

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 936**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

B23K 26/06 (2014.01)

C23C 16/48 (2006.01)

C23C 16/56 (2006.01)

B23K 101/34 (2006.01)

B23K 26/064 (2014.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2012 PCT/FR2012/050476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12120238**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12712342 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2683669**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un sustrato provisto de un revestimiento**

30 Prioridad:

08.03.2011 FR 1151897

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

11.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BILAINE, MATTHIEU y
YEH, LI-YA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 645 936 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 sustrato provisto de un revestimiento

La invención se refiere al tratamiento térmico de sustratos provistos con revestimientos con ayuda de una radiación láser.

5 Se conocen métodos por las solicitudes WO 2008/096089, WO 2010/139908 o también la WO 2010/142926 para el tratamiento térmico por radiación láser de revestimientos depositados sobre sustratos, en particular de vidrio. Los revestimientos tratados comprenden, por ejemplo, capas delgadas de plata, de óxido de titanio o también de óxidos transparentes eléctricamente conductores (TCO). La radiación láser permite calentar rápidamente esas capas y mejorar su conductividad electrónica o su emisividad (para las capas de plata o TCO) o también su actividad fotocatalítica (para las capas de óxido de titanio). El calentamiento rápido de las capas no calienta sustancialmente el sustrato, que no se somete a elevados esfuerzos termomecánicos, y puede manejarse y almacenarse inmediatamente, sin la etapa de enfriamiento lento y controlado, como es el caso para unos tratamientos de recocido convencionales.

10 La invención tiene por objeto mejorar este procedimiento para poder usar láseres que sean menos potentes y por lo tanto menos costosos para una misma velocidad de tratamiento, o para poder tratar los revestimientos más rápidamente para una misma potencia del láser, o también para poder, a la misma velocidad de tratamiento y misma potencia del láser, mejorar aún más las propiedades de los revestimientos tratados.

15 Para este propósito, un aspecto de la invención es un procedimiento de obtención un sustrato provisto sobre al menos una de sus caras con un revestimiento, que comprende una etapa de depósito de dicho revestimiento y posteriormente una etapa de tratamiento térmico de dicho revestimiento con ayuda de una radiación láser principal, caracterizándose dicho procedimiento porque al menos una parte de la radiación láser principal transmitida a través de dicho sustrato y/o reflejada por dicho revestimiento se dirige en la dirección de dicho sustrato para formar al menos una radiación láser secundaria, siendo no nulo el ángulo formado por la radiación principal y/o la radiación secundaria y la normal al sustrato.

20 Los inventores han podido demostrar el hecho de que, dependiendo de la naturaleza de los revestimientos y la longitud de onda de la radiación láser, la mayor parte de la radiación láser se transmitía a través del sustrato o se reflejaba por el revestimiento, y por lo tanto no se usaba para el tratamiento del revestimiento. Recuperando al menos una parte de esta radiación perdida y redirigiéndola hacia el sustrato, se encontró que el tratamiento mejoraba considerablemente. La elección de usar la parte de la radiación principal transmitida a través del sustrato (modo de "transmisión") o la parte de la radiación principal reflejada por el apilado (modo de "reflexión"), o eventualmente usar las dos, depende de la naturaleza de la capa y de la longitud de onda de la radiación láser. Típicamente, se elegirá el modo de "reflexión" si a la longitud de onda del láser la reflexión por el apilado es superior al cuadrado de la transmisión a través del sustrato.

25 De acuerdo con un primer modo de realización ("modo de reflexión"), se forma una única radiación secundaria, a partir de la parte de la radiación láser principal reflejada por el revestimiento. Este es típicamente el caso cuando el revestimiento comprende al menos una capa de plata y cuando la longitud de onda del láser está comprendida en un intervalo que se va de 500 (en particular 700) a 2000 nm.

De acuerdo con un segundo modo de realización ("modo de transmisión"), se forma una única radiación secundaria, a partir de la parte de la radiación láser principal transmitida a través del sustrato.

30 De acuerdo con un tercer modo de realización (que combina los modos de "reflexión" y "transmisión"), se forman dos radiaciones secundarias, una a partir de la parte reflejada por el apilado, la otra a partir de la parte transmitida a través del sustrato.

El modo de "reflexión" se usará preferiblemente para los revestimientos que son altamente reflectores a la longitud de onda del láser, típicamente cuya reflexión sea de al menos el 20 %.

35 El revestimiento puede ser una capa delgada individual, o, lo más frecuente, un apilado de capas delgadas, en el que al menos una verá sus propiedades mejoradas por el tratamiento térmico.

40 Dentro del contexto del modo de "reflexión", es preferible que la reflexión de la radiación principal por el revestimiento se deba a la capa comprendida en el revestimiento y cuyas propiedades se mejoran por el tratamiento térmico. Esto evita disponer a propósito en el apilado unas capas cuyo único propósito es reflejar la radiación principal, pero cuya presencia sería finalmente indeseable en el producto terminado. Por el contrario, se prefiere aprovechar la reflexión "natural" de la capa a tratar. A manera de ejemplo, cuando el apilado contiene una capa reflectora (típicamente de plata) cuyas propiedades de cristalización se desea mejorar, es preferible redirigir hacia el apilado la parte de la radiación principal reflejada por la capa reflectora en sí, más que por las capas colocadas debajo de esta capa reflectora.

45 El sustrato es preferiblemente de vidrio o de material orgánico polimérico. Es preferiblemente transparente, incoloro

(se trata entonces de un vidrio claro o extraclaro) o coloreado, por ejemplo en azul, gris, verde u oscurecido. El vidrio es preferiblemente del tipo de sosa-cal-silíce, pero también puede ser vidrio de borosilicato o del tipo de aluminio-borosilicato. Los materiales orgánicos poliméricos preferidos son policarbonato, metacrilato de polimetilo, tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), o también polímeros fluorados como etileno tetrafluoroetileno (ETFE). El sustrato tiene ventajosamente al menos una dimensión superior o igual a 1 m, también 2 m e incluso 3 m. El grosor del sustrato generalmente varía 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 curvo, incluso flexible.

El sustrato de vidrio es preferiblemente del tipo flotado, es decir susceptible de haberse obtenido por un procedimiento que consiste en verter vidrio fundido sobre un baño de estaño fundido (baño "flotante"). En este caso, la capa a tratar puede depositarse tanto sobre la cara del "estaño" como sobre la cara de la "atmósfera" del sustrato. Se entienden por caras "atmósfera" y "estaño", las caras del sustrato que han estado respectivamente en contacto con la atmósfera que reina en el baño flotante y en contacto con el estaño fundido. La cara del estaño contiene una reducida cantidad superficial de estaño que se ha difundido hacia la estructura del vidrio. El sustrato de vidrio igualmente puede obtenerse por laminado entre dos rodillos, técnica que permite en particular imprimir unos motivos sobre la superficie del vidrio.

El revestimiento tratado preferiblemente comprende una capa delgada elegida entre capas de plata, capas de óxido de titanio y capas transparentes eléctricamente conductoras. El revestimiento es ventajosamente un revestimiento de baja emisividad, principalmente cuya emisividad es como máximo del 20 % o del 10 %, por ejemplo que comprende al menos una capa de plata. Esos revestimientos generalmente presentan una alta reflexión a longitudes de onda de láser comprendidas entre 700 y 2000 nm, de modo que la efectividad del tratamiento mejora en gran medida debido a la invención.

Preferiblemente, la etapa de tratamiento térmico no implementa una fusión, incluso fusión parcial, de las capas presentes en el apilado. El tratamiento térmico permite entonces aportar suficiente energía para promover la cristalización de la capa delgada por un mecanismo fisicoquímico de crecimiento cristalino alrededor de los núcleos ya presentes en la capa, permaneciendo en fase sólida. Este tratamiento no implementa el mecanismo de cristalización por enfriamiento partiendo de un material fundido, por un lado porque esto requeriría temperaturas extremadamente altas y, por otro lado porque esto sería susceptible de modificar los grosores o los índices de refracción de las capas, y por lo tanto sus propiedades, modificando, por ejemplo, su apariencia óptica. Las capas transparentes eléctricamente conductoras se basan típicamente en óxidos de indio y estaño mezclados (referidos como "ITO"), basadas en óxidos de indio y cinc mezclados (referidos como "IZO"), basadas en óxido de cinc dopado con galio o con aluminio, basadas en óxido de titanio dopado con niobio, basadas en estannato de cadmio o cinc, basadas en óxido de estaño dopado con flúor y/o con antimonio. Esas diferentes capas tienen la particularidad de ser capas transparentes y no obstante conductoras o semiconductoras, y se emplean en numerosos sistemas en los que estas dos propiedades son necesarias: pantallas de cristal líquido (LCD), captadores solares o fotovoltaicos, dispositivos electrocrómicos o electroluminiscentes (en particular LED, OLED), etc. Su grosor, generalmente controlado por la resistencia superficial deseada, está comprendida típicamente entre 50 y 1000 nm, bornes incluidos.

Para las capas de ITO, preferiblemente se hará uso del modo de "transmisión" (reutilizando la parte de la radiación principal transmitida a través del sustrato) con una longitud de onda comprendida en un intervalo que va de 400 a 1200 nm, en particular de 800 a 1000 nm. En el caso de capas de óxido de cinc o estaño, se utilizará ventajosamente el modo de "transmisión" con una longitud de onda comprendida en un intervalo que va de 400 nm a 12 micrómetros, en particular de 1 a 12 micrómetros.

Las capas delgadas basadas en plata metálica, pero también basadas en molibdeno o niobio metálicos, tienen unas propiedades de conducción eléctrica y reflexión de las radiaciones infrarrojas, de ahí su uso en vidrios de control solar, en particular acristalamientos de protección solar (con el propósito de reducir la cantidad de energía solar entrante) o de baja emisividad (con el propósito de reducir la cantidad de energía disipada hacia el exterior de un edificio o vehículo). Su grosor físico está típicamente comprendido entre 4 y 20 nm (bornes incluidos). Los apilados de baja emisividad pueden con frecuencia comprender varias capas de plata, típicamente 2 o 3. La o cada capa de plata está generalmente rodeada por capas dieléctricas que la protegen contra la corrosión y permiten ajustar la apariencia del revestimiento en reflexión. Para las capas de plata que tienen un grosor de al menos 11 nm, se utilizará preferiblemente el modo de "reflexión", con una longitud de onda que va de 400 (en particular 700) a 2000 nm, incluso de 800 a 1200 nm (en particular 1000 nm). En el caso de las capas de plata cuyo grosor es de menos de 11 nm y en el caso de las capas de niobio se usará preferiblemente el modo de "transmisión", con una longitud de onda que va de 400 (en particular 700) a 2000 nm incluso de 800 a 1200 nm (en particular 1000 nm).

Las capas delgadas basadas en óxido de titanio tienen la particularidad de ser autolimpiantes, facilitando la degradación de los compuestos orgánicos bajo la acción de las radiaciones ultravioletas y la eliminación de incrustaciones minerales (polvo) bajo la acción de un chorro de agua. Su grosor físico está comprendido preferiblemente entre 2 y 50 nm, en particular entre 5 y 20 nm, bornes incluidos. Para este tipo de capas, preferiblemente se usará el modo "transmisión", con una longitud de onda dentro de un intervalo que va de 400 nm a 12 micrómetros, en particular de 500 a 1000 nm.

5 Las diferentes capas mencionadas presentan la particularidad común de ver ciertas de sus propiedades mejoradas cuando están en un estado al menos parcialmente cristalizado. Generalmente se busca aumentar al máximo la tasa de cristalización de estas capas (la proporción en masa o volumen de material cristalizado) y el tamaño de los granos cristalinos (o el tamaño de los dominios coherentes de difracción medidos por unos métodos de difracción de rayos X), incluso en ciertos casos a favor de una forma cristalográfica particular.

En el caso del óxido de titanio, se sabe que el óxido de titanio cristalizado en forma de anatasa es mucho más efectivo en términos de degradación de compuestos orgánicos que el óxido de titanio amorfo o cristalizado en forma de rutilo o broquita.

10 Se sabe igualmente que las capas de plata presentan un alto grado de cristalización y en consecuencia bajo contenido residual de plata amorfa que presenta una emisividad y una resistividad menores que unas capas de plata predominantemente amorfas. De ese modo se mejoran la conductividad eléctrica y las propiedades de baja emisividad de estas capas.

15 Igualmente, las capas conductoras transparentes anteriormente mencionadas, especialmente las basadas en óxido de cinc dopado o capas de óxido de indio dopadas con estaño presentan una conductividad eléctrica tanto mayor cuanto mayor sea su grado de cristalización.

Preferiblemente, cuando el revestimiento es conductor, su resistencia superficial se reduce en al menos el 10 % el 15 % o incluso el 20 % por el tratamiento térmico. Se trata en este caso de una reducción relativa, con respecto al valor de la resistencia superficial antes del tratamiento.

20 El uso de una radiación láser presenta la ventaja de obtener temperaturas generalmente inferiores a 100 °C, e incluso con frecuencia inferiores a 50 °C en la cara opuesta a la primera cara del sustrato (es decir, en la cara no revestida). Esta característica particularmente ventajosa se debe al hecho de que el coeficiente de intercambio térmico es muy alto, típicamente mayor de 400 W/(m²·s). La potencia superficial de la radiación láser en el apilado a tratar es preferiblemente mayor o igual a 20 o 30 kW/cm². Esta densidad de energía muy alta permite alcanzar, en el revestimiento, la temperatura deseada de modo extremadamente rápido (en general en un tiempo inferior o igual a 1 segundo), y en consecuencia limitar en la misma medida el tiempo de tratamiento, no teniendo entonces el calor generado el tiempo para difundirse en el seno del sustrato. De este modo, cada punto del revestimiento se somete preferiblemente al tratamiento de acuerdo con la invención (y en particular se busca una temperatura mayor o igual a 300 °C) durante un tiempo generalmente inferior o igual a 1 segundo, incluso a 0,5 segundos. Por el contrario, las lámparas infrarrojas convencionalmente usadas (sin un dispositivo de enfoque de radiación) no permiten alcanzar esas altas potencias por unidad de área superficial, el tiempo de tratamiento debe ser más prolongado para alcanzar las temperaturas deseadas (con frecuencia varios segundos), y el sustrato se lleva entonces inevitablemente a temperaturas altas por difusión del calor, incluso si la longitud de onda de la radiación se adapta de modo que únicamente sea absorbida por el revestimiento y no por el sustrato.

35 Debido al muy alto coeficiente de intercambio térmico asociado con un procedimiento de acuerdo con la invención, la parte del vidrio situado a 0,5 mm del revestimiento generalmente no se somete a temperaturas superiores a 100 °C. La temperatura de la cara del sustrato opuesta a la cara tratada por al menos una radiación láser preferiblemente no excede de 100 °C, en particular 50 °C e incluso 30 °C durante el tratamiento térmico.

40 Para simplificar aún más la implementación, los láseres empleados en el contexto de la invención pueden ser de fibra, lo cual significa que la radiación láser es inyectada en una fibra óptica y posteriormente liberada cerca de la superficie a tratar por medio de un cabezal de enfoque. El láser también puede ser de fibra, en el sentido de que el medio amplificador es en sí una fibra óptica.

El haz láser puede ser un haz láser puntual, caso en el que es necesario prever un sistema de desplazamiento del haz del láser en el plano del sustrato.

45 Preferiblemente sin embargo, la radiación láser principal se emite por al menos un haz láser que forma una línea (llamada "línea de láser" en el resto del texto), que irradia simultáneamente todo o parte del ancho del sustrato. Este modo es preferido puesto que evita el uso de costosos sistemas de movimientos, los cuales son generalmente voluminosos y delicados de mantener. El haz del láser en línea puede obtenerse especialmente con ayuda de sistemas de diodos láser de alta potencia combinados con dispositivos ópticos de enfoque. El grosor de la línea está comprendido preferiblemente entre 0,01 y 1 mm. La longitud de la línea está comprendida típicamente entre 5 mm y 50 1 mm. El perfil de la línea puede ser especialmente el de una curva Gaussiana o tener una configuración de onda cuadrada.

La línea láser que irradia simultáneamente todo o parte del ancho del sustrato puede estar compuesta por una sola línea (que irradia entonces en todo el ancho del sustrato) o de varias líneas, eventualmente separadas. Cuando se utilizan varias líneas, es preferible que se dispongan de manera que se trate toda la superficie del apilado. La o cada línea se coloca preferiblemente perpendicularmente a la dirección de paso del sustrato o se dispone oblicuamente. Las diferentes líneas pueden tratar el sustrato simultáneamente o en una forma desfasada en el tiempo. Lo importante es que se trate toda la superficie a tratar.

Para tratar toda la superficie de la capa, se implementa preferiblemente un desplazamiento relativo entre, por un lado, el sustrato y, por el otro lado la o cada línea láser. El sustrato puede de este modo desplazarse, especialmente para pasar en translación a lo largo de la línea láser fija, generalmente debajo de ésta, pero opcionalmente encima de la línea del láser. De este modo de realización es particularmente apreciable para un tratamiento continuo. De manera alternativa, 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, también 4 metros por minuto e incluso 6, 8, 10 o 15 metros por minuto, para asegurar una elevada velocidad de tratamiento.

Cuando es el sustrato el que se mueve, especialmente en translación, puede moverse con ayuda de cualesquiera medios mecánicos de transporte, por ejemplo con ayuda de bandas, rodillos o bandejas en translación. El sistema de transporte permite controlar y regular la velocidad de desplazamiento. Si el sustrato se hace de un material orgánico polimérico flexible, el desplazamiento puede realizarse con ayuda de un sistema de avance de películas en la forma de una sucesión de rodillos.

El láser puede igualmente moverse para ajustar su distancia al sustrato, lo cual puede en particular ser útil cuando el sustrato está comado, pero no únicamente en ese caso. En efecto, es preferible que el haz de láser sea enfocado sobre el revestimiento a tratar de modo 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 con respecto a la distancia entre el sustrato y el plano focal, es preferible poder ajustar la distancia entre el láser y el sustrato. Este ajuste puede ser automático, especialmente regulado usando una medición de la distancia aguas arriba del tratamiento.

Cuando se desplaza la línea de láser, es necesario prever un sistema de desplazamiento del láser, localizado encima o debajo del sustrato. La duración del tratamiento se regula por la velocidad de desplazamiento de la línea láser.

Por supuesto, son posibles todas las posiciones relativas del sustrato y el láser siempre que la superficie del sustrato pueda ser irradiada convenientemente. De manera más general, el sustrato se coloca horizontalmente, pero también puede disponerse verticalmente, o según cualquier inclinación posible. Cuando el sustrato se dispone horizontalmente, el láser se coloca en general para irradiar la cara superior del sustrato. El láser también puede irradiar la cara inferior del sustrato. En este caso, es necesario que el sistema de soporte del sustrato, y eventualmente el sistema de transporte del sustrato, cuando este último está en movimiento, deje pasar la radiación en la zona a irradiar. Este es el caso por ejemplo cuando se utilizan unos rodillos de transporte: los rodillos son entidades separadas, es posible disponer el láser en una zona situada entre dos rodillos sucesivos.

Cuando se van a tratar ambas caras del sustrato, es posible emplear un número de láseres situados de un lado y otro del sustrato, tanto si este último está en una posición horizontal, como vertical o según cualquiera inclinación. Esos láseres pueden ser idénticos o diferentes, en particular sus longitudes de onda pueden ser diferentes, especialmente adaptadas para cada uno de los revestimientos a tratar. A manera de ejemplo, un primer revestimiento (por ejemplo de baja emisividad) situado sobre una primera cara del sustrato puede tratarse por una primera radiación láser que emita, por ejemplo, en el visible o infrarrojo cercano, mientras que un segundo revestimiento (por ejemplo un revestimiento fotocatalítico) situado en la segunda cara del sustrato puede tratarse por una segunda radiación láser que emita por ejemplo en el infrarrojo lejano.

El dispositivo de radiación, por ejemplo el láser en línea, puede integrarse en una línea de deposición de capas, por ejemplo una línea de depósito por pulverización catódica asistido por campo magnético (procedimiento con magnetron) o una línea de deposición química en fase de vapor (CVD), especialmente una línea mejorada con plasma (PECVD), bajo vacío o a presión atmosférica (AP-PECVD). En general, la línea comprende unos dispositivos de manipulación de los sustratos, una instalación de deposición, unos dispositivos de control óptico, unos dispositivos de apilado. Por ejemplo, los sustratos se desplazan sobre unos rodillos de transporte, sucesivamente delante de cada dispositivo o de cada instalación.

El dispositivo de radiación, por ejemplo el láser en línea, se sitúa preferiblemente justo después de la instalación de deposición del revestimiento, por ejemplo a la salida de la instalación de deposición. El sustrato revestido puede de este modo ser tratado en línea después del depósito del revestimiento, en la salida de la instalación de deposición y antes de los dispositivos de control óptico, o después de los dispositivos de control óptico y antes de los dispositivos de apilado de los sustratos.

El dispositivo de radiación también puede integrarse en la instalación de deposición. Por ejemplo, el láser puede introducirse en una de las cámaras de una instalación de depósito por pulverización catódica, especialmente en una cámara en la cual la atmósfera está enrarecida, especialmente a una presión de entre 0,0001 Pa (10^{-6} mbar) y 1 Pa (10^{-2} mbar). El láser también puede disponerse fuera de la instalación de deposición, pero para tratar un sustrato situado dentro de dicha instalación. Para este propósito, todo lo que se requiere es prever una ventana transparente a la longitud de onda de la radiación usada, a través de la cual el haz del láser llegaría a tratar la capa. Es así posible tratar una capa (por ejemplo una capa de plata) antes de la deposición posterior de otra capa en la misma instalación.

Ya sea que el dispositivo de radiación esté fuera de o integrado en la instalación de deposición, esos procedimientos “en línea” son preferibles a un procedimiento de reposición en el que sería necesario apilar los sustratos de vidrio entre la etapa de deposición y el tratamiento térmico.

5 Los procedimientos de reposición pueden tener sin embargo un interés en los casos en que la implementación del tratamiento térmico de acuerdo a la invención se realiza en un lugar diferente de aquel en el que se realiza la deposición, por ejemplo en un lugar donde se realice la transformación del vidrio. El dispositivo de radiación puede por lo tanto integrarse en otras líneas distintas a las líneas de deposición de capas. Por ejemplo, puede integrarse en una línea de fabricación de acristalamientos múltiples (especialmente acristalamientos dobles o triples) o en una línea de fabricación de acristalamiento laminado. En esos diferentes casos, el tratamiento térmico según la invención se realiza preferiblemente antes de la realización de acristalamiento múltiple o laminado.

10 El depósito del apilado sobre el sustrato puede realizarse mediante cualquier tipo de procedimiento, en particular unos procedimientos que generen capas predominantemente amorfas o nanocristalinas, tales como el procedimiento de pulverización catódica, principalmente asistido por campo magnético (procedimiento con magnetrón), el procedimiento de deposición química en fase de vapor mejorado con plasma (PECVD), el procedimiento de evaporación al vacío o el procedimiento sol-gel.

15 Preferiblemente, el apilado se deposita por pulverización catódica, especialmente asistido por campo magnético (procedimiento con magnetrón).

20 Para mayor simplicidad, el tratamiento con láser de la capa se realiza preferiblemente en el aire y/o a presión atmosférica. Sin embargo, es posible proceder al tratamiento térmico de la capa en el seno mismo del recinto de deposición bajo vacío, por ejemplo antes de una deposición posterior.

25 La longitud de onda de la radiación láser está comprendida preferiblemente entre 500 y 2000 nm, en particular entre 700 y 1100 nm. Este intervalo de longitudes de onda está particularmente bien adaptado para el caso de las capas de plata. La absorción del revestimiento a la longitud de onda del láser, usualmente definida como si fuese el complemento hasta el 100 % de la reflexión y de la transmisión es, de manera ventajosa, de al menos el 20 % en particular el 30 %. Por el contrario, el vidrio (especialmente el vidrio claro o extraclaro) y la mayoría de los plásticos no absorben más que una pequeña cantidad en este intervalo de longitud de onda, de modo que el sustrato sólo se calienta ligeramente por la radiación. Preferiblemente se hace uso de diodos láser que emiten por ejemplo a una longitud de onda del orden de 808 nm, 880 nm, 915 nm o también 940 nm o 980 nm. En forma de sistemas de diodos, pueden obtenerse niveles de potencia muy altos, que pueden alcanzar densidades de potencia superficial en el apilado a tratar mayores de 20 kW/cm², incluso de 30 kW/cm².

30 La radiación láser secundaria se forma preferiblemente reflejando la parte de la radiación láser principal transmitida a través del sustrato y/o reflejada por el al menos un revestimiento con ayuda de al menos un espejo o al menos un prisma, y eventualmente al menos una lente.

35 Preferiblemente, la formación de la o cada radiación láser secundaria implementa un montaje óptico que no comprende más que elementos ópticos elegidos entre espejos, prismas y lentes, preferiblemente un montaje constituido por dos espejos y una lente, o por un prisma y una lente. De esta manera, el montaje óptico es completamente independientemente de la longitud de onda del láser, a diferencia del caso en el que el montaje comprende unos elementos tales como separadores del haz o unas placas de retardo (placas de un cuarto de onda, de media onda, etc.). De este modo es posible usar un mismo montaje óptico para las diferentes capas.

40 La radiación láser secundaria preferiblemente no está polarizada. El montaje óptico usado para formar y redirigir la radiación láser secundaria se simplifica de este modo considerablemente, evitando elementos tales como divisores o retardadores del haz (placas de un cuarto de onda, placas de media onda, etc.), los cuales no pueden funcionar más que para una longitud de onda muy específica, y conducir a pérdidas de energía.

45 El ángulo formado por la radiación principal (y/o la radiación secundaria) y la normal al sustrato es no nula, preferiblemente inferior a 45°, en particular entre 8° y 13°, para evitar cualquier daño del láser por la reflexión de la radiación principal o secundaria. Por las mismas razones, es preferible que el ángulo formado por la radiación principal y la normal al sustrato sea diferente del ángulo formado por la radiación secundaria (en el modo de “transmisión”) o por la parte reflejada de la radiación secundaria (en el modo de “reflexión”) y la normal al sustrato.

50 Para mejorar la efectividad del tratamiento, la radiación láser secundaria tiene preferiblemente el mismo perfil que la radiación láser principal.

55 Con el fin de reforzar la efectividad del tratamiento, es preferible que la radiación láser secundaria impacte en el sustrato en el mismo lugar que la radiación láser principal. Debe comprenderse que la expresión “mismo lugar” significa que las dos radiaciones se encuentran en una distancia como máximo de 0,1 nm, incluso a 0,05 nm (distancia medida sobre la superficie tratada). Para optimizar la eficacia del tratamiento, la profundidad del foco de la radiación láser secundaria es ventajosamente la misma que la de la radiación láser principal.

Se ilustran por las Figuras 1 a 3 diferentes montajes ópticos que hacen posible implementar el procedimiento de

acuerdo con la invención.

5 En un primer montaje (no representado), una parte de la radiación principal es reflejada por el revestimiento, y se coloca un solo espejo para reflejar esta radiación hacia el sustrato. Preferiblemente, la radiación principal y la radiación secundaria impactan sobre el revestimiento en el mismo lugar. Este montaje, muy simple, no comprende más que un espejo. El ángulo formado por la radiación principal y la normal al sustrato es no nulo, de manera que se evite cualquier daño del láser por la reflexión de la radiación principal. Este ángulo es preferiblemente inferior a 45°, típicamente de entre 2° y 20°, en particular de entre 8° y 13°. Este montaje se usa de manera ventajosa para apilados altamente reflectores, como los apilados que contienen al menos una capa de plata.

10 Un segundo montaje, útil también, pero no únicamente, para revestimientos altamente reflectores, se ilustra en la Figura 1. Consiste en disponer un primer espejo 8 que reenvía la radiación principal reflejada hacia un segundo espejo 10, que forma por reflexión la radiación secundaria 6, 7. Una lente permite eventualmente ajustar la radiación secundaria 7 y enfocarla en el lugar preciso en el que la radiación principal 4 impacta sobre el revestimiento 2 (nuevamente con una tolerancia como máximo de 0,1 nm, incluso de 0,05 nm).

15 Más precisamente, un láser 3 emite una radiación principal 4 (típicamente un láser en línea) hacia el sustrato 1 revestido con su apilado 2, formando la radiación 4, con la normal al sustrato 1 un ángulo θ_1 .

20 Una parte de esta radiación principal 4 se refleja por el apilado 2, en la forma de una radiación 5, forma igualmente con la normal al sustrato, el mismo ángulo θ_1 . El ángulo θ_1 es no nulo, en particular de entre 5° y 15°, incluso de entre 8° y 13°, para evitar que la radiación 5 llegue a dañar el láser 3. La parte reflejada 5 se refleja entonces a su vez por un primer espejo 8 y posteriormente por un segundo espejo 10, para formar una radiación secundaria 6, 7 que se enfoca con ayuda de una lente 11 hacia el revestimiento 2. Las radiaciones 5 y 9 forman, con la normal al primer espejo 8, un ángulo θ_2 no nulo, típicamente comprendido entre 5° y 15°, en particular entre 8° y 13°.

25 Este montaje es ligeramente más complejo que el primer montaje, pero es ventajoso debido a que la parte 12 de la radiación secundaria reflejada por el revestimiento 2 no puede dañar el láser 3 debido al hecho de que el ángulo θ_4 entre la radiación secundaria 7 y la normal al sustrato 2 es mayor que el ángulo θ_1 . El ángulo θ_4 está comprendido preferiblemente entre 10° y 20°, en particular entre 13° y 18°. Mediante un simple ajuste de la orientación de los espejos 8 y 10, y por lo tanto de los ángulos θ_2 y θ_3 , la radiación secundaria 7 puede impactar sobre el revestimiento 2 exactamente en el mismo lugar que la radiación principal 4.

De acuerdo con una variante de este segundo montaje, ilustrado por la Figura 2, el primer y segundo espejos se reemplazan por un prisma 13 que tiene la ventaja de una mayor facilidad de regulación.

30 La Figura 3 ilustra un tercer montaje, que usa el modo de "transmisión" del procedimiento de acuerdo con la invención, útil para el tratamiento de revestimientos poco reflectores. En este modo de realización, la parte 14 de la radiación principal 4 transmitida a través del sustrato 1 es reflejada por un primer espejo 15, posteriormente por un segundo espejo 17, para formar una radiación secundaria 18, que después del enfoque con ayuda de una lente 19 impactará sobre el revestimiento 2 en el mismo lugar que la radiación principal 4. El uso de dos espejos permite elegir ángulos θ_5 y θ_6 (entre la radiación 16 y las normales a los espejos, respectivamente 15 y 17) no nulos, lo que da como resultado un ángulo θ_4 entre la parte transmitida de la radiación secundaria 18 y la normal al sustrato 1 que es diferente del ángulo θ_1 . Ese montaje permite una vez más evitar el daño al láser 3 por la reflexión directa de la radiación transmitida 14.

40 De acuerdo con una variante no representada, el sustrato 1 puede estar provisto sobre la cara opuesta a la que contiene el revestimiento 2, con un revestimiento 2', idéntico o diferente, que también puede ser tratado al mismo tiempo que el revestimiento 2.

Para mejorar aún más las propiedades finales del revestimiento, el sustrato puede someterse a una etapa de templado después de la etapa de tratamiento térmico de acuerdo con la invención. El templado térmico generalmente se realizará después de cortar el vidrio a las dimensiones finales deseadas.

45 Cuando el revestimiento a ser tratado sea un apilado de baja emisividad, preferiblemente comprende, partiendo del sustrato, un primer revestimiento que comprende al menos una primera capa dieléctrica, al menos una capa de plata, eventualmente una capa bloqueadora superior y un segundo revestimiento que comprende al menos una segunda capa dieléctrica.

Preferiblemente, el grosor físico de la o cada capa de plata es de entre 6 y 20 nm.

50 La capa bloqueadora superior pretende proteger la capa de plata durante la deposición de una capa ulterior (por ejemplo, si esta última se deposita en una atmósfera oxidante o nitrante) y durante un tratamiento térmico opcional del tipo de templado o curvado.

55 La capa de plata también puede depositarse sobre y en contacto con una capa bloqueadora inferior. El apilado puede por lo tanto comprender una capa bloqueadora superior y/o una capa bloqueadora inferior flanqueando la o cada capa de plata.

- Las capas bloqueadoras (bloqueadora inferior y/o bloqueadora superior) generalmente se basan en un metal elegido entre el níquel, el cromo, el titanio, el niobio, o una aleación de estos diferentes metales. Puede hacerse mención particular a las aleaciones níquel-titanio (especialmente aquellas que contienen aproximadamente 50 % en peso de cada metal) o aleaciones níquel-cromo (especialmente aquellas que contienen 80 % en peso de níquel y 20 % en peso de cromo). La capa bloqueadora superior también puede consistir en varias capas superpuestas, por ejemplo, alejándose del sustrato, una capa de titanio y posteriormente una capa de aleación de níquel (especialmente una aleación níquel-cromo), o a la inversa. Los diferentes metales o aleaciones citados también pueden estar parcialmente oxidados, especialmente presentar una subestequiometría en oxígeno (por ejemplo, TiO_x , o $NiCrO_x$).
- Esas capas bloqueadoras (bloqueadora superior y/o bloqueadora inferior) son muy delgadas, normalmente de un grosor inferior a 1 nm, para no afectar a la transmisión de luz del apilado, y pueden estar parcialmente oxidadas durante el tratamiento térmico de acuerdo con la invención. De una manera general, las capas bloqueadoras son capas de sacrificio, susceptibles de captar el oxígeno proveniente de la atmósfera o del sustrato, evitando de este modo la oxidación de la capa de plata.
- La primera y/o la segunda capa dieléctrica es típicamente de óxido (especialmente un óxido de estaño), o preferiblemente un nitruro, especialmente nitruro de silicio (en particular en el caso de la segunda capa dieléctrica las más alejada del sustrato). De una manera general, el nitruro de silicio puede estar dopado, por ejemplo con aluminio o boro con el fin de facilitar su depósito por técnicas de pulverización catódica. El grado de dopado (correspondiente al porcentaje atómico con relación a la cantidad de silicio) generalmente no sobrepasa el 2 %. Las capas dieléctricas tienen como función proteger la capa de plata contra el ataque químico o mecánico e influyen igualmente en las propiedades ópticas, especialmente en reflexión, del apilado, debido a unos fenómenos de interferencia.
- El primer revestimiento puede comprender una capa dieléctrica, o varias capas dieléctricas, típicamente de 2 a 4. El segundo revestimiento puede comprender una capa dieléctrica, o varias capas dieléctricas, típicamente de 2 a 3. Estas capas dieléctricas se hacen preferiblemente de un material elegido entre el nitruro de silicio, los óxidos de titanio, de estaño o de cinc, o cualquiera de sus mezclas o soluciones sólidas, por ejemplo un óxido de cinc y estaño, o un óxido de titanio y cinc. Tanto si se trata del primer revestimiento como del segundo revestimiento, el grosor físico de la capa dieléctrica, o el grosor físico global del conjunto de las capas dieléctricas, está comprendido preferiblemente entre 15 y 60 nm, especialmente entre 20 y 50 nm.
- El primer revestimiento preferiblemente comprende, inmediatamente debajo de la capa de plata o debajo de la capa bloqueadora inferior opcional, una capa humectante, cuya función es incrementar la humectación y unión de la capa de plata. El óxido de cinc, especialmente cuando es modificado con aluminio, prueba ser particularmente ventajoso a este respecto.
- El primer revestimiento también puede contener, directamente debajo de la capa humectante, una capa más lisa, que es un óxido mezclado parcial o completamente amorfo (por lo tanto de muy baja rugosidad), cuya la función es promover el crecimiento de la capa humectante en una orientación preferentemente cristalográfica, promoviendo por lo tanto la cristalización de la plata a través de fenómenos epitaxiales. La capa lisa está preferiblemente compuesta de un óxido mezclado de al menos dos metales elegidos entre Sn, Zn, In, Ga, Sb. Un óxido preferido es el óxido de indio y estaño modificado con antimonio.
- En el primer revestimiento, la capa humectante o la capa de alisado opcional se deposita preferiblemente, directamente sobre la primera capa dieléctrica. La primera capa dieléctrica se deposita preferiblemente directamente sobre el sustrato. Para adaptar lo mejor posible las propiedades ópticas del apilado (especialmente la apariencia en la reflexión), la primera capa dieléctrica, puede depositarse alternativamente sobre otra capa de óxido o nitruro, por ejemplo, una capa de óxido de titanio.
- En el seno del segundo revestimiento, la segunda capa dieléctrica puede depositarse directamente sobre la capa de plata, o preferiblemente sobre un bloqueador superior o también sobre otra capa de óxido o nitruro que se pretenda sirva para adaptar las propiedades ópticas del apilado. Por ejemplo, puede disponerse una capa de óxido de cinc, especialmente una dopada con aluminio, o una capa de óxido de estaño, entre un bloqueador superior y la segunda capa dieléctrica, que preferiblemente es de nitruro de silicio. El óxido de cinc, especialmente el dopado con aluminio, permite mejorar la adhesión entre la plata y las capas superiores.
- De este modo, el apilado tratado de acuerdo con la invención preferiblemente comprende al menos una sucesión de ZnO / Ag / ZnO. El óxido de cinc puede doparse con aluminio. Puede colocarse una capa bloqueadora inferior entre la capa de plata y la capa subyacente. Alternativa o adicionalmente, la capa bloqueadora superior puede disponerse entre la capa de plata y la capa superior.
- Finalmente, el segundo revestimiento puede coronarse por una capa superior, algunas veces referida como "overcoat" en la técnica. Esta última capa del apilado, por lo tanto en contacto con el aire del ambiente, se destina a proteger el apilado contra cualquier ataque mecánico (rayaduras, etc.) o químico. Esta capa superpuesta es generalmente muy delgada para no perturbar el aspecto en la reflexión del apilado (su grosor está comprendido típicamente entre 1 y 5 nm). Preferiblemente se basa en óxido de titanio o un óxido de estaño y cinc mezclado,

especialmente uno dopado con antimonio, depositado en forma subestequiométrica.

5 La pila multicapa puede comprender una o más capas de plata, especialmente dos o tres capas de plata. Donde está presente más de una capa de plata, la arquitectura general presentada anteriormente puede repetirse. En este caso, el segundo revestimiento relacionado con una capa de plata dada (por lo tanto localizada encima de esta capa de plata) generalmente coincidente con el primer revestimiento relacionado con la siguiente capa de plata.

10 Los sustratos revestidos obtenidos de acuerdo con la invención pueden usarse en acristalamientos simples, múltiples o laminados, espejos, y revestimientos murales de vidrio. Si el revestimiento es apilado de baja emisividad, y en el caso de un acristalamiento múltiple que incluye al menos dos hojas de vidrio separadas por una cavidad llena con gas, es preferible que el apilado se disponga sobre la cara en contacto de la lámina de gas, especialmente en la cara 2 en relación con el exterior (es decir sobre la cara del sustrato en contacto con el exterior del edificio, que está en oposición a la cara vuelta hacia el exterior) o la cara 3 (es decir, sobre la cara del segundo sustrato partiendo del exterior del edificio vuelta hacia el exterior). Si el revestimiento es una capa fotocatalítica, se dispone preferiblemente sobre la cara 1, por lo tanto en contacto con el exterior del edificio.

15 Los sustratos revestidos obtenidos de acuerdo con la invención también pueden usarse en células o acristalamientos fotovoltaicos o paneles solares, siendo el revestimiento tratado de acuerdo con la invención, por ejemplo, un electrodo basado en ZnO:Al o ZnO:Ga en un apilado basado en calcopirita (en particular del tipo CIS, es decir CuInSe₂) o basada en silicio amorfo y/o policristalino, o también basada en CdTe.

20 Los sustratos revestidos obtenidos de acuerdo con la invención también pueden usarse en pantallas de visualización del tipo LCD (Pantalla de Cristal Líquido), u OLED (Diodo Emisor de Luz Orgánico) o FED (Pantalla de Emisión de Campo), siendo el revestimiento tratado de acuerdo con la invención, por ejemplo, una capa eléctricamente conductora de ITO. También pueden usarse en acristalamientos electrocrómicos, siendo la capa delgada tratada de acuerdo con la invención, por ejemplo, la capa transparente eléctricamente conductora, como se muestra en la solicitud FR-A-2 833 107.

La invención se ilustra con ayuda de los siguientes ejemplos de realización no limitativos.

25 **Ejemplo 1**

Se deposita un apilado de baja emisividad sobre un sustrato de vidrio claro de 4 mm de grosor comercializado bajo el nombre SGG Planilux por el solicitante. El apilado se deposita en una forma conocida, sobre una línea de pulverización catódica (procedimiento con magnetron) en el que el sustrato se desplaza debajo de varios objetivos.

30 La Tabla 1 indica el grosor físico de las capas, expresado en nm. La primera línea corresponde a la capa más alejada del sustrato, en contacto con el aire abierto.

ZnSnSbO _x	2
Si ₃ N ₄ :Al	43
ZnO:Al	5
Ti	0,5
Ag	15
ZnO:Al	5
TiO ₂	11
Si ₃ N ₄ :Al	14

Tabla 1

La siguiente Tabla 2 resume los parámetros de deposición usados para las diferentes capas.

Capa	Objetivo usado	Presión de deposición	Gas
Si ₃ N ₄	Si:Al al 92:8 % p	0,15 Pa (1.5x10 ⁻³ mbar)	Ar/(Ar + N ₂) al 45 %
TiO ₂	TiO _x siendo x del orden de 1,9	0,15 Pa (1.5x10 ⁻³ mbar)	Ar/(Ar + O ₂) al 95 %
ZnSnSbO _x	SnZn:Sb al 34:65:1 % p	0,2 Pa (2x10 ⁻³ mbar)	Ar/(Ar + O ₂) al 58 %
ZnO:Al	Zn:Al al 98.2 % p	0,2 Pa (2x10 ⁻³ mbar)	Ar/(Ar + O ₂) al 52 %
Ti	Ti	0,2 Pa (2x10 ⁻³ mbar)	Ar
Ag	Ag	2x10 ⁻³ mbar	Ar al 100 %

Tabla 2

5 Las muestras se tratan con ayuda de un láser en línea que emite una radiación de una longitud de onda de 980 nm, a lo largo de la que el sustrato revestido se desplaza en traslación. La potencia lineal es de 40 W/mm y el grosor del haz es de 63 micrómetros. La densidad de energía superficial es por lo tanto de 63 kW/cm². La velocidad de desplazamiento del sustrato es de 5 m/min.

El revestimiento presenta, a la longitud de onda del láser, una reflexión del 65 % y una transmisión del 25 %.

10 De acuerdo con una primera configuración, se dispone un espejo enfrente al revestimiento lo que permite reflejar la radiación principal para formar una radiación secundaria que impacta sobre el revestimiento precisamente en el mismo lugar que la radiación principal. La pérdida de resistencia superficial después del tratamiento térmico es entonces del 20 al 21 % en términos relativos.

15 De acuerdo con una segunda configuración, se disponen dos espejos y una lente enfrente al revestimiento. La parte de la radiación principal que es reflejada por el revestimiento es a su vez reflejada por el primer espejo, posteriormente por un segundo espejo hacia una lente dispuesta para enfocar la radiación secundaria en el lugar preciso en el que impacta la radiación principal sobre el revestimiento. La pérdida de resistencia superficial después del tratamiento térmico es entonces del 21 % al 23 % en términos relativos.

Sin reutilizar la parte reflejada de la radiación principal, la pérdida de resistencia superficial es del 18 %.

La mejor eficacia del tratamiento asociada con esta ganancia en la pérdida de resistencia superficial permite incrementar la velocidad de tratamiento en aproximadamente el 30 % a igual pérdida.

20 **Ejemplo 2**

Se deposita una pila multicapa de baja emisividad sobre un sustrato de vidrio claro de 4 mm de grosor comercializado bajo el nombre de SGG Planilux por el solicitante. El apilado se deposita, en una forma conocida, sobre una línea de pulverización catódica (procedimiento con magnetrón) en el que se desplaza el sustrato debajo de varios objetivos.

25 La siguiente Tabla 3 indica el grosor físico de las capas del apilado, expresado en nm. La primera línea corresponde a la capa más alejada del sustrato, en contacto con el aire abierto.

ZnSnSbO _x	3
Si ₃ N ₄ :Al	45
ZnO:Al	4
TiO _x	2
Ag	6,7

ZnO:Al	5
TiO ₂	12
Si ₃ N ₄ :Al	23

Tabla 3

Los parámetros de deposición usados para las diferentes capas son los de la Tabla 2.

5 Las muestras se tratan con ayuda de un láser en línea que emite una radiación de una longitud de onda de 980 nm, a lo largo de la cual el sustrato revestido se desplaza en traslación. La potencia lineal es de 40 W/mm y el grosor del haz es de 63 micrómetros. La energía superficial es por lo tanto de 63 kW/cm². La velocidad del sustrato es de 7,5 m/min.

El revestimiento tiene, a la longitud de onda del láser, una reflexión del 9 % y una transmisión del 73 %.

10 Se coloca un espejo enfrentado al revestimiento que permite reflejar la radiación principal para formar una radiación secundaria que impacta sobre el revestimiento precisamente en el mismo lugar que la radiación principal. La pérdida de resistencia superficial después del tratamiento térmico es entonces del 21,3 % en términos relativos.

Sin reutilizar la parte reflejada de la radiación principal. La pérdida de la resistencia superficial es del 18 %.

La mejor eficacia del tratamiento asociada con esta ganancia en la pérdida de resistencia superficial permite incrementar la velocidad del tratamiento en aproximadamente el 30 % a igual pérdida.

Ejemplo 3

15 Se deposita una capa de óxido de cinc dopado con aluminio, cuyo grosor es de 190 nm, sobre un sustrato de vidrio claro de 4 nm de grosor comercializado bajo el nombre de SGG Planilux por el solicitante. El apilado se deposita en una forma conocida, en una línea de pulverización catódica (procedimiento con magnetrón).

20 Las muestras se tratan con ayuda de un láser de CO₂ que emite en forma de una línea de láser, una radiación principal cuya longitud de onda es de 10,6 micrómetros. La potencia del láser es de 300 W y el ancho de la línea es del orden de 0,5 mm.

A la longitud de onda del láser, el revestimiento tiene una reflexión del 18,5 % y una transmisión del 74,4 %.

En una prueba comparativa, únicamente se usa la radiación principal para tratar el revestimiento. Para una velocidad del desplazamiento del sustrato debajo del láser de 1,6 m/s, la ganancia en la resistividad es del 57 %, siendo el valor final de $7,7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

25 En una prueba de implementación del procedimiento de acuerdo con la invención, se dispone un montaje óptico debajo del sustrato que consiste en 2 espejos y una lente, tal como se representa en la Figura 3, con el fin reflejar hacia el sustrato la parte transmitida de la radiación principal (modo "transmisión"). La radiación secundaria así formada impacta sobre el sustrato precisamente en el mismo lugar que la radiación principal.

30 El uso del procedimiento de acuerdo con la invención permite lograr la misma ganancia en la resistividad pero con una velocidad del desplazamiento del sustrato de 1,73 m/s, es decir una ganancia del 8 % en la productividad.

Ejemplo 4

35 Se depositan una capa de 20 nm de grosor de sílice y posteriormente una capa delgada de óxido de titanio de 10 nm de grosor y finalmente una capa delgada de titanio de 5 nm de grosor sobre un sustrato de vidrio claro de 4 nm de grosor comercializado bajo el nombre de SGG Planilux por el solicitante. El apilado se deposita, en una forma conocida, sobre una línea de pulverización catódica (procedimiento con magnetrón) en la cual el sustrato se desplaza debajo de varios objetivos (en este caso particular objetivos de silicio dopado con aluminio y de titanio).

Entre la salida de la línea del magnetrón y el dispositivo de almacenamiento, un dispositivo de emisión láser basado en diodos láser que emiten a una longitud de onda de 808 nm produce una radiación láser principal enfocada sobre la capa de titanio, a lo largo de una línea correspondiente al ancho del sustrato.

40 En una prueba comparativa, únicamente se usa la radiación principal para tratar el revestimiento. Para una velocidad de desplazamiento del sustrato debajo del láser de 4 m/minuto, la actividad fotocatalítica, medida de acuerdo con la prueba descrita en la solicitud WO 2011/039488 (verificando la degradación del ácido esteárico) es de $22 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. La potencia lineal del láser es de 37,5 W/nm.

En una prueba usando el procedimiento de acuerdo con la invención, un montaje óptico que consiste de un prisma y

una lente, de acuerdo con lo representado en la figura 2, se coloca debajo del sustrato para reflejar hacia el sustrato la parte reflectora de la radiación principal (modo "reflexión"). La radiación secundaria así formada impacta sobre el sustrato precisamente en el mismo lugar que la radiación principal.

5 El uso del procedimiento de acuerdo con la invención permite tener éxito con el mismo nivel de actividad fotocatalítica, a la misma potencia del láser, pero con una velocidad de desplazamiento superior a 4,2 m/min, es decir una ganancia en la productividad del 4 %.

Por el contrario, para una misma velocidad de desplazamiento para la prueba comparativa (4 m/min), se obtuvo el mismo nivel de actividad fotocatalítica, pero para una potencia de láser menor, de sólo 36,8 W/nm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de un sustrato (1) provisto sobre al menos una de sus caras con un revestimiento (2), que comprende una etapa de deposición de dicho revestimiento (2) y posteriormente una etapa de tratamiento térmico de dicho revestimiento con ayuda de una radiación láser principal (4), el procedimiento se caracteriza por que al menos una parte (5, 14) de la radiación láser principal (4) transmitida a través de dicho sustrato (1) y/o reflejada por dicho revestimiento (2) se redirige en la dirección de dicho sustrato para formar al menos una radiación láser secundaria (6, 7, 18), siendo no nulo el ángulo formado por la radiación principal (4) y/o la radiación secundaria (6, 7, 18) y la normal al sustrato (1).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación precedente, de modo que el sustrato (1) es de vidrio o de material orgánico polimérico.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que el revestimiento (2) comprende al menos una capa delgada elegida entre las capas de plata, las capas de óxido de titanio y capas transparentes eléctricamente conductoras.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la temperatura de la cara del sustrato (1) opuesta a la cara tratada por la al menos una radiación láser no excede de 100 °C, en particular de 50 °C e incluso de 30 °C durante el tratamiento térmico.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la radiación láser principal (4) procede de al menos un haz láser que forma una línea que irradia simultáneamente todo o parte del ancho del sustrato (1).
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que se realiza un desplazamiento relativo entre el sustrato (1) y la o cada línea láser, de modo que la diferencia entre las velocidades respectivas del sustrato (1) y del láser sea superior o igual a 4 metros por minuto, en particular 6 metros por minuto.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la longitud de onda de la radiación láser (4) está comprendida entre 500 y 2000 nm, en particular entre 700 y 1100 nm.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la radiación láser secundaria (6, 7, 18) se forma reflejando la parte (5, 14) de la radiación láser principal (4) transmitida a través de dicho sustrato (1) y/o reflejada por dicho al menos un revestimiento (2), con ayuda de al menos un espejo (8, 10, 15, 17).
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la radiación láser secundaria impacta sobre el sustrato en el mismo lugar que la radiación láser principal.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la radiación láser secundaria (6, 7, 18) presenta el mismo perfil que la radiación láser principal.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la profundidad del foco de la radiación láser secundaria (6, 7, 18) es la misma que la de la radiación láser principal (4).
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que el ángulo formado por la radiación principal (4) y/o la radiación secundaria (6, 7, 18) y la normal al sustrato (1) es inferior a 45°, en particular entre 8° y 13°.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que la formación de la o cada radiación láser secundaria (6, 7, 18) implementa un montaje óptico que no comprende más que unos elementos ópticos elegidos entre espejos (8, 10, 15, 17), prismas (13) y lentes (11, 19).
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación precedente, de modo que el montaje óptico está constituido por dos espejos (8, 10, 15, 17) y por una lente (11, 16), o por un prisma (13) y por una lente (11).
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, de modo que al menos un revestimiento (2) se deposita por pulverización catódica asistida por campo magnético.

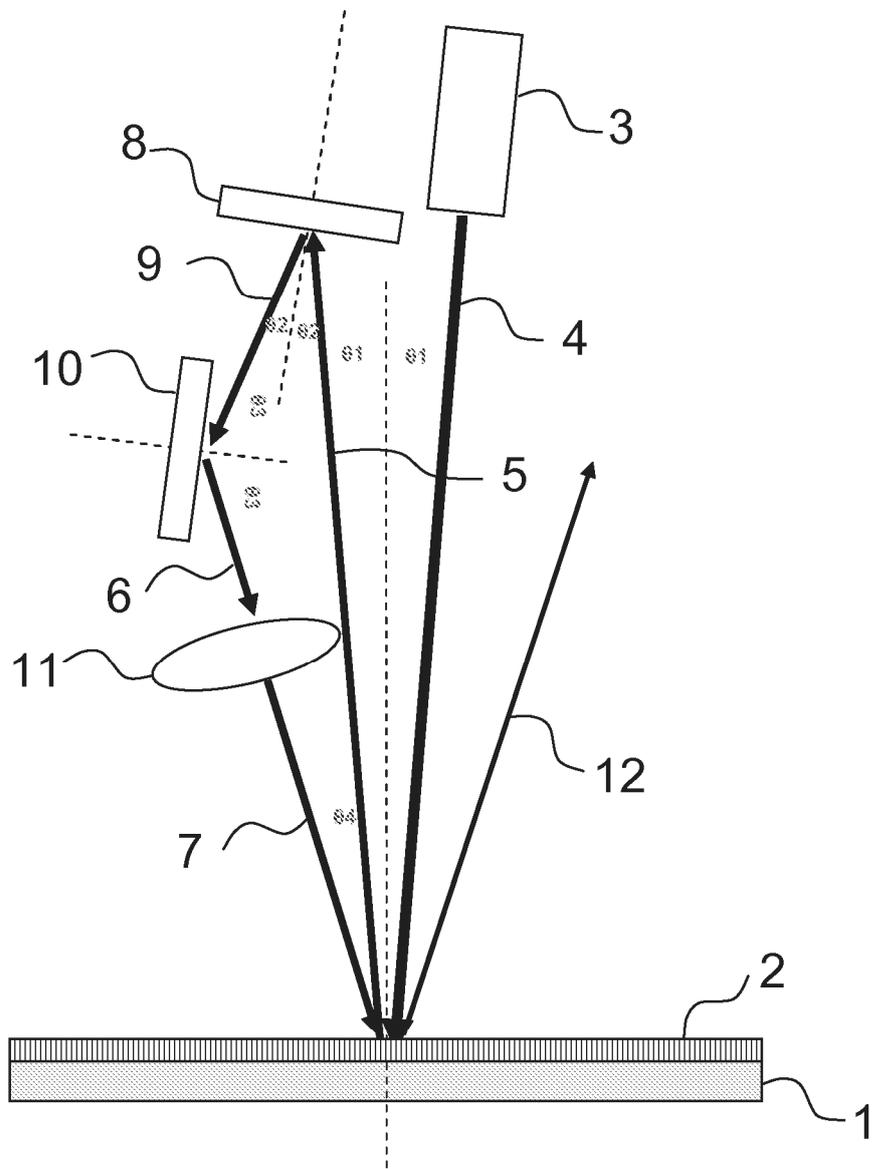


Fig. 1

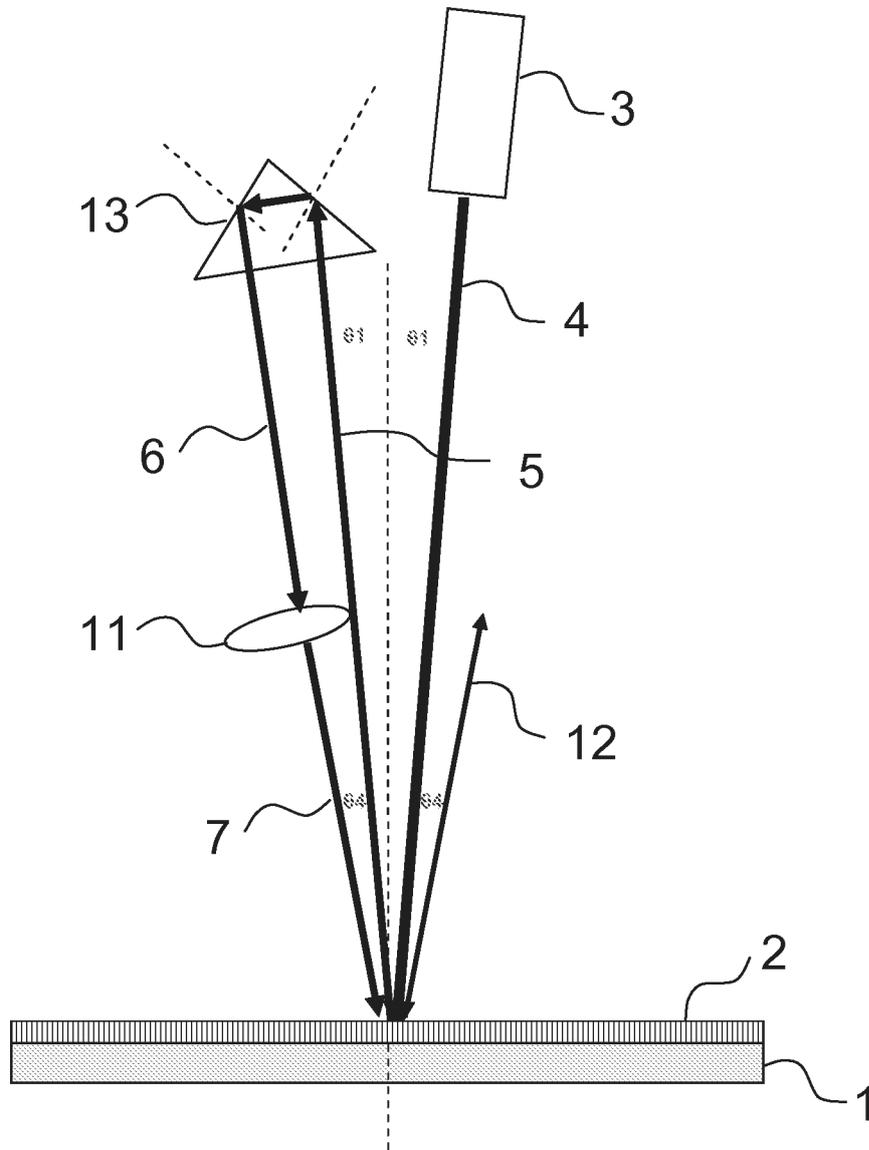


Fig. 2

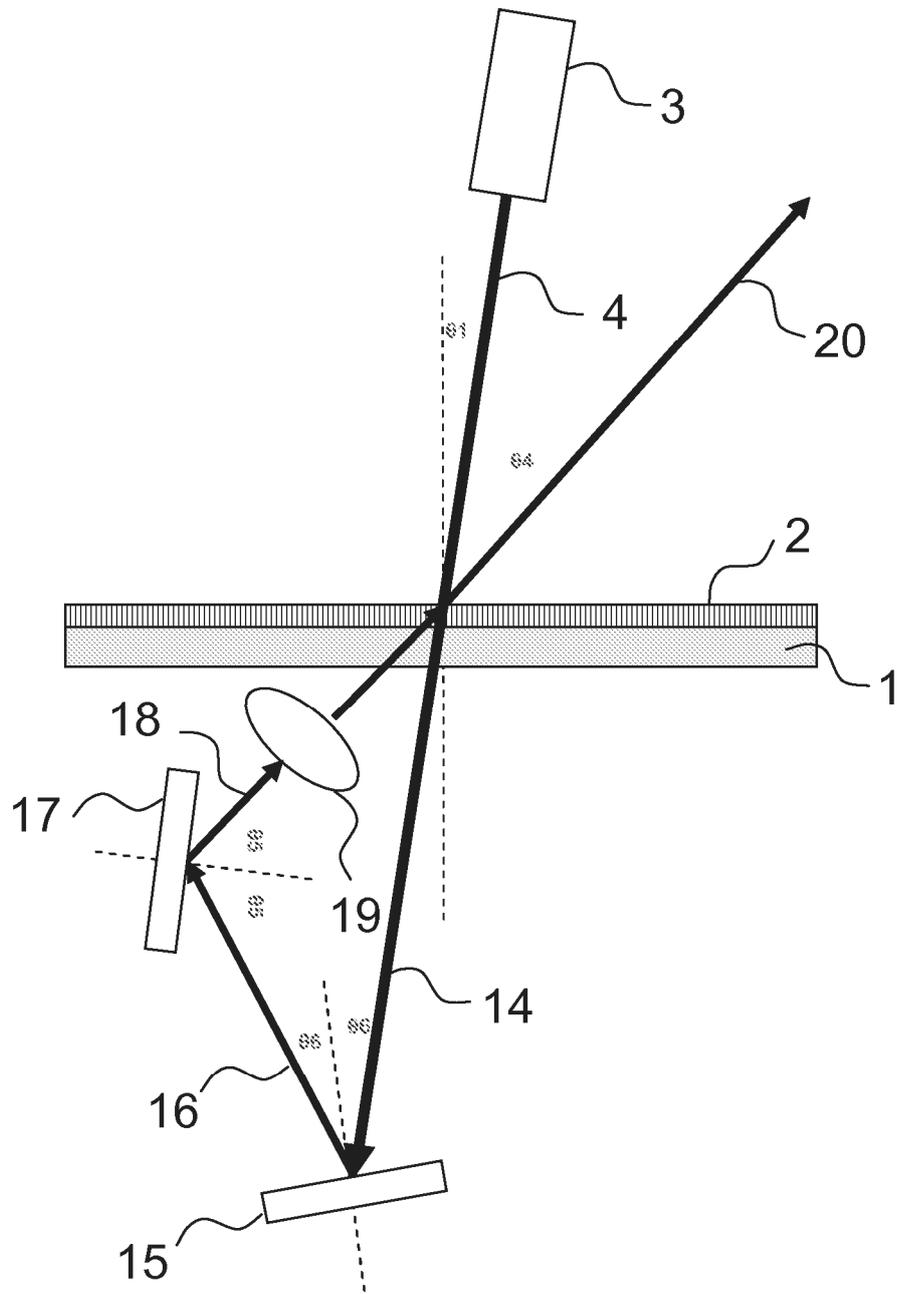


Fig. 3