

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 117**

51 Int. Cl.:

**H01L 51/52** (2006.01)

**C03C 17/36** (2006.01)

**H01L 51/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2011 PCT/FR2011/053047**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12080684**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11817388 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2652812**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un dispositivo OLED**

30 Prioridad:

**17.12.2010 FR 1060747**

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

**01.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BILAINE, MATTHIEU;  
LIENHART, FABIEN;  
YEH, LI-YA y  
ALSCHINGER, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 684 117 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 fabricación de un dispositivo OLED

La invención se refiere al campo de la fabricación de dispositivos de diodo electroluminiscente orgánico, también denominados dispositivos "OLED" por "Organic Light Emitting Diodes" en inglés.

5 El OLED comprende un material, o un apilamiento de materiales electroluminiscente(s) orgánico(s) y está enmarcado por dos electrodos, estando constituido u no de los electrodos, denominado inferior, generalmente el ánodo, por el asociado al sustrato y al otro electrodo, denominado superior, generalmente el cátodo, que está dispuesto sobre el sistema electroluminiscente orgánico.

10 El OLED es un dispositivo que emite luz mediante electroluminiscencia utilizando la energía de recombinación de orificios inyectados desde el ánodo y electrones inyectados desde el cátodo.

Existen diferentes configuraciones del OLED:

- dispositivos de emisión trasera ("bottom emission" en inglés), es decir, con un electrodo inferior (semi)transparente y un electrodo superior reflejante;

15 - dispositivos de emisión delantera ("top emission" en inglés), es decir, con un electrodo superior (semi)transparente y un electrodo inferior reflejante;

- dispositivos de emisión delantera y trasera, es decir, al mismo tiempo un electrodo inferior (semi)transparente y un electrodo superior (semi)transparente).

La invención trata de dispositivos OLED de emisión trasera y, ocasionalmente, también delantera.

Un OLED es generalmente aplicable en una pantalla de visualización o un dispositivo de iluminación.

20 Los electrodos inferiores deben presentar una resistividad lo más baja posible, una transmisión óptica lo más elevada posible y ser particularmente lisos: es necesaria a menudo una rugosidad RMS como máximo de 2 nm, incluso 1 nm.

Se puede utilizar como electrodo un apilamiento de capas delgadas conductor de la electricidad, particularmente un apilamiento que comprende al menos una capa de plata. Estos electrodos para un diodo electroluminiscente orgánico han sido ya divulgados en la publicación internacional WO 2008/059185 A2 y la publicación francesa FR 0753453. Con el fin de evitar en particular la oxidación de la plata y atenuar sus propiedades de reflexión en el espectro visible, la capa de placa o cada una de ellas es insertada generalmente en un apilamiento de capas. La capa delgada o cada una de ellas basada en plata puede estar dispuesta entre dos capas delgadas dieléctricas basadas en óxido o nitruro (por ejemplo, en  $\text{SnO}_2$  o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Pueden estar dispuestas también bajo la capa de plata una capa muy fina destinada a favorecer la humectación y la nucleación de la plata (por ejemplo, de óxido de zinc ZnO) y sobre la capa de plata una segunda capa muy fina (sacrificial, por ejemplo, de titanio) destinada a proteger la capa de plata en caso de que el depósito de la capa posterior se realice en una atmósfera oxidante o en el caso de tratamiento térmicos que conduzcan a un desplazamiento de oxígeno dentro el apilamiento. Estas capas de denominan, respectivamente, capa de humectación y capa de bloqueo. Los apilamientos pueden comprender también varias capas de plata.

Las capas de plata presentan la particularidad de que su resistividad resulta mejorada cuando están en un estado al menos parcialmente cristalizado. Se busca generalmente aumentar al máximo el grado de cristalización de estas capas (la proporción en peso o en volumen de materia cristalizada y el tamaño de los granos cristalinos (o el tamaño de dominio coherentes de difracción medidos mediante métodos de difracción de rayos X).

40 Es particularmente conocido que las capas de plata presentan un grado de cristalización elevado y, consecuentemente, un bajo contenido residual de plata amorfa que presenta una resistividad más baja, así como una transmisión en el espectro visible más elevada que las capas de plata mayoritariamente amorfas. La conductividad eléctrica de estas capas, por tanto, está mejorada. El aumento de tamaño de los granos está acompañado efectivamente de una disminución de las uniones de granos, que favorece la movilidad de los portadores de carga eléctrica.

Un procedimiento habitualmente empleado a escala industrial para el depósito de capas delgadas, sobre un sustrato de vidrio o polímero, es el procedimiento de pulverización catódica asistido mediante campo magnético, denominado procedimiento "magnetron". En este procedimiento, se crea un plasma bajo vacío impulsado en las proximidades de un objetivo que comprende elementos químicos que van a ser depositados. Las especies activas del plasma, al bombardear el objetivo, arrancan dichos elementos, que se depositan sobre el sustrato formando la capa delgada deseada. Este procedimiento se dice "reactivo" cuando la capa está constituida por un material resultante de una reacción química entre los elementos arrancados del objetivo y el gas contenido en el plasma. La ventaja principal de este procedimiento consiste en la posibilidad de depositar sobre una misma línea un apilamiento muy complejo de capas, haciendo que el sustrato se desplace sucesivamente bajo diferentes objetivos, generalmente en un mismo

dispositivo único.

5 Durante la realización industrial del procedimiento magnetrón, el sustrato permanece a temperatura ambiente o se somete a una elevación moderada de la temperatura (menos de 80°C), particularmente cuando la velocidad de desplazamiento del sustrato es elevada (lo que generalmente se persigue por razones económicas). Lo que puede parecer una ventaja constituye, sin embargo, un inconveniente en el caso de las capas anteriormente citadas, ya que las bajas temperaturas implicadas no permiten generalmente un crecimiento cristalino suficiente. Este es el caso muy particularmente para capas delgadas de bajo grosor y/o capas constituidas por materiales cuyo punto de fusión es muy elevado. Las capas obtenidas según este procedimiento, por tanto, son de forma mayoritaria totalmente amorfas o bien nanocristalizadas (con un tamaño medio de los granos cristalinos que es inferior a algunos nanómetros), y resultan necesarios tratamientos térmicos para obtener el grado de cristalización deseado o en tamaño de granos deseado y, por tanto, la baja resistividad deseada.

10 Los tratamientos térmicos posibles consisten en recalentar el sustrato durante el depósito o bien a la finalización del depósito, a la salida de la línea del magnetrón. La cristalización es mejor y el tamaño de los granos es mayor cuando la temperatura del sustrato es cercana a la temperatura de fusión del material que constituye la película delgada.

15 Las capas de plata depositadas sobre el sustrato caliente fueron sometidas a un tratamiento térmico posterior, no obstante, son particularmente rugosas, lo que las hace inadecuadas para una utilización como electrodo de un dispositivo OLED.

20 La invención tiene como objetivo evitar los inconvenientes anteriormente citados proponiendo un procedimiento capaz de obtener apilamientos conductores de la electricidad combinando una baja resistividad y una transmisión luminosa elevada con una baja rugosidad.

Con estos fines, un objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de un dispositivo de diodo electroluminiscente orgánico que comprende al menos un electrodo basado en un apilamiento de capas delgadas conductor de la electricidad depositado sobre un sustrato, en que el depósito de dicho apilamiento comprende las etapas siguientes:

25 - de deposita sobre una cara de dicho sustrato un apilamiento de capas delgadas que comprende al menos una capa delgada de plata entre al menos dos capas delgadas,

- se trata térmicamente la capa revestida por medio de al menos una radiación láser que emite en al menos una longitud de onda comprendida entre 500 y 2000 nm, de forma que la resistencia cuadrada del apilamiento disminuya en al menos un 5%.

30 Para una resistencia cuadrada igual, el procedimiento según la invención permite utilizar capas de plata menos gruesas y que, en consecuencia, presentan transmisiones luminosas más elevadas. Inversamente, para un mismo grosor de plata, las capas obtenidas según la invención presentan una resistividad más baja, permaneciendo sin embargo particularmente poco rugosas.

35 Preferentemente, el apilamiento antes del tratamiento comprende al menos una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser, de forma que la absorción de dicho apilamiento al menos a una longitud de onda de la radiación láser es tal que la absorción de un sustrato de vidrio claro de 4 mm de grosor revestido con dicho apilamiento a al menos dicha longitud de onda de radiación láser es superior o igual a 10%.

40 La absorción de un sustrato revestido con el apilamiento a una longitud de onda dada se define como igual al valor de 100% a la que se sustraen la transmisión del sustrato revestido a la misma longitud de onda y la reflexión del mismo sustrato revestido a la misma longitud de onda, por el lado del apilamiento.

45 Se entiendo por vidrio claro un vidrio sílico-sodo-cálcico obtenido por lixiviación, no revestido con capas y que presenta una transmisión luminosa de aproximadamente 90%, una reflexión luminosa de aproximadamente 8% y una transmisión de energía de aproximadamente 83% para un grosor de 4 mm. Las transmisiones y reflexiones luminosas y de energía son como se definen en la norma NF EN 410. Los vidrios claros típicos se comercializan, por ejemplo, bajo la denominación SGG Planilux por la empresa Saint-Gobain Glass France o bajo la denominación Planibel Clair por la empresa AGC Falt Glass Europa.

50 El procedimiento según la invención obviamente no está limitado a los depósitos realizados sobre un sustrato de vidrio claro o sobre un sustrato de 4 mm de grosor. El revestimiento puede ser depositado sobre cualquier tipo de sustrato, pero la absorción del apilamiento debe ser tal que, si se hubiera depositado sobre un sustrato de vidrio claro cuyo grosor fuera de 4 mm, la absorción de este sustrato revestido con el apilamiento sería como la reivindicada.

55 El procedimiento según la invención permita aportar una energía suficiente para favorecer la cristalización de la capa delgada de plata, mediante un mecanismo físico-químico de crecimiento cristalino alrededor de gérmenes ya presentes en la capa, permaneciendo en fase sólida. El hecho de favorecer la cristalización de la capa de plata se puede plasmar particularmente en una desaparición de los residuos ocasionales de fase amorfa y/o en un aumento

del tamaño de los dominios coherentes de difracción y/o en una disminución de la densidad de los defectos puntuales (espacios vacíos, intersticiales) o de defectos superficiales o de volumen como maclas.

5 El procedimiento según la invención presenta la ventaja de calentar solamente el apilamiento conductor de la electricidad, sin calentamiento significativo de la totalidad del sustrato. De esta forma, ya no es necesario proceder a un enfriamiento lento y controlado del sustrato antes del troceado o el almacenamiento del vidrio. Este procedimiento hace posible también la integración de un dispositivo de calentamiento sobre las líneas de producción continua existentes, más particularmente en el espacio situado entre la salida del recinto de depósito a vacío de la línea magnetrón y el dispositivo de almacenamiento del vidrio mediante apilamiento. Es posible también en ciertos casos realizar el tratamiento según la invención en el propio recinto de depósito a vacío. En definitiva, el procedimiento permite emplear sustratos de materia orgánica polímera.

10 La utilización de una radiación láser presenta la ventaja de obtener temperaturas generalmente inferiores a 100°C, e incluso a menudo inferiores a 50°C a nivel de la cara opuesta a la primera capa del sustrato (es decir, a nivel de la capa no revestida). Esta característica particularmente ventajosa se debe al hecho de que el coeficiente de intercambio térmico es muy elevado, normalmente superior a 400 W/(m<sup>2</sup>·s). La energía superficial de la radiación láser a nivel de apilamiento que va a ser tratado es incluso de forma preferente superior o igual a 1 kW/cm<sup>2</sup>, particularmente de 10 o incluso 20 kW/cm<sup>2</sup>.

15 Esta densidad de energía muy elevada permite alcanzar, a nivel del apilamiento, la temperatura deseada de forma extremadamente rápida (en general, en un tiempo inferior o igual a 1 segundo) y, en consecuencia, limitar aun más la duración del tratamiento, de forma que el calor generado no tiene tiempo de difundirse por el sustrato. Por tanto, cada punto del apilamiento es sometido preferentemente al tratamiento según la invención (y particularmente es llevado a una temperatura superior o igual a 300°C) durante un período generalmente superior o igual a 1 segundo, incluso 0,5 segundos. Inversamente, las lámparas infrarrojas normalmente utilizadas (sin dispositivo de focalización de la radiación) no permiten alcanzar energías elevadas por unidad de superficie, el tiempo de tratamiento debe ser más largo para alcanzar las temperaturas deseadas (a menudo varios segundos) y el sustrato es llevado entonces de forma necesaria a temperaturas elevadas por difusión del calor, incluso aunque las longitudes de ondas de la radiación se adapten para ser absorbidas solamente por la capa delgada y no por el sustrato.

20 Gracias al muy elevado coeficiente de intercambio térmico asociado al procedimiento según la invención, la parte del vidrio situada a 0,5 mm de la capa delgada no es sometida generalmente a temperaturas superiores a 100°C. La temperatura de la capa del sustrato opuesta a la capa tratada por al menos una radiación láser no sobrepasa preferentemente los 100°C, particularmente los 50°C e incluso los 30°C durante el tratamiento térmico.

25 La parte esencial de la energía aportado es por tanto "utilizada" por el apilamiento con el fin de mejorar las características de cristalización de la capa o cada capa de plata que contiene

30 El procedimiento según la invención puede ser mejorado además mediante la presencia en el apilamiento, antes del tratamiento, de al menos una capa delgada que absorba suficientemente la radiación láser de forma que la absorción de al menos una longitud de onda de radiación láser de un sustrato de vidrio claro de 4 mm de grosor y revertido con el apilamiento es superior o igual a 10%. El apilamiento antes del tratamiento puede comprender una o varias de estas capas que serán mencionadas en lo que sigue de esta memoria descriptiva como "capas absorbentes". El apilamiento puede comprender, por ejemplo, una capa absorbente, o incluso dos, o tres, incluso cuatro y hasta cinco o seis capas absorbentes. Cualquiera que sea el número de capas absorbentes, lo importante es que la absorción del apilamiento a la longitud de onda del láser sea como la reivindicada. La presencia de al menos una capa absorbente contribuye a reforzar considerablemente el efecto del tratamiento láser: la energía absorbida por la capa absorbente, en efecto, se vuelve a emitir en las proximidades de la capa de plata, aumentando la temperatura local a nivel de esta capa. El aumento resultante de la eficacia del tratamiento láser permite así mejorar las propiedades de resistividad del apilamiento final y/o acelerar el tratamiento y/o utilizar un láser de menos energía y, por tanto, menos costoso.

35 Con el fin de reforzar aun más la eficacia del tratamiento láser, la absorción del apilamiento es tal que la absorción antes del tratamiento láser a una longitud de onda de la radiación láser de un sustrato de vidrio claro de 4 mm de grosor revestido con el apilamiento es preferentemente superior o igual a 12%, incluso 13% o 15%, y hasta 20% o 25% o incluso 30%.

40 El grado de cristalización obtenido por medio del procedimiento según la invención es preferentemente superior o igual a 20% o 50%, particularmente 70% e incluso 90%. Este grado de cristalización, definido al estar la masa de material cristalizado sobre la masa total de material, puede ser evaluado mediante difracción de rayos X utilizando el método de Rietveld. Debido a un mecanismo de cristalización por crecimiento de granos cristalinos a partir de gérmenes o núcleos, el aumento del grado de cristalización va acompañado generalmente de un aumento del tamaño de los granos cristalizados o de los dominios coherentes de difracción medidos mediante difracción de rayos X.

45 La mejora de las características de cristalización permite aumentar también la transmisión de luz del sustrato revestido, en al menos 5%, particularmente 10% absolutos, incluso 15% y hasta 20%, siempre en términos

absolutos (no es trata de un aumento relativo). La transmisión de luz se calcula según la norma NF EN 410.

Preferentemente, la resistencia cuadrada de apilamiento es disminuida en al menos 10%, incluso 15% o hasta 20% mediante el tratamiento térmico. Se trata en este caso de una disminución relativa, con respecto al valor de la resistencia cuadrada antes del tratamiento.

5 El sustrato es preferentemente de vidrio o de materia orgánica polímera. Preferentemente es transparente, incoloro (se trata entonces de un vidrio claro o extra-claro) o coloreado, por ejemplo, en azul, gris o bronce. El vidrio es preferentemente de tipo sílico-sodo-cálcico, pero puede ser también de vidrio tipo borosilicato o aluminio-borosilicato. Las materias orgánicas polímeras preferidas son policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftelato de etileno) (PEN) o incluso polímeros fluorados como etileno-tetrafluoroetileno (ETFE). El sustrato presenta ventajosamente al menos una dimensión superior o igual a 1 m, incluso 2 m y hasta 3 m. El grosor del sustrato varía generalmente entre 0,025 mm y 19 mm, preferentemente entre 0,4 y 6 mm, particularmente entre 0,7 y 2,1 mm para un sustrato de vidrio y, preferentemente, entre 0,025 y 0,4 mm, particularmente entre 0,075 y 0,125 mm para un sustrato polímero. El sustrato puede ser plano o abombado, incluso flexible.

15 El sustrato de vidrio es preferentemente de tipo flotado, es decir, susceptible de haber sido obtenido mediante un procedimiento que consiste en verter el vidrio fundido sobre un baño de estaño en fusión (baño "float"). En este caso, la capa que va a ser tratada puede ser depositada también tanto sobre la cara "estaño" como sobre la capa "atmósfera" del sustrato. Se entiende por "atmósfera" y "estaño" las caras del sustrato que han estado en contacto, respectivamente, con la atmósfera existente en el baño de flotación y en contacto con el estaño fundido. La cara de estaño contiene una pequeña cantidad superficial de estaño que está difundida en la estructura del vidrio. Puede ser obtenida también mediante laminado entre dos rodillos, en una técnica que permite, en particular, imprimir motivos en la superficie del vidrio.

20 El apilamiento conductor de la electricidad, antes o después del tratamiento térmico, comprende al menos una capa de plata ente al menos dos capas. En el apilamiento figura preferentemente una capa absorbente. En los pasos que siguen, se describirá en primer lugar la arquitectura preferida de los apilamientos tratados según la invención antes de abordar en detalle, en su caso, la ubicación de ca capa absorbente o cada una de ellas en el interior de esta arquitectura. Salvo indicación en contra, los grosores indicados son grosores físicos.

25 El apilamiento conductor de la electricidad, antes o después del tratamiento térmico, comprende preferentemente, a partir del sustrato, un primer revestimiento que comprende al menos una primera capa dieléctrica, al menos una capa de plata, ocasionalmente una capa de sobre-bloqueador y una segunda capa de revestimiento que comprende al menos una segunda capa. Particularmente, cuando es sustrato es de materia orgánica polímera, por ejemplo flexible, o cuando el sustrato está asociado a una intercalación de hojas, el primor y segundo revestimientos sirven ventajosamente de capa de barrera a la humedad y a los gases.

Preferentemente, el grosor físico de la capa de plata o de cada capa está comprendido entre 6 y 20 nm.

35 La capa sobre-bloqueadora está destinada a proteger la capa de plata durante el depósito de una capa posterior (por ejemplo, si esta última es depositada bajo atmósfera oxidante o nitrurante) y durante un ocasional tratamiento térmico posterior.

La capa de plata puede ser depositada también sobre y en contacto respecto a una capa de sobre-bloqueador. Por tanto, el apilamiento puede comprender una capa de sobre-bloqueador y/o una capa de sobre-bloqueador que la capa de plata o cada capa.

40 Las capas de bloqueador (infra-bloqueador y sobre-bloqueador) están basadas generalmente en un metal escogido entre níquel, cromo, titanio, niobio o una aleación de estos diferentes metales. Se puede citar particularmente las aleaciones de níquel-titanio (particularmente, las que comprenden aproximadamente 50% en peso de cada metal) o las aleaciones de níquel-cromo (particularmente, las que comprenden 80% en peso de níquel y 20% en peso de cromo). La capa de sobre-bloqueador puede estar constituida todavía por varias capas superpuestas, por ejemplo, a lo largo del sustrato, de titanio seguido de una aleación de níquel (particularmente, una aleación de níquel-cromo) o a la inversa. Los diferentes metales o aleaciones citados pueden estar también parcialmente oxidados y presentar en particular una estequiometría de oxígeno (por ejemplo,  $TiO_x$  o  $NiCrO_x$ ).

50 Estas capas de bloqueador (infra-bloqueador y/o sobre-bloqueador) son muy finas, normalmente de un grosor inferior a 1 nm, para no afectar a la transmisión de luz del apilamiento, y son susceptibles de ser parcialmente oxidadas durante el tratamiento térmico según la invención. Como se indica en lo que sigue de la presente memoria descriptiva, el grosor de al menos una capa de bloqueador puede ser más elevada, de forma que constituya una capa absorbente en el contexto de la invención. De forma general, las capas de bloqueador son capas sacrificiales, susceptibles de captar el oxígeno procedente de la atmósfera o del sustrato, evitando así la oxidación de la capa de plata.

55 La primera capa dieléctrica es normalmente de óxido (particularmente de óxido de estaño) o preferentemente de nitruro, en particular de nitruro de silicio. De forma general, el nitruro de silicio pue estar dopado, por ejemplo, con aluminio o boro, con el fin de facilitar su depósito mediante las técnicas de pulverización catódica. El grado de

dopado (correspondiente al porcentaje atómico con respecto a la cantidad de silicio) no sobrepasa generalmente el 2%. Estas capas dieléctricas tienen como función proteger la capa de plata de las agresiones químicas o mecánicas y ejercer también una influencia sobre las propiedades ópticas, particularmente de reflexión, del apilamiento, gracias a fenómenos de interferencias.

5 El primer revestimiento puede comprender una capa dieléctrica, o varias capas dieléctricas, normalmente de 2 a 3. Estas capas dieléctricas son preferentemente de un material escogido entre nitruro de silicio, óxidos de titanio, estaño o zinc o una cualquiera de sus mezclas o soluciones sólidas, por ejemplo, un óxido de estaño y de zinc, o un óxido de titanio y zinc. El grosor físico de la capa dieléctrica, o el grosor físico global del conjunto de las capas dieléctricas, está comprendido preferentemente entre 15 y 60 nm, particularmente entre 20 y 50 nm.

10 El primer revestimiento comprende preferentemente, inmediatamente bajo la capa de plata o bajo la ocasional capa de infra-bloqueador, una capa de humectación cuya función es aumentar la humectación y la sujeción de la capa de plata. El óxido de zinc, particularmente dopado con aluminio, se ha mostrado particularmente ventajoso a este respecto.

15 El primer revestimiento puede contener también, directamente bajo la capa de humectación, una capa de alisamiento, que es un óxido mixto parcial o incluso totalmente amorfo (y por tanto de muy baja rugosidad), cuya función es favorecer el crecimiento de la capa de humectación según una orientación cristalográfica preferente, la cual favorece la cristalización de la plata mediante fenómenos de epitaxia. La capa de alisamiento está compuesta preferentemente por un óxido mixto de al menos dos metales escogidos entre Sn, Zn, In, Ga o Sb. Un óxido preferido es el óxido de estaño o de zinc dopado con antimonio.

20 En el primer revestimiento, la capa de humectación o la ocasional capa de alisamiento es depositada preferentemente de forma directa sobre la primera capa dieléctrica. La primera capa dieléctrica es depositada preferentemente de forma directa sobre el sustrato. Para adaptar mejor las propiedades ópticas del apilamiento (particularmente en cuanto a la reflexión), la primera capa dieléctrica puede ser depositada de forma alternativa sobre otra capa de óxido o de nitruro, por ejemplo, de óxido de titanio o nitruro de silicio.

25 En el segundo revestimiento, la segunda capa, que es preferentemente conductora, puede ser depositada directamente sobre la capa de plata, preferentemente sobre un sobre-bloqueador, o incluso sobre otras capas de óxido o nitruro, destinadas a adaptar las propiedades ópticas del apilamiento. Por ejemplo, una capa de óxido de zinc, particularmente dopada con aluminio, o incluso una capa de óxido de estaño, o de óxido de estaño y de zinc, puede estar dispuesta entre un sobre-bloqueador y la segunda capa. El óxido de zinc, particularmente dopado con aluminio, permite mejorar la adhesión entre la plata y las capas superiores.

30 Por tanto, el apilamiento tratado según la invención comprende preferentemente al menos una sucesión de ZnO/Ag/ZnO. El óxido de zinc puede estar dopado con aluminio. Puede estar dispuesta una capa de infra-bloqueador entre la capa de plata y la capa subyacente. De forma alternativa o acumulativa, una capa de sobre-bloqueador puede estar dispuesta entre la capa de plata y la capa subyacente.

35 Finalmente, el segundo revestimiento puede estar sobrepuesto a una sobre-capa destinada a proteger el apilamiento contra todas las agresiones mecánicas (rayaduras, etc.) o químicas. Esta sobre-capa es generalmente muy fina para no perturbar las características de reflexión del apilamiento (su grosor está comprendido normalmente entre 1 y 5 nm). Está basada preferentemente en óxido de titanio u óxido mixto de estaño y zinc, particularmente dopado con antimonio, depositada en forma infra-estequiométrica. Como se indica en lo que sigue, la composición de esta sobre-capa puede ser escogida con el fin de que la capa absorbente del apilamiento o una de ellas.

40 Preferentemente, la última capa del apilamiento de un óxido transparente conductor que presenta una función de trabajo muy elevada, como un óxido de indio y de al menos un elemento escogido entre estaño o zinc (capas ITO, IZO, ITZO).

45 El apilamiento puede comprender una o varias capas de plata, particularmente dos o tres capas de plata. Cuando están presentes varias capas de plata, la arquitectura generalmente presentada con anterioridad puede estar repetida. En este caso, el segundo revestimiento relativo a una capa de plata dada (situado por tanto por encima de esta capa de plata) coincide generalmente con el primer revestimiento relativo a la capa de plata siguiente.

50 El apilamiento antes del tratamiento térmico comprende preferentemente al menos una capa absorbente. Una capa delgada absorbente puede estar situada en contacto directo con la capa de plata con el fin de mejorar la transferencia de energía reemitida hacia la capa de plata. Una capa delgada absorbente puede estar situada particularmente por debajo de la capa de plata (es decir, más próxima al sustrato) y/o por encima de la capa de plata.

55 Según un primer modo de realización preferido, una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser es una capa metálica depositada directamente por encima de la capa de plata (capa sobre-bloqueadora), incluso directamente sobre la capa de plata (capa infra-bloqueadora), y cuyo grosor está comprendido entre 2 y 5 nm, particularmente entre 3 y 5 nm. Esta capa de bloqueador se va a oxidar parcialmente durante el tratamiento láser, dando lugar a un óxido globalmente infra-estequiométrico en oxígeno cuya absorción de la luz es reducida.

Las capas más finas no presentan la absorción suficiente para que un efecto de transferencia de la energía hacia la capa de plata sea perceptible. Además, las capas más finas tienen tendencia a oxidarse totalmente durante el tratamiento láser, dando lugar a una mala resistencia mecánica del apilamiento final. El intervalo de grosores descrito, inusual ya que es más elevado que el grosor típico de las capas de bloqueador, está por tanto particularmente bien adaptado al tratamiento según la invención. En lo que se refiere a la naturaleza química de las capas de bloqueador, lo que ha sido descrito con anterioridad es aplicable también al caso en que la capa de bloqueador sea una capa absorbente en el contexto de la invención.

Según un segundo modo de realización preferida, una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser es una capa de nitruro, particularmente estequiométrica o infra-estequiométrica en nitrógeno. El nitruro estequiométrico es preferentemente nitruro de titanio que presenta una absorción elevada en el intervalo de longitud de onda del láser. El nitruro infra-estequiométrico en nitrógeno es preferentemente escogido entre nitruros infra-estequiométricos de silicio, aluminio, titanio, niobio o una cualquiera de sus mezclas. La capa de nitruro absorbente presenta preferentemente un grosor comprendido entre 2 y 10 nm, particularmente entre 2 y 5 nm.

Según un tercer modo de realización preferido, una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser es una capa constituida por un metal, un óxido metálico infra-estequiométrico en oxígeno o un nitruro metálico. En el contexto de la arquitectura general anteriormente presentada, se trata de la sobre-capa. Esta sobre-capa se va a oxidar generalmente durante el tratamiento láser, aunque su absorción de la luz al final del tratamiento será muy baja. El grosor de esta capa en contacto con el aire es preferentemente inferior o igual a 5 nm, incluso a 3 nm y superior o igual a 1 nm. Un grosor tan bajo es generalmente suficiente para obtener la absorción prevista. Un bajo grosor permite además una oxidación completa después del tratamiento según la invención y, por tanto, permite conseguir considerables transmisiones de la luz. El metal es escogido preferentemente entre el silicio, el niobio, el titanio, el aluminio, el zinc, el estaño, el níquel, el circonio o una cualquiera de sus aleaciones. El óxido infra-estequiométrico en oxígeno es preferentemente un óxido de silicio, de niobio, de titanio, de aluminio, de zinc, de estaño, de circonio o de una cualquiera de sus mezclas. El nitruro puede ser estequiométrico, y en este caso, se trata preferentemente de un nitruro de titanio. El nitruro puede ser también infra-estequiométrico: se puede tratar entonces de un nitruro de silicio, de aluminio, de titanio, de niobio, de zinc, de estaño, de circonio o de una cualquiera de sus mezclas.

Según un cuarto modo de realización preferida, una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación laser es una capa de un óxido metálico infra-estequiométrico en oxígeno, situado por debajo y, preferentemente, en contacto con la capa o cada capa de plata y/o situado sobre y, preferentemente, en contacto con la capa o cada capa de plata. Se puede tratar en particular de una capa de humectación, en el contexto anteriormente definido, El óxido infra-estequiométrico en oxígeno se escoge preferentemente entre óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de estaño o una de sus mezclas.

Según un quinto modo de realización preferido, una capa delgada que absorbe al menos particularmente la radiación láser es una capa basada en carbono, en contacto con el aire. El carbono es preferentemente de tipo grafito o amorfo y/o que contiene al menos 50%, incluso 100% de carbono sp<sup>2</sup>. La capa delgada basada en carbono está constituida preferentemente por carbono, pero no obstante puede estar dopada con un metal o parcialmente hidrogenada. El grosor de la capa de carbono es preferentemente inferior a 5 nm, particularmente 2 nm e incluso 1 nm. El carbono está dotado de una considerable capacidad de absorción en el campo visible y el infrarrojo. La capa de carbono, sobre todo cuando es mayoritariamente hibridada sp<sup>2</sup>, particularmente de tipo grafito o amorfo, y tanto más cuando su grosor es bajo, es eliminada durante el tratamiento, probablemente por oxidación en dióxido de carbono, el cual se evapora, aunque la absorción residual después del tratamiento es mínima. La capa delgada basada en carbono puede ser obtenida mediante diversas técnicas, particularmente pulverización catódica asistida por campo magnético, por ejemplo, por medio de un objetivo de grafito bajo atmósfera de argón. Otros procedimientos de depósito incluyen el depósito químico en fase de vapor (CVD), depósito de arco, por evaporación o mediante procedimientos de tipo sol-gel.

Según un sexto modo de realización preferida, una capa absorbente es una capa de óxido de indio y al menos un elemento escogido entre estaño y zinc. Esta capa es generalmente la última capa del apilamiento (la más alejada del sustrato). Se trata en particular de una capa de ITO.

Cualquiera que sea su posición en el apilamiento, la capa absorbente o una capa absorbente puede estar basada en un óxido dopado con al menos un ion de un metal de transición (por ejemplo, hierro, cromo, vanadio, manganeso, cobalto, níquel o cobre) o de una tierra rara (por ejemplo, neodimio o europio).

El apilamiento tratado puede comprender una única capa absorbente. Puede comprender también más, por ejemplo, dos, tres, cuatro o cinco, en particular, en el caso en que la presencia de una sola capa absorbente no sea suficiente para alcanzar la absorción prevista para el apilamiento global. Por tanto, el apilamiento puede ser escogido de forma que contenga varias capas absorbentes, que combinadas permitan alcanzar la absorción prevista, pero que individualmente no lo permiten. Este es el caso en particular para los apilamientos que comprenden más de una capa de plata, particularmente dos o tres: la multiplicación del número de bloqueadores (infra- y/o sobre-bloqueadores) puede conducir a obtener una considerable absorción a la longitud de onda del láser, mientras que cada una de las capas presenta un grosor insuficiente para funcionar solamente a esta absorción.

Para mejorar aun más la absorción de la radiación láser por el apilamiento, este último puede comprender por tanto varios de los tipos de capas absorbentes anteriormente descritas. Cada uno de los modos de realización preferidos que se acaban de describir se puede combinar con uno o varios de otros modos. Se pueden combinar en particular los modos preferidos 1 y 2, 1 y 3, 1 y 4, 1 y 5, 1 y 6, 2 y 3, 2 y 4, 3 y 4, 2 y 5, 2 y 6, 3, y 5, 3 y 6, 1, 2 y 3, 1, 2 y 4, 1, 2 y 5, 1, 2 y 6, 1, 3 y 4, 1, 3 y 5, 1, 3 y 6, 2, 3 y 4, 2, 3 y 5, 2, 3 y 6, 3, 4 y 5, 3, 4 y 6, 4, 5 y 6, 1, 2, 3 y 4, 1, 2, 3, y 5, 1, 2, 3 y 6, 1, 2, 4 y 5, 1, 2, 4 y 6, 1, 3, 4 y 5, 1, 3, 4, 5 y 6, 2, 3, 4 y 5, 2, 3, 4, 5 y 6, 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Como ejemplo, el apilamiento puede comprender una capa de bloqueador engrosada (de grosor comprendido entre 2 y 5 nm) y una sobre-capa absorbente (combinación de los modos primero y tercero de realizaciones preferidas). Estos modos preferidos pueden ser combinados también entre ellos mismos. Por tanto, es en el segundo modo preferido, en cuyo contexto el apilamiento puede comprender varias capas absorbentes e nitruro. Igualmente, el apilamiento puede comprender varias capas de bloqueador (infra- y sobre-bloqueadores) engrosados de forma que aumente su absorción de la radiación láser (combinaciones del primer modo).

Se describen a continuación algunos ejemplos no limitativos de apilamiento que pueden ser tratados según la invención. Las capas son iguales en el contexto del depósito a partir del sustrato.

15 Apilamiento 1:  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnZnO}_x/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ITO}$

Apilamiento 2:  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SnZnO}_x/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{SnZnO}_x/\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{Ti}/\text{ITO}$ .

En el caso del apilamiento 1, una capa absorbente está constituida por el sobre-bloqueador (en este caso de titanio, pero pueden ser utilizados los metales o aleaciones anteriormente citados) cuando está engrosado, así como por la capa de ITO. Este apilamiento, por tanto, ilustra el primero y sexto modos preferidos.

20 El apilamiento 2 ilustra un apilamiento de dos capas de plata.

En los apilamientos presentados con anterioridad, al menos una capa de óxido de zinc puede ser también infra-estequiométrica en oxígeno y constituir una capa absorbente que ilustra el cuarto modo preferido.

La rugosidad RMS del apilamiento es preferentemente como máximo de 2 nm, particularmente 1 nm, tanto antes como después del tratamiento.

25 El tratamiento según la invención se realiza generalmente por medio de una radiación que presenta una longitud de onda bien definida. No obstante, la invención no excluye utilizar varios láseres diferentes de forma que el sustrato revestido se someta a la acción de varias radiaciones de longitudes de onda diferentes.

30 La longitud de onda de la radiación está comprendida preferentemente entre 530 y 1000 nm, o entre 600 y 1000 nm, particularmente entre 700 y 990 nm, incluso entre 800 y 990 nm, ya que la plata refleja menos este tipo de radiación que las radiaciones infrarrojas de longitud de onda más elevada. El tratamiento es entonces más eficaz. Además, el sustrato, si es de vidrio claro, absorbe menos en estas longitudes de onda. Por tanto, es menos probable que sea sometido a temperaturas elevadas.

35 Se utilizan preferentemente diodos láser, que emiten, por ejemplo, a una longitud de onda de aproximadamente 808 nm, 880 nm, 915 o incluso 940 nm o 980 nm. En forma de sistemas de diodos, puede ser obtenidas energías muy considerables, que permiten alcanzar energías específicas a nivel del apilamiento que va a ser tratado superiores a  $1 \text{ kW}/\text{cm}^2$ , incluso 10 o hasta  $20 \text{ kW}/\text{cm}^2$ .

40 Para una mayor simplicidad de realización, los láseres empleados en el contexto de la invención pueden ser fibrosos, lo que significa que la radiación láser es inyectada en una fibra óptica y seguidamente suministrada en las proximidades cerca de la superficie que va a ser tratada mediante un cabezal de focalización. El láser puede ser igualmente de fibra, en el sentido de que el medio de amplificación es en sí mismo una fibra óptica.

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

45 No obstante, preferentemente, la radiación láser procede de al menos un haz de láser que forma una línea (denominada "línea láser" en lo que sigue de la presente memoria descriptiva) que irradia simultáneamente en la totalidad o parte de la anchura del sustrato. Este modo es preferido ya que evita la utilización de sistemas de desplazamiento costosos, generalmente complicados y de mantenimiento delicado. El haz de láser en línea puede ser obtenido particularmente por medio de sistemas de diodos láser de energía considerable asociados a una óptica de focalización. El grosor de la línea está comprendido preferentemente entre 0,01 y 1 mm. La longitud de la línea está comprendida normalmente entre 5 mm y 1 m. El perfil de la línea puede ser particularmente una curva de Gauss o una campana.

50 La línea láser que irradia simultáneamente la totalidad o parte del sustrato puede estar compuesto por una sola línea (que irradia entonces toda la anchura del sustrato, o por varias líneas, ocasionalmente desligadas. Cuando se utilizan varias líneas, es preferible que estén dispuestas de forma que sea tratada toda la superficie del apilamiento. La línea o cada una de ellas está dispuesta preferentemente de forma perpendicular a la dirección de

desplazamiento del sustrato, o dispuesta de forma oblicua. Las diferentes líneas pueden tratar el sustrato simultáneamente, o de forma retardada. Lo importante es que sea tratada toda la superficie prevista.

5 Con el fin de tratar toda la superficie de la capa, se utiliza preferentemente un desplazamiento relativo entre una parte del sustrato revestido de la capa y la línea láser o cada una de ellas. El sustrato puede ser así sometido a un desplazamiento, particularmente en trayectoria de traslación con respecto a la línea láser fija, generalmente por debajo, pero ocasionalmente por encima de la línea láser. Este modo de realización es particularmente apreciable para un tratamiento continuo. Alternativamente, el sustrato puede ser fijo y el láser puede ser móvil. Preferentemente, la diferencia entre las velocidades respectivas del sustrato y del láser es superior o igual a 1 metro por minuto, incluso 4 y hasta 6, 8, 10 o 15 metros por minuto, con el fin de asegurar una elevada velocidad de tratamiento. La elección adecuada, según la invención, de ciertas capas del apilamiento permite asegurar una disminución muy considerable de la resistividad para elevadas velocidades de desplazamiento y, por tanto, de elevadas velocidades de tratamiento.

10 Cuando el sustrato está en desplazamiento, particularmente en traslación, puede ser puesto en movimiento a través de cualquier medio mecánico de transporte, por ejemplo, por medio de bandas, rodillos o placas en traslación. El sistema de transporte permite controlar y regular la velocidad de desplazamiento. Si el sustrato es de materia orgánica polímera flexible, el desplazamiento se puede realizar por medio de un sistema de avance de películas en la forma de una sucesión de rodillos.

20 El láser puede ser puesto en movimiento también de manera que se ajuste su distancia al sustrato, lo que puede ser útil, en particular, cuando el sustrato está abombado, aunque no únicamente. En efecto, es preferido que el haz láser esté focalizado sobre el revestimiento que va a ser tratado, de forma que este último esté situado a una distancia inferior o igual a 1 mm del plano focal. Si el sistema de desplazamiento del sustrato o del láser no es suficientemente preciso en cuanto a la distancia entre el sustrato y el plano focal, conviene preferentemente poder ajustar la distancia entre el láser y el sustrato. Este ajuste puede ser automático, particularmente regulado gracias a una medición de la distancia antes del tratamiento.

25 Cuando la línea láser está en desplazamiento, es necesario prever un sistema de desplazamiento del láser, situado por encima o por debajo del sustrato. La duración del tratamiento está regulada por la velocidad de desplazamiento de la línea láser.

30 Naturalmente, todas las posiciones relativas del sustrato y del láser son posibles, con el fin de que toda la superficie del sustrato pueda ser convenientemente irradiada. El sustrato estará generalmente dispuesto de forma horizontal, pero puede estar dispuesto también de forma vertical, o según cualquier inclinación posible. Cuando el sustrato está dispuesto de forma horizontal, el láser es dispuesto generalmente de forma que irradie la cara superior del sustrato. El láser puede irradiar también la cara inferior del sustrato. En este caso, es necesario que el sistema de soporte del sustrato, ocasionalmente el sistema de transporte del sustrato cuando este último está en movimiento, deje pasar la radiación en la zona que va a ser irradiada. Este es el caso, por ejemplo, cuando se utilizan rodillos de transporte: al estar los rodillos desligados, es posible disponer el láser en una zona situada entre dos rodillos sucesivos.

35 Cuando van a ser tratadas las dos caras del sustrato, es posible emplear varios láseres situados a una y otra parte del sustrato, ya esté este último en posición horizontal, vertical o según cualquier inclinación.

40 El dispositivo de radiación, por ejemplo, en láser en línea, puede estar integrado en una línea de depósito de capas, por ejemplo, una línea de depósito por pulverización catódica asistida por un campo magnético (procedimiento magnetrón), o una línea de depósito químico en fase vapor (CVD), particularmente asistida por plasma (PECVD), bajo vacío o bajo presión atmosférica (APPECVD). La línea comprende en general dispositivos de mantenimiento de los sustratos, una instalación de depósito, dispositivos de control óptico o dispositivos de apilamiento. Los sustratos se desplazan, por ejemplo, sobre rodillos transportadores, sucesivamente delante de cada dispositivo o cada instalación.

45 El dispositivo de radiación, por ejemplo, el láser en línea, está situado preferentemente justo después de la instalación de depósito de la capa, por ejemplo, a la salida de la instalación de depósito. El sustrato revestido puede ser tratado así en línea después del depósito de la capa, a la salida de la instalación de depósito y antes de los dispositivos de control óptico, o después de los dispositivos de control óptico y antes de los dispositivos de apilamiento de los sustratos.

50 El dispositivo de radiación puede estar también integrado en la instalación de depósito. Por ejemplo, el láser puede ser introducido en una de las cámaras de una instalación de depósito por pulverización catódica, particularmente en una cámara en la que la atmósfera está rarificada, particularmente bajo una presión comprendida entre 10<sup>-6</sup> mbar y 10<sup>-2</sup> mbar. El láser puede estar dispuesto también fuera de la instalación de depósito, de manera que trate un sustrato situado en el interior de dicha instalación. Es suficiente prever a estos efectos una ventana transparente a la longitud de ondas de la radiación utilizada, a través de la cual el rayo láser trataría la capa. Es posible así tratar una capa (por ejemplo, una capa de plata) antes del depósito posterior de otra capa en la misma instalación. Cuando una capa absorbente es una sobre-capa, por ejemplo, metálica, su oxidación durante el tratamiento puede ser obstaculizada en el caso de tratar el apilamiento en una cámara especial, en la que se controlaría la atmósfera

oxidante.

Tanto si el dispositivo de radiación está fuera o integrado en la instalación de depósito, estos procedimientos "en línea" son preferibles a un procedimiento de recogida en el que sería necesario apilar los sustratos de vidrio entre la etapa de depósito y el tratamiento térmico.

- 5 Los procedimientos de recogida pueden tener interés, no obstante, en los casos de realización del tratamiento térmico según la invención se hagan en un lugar diferente al de realización del depósito, por ejemplo, en un lugar en el que se realiza la transformación del vidrio. El dispositivo de radiación puede estar integrado, por tanto, en otras líneas distintas de la línea de depósito de capas. Puede estar integrado, por ejemplo, en una línea de fabricación de cristales múltiples (cristales dobles o triples, en particular), o en una línea de fabricación de cristales estratificados.
- 10 En estos diferentes casos, el tratamiento térmico según la invención se realiza preferentemente antes de la realización del cristal múltiple o estratificado.

- 15 El depósito del apilamiento sobre el sustrato se puede realizar mediante cualquier tipo de procedimiento, en particular, procedimientos que generan capas mayoritariamente amorfas o nano-cristalizadas, como el procedimiento de pulverización catódica, particularmente asistido por un campo magnético (procedimiento magnetrón), procedimiento de depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD), procedimiento de evaporación bajo vacío o procedimiento sol-gel.

El apilamiento es depositado preferentemente mediante pulverización catódica, particularmente asistida por campo magnético (procedimiento magnetrón).

- 20 Para una mayor simplicidad, el tratamiento láser de la capa se hace preferentemente bajo aire y/o a presión atmosférica. No obstante, es posible proceder al tratamiento térmico de la capa en el propio interior del recinto de depósito bajo vacío, por ejemplo, antes de un depósito posterior.

- 25 El tratamiento láser preferentemente es tal que se cada punto de la capa delgada sea llevado a una temperatura de la menos 300°C, manteniendo una temperatura inferior o igual a 100°C en cualquier punto de la cara de dicho sustrato opuesta a dicha primera capa, de manera que aumente el grado de cristalización de dicha capa delgada, conservándola continua y sin etapa de fusión de dicha capa delgada. Por tanto, la capa delgada permanece continua al final del tratamiento.

- 30 Mediante "capa delgada continua" se entiende en el contexto de la presente invención que la capa reviste sensiblemente la totalidad del sustrato o, en el caso de un apilamiento, la totalidad de la capa subyacente. Es importante que el carácter continuo de la capa delgada (y, por tanto, sus propiedades ventajosas) se mantenga por el tratamiento según la invención.

- 35 Mediante "punto de la capa" se entiende una zona de la capa que es sometida al tratamiento en un momento dado. Según la invención, la totalidad de la capa (por tanto, cada punto) es llevada a una temperatura de al menos 300°C, pero cada punto de la capa no es tratado necesariamente de forma simultánea. La capa puede ser tratada en el mismo momento de su conjunto, siendo llevado simultáneamente cada punto de la capa a una temperatura de al menos 300°C. La capa puede ser tratada alternativamente de manera que los diferentes puntos de la capa o de los conjuntos de puntos sean llevados sucesivamente a una temperatura de al menos 300°C, siendo empleado más a menudo este segundo modo en el caso de una realización continua a escala industrial.

- 40 El procedimiento según la invención puede ser realizado sobre un sustrato colocado tanto horizontal como verticalmente. Puede ser realizado también sobre un sustrato provisto de capas delgadas sobre sus dos caras, siendo tratada al menos una capa de una de las caras o cada cara según la invención. En el caso de que las capas delgadas depositadas sobre las dos caras del sustrato sean tratadas según la invención, es posible tratar dichas capas delgadas de cada cara simultáneamente, o bien sucesivamente, mediante técnicas iguales o distintas, en particular según que la naturaleza de las capas tratadas sea igual o distinta. Por tanto, el caso de que el tratamiento según la invención se realice simultáneamente sobre las dos caras del sustrato está comprendido dentro del alcance de la invención.
- 45

Otro objeto de la invención es un dispositivo de diodo electroluminiscente orgánico susceptible de ser obtenido mediante un procedimiento según la invención.

La invención se ilustra por medio de los ejemplos de realización no limitativos que siguen.

#### Ejemplo 1

- 50 Sobre un sustrato de vidrio de 1,6 mm de grosor, comercializado bajo la denominación SGG Planilux por el solicitante, se deposita mediante pulverización catódica un apilamiento basado en plata que sirve de electrodo para componente electroluminiscente orgánico.

Las capas que constituyen el apilamiento, así como sus grosores geométricos respectivos, se indican en la tabla 1 siguiente. La primera capa de la tabla es la primera capa depositada sobre el sustrato.

Tabla 1

Capa	Grosor (nm)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30
SnZnO <sub>x</sub>	5
ZnO	5
Ag	8,75
Ti	<1
Zno	5
SnZnO <sub>x</sub>	60
ZnO	5
Ag	8,75
Ti	<1
ITO	20

La resistencia cuadrada del apilamiento antes del tratamiento es de 2,45 ohmios.

5 El sustrato revestido por su apilamiento es seguidamente tratado por medio de un láser en línea que emite una radiación de una longitud de onda de 980 nm, respecto a la cual acaba de desplazarse el sustrato revestido en traslación con una velocidad de 8 metros por minuto. La densidad energética de la línea láser es de 40 kW/cm<sup>2</sup>. La resistencia cuadrada después del tratamiento es de 2,33 ohmios, es decir, una reducción de 5%. La rugosidad RMS del apilamiento permanece inferior a 1 nm después del tratamiento.

#### Ejemplo 2

10 Sobre un sustrato de vidrio de 0,7 mm de grosor se deposita, mediante pulverización catódica, un apilamiento basado en plata que sirve de electrodo para componente electroluminiscente orgánica del mismo tipo que el del ejemplo 1.

La resistencia cuadrada del apilamiento antes del tratamiento es de 3,3 ohmios.

15 El sustrato revestido de su apilamiento es tratado seguidamente por medio de un láser en línea que emite una radiación de una longitud de onda de 980 nm y que tiene una densidad energética de 50 kW/cm<sup>2</sup>, con respecto al cual el sustrato revestido acaba de desplazarse en traslación con una velocidad de 13 metros por minuto. La resistencia cuadrada después del tratamiento es de 2,43 ohmios, es decir, una reducción de 24,5%.

La rugosidad RMS del apilamiento permanece inferior a 1 nm después del tratamiento

#### Ejemplo 3

20 Sobre un sustrato de vidrio de 2,1 mm de grosor comercializado bajo la denominación SGG Planilux por el solicitante es depositado, mediante pulverización catódica, un apilamiento basado en plata que sirve de electrodo para componente electroluminiscente orgánico del mismo tipo que el del ejemplo 1.

La resistencia cuadrada del apilamiento antes del tratamiento es de 4,87 ohmios.

25 El sustrato revestido por su apilamiento es seguidamente tratado por medio de un láser en línea que emite una radiación de una longitud de onda de 980 nm, respecto al cual el sustrato revestido se acaba de desplazar en traslación con una velocidad de 19 metros por minuto. La densidad energética de la línea láser es de 50 kW/cm<sup>2</sup>. La resistencia cuadrada después del tratamiento es de 3,95 ohmios, es decir, una reducción de 19%.

La rugosidad RMS del apilamiento permanece inferior a 1 nm después del tratamiento.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un dispositivo de diodo electroluminiscente orgánico, que comprende al menos un electrodo basado en un apilamiento de capas delgadas conductor de la electricidad depositado sobre un sustrato, en el que el depósito de dicho apilamiento comprende las etapas siguientes:
- 5 - se deposita sobre una cara de dicho sustrato un apilamiento de capas delgadas que comprenden al menos una capa delgada de plata entre al menos dos capas delgadas,
- se trata térmicamente la capa revestida por medio de al menos una radiación láser que emite en al menos una longitud de onda comprendida entre 500 y 2000 nm, de forma que la resistencia cuadrada del apilamiento se disminuya en al menos 5%.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho apilamiento antes del tratamiento comprende al menos una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser, de forma que la absorción de dicho apilamiento al menos a una longitud de onda de la radiación láser es tal que la absorción de un sustrato de vidrio claro de 4 mm de grosor revestido con dicho apilamiento, al menos a dicha una longitud de onda de la radiación láser, es superior o igual a 10%.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la capa del sustrato opuesto a la capa tratada con al menos una radiación láser no sobrepasa los 100°C, particularmente los 50°C e incluso los 30°C durante el tratamiento térmico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la resistencia cuadrada del apilamiento es disminuida en al menos 15% o 20% mediante el tratamiento térmico.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato es de vidrio o de materia orgánica polímera.
6. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el sustrato es de poli(tereftalato de etileno) o de poli(naftalato de etileno).
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser es una capa metálica depositada directamente por encima de la capa de plata o directamente por debajo de la capa de plata y cuyo grosor está comprendido entre 2 y 5 nm, particularmente entre 3 y 5 nm, en que la capa metálica se escoge particularmente entre las capas basadas en titanio, níquel, cromo, niobio o una cualquiera de sus aleaciones.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, en el que una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser es una capa de nitruro, particularmente escogida entre nitruro estequiométrico de titanio o nitruros infra-estequiométricos de nitrógeno, silicio, aluminio, niobio, titanio o una cualquiera de sus mezclas.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, en el que una capa delgada que absorbe al menos particularmente la radiación láser es una capa constituida por un metal, un óxido metálico infra-estequiométrico en oxígeno o un nitruro metálico.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, en el que una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser es una capa de un óxido metálico infra-estequiométrico en oxígeno, situada por debajo y, preferentemente, en contacto con la capa o cada capa de plata o situada sobre y, preferentemente, en contacto con la capa o cada capa de plata.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 10, en el que una capa delgada que absorbe al menos particularmente la radiación láser es una capa basada en carbono, particularmente de tipo grafito o amorfa, en contacto con el aire.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 11, en el que una capa delgada que absorbe al menos parcialmente la radiación láser es una capa de óxido de indio y de al menos un elemento escogido entre estaño y zinc, que es particularmente la última capa del apilamiento.
- 45 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la energía específica de la radiación láser a nivel del apilamiento es superior o igual a 1 kW/cm<sup>2</sup>, particularmente 20 kW/cm<sup>2</sup>.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la radiación láser procede de al menos un haz láser que forma una línea que irradia simultáneamente la totalidad o parte de la anchura del sustrato.
- 50 15. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que se lleva a cabo un desplazamiento relativo entre el sustrato revestido de la capa y la línea láser o cada línea láser, de forma que la diferencia entre las velocidades respectivas del sustrato y del láser sea superior o igual a 4 metros por minuto, particularmente 6 metros por minuto.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la longitud de las ondas de la radiación láser está comprendida entre 530 y 1000 nm.

17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el apilamiento es depositado mediante pulverización catódica asistida por campo magnético.