(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 626 532**

(51) Int. CI.:

C03C 17/09 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2014 PCT/EP2014/065104**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15032535**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014 E 14738852 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 3041804**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de un cristal con un recubrimiento conductor de electricidad con defectos aislados eléctricamente**

(30) Prioridad:

04.09.2013 EP 13182931

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.07.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LETOCART, PHILIPPE;
YEH, LI-YA y
BEHMKE, MICHAEL

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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 para la fabricación de un cristal con un recubrimiento conductor de electricidad con defectos aislados eléctricamente

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un cristal con un recubrimiento conductor de electricidad, a un cristal fabricado con el procedimiento así como a su utilización.

Un tipo de acristalamientos activos modernos son los acristalamientos con propiedades ópticas conmutables o regulables. En tales acristalamientos se puede influir activamente, por ejemplo, sobre la transmisión de la luz en función de una tensión eléctrica aplicada. El usuario puede conmutar, por ejemplo, de un estado transparente a un estado no transparente del acristalamiento, para impedir una visión en un espacio desde el exterior. En otros acristalamientos, la transmisión se puede regular sin escalonamiento, por ejemplo para regular la entrada de energía solar en un espacio.

Los acristalamientos conmutables o regulables conocidos se basan en diferentes principios técnicos. Se conocen acristalamientos electrocrómicos, por ejemplo, a partir de los documentos US 20120026573 A1 y WO 2012007334 A1, acristalamientos PDLC (*cristal líquido disperso de polímero*) a partir del documento DE 102008026339 A1 y acristalamientos SPD (*dispositivo de partículas suspendidas*) a partir de los documentos WO 2011033313 A1. También en los acristalamientos OLED (*diodo emisor de luz orgánica*) se pueden regular eléctricamente las propiedades ópticas, en este caso la emisión de luz. Se conocen OLEDs, por ejemplo, a partir de los documentos US 2004227462 A1 y WO2010112789 A2.

Los acristalamientos están realizados la mayoría de las veces de cristal compuesto. Entre los dos hojas del cristal compuesto está dispuesta una capa activa, que presenta las propiedades conmutables, entre dos electrodos de la superficie. Los electrodos de la superficie están conectados con una fuente de tensión externa, con lo que se puede regulare la tensión aplicada a la capa activa. Los electrodos de la superficie son la mayoría de las veces capas finas de material conductor de electricidad, con frecuencia óxido de indio-estaño (ITO). Con frecuencia, al menos uno de los dos electrodos de la superficie está aplicado directamente sobre la superficie de una de las capas individuales del cristal compuesto, por ejemplo por medio de una atomización catódica. El recubrimiento puede presentar en este caso deficiencias condicionadas por la fabricación, en particular puntos defectuosos como consecuencia de partículas metálicas pequeñas. Estas partículas pueden conducir a problemas durante el funcionamiento del acristalamiento conmutable. En particular, pueden aparecer cortocircuitos, que conducen a funciones erróneas locales.

Por lo tanto, es conveniente y habitual subsanar tales puntos defectuosos de las capas conductoras de electricidad. A tal fin son adecuados especialmente métodos del procesamiento con láser en virtud de su alta capacidad de resolución. Así, por ejemplo, es posible eliminar partículas metálicas separadas a través de radiación directa por láser. En este caso, sin embargo, se pueden depositar fragmentos de la partícula de nuevo sobre el recubrimiento, de manera que resultan nuevos puntos defectuosos. Un principio alternativo es el aislamiento eléctrico del punto defectuoso del recubrimiento circundante, de manera que en el funcionamiento del acristalamiento se impide el flujo de corriente a través del punto defectuoso.

Para el aislamiento del punto defectuoso es habitual generar una zona desnuda alrededor del punto defectuoso a través de la erosión del recubrimiento por medio de ablación con láser. A tal fin se utiliza radiación láser con el perfil de radiación habitual aproximada en la forma gaussiana, que se mueve alrededor del punto defectuoso, para generar la zona desnuda. Un procedimiento para la identificación y el aislamiento de los puntos defectuosos de un dispositivo electrocrómico se conoce, por ejemplo, a partir del documento WO2012154320 A1. Los cortocircuitos y las funciones erróneas locales se pueden impedir eficazmente a través de tal aislamiento. No obstante, las zonas desnudas alrededor de los puntos defectuosos están con frecuencia tan extendidas que son perceptibles a simple vista, lo que influye de manera desfavorable sobre la estética del acristalamiento. Además, el movimiento de la radiación láser alrededor de los puntos defectuosos requiere un mecanismos de exploración por láser complejo con una pluralidad de piezas móviles, lo que hace que el procedimiento sea costoso de tiempo y propenso a interferencias.

El documento US2007227586 A1 publica un procedimiento para la identificación y aislamiento de puntos defectuosos de un módulo fotovoltaico de capa fina. También aquí se mueve radiación láser alrededor del punto defectuoso, para aislarlo eléctricamente.

La presente invención se basa en el problema de preparar un procedimiento mejorado para la fabricación de un cristal con recubrimiento conductor de electricidad. En comparación con el estado de la técnica, los puntos defectuosos deben aislarse en este caso de manera menos llamativa y el procedimiento debe ser menos costoso de tiempo y menos propenso a interferencias.

El problema de la presente invención se soluciona según la invención por medio de un procedimiento para la fabricación de un cristal con recubrimiento conductor de electricidad según la reivindicación 1. Las formas de realización preferidas se deducen a partir de las reivindicaciones dependientes.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de un cristal con recubrimiento conductor de electricidad comprende al menos las siguientes etapas del procedimiento:

- aplicación de un recubrimiento conductor de electricidad sobre un sustrato,

- identificación de puntos defectuosos del recubrimiento,

- enfoque de la radiación de un láser con perfil del rayo de forma anular sobre el recubrimiento, de manera que el perfil del rayo en forma de anillo rodea el punto defectuoso, y

- generación de una zona desnuda en forma de anillo, eliminando al mismo tiempo el recubrimiento en la zona del perfil del rayo.

El problema de la invención se soluciona de acuerdo con la invención por medio de un cristal con recubrimiento conductor de electricidad, que comprende al menos un sustrato con un recubrimiento conductor de electricidad, en el que el recubrimiento conductor de electricidad presenta al menos un punto defectuoso, que está aislado del recubrimiento circundante por medio de la radiación de un láser con perfil del rayo en forma de anillo.

La radiación láser con perfil de radiación en forma de anillo es conocida por el técnico también bajo otras designaciones, por ejemplo distribución toroidal de la intensidad, modo circular, modo de donus o modo de Laguerre-Gauβ. La distribución de la intensidad está distribuida en este caso en forma de anillo en el plano focal, sin que exista ninguna intensidad de la radiación en el centro del anillo. La radiación se enfoca de acuerdo con la invención sobre el recubrimiento de tal forma que el punto defectuoso a aislar está dispuesto totalmente dentro de este centro del anillo, es decir, que no está afectado por la radiación láser. El perfil del rayo en forma de anillo rodea el punto defectuoso. Esto significa que una zona en forma de anillo alrededor del punto defectuoso es impulsada con radiación de intensidad significativa, siendo erosionado el recubrimiento (ablación con láser) y siendo generada una zona desnuda o libre de recubrimiento) en forma de anillo alrededor del punto defectuoso. La zona desnuda aísla el punto defectuoso eléctricamente del recubrimiento conductor circundante, que es portador de corriente en el caso de utilización del cristal recubierto. El punto defectuoso no puede ser atravesado por la corriente, con lo que se evitan funciones erróneas no deseadas como cortocircuitos, puntos calientes o similares.

El recubrimiento en la zona del perfil del rayo se elimina al mismo tiempo a través de radiación láser. Al mismo tiempo significa en este caso que toda la zona desnuda aparece en el mismo instante. La zona desnuda no es generada, por lo tanto, de forma sucesiva a través de un movimiento de la radiación láser alrededor del punto defectuoso, siendo erosionadas zonas parciales de forma sucesiva, que dan como resultado al final la zona desnuda en forma de anillo.

Frente a un movimiento de un rayo láser sencillo alrededor del punto defectuoso para el aislamiento del mismo, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una serie de ventajas. Así, por ejemplo, el rayo láser no debe moverse para la ablación láser, lo que hace innecesarios dispositivos de exploración costosos y potencialmente propensos a interferencias y corta el tiempo necesario para la mecanización. La zona desnuda aislante presenta, además, una anchura claramente reducida de las líneas y, por lo tanto, la dilatación, de manera que llama menos fácilmente la atención del observador, de lo que se aprovecha la estética del acristalamiento resultante.

El perfil del rayo en forma de anillo se puede generar, en principio, de cualquier manera conocida por el técnico. El perfil del rayo se puede generar, por ejemplo, por medio de un elemento óptico de fases dentro del resonador láser, en particular como modo transversal TEM_{j0i}". La radiación presenta entonces ya cuando abandona el resonador láser el perfil de radiación en forma de anillo. Pero técnicamente es más sencillo y, por lo tanto, preferido convertir la radiación láser convencional con perfil de la radiación aproximadamente de forma gaussiana, especialmente el modo transversal TEM_{0i}" ya después de abandonar el resonador láser en la radiación con perfil del rayo en forma de anillo. Esta conversión se puede realizar, por ejemplo, con un llamado Axicon y una lente dispuesta detrás en la trayectoria de los rayos.

El perfil del rayo en forma de anillo se genera en una forma de realización especialmente ventajosa por medio de una placa de fases del perfil del rayo aproximadamente de forma gaussiana. Esto es especialmente ventajoso con respecto a la estructura óptica.

La placa de fases es en una configuración preferida una placa de fases en espiral (*spiral phase plate*). Tal placa de fases y la generación del perfil del rayo en forma de anillo se describe especialmente en Watanabe y col., "Generation of a doughnut-shaped beam using a spiral phase plate". Rev. Sci. Instrum. 75 (2004) 5131.

La placa de fases es una placa de fases segmentada en otra configuración preferida. Ésta está constituida por varias, por ejemplo cuatro plaquitas-λ2 birrefringentes en diferentes posiciones angulares. Los segmentos individuales se ocupan de que rayos parciales opuestos tienen un desfase entre sí, de manera que se obtiene durante el enfoque en el centro del perfil del rayo interferencia destructiva de los rayos parciales.

El recubrimiento conductor de electricidad se aplica en una forma de realización preferida a través de deposición física de vapor de gas (*physical vapour deposition, PVD*) sobre el sustrato. De manera especialmente preferida se

aplica el método de la atomización catódica, especialmente atomización catódica asistida por campo magnético (Magnetron-Sputtern). De esta manera se pueden generar recubrimientos conductores de electricidad de alta calidad eléctrica y óptica de una manera rápida, económica y en caso necesario también en una superficie grande.

Los puntos erróneos son especialmente partículas conductoras de electricidad no deseadas, en particular partículas metálicas o cristalinas, en el recubrimiento conductor de electricidad. Las partículas pueden estar incrustadas en el recubrimiento o pueden estar dispuestas sobre o debajo del recubrimiento. Tales partículas se pueden desprender, por ejemplo, durante un proceso-PVD desde el objetivo y se pueden depositar sobre el sustrato. Las partículas metálicas presentan habitualmente tamaño de 1 μm a 1 mm, en particular de 10 μm a 500 μm y especialmente de 25 μm a 150 μm. En principio, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado, sin embargo, también para otros tipos de puntos erróneos, que deben aislarse del recubrimiento circundante, para no ser arrastrados por la corriente eléctrica en el funcionamiento del cristal.

La identificación de los puntos erróneos se realiza por medio de procedimientos conocidos en sí, por ejemplo procedimientos de formación de imágenes ópticas, procedimientos microscópicos o procedimientos termográficos. La identificación comprende una determinación suficientemente exacta de la posición del punto erróneo, para dirigir la radiación láser a continuación sobre el punto erróneo.

Después de la realización del procedimiento según la invención, el punto erróneo está rodeado por una zona en forma de anillo, libre de recubrimiento (o decapada). Puesto que esta zona ha sido generada por medio de ablación por láser con perfil de radiación en forma de anillo, la anchura de las líneas es constante. La anchura de las líneas de la zona decapada tiene en una configuración ventajosa de 5 μm a 100 μm, con preferencia de 15 μm a 50 μm.

El diámetro del perfil de la radiación en forma de anillo se selecciona con preferencia de tal manera que está adaptado al tamaño del punto erróneo. El diámetro debería ser lo más pequeño posible, para que la zona decapada no llame la atención, pero suficientemente grande para aislar el punto erróneo con seguridad del recubrimiento portador de corriente. El diámetro puede ser influenciado, por ejemplo, a través de la placa de fases para la generación del perfil del rayo. El diámetro de la zona decapada es especialmente preferido menor que 1 mm, de manera especialmente preferida menor que 0,25 mm.

La radiación láser es enfocada por medio de un elemento de enfoque sobre el recubrimiento conductor de electricidad.

La anchura de las líneas B de la zona libre de recubrimiento en forma de anillo puede ser influenciada especialmente por la longitud de las ondas λ de la radiación láser, el punto focal f del elemento de enfoque y el diámetro *d* del rayo colimado que incide sobre el elemento de enfoque. La anchura de las líneas B depende, además, de la placa de fases para la generación del perfil del rayo en forma de anillo, si se utiliza tal placa.

La longitud de las ondas de la radiación láser es con preferencia de 200 nm a 2500 nm. En este intervalo de longitudes de ondas, se consiguen buenos resultados con el procedimiento de acuerdo con la invención durante el aislamiento de puntos erróneos. La longitud de las ondas es de manera especialmente preferida de 300 nm a 1500 nm. En este intervalo de longitudes de ondas se puede realizar el procedimiento de manera especialmente económica en virtud de la disponibilidad comercial de láser adecuado. Se ha mostrado que se consiguen resultados especialmente buenos en el intervalo de longitudes de ondas de 325 nm a 600 nm.

La invención no está limitada a un tipo determinado de láser. Más bien el técnico puede seleccionar el láser en función de las particularidades en el caso individual. En una forma de realización preferida se utilizar como láser un láser de cuerpo sólido, por ejemplo un láser Nd:Cr:YAG, un láser Nd:Ce:YAG, un láser Yb:YAG, de manera especialmente preferida un láser Nd:YAG. La radiación del láser se puede duplicar en la frecuencia una o varias veces para la generación de la longitud de ondas deseada. Pero también se pueden utilizar otros láseres, por ejemplo láser de fibras, láser de semiconductores, láser excímero o láser de gas.

El punto focal del elemento de enfoque determina la dilatación del foco de la radiación láser. El punto focal del elemento de enfoque es con preferencia de 10 mm a 500 mm, de manera especialmente preferida de 50 mm a 200 mm, de manera muy especialmente preferida de 60 mm a 100 mm. De esta manera se consiguen resultados especialmente buenos. Un punto focal más pequeño del elemento óptico requiere una distancia de trabajo demasiado reducida entre el recubrimiento conductor de electricidad y el elemento óptico. Un punto focal más grande conduce a una dilatación demasiado grande del foco del láser, con lo que la anchura de las líneas de la zona decapada es indeseablemente grande y el punto erróneo aislado es llamativo perturbador para el observador.

El láser es accionado con preferencia por pulsos. Esto es especialmente ventajoso con respecto a una alta densidad de la potencia y una generación efectiva de la zona decapada de acuerdo con la invención. La frecuencia del pulso es con preferencia de 1 kHz a 200 kHz, de manera especialmente preferida de 10 kHz a 100 kHz, por ejemplo de 30 kHz a 60 kHz. La longitud del pulso es con preferencia de 1 ps a 1000 ns, de manera especialmente preferida de 1 ns a 100 ns. Esto es especialmente ventajoso con respecto a la densidad de la potencia de la radiación durante el decapado.

La densidad de la potencia en el foco de la radiación láser es con preferencia de 0,01 a 100 10^8 W/cm^2, de manera

especialmente preferida de 1 a 10 10^8 W/cm^2. De esta manera se consiguen resultados especialmente buenos con respecto al decapado.

Se ha mostrado que la zona decapada durante el ajuste adecuado de los parámetros de mecanización, especialmente en el marco de las zonas preferidas indicadas aquí, se genera ya después de la incidencia de uno o de unos pocos pulsos del láser, es decir, que el recubrimiento es erosionado en forma de anillo. El procedimiento posibilita una duración de la radiación y un tiempo de mecanización muy reducidos. La duración de la radiación es con preferencia inferior a 0,5 s, de manera especialmente preferida inferior a 0,1 s y de manera muy especialmente preferida inferior a 0,05 s.

Para dirigir la radiación láser sobre el punto erróneo, en una forma de realización ventajosa, el sustrato está estacionario. El posicionamiento se realiza por medio de un movimiento del elemento de enfoque y del láser o a través de un movimiento del elemento de enfoque y de una guía de ondas de luz. Los elementos móviles están dispuestos a tal fin con preferencia sobre una mesa en cruz (mesa-X).

De manera alternativa, el movimiento relativo de la radiación y del sustrato se puede realizar naturalmente también a través del movimiento del rayo láser por medio de un dispositivo de exploración óptica o por medio de un movimiento del sustrato durante la radiación láser estacionaria. En principio, también con concebibles combinaciones de las alternativas descritas aquí.

Entre el láser y el elemento óptico de enfoque se puede conducir la radiación del láser a través de al menos una guía de ondas de luz, por ejemplo una fibra de vidrio. También otros elementos ópticos pueden estar dispuestos en la trayectoria de los rayos del láser, por ejemplo colimadores, pantallas, filtros o elementos para la duplicación de la frecuencia.

El recubrimiento conductor de electricidad es especialmente una capa fina o una pila de capas finas.

El recubrimiento conductor de electricidad es en una configuración preferida un recubrimiento calefactable. Tal recubrimiento está previsto para entrar en contacto con barras colectoras de corriente (Busbars), entre las cuales fluye una corriente eléctrica a través del recubrimiento. Las barras colectoras de corriente están realizadas la mayoría de las veces como tiras de una lámina metálica, por ejemplo lámina de cobre galvanizada, o como pasta impresa o secada al horno, especialmente pasta de impresión con tamiz de seda con partículas de plata y fritas de vidrio. A través del desarrollo de calor de Joule como consecuencia de la resistencia eléctrica del recubrimiento se consigue la acción calefactora. A través del aislamiento según la invención de puntos erróneos se puede mejorar en tal recubrimiento especialmente la homogeneidad de la potencia calefactora y se puede impedir la aparición de los llamados puntos calientes.

El recubrimiento conductor de electricidad es en otra configuración preferida un electrodo superficial de un acristalamiento con propiedades ópticas conmutables o regulables eléctricamente. A estos acristalamientos, que son conocidos en sí por el técnico, pertenecen especialmente acristalamiento electrocrómico, acristalamiento-PDLC (*polymer dispersed liquid crystal*), acristalamientos-SPD (*suspended particle device*) y acristalamientos electroluminiscentes, como por ejemplo OLEDs. Tales acristalamientos contienen una capa activa con propiedades ópticas conmutables o regulables, que está dispuesta entre dos electrodos superficiales. A través de los electrodos superficiales se puede aplicar una tensión en la capa activa, con lo que se pueden ajustar las propiedades ópticas. El contacto eléctrico de los electrodos superficiales se realiza normalmente sobre barras colectoras de corriente, A través del aislamiento según la invención de puntos erróneos del electrodo superficial se pueden evitar en tales acristalamientos los cortocircuitos que conducirían en otro caso a perturbaciones locales de la función.

Pero, en principio, la invención no está limitada a los tipos mencionados anteriormente de recubrimientos conductores de electricidad. El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar más bien, en principio, a cualquier recubrimiento conductor de electricidad opcional, en el que es deseable o necesario el aislamiento eléctrico de puntos erróneos.

El recubrimiento conductor de electricidad contiene con preferencia al menos plata, oro, cobre, volframio, grafito, molibdeno o un óxido conductor transparente (*transparent conductive oxide*, TCO), por ejemplo óxido de indio-estaño (ITO) u óxido de estaño dotado con flúor (SnO_2:F). Están especialmente extendidos los recubrimientos que contienen plata como recubrimientos calefactables transparentes y los recubrimientos que contienen TCO como electrodos superficiales transparentes.

El recubrimiento conductor de electricidad presenta con preferencia un espesor inferior o igual a 5 μm, de manera especialmente preferida inferior o igual a 2 μm, muy especialmente preferida inferior o igual a 1 μm, y especialmente inferior o igual a 500 nm. El procedimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar de manera especialmente efectiva sobre recubrimientos de tales espesores. El espesor del recubrimiento se ajusta en el caso individual naturalmente al material utilizado y al objeto de aplicación del recubrimiento y es, por ejemplo, de 5 nm a 2 μm o de 10 nm a 1 μm. Espesores de 30 nm a 500 nm, con preferencia de 50 nm a 200 nm son habituales especialmente para electrodos superficiales.

El sustrato contiene con preferencia al menos vidrio, por ejemplo vidrio de cuarzo, vidrio de borosilicato y vidrio de

sosa y cal, especialmente preferido vidrio de soda y cal o al menos un polímero, especialmente polímero transparente, especialmente preferido policarbonato (PC) o polimetilmetacrilato (PMMA). El espesor del sustrato se ajusta a la utilización en el caso individual y es especialmente de 0,5 mm a 15 mm, especialmente de 1 mm a 5 mm. El sustrato puede ser claro y transparente o también tintado o coloreado. El sustrato puede ser plano, pero también doblado ligero o fuerte en una dirección o en varias direcciones.

El cristal de acuerdo con la invención con recubrimiento conductor de electricidad o bien el cristal fabricado de acuerdo con la invención se utiliza con preferencia como cristal calefactable, especialmente cristal de ventana de un edificio o vehículo, siendo la capa conductora de electricidad una capa calefactora. El cristal de acuerdo con la invención o bien el cristal fabricado de acuerdo con la invención se prefiere alternativamente como componente de un acristalamiento con propiedades ópticas conmutable o regulables eléctricamente, siendo el recubrimiento conductor de electricidad con preferencia un electrodo superficial. El acristalamiento con propiedades ópticas conmutables o regulables eléctricamente es en este caso con preferencia un acristalamiento electrocrómico, acristalamiento-PDLC, acristalamiento-SPD o acristalamiento electroluminiscente, especialmente OLED.

La invención comprende, además, la utilización de radiación láser con perfil de radiación en forma de anillo para el aislamiento de puntos erróneos de un recubrimiento conductor de electricidad sobre un sustrato por medio de ablación por láser.

A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de un dibujo y ejemplos de realización. El dibujo es una representación esquemática y no está a escala. El dibujo no limita de ninguna manera la invención. En este caso:

La figura 1 muestra una disposición para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

La figura 2 muestra una representación esquemática del perfil del rayo en forma de anillo de la radiación láser.

La figura 3 muestra una vista en planta superior sobre una configuración del cristal de acuerdo con la invención.

La figura 4 muestra una vista en planta superior sobre un cristal fabricado de acuerdo con el estado de la técnica y

La figura 5 muestra un diagrama de flujo de una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, que comprende las siguientes etapas (A)-(E) en secuencia:

(A) Aplicación de un recubrimiento (2) conductor de electricidad sobre un sustrato (1) de vidrio por medio de atomización catódica asistida por campo magnético.

(B) Investigación del recubrimiento (2) para determinar puntos erróneos (3), especialmente partículas metálicas, por medio de un microscopio.

(C) Generación de la radiación (5) de un láser (6) con perfil del rayo (P) en forma de anillo por medio de una placa de fases segmentada (7),

(D) Enfoque de la radiación (5) sobre el recubrimiento (2), de manera que el perfil del rayo (P) en forma de anillo rodea un punto erróneo (3), y

(E) Generación de una zona (8) libre de recubrimiento en forma de anillo alrededor del punto erróneo (3).

La figura 1 muestra esquemáticamente un cristal recubierto durante la realización de una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. El cristal contiene un sustrato 1 de vidrio de sosa y cal con un espesor de, por ejemplo, 2,1 mm y un recubrimiento 2 conductor de electricidad de ITO con un espesor de aproximadamente 100 nm. El cristal está previsto como componente de un acristalamiento electrocrómico, debiendo servir el recubrimiento 2 como electrodo superficial transparente.

El recubrimiento 2 presenta un punto erróneo 3. El punto erróneo 3 es una partícula de metal con un tamaño de aproximadamente 50 μm, que ha sido introducida durante la aplicación del recubrimiento 2 sobre el sustrato 1 por medio de pulverización de magnetrones en el recubrimiento 2. Si este punto erróneo 3 es atravesado por corriente en el acristalamiento electrocrómico, entonces puede conducir a cortocircuitos, que resultan en funciones erróneas del acristalamiento.

Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención prevé aislar eléctricamente el punto erróneo 3 del recubrimiento 2 circundante, portador de corriente en la aplicación. A tal fin gene generarse una zona decapada alrededor del punto erróneo 3. Este decapado se realiza de acuerdo con la invención por medio de ablación por láser con radiación láser con perfil de la radiación en forma de anillo.

El perfil de la radiación en forma de anillo se genera a partir del perfil de la radiación de forma gaussiana de un láser 4. El láser es, por ejemplo, un láser Nd:YAG. La longitud de onda de la radiación láser 5 es, por ejemplo, 32 nm. La radiación láser 5 atraviesa una placa de fases 7 (placa de fases en espiral) y se enfoca por medio de una lente-f-theta 6 con un punto focal de, por ejemplo, 80 mm sobre el recubrimiento 2. A través de la placa de fases 7 los rayos

parciales opuestos presentan un desplazamiento de fases y durante el enfoque aparece interferencia destructiva en el centro del perfil del rayo. De esta manera se genera en el plano del recubrimiento 2 un foco con perfil de radiación en forma de anillo. La radiación 5 está dirigida sobre el recubrimiento 2, de tal manera que el punto erróneo 3 es rodeado por el perfil de radiación en forma de anillo. El láser 4, la placa de fases 7 y la lente 6 están montados a tal fin sobre una mesa-XY no representada.

La radiación láser 5 presenta, por ejemplo, una longitud del pulso de 20 ns y una frecuencia de la secuencia de pulsos de 20 kHz. La densidad de la potencia en el foco es, por ejemplo, $2*10^8$ W/cm^2. Ya después de uno o algunos pulsos ha aparecido a través de ablación por láser la zona aislante deseada alrededor del punto erróneo.

La figura 2 ilustra esquemáticamente el perfil de radiación P en forma de anillo de acuerdo con la invención de la radiación láser 6. En la parte izquierda de la figura se representa una vista en planta superior sobre el foco de la radiación 5. La parte derecha de la figura muestra la intensidad de la radiación a lo largo de la sección transversal A-A a través del centro del perfil P en forma de anillo. El foco no presenta en el centro ninguna intensidad de la corriente. En el procedimiento de acuerdo con la invención, el punto erróneo está posicionado en este centro y el recubrimiento circundante es alejado por la radiación 5 en forma de anillo.

La figura 3 muestra una vista en planta superior sobre un cristal de acuerdo con la invención en una zona de un punto erróneo 3 después de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. El recubrimiento conductor de electricidad 2 presenta una zona decapada 8 en forma de anillo. La zona 8 aísla el punto erróneo 3 del recubrimiento circundante 2. El punto erróneo 3 es una partícula metálica con un tamaño de aproximadamente 50 μm. La zona 8 en forma de anillo tiene, por ejemplo, un diámetro medio de aproximadamente 100 μm y una anchura de las líneas de 20 μm. La zona decapada 8 apenas es perceptible en virtud de sus medidas reducidas por un observador y, por lo tanto, no perjudica la estética del cristal.

La figura 4 muestra para comparación una vista en planta superior sobre un cristal recubierto con punto erróneo aislado de acuerdo con el estado de la técnica. El cristal presenta de la misma maneras una zona decapada 8 alrededor del punto erróneo 3, que ha sido generada, sin embargo, a través del movimiento de un rayo láser con el perfil de radiación habitual de forma gaussiana alrededor del punto erróneo. A través del movimiento necesario de la radiación láser es necesaria para ello una estructura técnica complicada con un número mayor de partes móviles y, por lo tanto, potencialmente propensas a interferencias. El procedimiento de decapado es, además, más costoso de tiempo que el procedimiento de acuerdo con la invención. Otro inconvenientes son las medidas considerablemente mayores de la zona 8, que es, por lo tanto, claramente más llamativa para el observador. Esto resulta del tamaño del foco láser. La zona decapada, que ha sido generada con el método convencional, tiene habitualmente una anchura de aproximadamente 30 μm a 100 μm y, por lo tanto, es claramente mayor que la anchura de las líneas, que se puede conseguir con el perfil de radiación en forma de anillo de acuerdo con la invención con parámetros experimentales por lo demás similares. De esta manera se incrementa también claramente el tamaño total de la zona decapada 8.

La figura 5 muestra un diagrama de flujo de un ejemplo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de un cristal con recubrimiento conductor de electricidad.

Ejemplo

Se fabricaron diez cristales de prueba de acuerdo con el procedimiento según la invención que corresponde al ejemplo de realización representado en la figura 1. Los cristales se utilizaron a continuación en acristalamientos electrocrómicos, en los que el recubrimiento 2 funcionó después del contacto eléctrico como electrodo superficial. Los acristalamientos electrocrómicos se presentaron en el funcionamiento a un grupo de observadores, que debían evaluar los acristalamientos según criterios ópticos. Especialmente se evaluaría la presencia de funciones erróneas locales de los acristalamientos electrocrómicos y la visibilidad de puntos erróneos aislados (o bien de las zonas decapadas 8) dentro del recubrimiento 2. Las observaciones representativas se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se fabricaron diez cristales según el estado de la técnica. El aislamiento de los puntos erróneos 3 no se realizó en este caso a través de radiación láser con intensidad de radiación en forma de anillo, sino a través del movimiento de la radiación con intensidad de radiación gaussiana alrededor del punto erróneo. Los acristalamientos se utilizaron igualmente en acristalamientos electrocrómicos y se evaluaron según los mismos criterios que en el ejemplo. Las observaciones se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se proveyeron diez cristales con el recubrimiento conductor de electricidad 2 y se utilizaron en acristalamientos electrocrómicos, sin identificar y aislar previamente puntos erróneos 3. Los acristalamientos se evaluaron según los mismos criterios que en el ejemplo. Las observaciones se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

	Funciones erróneas locales del acristalamiento conmutable	Visibilidad de puntos erróneos aislados 3
Ejemplo comparativo 2	Presentes	(ninguna)
Ejemplo comparativo 1	no presentes	clara
Ejemplo	no presentes	reducida

Por medio del procedimiento según la invención se pueden evitar eficazmente funciones erróneas locales, que son atribuibles especialmente a cortocircuitos en puntos erróneos del recubrimiento conductor de electricidad. Esto se realiza a través del aislamiento de los puntos erróneos a través de ablación por láser, siendo utilizada la radiación láser según la invención con perfil de radiación en forma de anillo. Las zonas decapadas alrededor de los puntos erróneos son claramente más difíciles de reconocer en los cristales según la invención. Además, el procedimiento según la invención es claramente menos intensivo de tiempo y la estructura técnica es menos propensa a interferencias. Los resultados eran inesperados y sorprendentes para el técnico.

Lista de signos de referencia

(1) Sustrato

(2) Recubrimiento conductor de electricidad

(3) Punto defectuoso del recubrimiento 2

(4) Láser

(5) Radiación del láser 4

(6) Elemento de enfoque

(7) Placa de fases

(8) Zona desnuda

(P) Perfil del rayo en forma de anillo

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de un cristal con recubrimiento conductor de electricidad comprende al menos:

- aplicación de un recubrimiento (2) conductor de electricidad sobre un sustrato (1),

- identificación de puntos defectuosos (3) del recubrimiento (2),

- enfoque de la radiación (5) de un láser (4) con perfil del rayo (P) de forma anular sobre el recubrimiento (2), de manera que el perfil del rayo (P) en forma de anillo rodea el punto defectuoso (3), y

- generación de una zona desnuda (8) en forma de anillo, eliminando al mismo tiempo el recubrimiento (2) en la zona del perfil del rayo (P).

2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el recubrimiento (2) se aplica por separación física de fase de gas sobre el sustrato (1), con preferencia a través de atomización catódica, en particular atomización catódica asistida con campo magnético.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que los puntos defectuosos (3) son partículas conductoras, en particular partículas metálicas o cristalinas, especialmente con un tamaño de 1 µm a 1 mm, en el recubrimiento (2).

4.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la longitud de onda de la radiación (5) es de 200 nm a 2500 nm, con preferencia de 300 nm a 1500 nm y de manera especialmente preferida de 325 nm a 600 nm.

5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el perfil del rayo en forma de anillo se genera por medio de una placa de fases (7), con preferencia de una placa de fases en espiral o de una polaca de fases segmentada (7).

6.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el láser (4) se acciona por impulsos y la longitud de los impulsos de la radiación (5) es de 1 ps a 1000 ns, con preferencia de 1 ns a 100 ns y la frecuencia de la secuencia de los impulsos es de 1 kHz a 200 kHz.

7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la densidad de la potencia de la radiación (5) sobre el recubrimiento (2) es de 0,01 a 100 10^8 W/cm^2, con preferencia de 1 a 10 10^8 W/cm^2.

8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la radiación (5) es enfocada por medio de un elemento de enfoque (6) sobre el recubrimiento (2), que presenta un punto focal de 10 mm a 500 mm, con preferencia de 50 mm a 200 mm, de manera especialmente preferida de 60 mm a 100 mm.

9.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el recubrimiento (2) contiene al menos plata o un óxido transparente conductor de electricidad.

10.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el recubrimiento (2) presenta un espesor inferior o igual a 5 µm, con preferencia inferior o igual a 2 µm, de manera especialmente preferida inferior o igual a 1 µm, de manera muy especialmente preferida inferior o igual a 500 nm.

11.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el sustrato (1) contiene al menos vidrio, con preferencia vidrio de sosa y cal, o un polímero transparente, con preferencia policarbonato.

12.- Cristal con recubrimiento conductor de electricidad, que comprende al menos un sustrato (1) con un recubrimiento (2) conductor de electricidad, en el que el recubrimiento (2) presenta al menos un punto defectuoso (3), que está aislado del recubrimiento circundante (2) por medio de la radiación (5) de un láser (4) con perfil del rayo (P) en forma de anillo.

13.- Cristal de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el punto defectuoso (3) está rodeado por una zona desnuda (8) en forma de anillo con anchura constante de las líneas.

14.- Cristal de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la anchura de las líneas de la zona desnuda (8) es de 5 µm a 100 µm, con preferencia de 15 µm a 50 µm.

15.- Utilización de un cristal de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14 o de una cristal fabricado con el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 como cristal calefactable, en particular cristal de ventana de un edificio o vehículo, o como componente de un acristalamiento con propiedades ópticas conmutables o regulables eléctricamente, en particular de un acristalamiento electrocrómico, acristalamiento-PDLC, acristalamiento-SPD o acristalamiento electroluminiscente

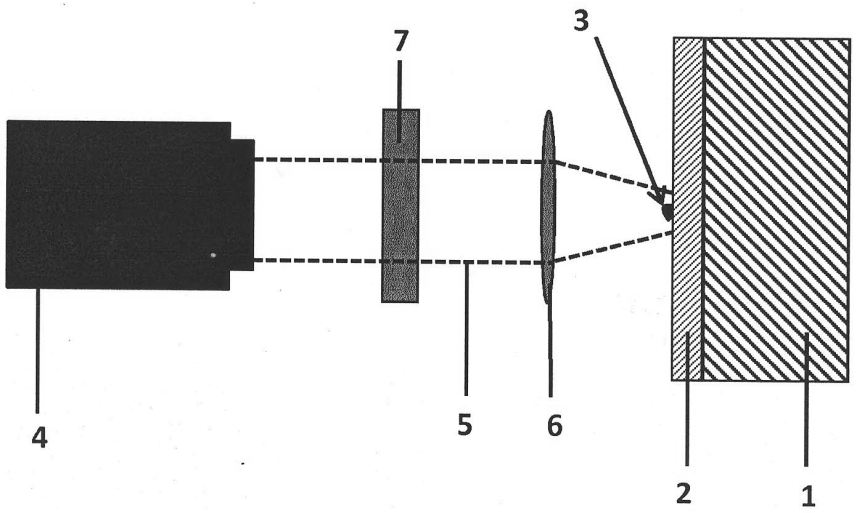

Fig. 1

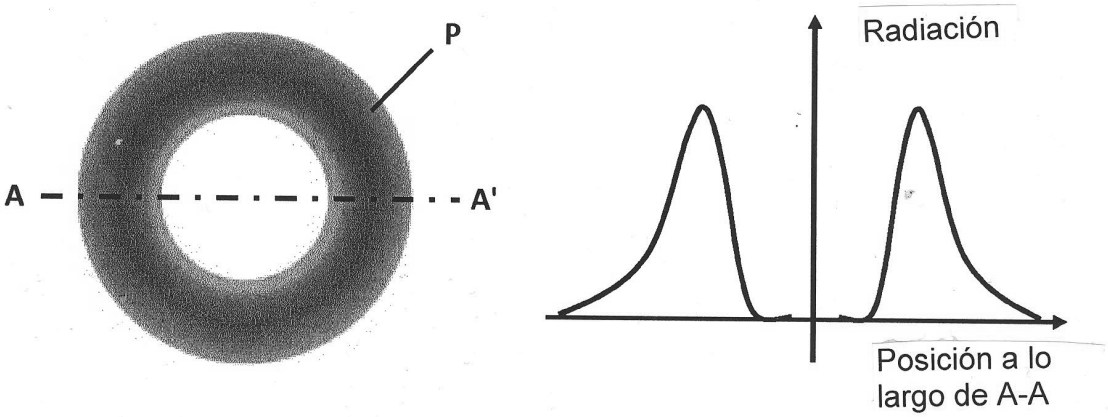

Fig. 2

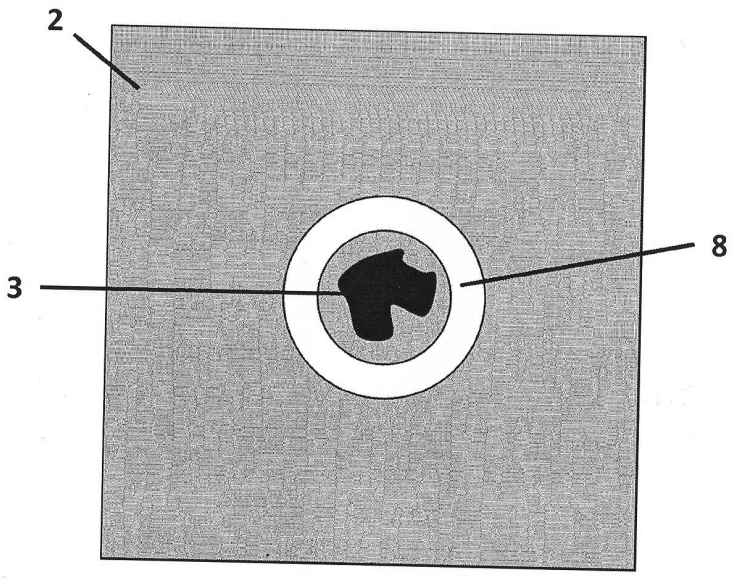

Fig. 3

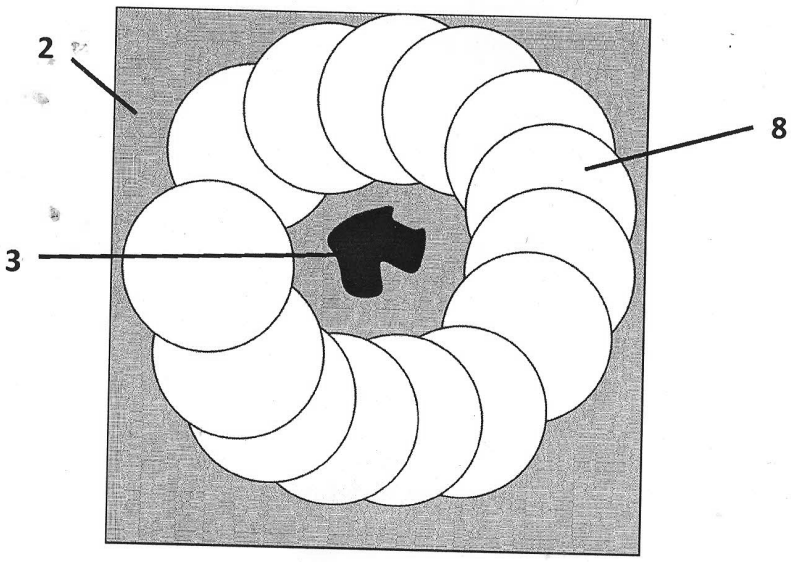

Fig. 4 – Estado de la técnica

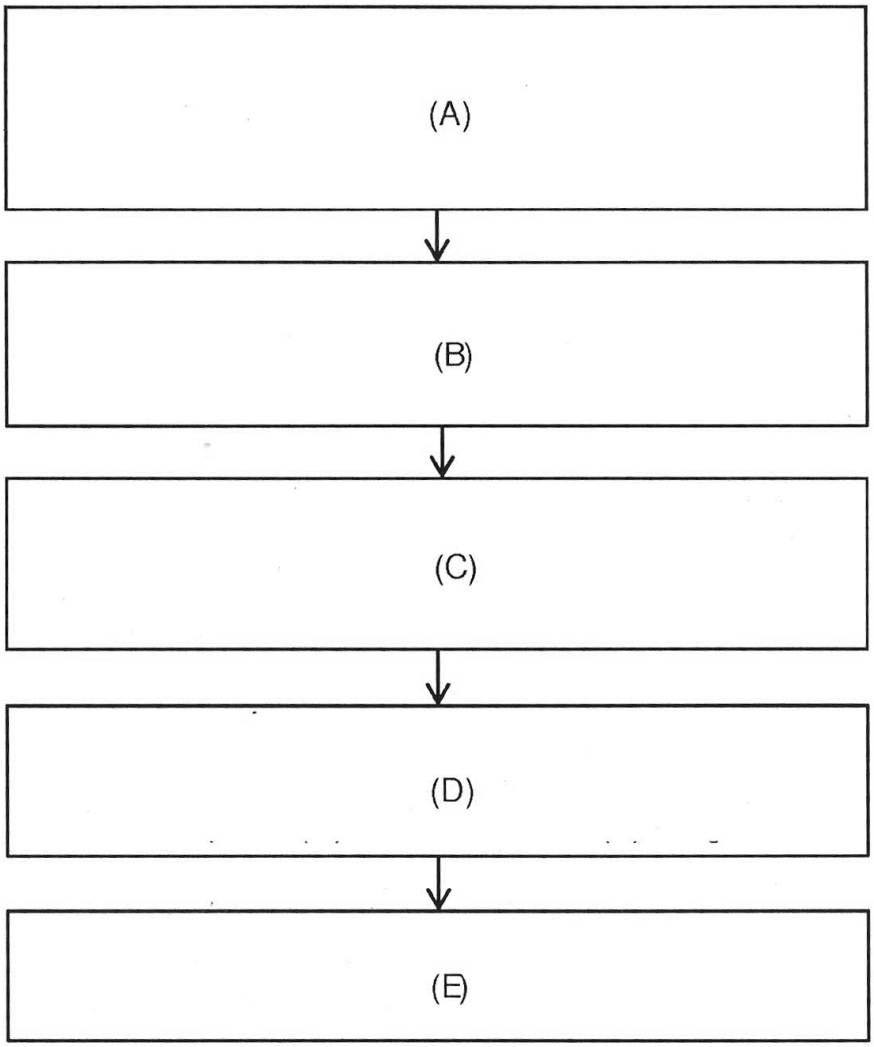

Fig. 5