una subcapa que actúa de barrera a la migración de los alcalinos, en particular a base de materiales dieléctricos tales como nitruros, óxidos u oxinitruros de silicio o de aluminio o una cualquiera de sus mezclas, después la capa de TCO. La subcapa evita en particular los efectos adversos de la migración de iones alcalinos, durante el tratamiento térmico de temple o de recocido, o bajo campo eléctrico durante el funcionamiento de la célula fotovoltaica.

- Las capas delgadas de plata son útiles por varios motivos: por reflejar la radiación infrarroja, térmica o solar, imparten al material funciones de baja emisividad o de control solar. Conductoras de la electricidad, permiten también obtener materiales conductores, por ejemplo acristalamientos calentadores o electrodos. Con el fin de proteger la plata contra la oxidación, capas dieléctricas enmarcan la capa de plata en el seno del revestimiento permanente. Preferiblemente, el espesor físico de la o de cada capa de plata está comprendido entre 6 y 20 nm. El revestimiento permanente comprende preferiblemente, a partir del sustrato, un primer revestimiento que comprende al menos una primera capa dieléctrica, al menos una capa de plata, opcionalmente una capa de sobre-bloqueador y un segundo revestimiento que comprende al menos una segunda capa dieléctrica. La capa de sobre-bloqueador se destina a proteger la capa de plata durante el depósito de una capa posterior (por ejemplo si esta última se deposita en atmósfera oxidante o nitrurante) y durante un eventual tratamiento térmico de tipo temple o flexión. La capa de plata también puede depositarse sobre y en contacto con una capa de sub-bloqueador. Por tanto el apilamiento puede comprender una capa de sobre-bloqueador y/o una capa de sub-bloqueador que enmarca la o cada capa de

plata. Las capas de bloqueador (sub-bloqueador y/o sobre-bloqueador) son generalmente a base de un metal elegido entre níquel, cromo, titanio, niobio, o una aleación de estos diferentes metales. En particular se pueden citar aleaciones de níquel-titanio (en particular las que comprenden aproximadamente 50% en peso de cada metal) o aleaciones de níquel-cromo (en particular las que comprenden 80% en peso de níquel y 20% en peso de cromo). La capa de sobre-bloqueador puede también estar constituida por varias capas superpuestas, por ejemplo, alejándose del sustrato, de titanio, después de una aleación de níquel (en particular una aleación de níquel-cromo) o viceversa. Los diferentes metales o aleaciones citados pueden también estar parcialmente oxidados, en particular presentar una sub-estequiometría en oxígeno (por ejemplo TiO_x o $NiCrO_x$). La primera y/o la segunda capa dieléctrica es normalmente de óxido (en particular de óxido de estaño), o preferiblemente de nitruro, en particular de nitruro de silicio (particularmente para la segunda capa dieléctrica, la más alejada del sustrato).

Las capas delgadas de óxido de titanio tienen la particularidad de ser autolimpiadoras, facilitando la degradación de los compuestos orgánicos bajo la acción de radiaciones ultravioleta (fenómeno de fotocatalisis) y la eliminación de manchas minerales (polvos) bajo la acción de un chorro de agua. El dióxido de titanio cristalizado en forma de anatasa es mucho más eficaz en términos de degradación de los compuestos orgánicos que el dióxido de titanio amorfo o cristalizado en la forma de rutilo o brookita.

El dióxido de titanio puede estar dopado eventualmente por un ion metálico, por ejemplo un ion de un metal de transición, o por átomos de nitrógeno, de carbono, de flúor.... El dióxido de titanio puede ser también sub-estequiométrico o sobre-estequiométrico.

En el material final (tras la eliminación del revestimiento temporal), toda la superficie de la capa de dióxido de titanio está preferiblemente en contacto con el exterior de manera que el óxido de titanio pueda poner en aplicación plenamente su función autolimpiadora. Sin embargo, puede ser interesante revestir la capa de dióxido de titanio con una fina capa hidrófila, en particular a base de sílice. Para mejorar aún más la cristalización de esas capas, es posible proporcionar directamente bajo la capa de dióxido de titanio una subcapa que tiene el efecto de facilitar el crecimiento cristalino del óxido de titanio, en particular en forma de anatasa. Puede tratarse en particular de una subcapa de ZrO_2 , tal como se describe en la solicitud WO 02/40417, o incluso una subcapa que facilita el crecimiento heteroepitaxial del óxido de titanio en forma de anatasa, tal como se describe por ejemplo en la solicitud WO 2005/040058, en particular una capa de $BaTiO_3$ o $SrTiO_3$. Se pueden insertar otras subcapas entre el sustrato y la capa de dióxido de titanio. Por ejemplo puede tratarse de capas barrera a la migración de los alcalinos, en particular capas a base de SiO_2 , de SiOC, de Al_2O_3 , de nitruro de silicio Si_3N_4 . Puede tratarse también de capas o apilamientos con funciones térmicas (capas o apilamientos de control solar o de baja emisividad, en particular del tipo que comprende al menos una capa de plata) u ópticas (por ejemplo capas o apilamientos antirreflectantes).

Cualquiera que sea la naturaleza del revestimiento permanente, la cara del sustrato opuesta a la cara dotada de dicho revestimiento permanente puede estar desnuda o estar recubierta por una o varias capas delgadas. Puede tratarse en particular de una capa a base de dióxido de titanio, o de capas con funciones térmicas (capas o apilamientos de control solar o de baja emisividad, en particular del tipo que comprende al menos una capa de plata) u ópticas (por ejemplo capas o apilamientos antirreflectantes). En aplicaciones fotovoltaicas, cuando el revestimiento permanente comprende una capa de TCO, la cara opuesta está convenientemente dotada de un revestimiento antirreflectante. Ese revestimiento puede comprender una capa (por ejemplo a base de sílice porosa de bajo índice de refracción) o varias capas: en este último caso se prefiere un apilamiento de capas a base de material dieléctrico alternándose capas de índices de refracción alto y bajo y que se termina con una capa de bajo índice de refracción. En particular puede ser un apilamiento descrito en la solicitud WO 01/94989 o WO 2007/077373. El revestimiento antirreflectante puede comprender también como última capa una capa autolimpiadora y antisuciedad a base de óxido de titanio fotocatalítico, como se enseña en la solicitud WO 2005/110937. De este modo se puede obtener una pequeña reflexión duradera en el tiempo.

El revestimiento permanente y el revestimiento temporal se pueden obtener por cualquier tipo de procedimiento de depósito de capa delgada. Pueden ser, por ejemplo, procedimientos de tipo sol-gel, pirólisis (líquida o sólida), depósito químico en fase de vapor (CVD), en particular asistido por plasma (APCVD), eventualmente a presión atmosférica (APPECVD), evaporación. Preferiblemente, uno y/u otro de estos revestimientos, en particular los dos, se obtienen por pulverización catódica, en particular asistida por un campo magnético (procedimiento magnetron). En este procedimiento, se crea un plasma en un vacío impulsado en las proximidades de un blanco que comprende los elementos químicos a depositar. Las especies activas del plasma, bombardeando el blanco arrancan dichos elementos que se depositan sobre el sustrato formando la capa delgada deseada. Este procedimiento se denomina "reactivo" cuando la capa está constituida por un material resultante de una reacción química entre los elementos arrancados del blanco y el gas contenido en el plasma. La ventaja principal de este procedimiento radica en la posibilidad de depositar sobre una misma línea un apilamiento muy complejo de capas haciendo que el sustrato se desplace sucesivamente bajo diferentes blancos, generalmente en un solo y único dispositivo.

El disolvente es preferiblemente a base de agua. Por tanto la capa inferior del revestimiento temporal es soluble en agua, y su eliminación se puede llevar a cabo simplemente por lavado con agua. Son posibles otros disolventes, en particular alcoholes, pero son menos preferidos por razones medioambientales y de coste. El lavado, en particular con agua, se puede llevar a cabo de manera conocida, por ejemplo mediante una máquina de lavar. La etapa de

eliminación por el disolvente, en particular por agua, se puede llevar a cabo tras el recorte del vidrio justo antes de la etapa de transformación, por ejemplo por integración del material en un acristalamiento. En ese caso, la capa soluble puede proteger el material contra las agresiones mecánicas, por ejemplo los rayados, durante las etapas de manipulación. La etapa de eliminación también se puede llevar a cabo inmediatamente después del tratamiento térmico.

La capa delgada soluble en agua está convenientemente basada en (o constituida por) un material elegido entre haluros metálicos y sulfatos metálicos. Los haluros metálicos se eligen particularmente entre NaCl, SnF₂. El sulfato metálico puede ser por ejemplo Al₂(SO₄)₃. Tales capas pueden soportar tratamientos térmicos habituales.

Preferiblemente, al menos una capa funcional (superpuesta sobre la capa soluble en el seno del revestimiento temporal) es una capa de protección contra la oxidación o una capa que absorbe una radiación, particularmente la infrarroja.

En particular puede tratarse de una capa de nitruro, por ejemplo de nitruro de silicio. Esta capa permite obtener una alta resistencia contra la oxidación, y puede por ejemplo proteger capas de TCO durante tratamientos de temple o de recocido. El espesor de estas capas está normalmente comprendido entre 5 y 200 nm, en particular entre 10 y 100 nm.

La capa que absorbe la radiación infrarroja es particularmente útil cuando el tratamiento térmico se realiza mediante una llama o una radiación láser infrarroja. En el caso de una radiación láser en el visible o el UV, la capa funcional absorberá esa radiación. Por absorción de la radiación y reemisión de calor, esta capa es en efecto capaz de aumentar la cantidad de energía recibida por la capa a tratar, y permite por tanto aumentar la eficacia del tratamiento. La capa que absorbe la radiación infrarroja se puede elegir entre metales como titanio, el carbono, en particular bajo su forma amorfa o de grafito, nitruros metálicos, como el nitruro de niobio. El espesor de estas capas está normalmente comprendido entre 1 y 50 nm, en particular entre 2 y 20 nm.

El revestimiento temporal puede comprender también, entre la capa soluble y la capa funcional, una capa destinada a proteger la capa soluble contra la humedad. Puede tratarse por ejemplo de capas de óxido o de nitruro, por ejemplo de sílice o de nitruro de silicio.

El tratamiento térmico, destinado a mejorar la cristalización de al menos una capa delgada del revestimiento permanente, se elige entre los tratamientos de temple, recocido, recocido rápido. La mejora de la cristalización se puede cuantificar por un aumento del porcentaje de cristalización (la proporción en masa o en volumen de materia cristalizada) y/o del tamaño de los granos cristalinos (o el tamaño de dominios coherentes de difracción medidos por métodos de difracción de rayos X). Esta mejora de la cristalización se puede verificar también de manera indirecta por la mejora de las propiedades de la capa. En el caso de una capa de tipo TCO o plata, la resistividad de la capa y su emisividad disminuyen, preferiblemente al menos 5% en términos relativos, incluso al menos 10% o 15%. En el caso de capas de dióxido de titanio, la mejora de la cristalización se traduce por un aumento de la actividad fotocatalítica. La actividad se evalúa generalmente siguiendo la degradación de modelos de contaminantes, tales como ácido esteárico y azul de metileno.

El tratamiento de temple o de recocido se lleva a cabo generalmente en un horno, de temple o de recocido respectivamente. Todo el material, incluyendo por tanto el sustrato, se lleva a una temperatura elevada, de al menos 300°C en el caso de recocido, y de al menos 500°C, incluso 600°C, en el caso de un temple.

El recocido rápido se lleva a cabo preferiblemente mediante una llama, una antorcha de plasma o una radiación láser. En este tipo de procedimiento, se crea un movimiento relativo entre el sustrato y el dispositivo (llama, láser, antorcha de plasma) con el fin de tratar el material. Generalmente el dispositivo es móvil, y el material se desplaza respecto al dispositivo para tratar su superficie. Estos procedimientos permiten proporcionar una alta densidad de energía a la capa a tratar en un tiempo muy corto, limitando así la difusión del calor hacia el sustrato y por tanto el calentamiento de dicho sustrato. La temperatura del sustrato es generalmente a lo sumo 100°C, incluso 50° y hasta 30°C durante el tratamiento. Cada punto de la capa delgada se somete al tratamiento de recocido rápido durante un tiempo generalmente inferior o igual a 1 segundo, incluso 0,5 segundos.

El tratamiento térmico de recocido rápido se lleva a cabo preferiblemente mediante una radiación láser, en particular infrarroja, siendo la capa funcional una capa que absorbe la radiación del láser, en particular como se ha descrito anteriormente. La longitud de onda de la radiación está comprendida preferiblemente entre 530 y 1200 nm, o entre 600 y 1000 nm, en particular entre 700 y 950 nm, incluso entre 800 y 950 nm. Se utilizan preferiblemente diodos láser, que emiten por ejemplo a una longitud de onda del orden de 808 nm, 880 nm, 915 o incluso 940 nm o 980 nm. En forma de sistemas de diodos se pueden obtener potencias muy altas, que permiten alcanzar densidades de potencia a nivel del revestimiento a tratar superiores a 20 kW/cm², incluso a 30 kW/cm².

La radiación láser resulta preferiblemente de al menos un rayo láser que forma una línea (llamada "línea láser" en el siguiente texto) que irradia simultáneamente la totalidad o parte de la anchura del sustrato. Se prefiere este modo porque evita la utilización de sistemas de desplazamiento costosos, generalmente voluminosos, y de mantenimiento delicado. El rayo láser de línea se puede obtener en particular mediante sistemas de diodos láser de alta potencia asociados a una óptica de enfoque. El espesor de la línea está comprendido preferiblemente entre 0,01 y 1 mm. La

longitud de la línea está comprendida normalmente entre 5 mm y 1 m. El perfil de la línea puede ser en particular una curva de Gauss o una almena. La línea láser que irradia simultáneamente la totalidad o parte de la anchura del sustrato puede estar compuesta por una sola línea (que irradia entonces toda la anchura del sustrato), o por varias líneas, eventualmente separadas. Cuando se utilizan varias líneas, es preferible que estén dispuestas de modo que se trate toda la superficie del apilamiento. La o cada línea está dispuesta preferiblemente perpendicular a la dirección de desplazamiento del sustrato, o dispuesta de forma oblicua. Las diferentes líneas pueden tratar el sustrato simultáneamente, o por separado en el tiempo. Lo importante es que toda la superficie a tratar lo sea. El sustrato se puede poner por tanto en movimiento, particularmente desplazamiento de traslación con respecto a la línea láser fija, generalmente por debajo, pero eventualmente por encima de la línea láser. Este modo de realización es particularmente importante para un tratamiento continuo. Alternativamente, el sustrato puede ser fijo y el láser puede ser móvil. Preferiblemente, la diferencia entre las velocidades respectivas del sustrato y del láser es superior o igual a 1 metro por minuto, incluso 4 y hasta 6, 8, 10 ó 15 metros por minuto, con el fin de asegurar una gran velocidad de tratamiento. Cuando el sustrato está desplazándose, particularmente en traslación, se puede poner en movimiento mediante todos los medios mecánicos de transporte, por ejemplo mediante cintas, rodillos, placas de traslación. El sistema de transporte permite controlar y regular la velocidad de desplazamiento. Si el sustrato es de material orgánico polimérico flexible, el desplazamiento se puede realizar mediante un sistema de avance de películas en forma de una serie de rodillos. El láser se puede poner también en movimiento para ajustar su distancia al sustrato, lo que puede ser útil en particular cuando el sustrato es abombado, pero no únicamente. En efecto, es preferible que el rayo láser se enfoque sobre el revestimiento a tratar de manera que este último se sitúe a una distancia inferior o igual a 1 mm del plano focal. Si el sistema de desplazamiento del sustrato o del láser no es suficientemente preciso en cuanto a la distancia entre el sustrato y el plano focal, conviene preferiblemente poder ajustar la distancia entre el láser y el sustrato. Este ajuste puede ser automático, en particular regulado gracias a una medida de la distancia antes del tratamiento.

El dispositivo de radiación láser puede estar integrado en una línea de depósito de capas, por ejemplo una línea de depósito por pulverización catódica asistida por campo magnético (procedimiento magnetrón), o una línea de depósito químico en fase de vapor (CVD), en particular asistida por plasma (PECVD), en vacío o a presión atmosférica (APPECVD). La línea comprende en general dispositivos de manipulación de sustratos, una instalación de depósito, dispositivos de control óptico, dispositivos de apilamiento. Los sustratos se desplazan, por ejemplo sobre rodillos transportadores, sucesivamente ante cada dispositivo o cada instalación. El dispositivo de radiación láser se sitúa preferiblemente inmediatamente después de la instalación de depósito de la capa, por ejemplo a la salida de la instalación de depósito. Por tanto el sustrato revestido se puede tratar en línea después del depósito de la capa, a la salida de la instalación de depósito y antes de los dispositivos de control óptico, o después de los dispositivos de control óptico y antes de los dispositivos de apilamiento de los sustratos. El dispositivo de radiación láser también puede estar integrado en la instalación de depósito. Por ejemplo, el láser puede estar introducido en una de las cámaras de una instalación de depósito por pulverización catódica, en particular en una cámara en donde la atmósfera está enrarecida, en particular bajo una presión comprendida entre 10^{-4} Pa (10^{-6} mbar) y 10^4 Pa (10^2 mbar). El láser puede estar dispuesto también fuera de la instalación de depósito, pero con el fin de tratar un sustrato situado en el interior de dicha instalación. Basta proporcionar con este fin una ventanilla transparente a la longitud de onda de la radiación utilizada, a través de la cual el rayo láser iría a tratar la capa. Por tanto es posible tratar una capa (por ejemplo una capa de plata) antes del depósito posterior de otra capa en la misma instalación. Cuando una capa absorbente es una sobrecapa, por ejemplo metálica, su oxidación durante el tratamiento puede estar dificultada en el caso en que el sustrato esté colocado en una cámara de vacío. En ese caso es posible tratar el apilamiento en una cámara especial, en la que se controlaría la atmósfera oxidante. Está el dispositivo de radiación láser fuera o integrado en la instalación de depósito, esos procedimientos "en línea" son preferibles a un procedimiento de reanudación en el que sería necesario apilar los sustratos de vidrio entre la etapa de depósito y el tratamiento térmico.

Sin embargo, los procedimientos de reanudación pueden tener un interés en el caso en que la aplicación del tratamiento térmico según la invención se hace en un lugar diferente de donde se realiza el depósito, por ejemplo en un lugar en donde se realiza la transformación del vidrio. Por tanto el dispositivo de radiación puede estar integrado en otras líneas distintas de la línea de depósito de capas. Puede por ejemplo estar integrado en una línea de fabricación de acristalamientos múltiples (en particular dobles o triples acristalamientos), o en una línea de fabricación de acristalamientos estratificados. En esos diferentes casos, el tratamiento térmico se realiza preferiblemente antes de la realización del acristalamiento múltiple o estratificado.

Las diversas características descritas anteriormente se pueden combinar entre sí, y esas combinaciones no se describen explícitamente con el fin de no recargar el texto innecesariamente. Sin embargo algunas combinaciones preferidas se detallan a continuación.

En un primer modo preferido, el sustrato es una hoja de vidrio, el revestimiento permanente comprende una capa delgada de un óxido transparente electroconductor (normalmente ZnO:Al, o ITO, variando el espesor geométrico generalmente de 100 a 800 nm). El revestimiento temporal depositado sobre, y en contacto con, el revestimiento permanente está constituido, desde la capa más cercana al sustrato, por una capa soluble en agua (normalmente de un cloruro, tal como NaCl, pudiendo el espesor geométrico variar normalmente de 5 a 50 nm), después por una capa de protección, normalmente de un nitruro tal como Si_3N_4 . El conjunto de esas capas se deposita por el procedimiento magnetrón. El sustrato así revestido sufre después un tratamiento térmico de recocido destinado a cristalizar la capa

delgada de un óxido transparente electroconductor, con el fin de reducir su resistividad. La temperatura de tal tratamiento está comprendida normalmente entre 400 y 700°C. Después de ese tratamiento térmico el sustrato revestido se lava con agua con el fin de eliminar el revestimiento temporal.

5 En un segundo modo preferido, el sustrato es una hoja de vidrio, el revestimiento permanente comprende al menos una capa delgada de plata entre al menos dos capas dieléctricas. Se trata de una hoja de vidrio destinada a formar un acristalamiento de baja emisividad. El revestimiento temporal depositado sobre, y en contacto con, el revestimiento permanente está constituido, desde la capa más cercana al sustrato, por una capa soluble en agua (normalmente de un cloruro, tal como NaCl, pudiendo el espesor geométrico variar normalmente de 5 a 50 nm),
10 después por una capa que absorbe la radiación infrarroja (normalmente de titanio metálico o de grafito). El conjunto de esas capas se deposita por el procedimiento magnetrón. El sustrato así revestido sufre después un tratamiento térmico de recocido rápido mediante una línea láser frente a la cual se desplaza el sustrato (alternativamente, el láser se puede desplazar por encima del sustrato fijo). Una longitud de onda típica del láser puede ser 980 nm. La capa absorbente se oxida, en el caso del titanio, y se elimina parcialmente en el caso del grafito. Un lavado con agua permite eliminar el conjunto del revestimiento temporal, y por tanto cualquier resto de grafito residual o de óxido de titanio.
15

Un tercer modo preferido se distingue del segundo modo en que el revestimiento permanente está constituido por una capa de dióxido de titanio, eventualmente depositada sobre una subcapa barrera a la migración de alcalinos, por ejemplo de sílice u oxicarbono de silicio. La capa de dióxido de titanio puede poseer por ejemplo un espesor geométrico que varía de 3 a 30 nm, en particular de 5 a 20 nm.

20 Los ejemplos siguientes ilustran la invención, no obstante sin limitarla.

Sobre un sustrato de vidrio claro de 4 mm de espesor comercializado con la denominación SGG Planilux por la solicitante se depositan diferentes apilamientos de baja emisividad. Los apilamientos se depositan, de manera conocida, sobre una línea de pulverización catódica (procedimiento magnetrón) en la que el sustrato se desplaza bajo diferentes blancos.

25 Sobre un apilamiento de tipo Sustrato/Si₃N₄/ZnO/Ag/NiCr/ZnO/Si₃N₄ (revestimiento permanente), se deposita una capa de NaCl soluble en agua, también por procedimiento magnetrón, mediante un blanco constituido por NaCl y por grafito. Se añade este último con el fin de hacer al blanco conductor de la electricidad.

30 Sobre esta capa soluble en agua se deposita después una capa de sílice de 150 nm de espesor, después una capa que absorbe la radiación infrarroja, de titanio metálico, de 10 nm de espesor. El depósito se realiza también por pulverización catódica magnetrón, mediante un blanco de titanio, en atmósfera de argón. Por tanto el revestimiento temporal está constituido por la capa de NaCl, a la que se superpone una capa de SiO₂ y la capa de titanio.

Los sustratos revestidos se tratan mediante un láser de línea que emite una radiación de una longitud de onda de 980 nm, frente al que el sustrato revestido se desplaza en traslación a una velocidad comprendida entre 10 y 25 metros por minuto.

35 Después de este tratamiento de recocido rápido, los sustratos revestidos se limpian mediante un trapo húmedo. Este lavado permite eliminar totalmente el revestimiento temporal.

La resistencia laminar de la capa de plata ha disminuido al menos 10% en términos relativos tras el tratamiento térmico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material que comprende un sustrato dotado, sobre al menos una de sus caras, de un revestimiento permanente que comprende al menos una capa delgada, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:
- 5 - se deposita sobre al menos una de las caras de dicho sustrato el revestimiento permanente mencionado, después
- se deposita directamente encima de dicho revestimiento permanente un revestimiento temporal que comprende, como capa más cercana al sustrato, al menos una capa delgada soluble en un disolvente a la que se superpone al menos una capa funcional, después
- 10 - se somete el sustrato así revestido a un tratamiento térmico, eligiéndose dicho tratamiento térmico entre los tratamientos de temple, recocido, recocido rápido, para mejorar la cristalización de al menos una capa delgada del revestimiento permanente, después
- se trata mediante dicho disolvente el susodicho sustrato revestido, para retirar de la superficie de dicho sustrato el mencionado revestimiento temporal.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, tal que el sustrato es una hoja de vidrio o de vitrocerámica.
- 15 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el revestimiento permanente comprende al menos una capa delgada a base de un material elegido entre óxidos transparentes electroconductores, plata y dióxido de titanio.
4. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que la al menos una capa delgada a base de un óxido transparente conductor se elige entre las capas delgadas a base de óxidos mixtos de estaño y de indio, a base de óxidos mixtos de indio y de cinc, a base de óxido de cinc dopado con galio o con aluminio, a base de óxido de titanio dopado con niobio, a base de estannato de cadmio o de cinc, a base de óxido de estaño dopado con flúor y/o con antimonio.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el disolvente es a base de agua.
6. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que la capa delgada soluble en agua es a base de un material elegido entre haluros metálicos y sulfatos metálicos.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que los haluros metálicos se eligen entre NaCl, SnF₂.
8. Procedimiento según la reivindicación 6, tal que el sulfato metálico es Al₂(SO₄)₃.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que al menos una capa funcional es una capa de protección contra la oxidación, o una capa que absorbe una radiación, en particular la infrarroja.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que al menos una capa funcional es una capa de nitruro, en particular de nitruro de silicio.
11. Procedimiento según la reivindicación 9, tal que la capa que absorbe la radiación infrarroja se elige entre metales como titanio, el carbono, en particular en sus formas amorfas o de grafito, nitruros metálicos como nitruro de niobio.
- 35 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el revestimiento temporal comprende, entre la capa soluble y la capa funcional, una capa destinada a proteger la capa soluble contra la humedad.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el tratamiento térmico de recocido rápido se lleva a cabo mediante una radiación láser, en particular infrarroja, siendo la capa funcional una capa que absorbe la radiación del láser.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación precedente, tal que la longitud de onda de la radiación está comprendida entre 530 y 1200 nm.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, tal que el revestimiento permanente y/o el revestimiento temporal se obtienen por pulverización catódica, en particular asistida por un campo magnético.