

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 994**

51 Int. Cl.:

G02F 1/15

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2015 PCT/FR2015/053382**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016 WO16108000**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2015 E 15823619 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3241068**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento térmico rápido de un apilamiento electrocrómico todo sólido completo**

30 Prioridad:

31.12.2014 FR 1463473

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

06.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DUBRENAT, SAMUEL;
GIRET, MARTINE;
YEH, LI-YA;
GIRON, JEAN-CHRISTOPHE y
LAMINE, DRISS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 994 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 tratamiento térmico rápido de un apilamiento electrocrómico todo sólido completo

5 La invención se refiere al ámbito de los acristalamientos electrocrómicos. Se refiere más particularmente a un procedimiento de tratamiento por irradiación de un apilamiento electrocrómico mineral completo sobre un sustrato transparente.

Los dispositivos electrocrómicos y en particular los acristalamientos electrocrómicos comprenden, de forma conocida, un apilamiento electrocrómico que comprende una sucesión de cinco capas finas indispensables para el funcionamiento del dispositivo, es decir, para el cambio de color reversible como consecuencia de la aplicación de un potencial eléctrico. Estas cinco capas funcionales son las siguientes:

- 10 - Una primera capa electroconductora transparente,
- Una capa electrocrómica formada por un material cuyas propiedades ópticas (absorción/reflexión) varían en función de su estado de oxidación,
- Una capa de un electrolito sólido, aislante electrónico y conductor iónico,
- Una contra-electrodo y
- 15 - Una segunda capa electroconductora transparente.

pudiendo estar una u otra de las capas electroconductoras transparentes en contacto con el sustrato transparente.

20 En los sistemas electrocrómicos más extendidos, estas cinco capas están todas constituidas por materiales sólidos inorgánicos, la mayoría de las veces por óxidos metálicos, y se depositan por pulverización catódica con magnetrón sobre un sustrato de vidrio, generalmente en una misma instalación de depósito. Se les llama generalmente sistemas electrocrómicos "todo sólido".

25 El material mineral electrocrómico más utilizado es el óxido de wolframio. Este óxido es un material llamado de intercalación que, cuando se reduce por el suministro de electrones procedentes de la primera capa electroconductora transparente, es capaz de insertar reversiblemente protones o cationes metálicos, en particular iones litio. El óxido de wolframio es un material electrocrómico de coloración catódica, es decir, un material que está coloreado en estado reducido y sustancialmente incoloro en estado oxidado.

Este material de coloración catódica está asociado a un segundo material de intercalación de cationes (contra-electrodo) que es un material de coloración anódica (coloreado en estado oxidado/incoloro en estado reducido) o un material incoloro o ligeramente coloreado cuyas propiedades ópticas no cambian significativamente en función de su estado de oxidación.

30 El procedimiento de fabricación, por pulverización catódica con magnetrón, de dicho sistema electrocrómico mineral con al menos cinco capas sólidas comprende una o varias etapas de tratamiento térmico (recocido). Ciertos materiales, en particular los óxidos metálicos que forman las dos capas conductoras transparentes más externas, se depositan por pulverización catódica con magnetrón en una forma más o menos amorfa y deben cristalizarse en caliente, tras el depósito, para presentar una cristalinidad y una conductividad suficientes. Los rendimientos y propiedades ópticas del producto final dependen en gran medida de estas etapas de recocido.

35 La buena conductividad de las capas electroconductoras transparentes determina la homogeneidad de la coloración más allá de cierto tamaño del acristalamiento así como la velocidad de coloración/decoloración del sistema. Por tanto, se investiga generalmente aumentar lo más posible la conductividad de las dos capas electroconductoras transparentes. Sin embargo, un recocido en un horno de recocido a una temperatura demasiado alta o durante un tiempo demasiado largo puede conducir a una alteración de los rendimientos electrocrómicos del producto final obtenido, tal como un aumento de la resistencia (R_{cuadrado}) de los TCO (óxido conductor transparente) o una disminución del contraste entre el estado coloreado y el estado incoloro.

40 En el marco de sus investigaciones dirigidas a optimizar los rendimientos de acristalamientos que comprenden apilamientos electrocrómicos de al menos cinco capas tales como se han descrito anteriormente, el solicitante ha realizado pruebas de tratamiento térmico rápido por irradiación superficial de sustratos revestidos por apilamientos electrocrómicos completos. Dicho tratamiento rápido por láser o por lámpara flash podría en efecto reemplazar convenientemente el recocido final en un horno, a alrededor de 400°C, realizado convencionalmente sobre la hoja de vidrio electrocrómico antes de su integración en un acristalamiento múltiple.

45 En el marco de tales pruebas, el solicitante ha constatado con sorpresa que un recocido rápido superficial por irradiación del apilamiento electrocrómico completo de al menos cinco capas, permitía no solamente obtener un sistema electrocrómico equivalente en términos de contraste entre el estado incoloro y coloreado, sino que la reactividad de coloración/decoloración del sistema se encontraba significativamente mejorada, incluso cuando el

recocido rápido por irradiación se realizaba sobre un sustrato previamente sometido a un recocido usual de aproximadamente una hora en un horno a 400°C.

5 Un recocido rápido por irradiación, por ejemplo por láser, de un sistema electrocrómico completo puede por tanto reemplazar convenientemente a un recocido usual en un horno, o puede realizarse además de dicho recocido; en ambos casos conducirá a un producto que se decolora y se vuelve a colorear más rápidamente que un producto idéntico no sometido a un recocido por irradiación.

10 El tratamiento térmico rápido por irradiación, de la presente invención, incluso después del recocido final previo en un horno, no altera ni mejora el contraste global entre el estado coloreado y decolorado. Permite obtener acristalamientos de coloración homogénea de mayor tamaño que el procedimiento conocido que prevé únicamente una etapa de recocido final en un horno a 400°C.

Se sabe que tratamientos térmicos rápidos por irradiación de revestimientos minerales delgados permiten efectuar recocidos a alta temperatura, es decir, varios centenares de grados, de los revestimientos mientras se mantiene el sustrato subyacente a temperaturas relativamente moderadas.

15 El aspecto particularmente sorprendente en la presente invención es la observación de que el procedimiento de tratamiento térmico por irradiación preserva ciertas capas en el mismo interior del apilamiento recocido, mientras que aumenta la conductividad de las capas electroconductoras transparentes, incluso después de un recocido final realizado en un horno de recocido.

Por tanto la presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un acristalamiento electrocrómico que comprende las etapas siguientes:

20 (a) la formación, sobre una cara de una hoja de vidrio, de un apilamiento electrocrómico todo sólido completo que comprende sucesivamente

- una primera capa de un óxido conductor transparente (TCO1),

- una capa de un material electrocrómico mineral de coloración catódica, llamada electrodo electrocrómico (EC),

- una capa de un electrolito sólido mineral conductor iónico (CI),

25 - una capa de un material de intercalación de cationes, llamada contra-electrodo (CE), y

- una segunda capa de un óxido conductor transparente (TCO2).

30 (b) el tratamiento térmico de este apilamiento electrocrómico completo, de al menos cinco capas minerales, por irradiación con una radiación que tiene una longitud de onda comprendida entre 500 y 2000 nm, procediendo dicha radiación de un dispositivo de radiación colocado frente al apilamiento electrocrómico, creándose un desplazamiento relativo entre dicho dispositivo de radiación y dicho sustrato para llevar el apilamiento electrocrómico a una temperatura de al menos igual a 300°C durante un periodo inferior a 100 milisegundos.

35 Las cinco capas minerales (TCO1/EC/CI/CE/TCO2) enumeradas anteriormente son las únicas capas funcionales indispensables para el buen funcionamiento del acristalamiento electrocrómico. La hoja de vidrio que sirve de soporte para el apilamiento electrocrómico puede estar en contacto con la primera o la segunda capa de óxido conductor transparente. Preferiblemente, está en contacto con la primera capa de óxido conductor transparente (TCO1).

40 El apilamiento electrocrómico puede comprender otras capas útiles, que sin embargo no son indispensables para la obtención de un comportamiento electrocrómico. Por ejemplo puede comprender, entre el sustrato de vidrio y la capa de TCO adyacente, una capa barrera, conocida por impedir por ejemplo la migración de iones sodio. El apilamiento puede comprender también una o varias capas antirreflectantes que comprenden, por ejemplo, una alternancia de capas transparentes de alto índice y bajo índice de refracción, o incluso una o varias capas que revisten la capa TCO superior y sirven para proteger el apilamiento contra las rayaduras y/o la humedad.

45 La primera parte del procedimiento según la presente invención, a saber, la fabricación del apilamiento electrocrómico, comprende una sucesión de etapas conocidas como tales (ver por ejemplo el documento EP 1 696 261 a nombre del solicitante).

El sustrato de vidrio utilizado es normalmente vidrio flotado, eventualmente cortado, pulido y lavado.

El conjunto de las capas minerales del apilamiento se deposita preferiblemente por pulverización catódica, reactiva o no, asistida por campo magnético, generalmente en una misma instalación en vacío.

50 Se conocen los materiales susceptibles de servir como óxidos conductores transparentes para las dos capas TCO. Se puede mencionar a modo de ejemplo el óxido de indio, óxido mixto de estaño e indio, óxido de estaño, óxido de estaño dopado, óxido de zinc, óxido de zinc dopado, óxido de rutenio, óxido de rutenio dopado y óxido de zinc

dopado con aluminio y/o galio. Se utilizará preferiblemente óxido mixto de estaño e indio (ITO) u óxido de zinc dopado con aluminio y/o galio. El espesor de cada una de las capas TCO está comprendido preferiblemente entre 10 y 1000 nm, preferiblemente entre 50 y 800 nm.

5 El material electrocrómico mineral de coloración catódica del electrodo electrocrómico EC es preferiblemente óxido de wolframio (WO_x) hidrogenado y/o litiado y/o nitrurado, o un óxido, nitrurado o no, dopado con uno o varios metales de transición tales como Nb, Zr, Ti, hidrogenado y/o litiado. Es un material denominado de intercalación capaz de insertar reversiblemente un gran número de cationes en su estructura mineral. Convenientemente este material se deposita directamente sobre la primera capa TCO de un espesor comprendido preferiblemente entre 100 nm y 2 μ m, en particular entre 200 nm y 1000 nm.

10 Sobre esta capa electrocrómica se deposita después el electrolito sólido. Se conocen electrolitos sólidos minerales que tienen una conductividad catiónica apropiada. Se pueden mencionar a modo de ejemplos de materiales preferidos susceptibles de utilizarse como conductor iónico (IC) en la presente invención los seleccionados del grupo formado por la sílice (SiO_2), óxido de tántalo (Ta_2O_5) y óxido de niobio (Nb_2O_5). La capa IC puede ser también un óxido y/o nitruro u oxi-nitruro de fórmula general $MO_xH_yN_z$ en donde M es un metal de transición o una mezcla de
15 varios elementos seleccionados de Ta, Si, Al, Nb, Zr, Ti y Bi. La capa IC puede también ser reemplazada por una región interfacial.

El espesor de la capa de electrolito está preferiblemente comprendido entre aproximadamente 10 nm y 70 nm, en particular entre 20 nm y 60 nm.

20 En la etapa siguiente, un segundo material de intercalación de cationes se deposita como contra-electrodo (CE) sobre el electrolito sólido. Cuando los cationes utilizados son iones litio, este material de intercalación es preferiblemente óxido mixto de wolframio y de níquel ($NiWO$). También puede ser un compuesto de fórmula $NiO_xLi_yN_zM_w$, hidratado o no, en donde M es un metal de transición o una mezcla de metales de transición.

Cuando se utiliza un sistema protónico, se utiliza preferiblemente óxido de indio u óxido de níquel, hidratado o no, o una mezcla de éstos, como material de intercalación del contra-electrodo.

25 El espesor de la contra-electrodo está comprendido generalmente entre 50 nm y 600 nm, en particular entre 150 nm y 250 nm.

30 Cuando los cationes intercambiados, a través del electrolito sólido, entre el material electrocrómico y el contra-electrodo son iones litio, es necesario proceder después a la introducción de litio en el apilamiento electrocrómico. Esto se puede hacer mediante pulverización catódica de una capa de litio metálico sobre la capa del contra-electrodo. La penetración de los iones litio en el material del contra-electrodo, electrolito y material electrocrómico se realizará durante el recocido final, en el horno y/o por irradiación.

Cuando los cationes intercambiados, a través del electrolito sólido, entre el material electrocrómico y el contra-electrodo son protones, se realizan las etapas de depósito magnetrónico correspondiente introduciendo hidrógeno en el plasma.

35 Después, para terminar, se deposita una segunda capa TCO, normalmente sustancialmente idéntica a la de la primera capa TCO.

40 En un modo de realización del procedimiento de la presente invención, el sustrato que lleva el apilamiento electrocrómico completo se somete inmediatamente después del depósito de la última capa de TCO (TCO1 o TCO2) a la etapa de tratamiento térmico por irradiación. Dicho de otro modo, el sustrato que lleva el apilamiento electrocrómico completo no se somete previamente a una etapa de recocido térmico en un horno de recocido.

En otro modo de realización, la etapa de tratamiento térmico se lleva a cabo sobre el sustrato electrocrómico recocido. En otras palabras, en este modo de realización la formación de un apilamiento electrocrómico todo sólido completo comprende una etapa de recocido final de algunos minutos, normalmente de 1 a 5 minutos, en un horno de recocido a una temperatura comprendida entre 350°C y 450°C, en particular entre 370°C y 410°C.

45 El primer modo de realización (sin recocido previo) es particularmente interesante desde un punto de vista energético y se traduce por un acortamiento significativo del procedimiento de fabricación.

El segundo modo de realización (con recocido previo) es interesante porque permite obtener apilamientos con conductividades de las capas TCO particularmente elevadas, lo que explica en parte la aceleración del proceso de coloración/decoloración del acristalamiento.

50 Según un modo de realización preferido, el dispositivo de radiación es un láser, preferiblemente un láser que emite un rayo láser, que forma a nivel del apilamiento electrocrómico a tratar una línea que cubre toda la anchura del apilamiento electrocrómico.

La radiación láser se genera preferiblemente por módulos que comprenden una o varias fuentes láser así como ópticas de conformación y de redirección.

5 Las fuentes láser son normalmente diodos láser o láseres de fibra, en particular láseres de fibra, de diodos o incluso de disco. Los diodos láser permiten alcanzar de manera económica altas densidades de potencia con respecto a la potencia eléctrica de alimentación, para un volumen pequeño. El volumen de los láseres de fibra es aún más reducido, y la potencia lineica (potencia por unidad de longitud) puede ser aún más elevada, para un coste más importante no obstante. Se entiende por láseres de fibra, láseres en los que el lugar de generación de la luz láser se desvía espacialmente con respecto a su lugar de suministro, siendo emitida la luz láser por medio de al menos una fibra óptica. En el caso de un láser de disco, la luz láser se genera en una cavidad resonante en la que se encuentra el medio emisor que se presenta en forma de un disco, por ejemplo un disco delgado (de aproximadamente 0,1 mm de espesor) de Yb:YAG. La luz así generada se acopla en al menos una fibra óptica dirigida hacia el lugar de tratamiento. Los láseres de fibra o de disco se bombean preferiblemente ópticamente mediante diodos láser.

La radiación procedente de las fuentes láser es preferiblemente continua.

15 La longitud de onda de la radiación láser está comprendida en un intervalo que va de 500 a 2000 nm, preferiblemente de 700 a 1100 nm, en particular de 800 a 1000 nm. Han demostrado ser particularmente apropiados diodos láser de potencia que emiten a una o varias longitudes de onda seleccionadas de 808 nm, 880 nm, 915 nm, 940 nm o 980 nm. En el caso de un láser de disco, la longitud de onda es por ejemplo de 1030 nm (longitud de onda de emisión para un láser de Yb:YAG). Para un láser de fibra, la longitud de onda es normalmente de 1070 nm.

20 En el caso de láseres sin fibra, las ópticas de conformación y redirección comprenden preferiblemente lentes y espejos, y se utilizan como medios para posicionar, homogeneizar y enfocar la radiación.

25 Los medios de posicionamiento tienen por objeto, si fuera necesario, organizar a lo largo de una línea las radiaciones emitidas por las fuentes láser. Comprenden preferiblemente espejos. Los medios de homogeneización tienen por objeto superponer los perfiles espaciales de las fuentes láser con el fin de obtener una potencia lineica homogénea a lo largo de la línea. Los medios de homogeneización comprenden preferiblemente lentes que permiten la separación de los haces incidentes en haces secundarios y la recombinación de dichos haces secundarios en una línea homogénea. Los medios de enfoque de la radiación permiten enfocar la radiación sobre el apilamiento electrocrómico a tratar, en forma de una línea de longitud y de anchura deseadas. Los medios de enfoque comprenden preferiblemente un espejo focalizador o una lente convergente.

30 En el caso de láseres de fibra, las ópticas de conformación se agrupan preferiblemente en forma de un cabezal óptico colocado en la salida de la fibra óptica o de cada fibra óptica.

Las ópticas de conformación de dichos cabezales ópticos comprenden preferiblemente lentes, espejos y prismas y se utilizan como medios de transformación, de homogeneización y de enfoque de la radiación.

35 Los medios de transformación comprenden espejos y/o prismas y sirven para transformar el haz circular, obtenido a la salida de la fibra óptica, en un haz no circular, anisótropo, en forma de línea. Para ello los medios de transformación aumentan la calidad del haz según uno de sus ejes (eje rápido, o eje de la anchura l de la línea láser) y disminuyen la calidad del haz según el otro (eje lento, o eje de la longitud L de la línea láser).

40 Los medios de homogeneización superponen los perfiles espaciales de las fuentes láser para obtener una potencia lineica homogénea a lo largo de la línea. Los medios de homogeneización comprenden preferiblemente lentes que permiten la separación de los haces incidentes en haces secundarios y la recombinación de dichos haces secundarios en una línea homogénea.

Finalmente, los medios para enfocar la radiación permiten enfocar la radiación a nivel del plano de trabajo, es decir, en el plano del apilamiento electrocrómico a tratar, en forma de una línea de longitud y anchura deseadas. Los medios de enfoque comprenden preferiblemente un espejo focalizador o una lente convergente.

45 Cuando se utiliza una sola línea láser, la longitud de la línea es convenientemente igual a la anchura del sustrato. Esta longitud es normalmente de al menos 1 m, especialmente al menos 2 m y en particular al menos 3 m. También se pueden utilizar varias líneas, desunidas o no, pero dispuestas para tratar toda la anchura del sustrato. En este caso, la longitud de cada línea láser es preferiblemente de al menos 10 cm ó 20 cm, en particular comprendida en un intervalo que va de 30 a 100 cm, en particular de 30 a 75 cm, incluso de 30 a 60 cm.

50 Se entiende por "longitud" de la línea la dimensión más grande de la línea, medida a nivel de la superficie del apilamiento electrocrómico, y por "anchura" la dimensión según una segunda dirección perpendicular a la primera. Como es habitual en el ámbito de los láseres, la anchura (w) de la línea corresponde a la distancia, según esta segunda dirección, entre el eje del haz donde la intensidad de la radiación es máxima y el punto donde la intensidad de la radiación es igual a $1/e^2$ veces la intensidad máxima. Si el eje longitudinal de la línea láser se denomina x , se puede definir una distribución de anchuras según este eje, denominada $w(x)$.

5 La anchura media de la o cada línea láser es preferiblemente al menos 35 micrómetros, en particular comprendida en un intervalo que va de 40 a 100 micrómetros o de 40 a 70 micrómetros. A lo largo del presente texto se entiende por "media" la media aritmética. En toda la longitud de la línea, la distribución de anchuras es estrecha para limitar en la medida de lo posible cualquier heterogeneidad de tratamiento. Por tanto, la diferencia entre la anchura más grande y la anchura más pequeña es preferiblemente como máximo el 10% del valor de la anchura media. Este porcentaje es preferiblemente de a lo sumo el 5% e incluso el 3%.

10 Las ópticas de conformación y redirección, en particular los medios de posicionamiento, se pueden ajustar manualmente o mediante actuadores que permiten ajustar su posicionamiento a distancia. Estos actuadores (normalmente motores o cuñas piezoeléctricas) se pueden controlar manualmente y/o ajustar automáticamente. En este último caso, los actuadores se conectarán preferiblemente a detectores así como a un bucle de retroacción.

Al menos una parte de los módulos láser, incluso su totalidad, está dispuesta preferiblemente en caja sellada, convenientemente refrigerada, en particular ventilada, para asegurar su estabilidad térmica.

15 Los módulos láser se montan preferiblemente en una estructura rígida, llamada "puente", a base de elementos metálicos, normalmente de aluminio. La estructura no incluye preferiblemente placa de mármol. El puente se coloca preferiblemente en paralelo al medio de transporte de modo que el plano focal de la línea láser permanezca paralelo a la superficie del sustrato a tratar. Preferiblemente, el puente comprende al menos cuatro pies, cuya altura se puede ajustar individualmente para garantizar un posicionamiento paralelo en todas las circunstancias. El ajuste se puede proporcionar por motores situados a nivel de cada pie, ya sea manual o automáticamente, en conexión con un sensor de distancia. La altura del puente se puede adaptar (manual o automáticamente) para tener en cuenta el espesor del sustrato a tratar, y así asegurar que el plano del sustrato coincide con el plano focal de la línea láser.

20 La potencia lineica de la línea láser es preferiblemente al menos 300 W/cm, convenientemente 350 ó 400 W/cm, en particular 450 W/cm, incluso 500 W/cm e incluso 550 W/cm. Incluso es convenientemente al menos 600 W/cm, en particular 800 W/cm, incluso 1000 W/cm. La potencia lineica se mide en el lugar en el que la o cada línea láser se enfoca sobre el apilamiento electrocrómico. Se puede medir disponiendo un detector de potencia a lo largo de la línea, por ejemplo un medidor de potencia calorimétrico, como en particular el medidor de potencia Beam Finder S/N 2000716 de la sociedad Coherent Inc. La potencia se distribuye convenientemente de manera homogénea a lo largo de toda la longitud de la o cada línea. Preferiblemente, la diferencia entre la potencia más alta y la potencia más baja es menos del 10% de la potencia promedio.

30 La densidad de energía suministrada al apilamiento electrocrómico por el dispositivo láser es preferiblemente al menos 20 J/cm², incluso al menos 30 J/cm².

Según un modo de realización preferido, la radiación procede de al menos una lámpara de luz intensa pulsada (IPL, *Intense Pulsed Light*) en lo sucesivo denominada lámpara flash.

35 Dichas lámpara flash se presentan generalmente en forma de tubos de vidrio o de cuarzo sellados y llenos de un gas raro, dotados de electrodos en sus extremos. Bajo el efecto de un pulso eléctrico de corta duración, obtenido por descarga de un condensador, el gas se ioniza y produce una luz incoherente particularmente intensa. El espectro de emisión comprende generalmente al menos dos líneas de emisión; se trata preferiblemente de un espectro continuo que presenta un máximo de emisión en el ultravioleta cercano.

40 La lámpara es preferiblemente una lámpara de xenón. También puede ser una lámpara de argón, de helio o de criptón. El espectro de emisión comprende preferiblemente varias líneas, en particular a longitudes de onda comprendidas entre 160 y 1000 nm.

La duración de cada pulso de luz está preferiblemente comprendida en un intervalo que va de 0,05 a 20 milisegundos, en particular de 0,1 a 5 milisegundos. La tasa de repetición está preferiblemente comprendida en un intervalo que va de 0,1 a 5 Hz, en particular de 0,2 a 2 Hz.

45 La radiación puede provenir de varias lámparas dispuestas una al lado de otra, por ejemplo de 5 a 20 lámparas, o incluso 8 a 15 lámparas, para tratar simultáneamente una zona más ancha. En este caso todas las lámparas pueden emitir flashes de manera simultánea.

La o cada lámpara está preferiblemente dispuesta transversalmente a los lados más grandes del sustrato. La o cada lámpara posee una longitud de preferiblemente al menos 1 m, en particular 2 m e incluso 3 m para poder tratar sustratos de gran tamaño.

50 El condensador se carga normalmente a una tensión de 500 V a 500 kV. La densidad de corriente es preferiblemente de al menos 4000 A/cm². La densidad de energía total emitida por las lámparas flash, con respecto a la superficie del apilamiento electrocrómico, está preferiblemente comprendida entre 1 y 100 J/cm², en particular entre 1 y 30 J/cm², incluso entre 5 y 20 J/cm².

55 Las altas potencias y densidades de energía permiten calentar el apilamiento electrocrómico muy rápidamente a altas temperaturas.

5 Durante la etapa (b) del procedimiento según la invención, cada punto del apilamiento electrocrómico se lleva preferiblemente a una temperatura de al menos 300°C, en particular 350°C, incluso 400°C, e incluso 500°C ó 600°C. La temperatura máxima se alcanza normalmente en el momento en que el punto del apilamiento considerado pasa bajo el dispositivo de radiación, por ejemplo bajo la línea láser o bajo la lámpara flash. En un momento dado, solo los puntos de la superficie del apilamiento electrocrómico situados bajo el dispositivo de radiación (por ejemplo bajo la línea láser) y en sus inmediaciones (por ejemplo a menos de un milímetro) están normalmente a una temperatura de al menos 300°C. Para distancias a la línea láser (medidas según la dirección de desplazamiento) superiores a 2 mm, en particular 5 mm, incluso más abajo de la línea láser, la temperatura del apilamiento electrocrómico es normalmente a lo sumo 50°C, e incluso 40°C ó 30°C.

10 Cada punto del apilamiento electrocrómico sufre el tratamiento térmico (o se lleva a la temperatura máxima) durante un periodo convenientemente comprendido en un intervalo que va de 0,05 a 10 ms, en particular 0,1 a 5 ms, ó 0,1 a 2 ms. En el caso de un tratamiento por medio de una línea láser, esta duración se fija a la vez por la anchura de la línea láser y por la velocidad de desplazamiento relativo entre el sustrato y la línea láser. En el caso de un tratamiento por medio de una lámpara flash, esta duración corresponde a la duración del flash.

15 El dispositivo de lámpara flash puede instalarse en el interior del sistema de depósito a vacío o en el exterior en atmósfera controlada o en el aire ambiente.

20 La radiación láser es en parte reflejada por el apilamiento electrocrómico a tratar y en parte transmitida a través del sustrato. Por razones de seguridad, en la ruta de estas radiaciones reflejadas y/o transmitidas es preferible disponer de los medios para detener la radiación. Se tratará normalmente de carcasas metálicas enfriadas por circulación de fluido, en particular de agua. Para evitar que la radiación reflejada dañe los módulos láser, el eje de propagación de la o cada línea láser forma un ángulo preferiblemente no cero con la normal al sustrato, normalmente un ángulo comprendido entre 5 y 20°.

25 Para aumentar la eficacia del tratamiento, es preferible que al menos una parte de la radiación láser (principal) transmitida a través del sustrato y/o reflejada por el apilamiento electrocrómico se redirija en dirección de dicho sustrato para formar al menos una radiación láser secundaria, que preferiblemente impacta el sustrato en el mismo lugar que la radiación láser principal, convenientemente con la misma profundidad de foco y el mismo perfil. La formación de la o de cada radiación láser secundaria implementa convenientemente un montaje óptico que comprende solo elementos ópticos seleccionados de espejos, prismas y lentes, en particular un montaje óptico constituido por dos espejos y una lente, o por un prisma y una lente. Al recuperar al menos una parte de la radiación principal perdida y redirigirla al sustrato, el tratamiento térmico mejora considerablemente. La opción de utilizar la parte de la radiación principal transmitida a través del sustrato (modo "transmisión") o la parte de la radiación principal reflejada por el apilamiento electrocrómico (modo "reflexión"), o eventualmente utilizar las dos, depende de la naturaleza de la capa y de la longitud de onda de la radiación láser.

35 Cuando el sustrato está en desplazamiento, particularmente en traslación, se puede poner en movimiento por cualquier medio de transporte mecánico, por ejemplo mediante tiras, rodillos, bandejas en traslación. El sistema de transporte permite controlar y regular la velocidad de desplazamiento. El medio de transporte comprende preferiblemente un bastidor rígido y una pluralidad de rodillos. El paso de los rodillos está convenientemente comprendido en un intervalo que va de 50 a 300 mm. Los rodillos comprenden preferiblemente anillos metálicos, normalmente de acero, cubiertos con llantas de material plástico. Los rodillos se montan preferiblemente sobre rodamientos con espacio reducido, normalmente a razón de tres rodillos por rodamiento. Con el fin de garantizar una perfecta planitud del plano de transporte, el posicionamiento de cada uno de los rodillos se ajusta convenientemente. Los rodillos se accionan preferiblemente por medio de piñones o cadenas, preferiblemente cadenas tangenciales, accionadas por al menos un motor.

45 La velocidad del movimiento de desplazamiento relativo entre el sustrato y la o cada fuente de radiación (en particular la o cada línea láser) es convenientemente al menos 2 m/min ó 4 m/min, en particular 5 m/min e incluso 6 m/min ó 7 m/min, o aún 8 m/min e incluso 9 m/min ó 10 m/min. Según ciertos modos de realización, en particular cuando la absorción de radiación por el apilamiento electrocrómico es alta o cuando el apilamiento electrocrómico puede depositarse con grandes velocidades de depósito, la velocidad del movimiento de desplazamiento relativo entre el sustrato y la fuente de radiación (en particular la o cada línea láser o lámpara flash) es al menos 12 m/min ó 15 m/min, en particular 20 m/min e incluso 25 ó 30 m/min. Para garantizar un tratamiento que sea lo más homogéneo posible, la velocidad del movimiento de desplazamiento relativo entre el sustrato y la o cada fuente de radiación (en particular la o cada línea láser o lámpara flash) varía durante el tratamiento a lo sumo el 10% en términos relativos, en particular el 2% e incluso 1% con respecto a su valor nominal.

55 Preferiblemente, la o cada fuente de radiación (en particular la línea láser o lámpara flash) está fija, y el sustrato está en movimiento, de modo que las velocidades de desplazamiento relativo corresponderán a la velocidad de desplazamiento del sustrato.

Otra alternativa, utilizada en la industria de los semiconductores o dispositivos fotovoltaicos, consiste en dejar el sustrato fijo y escanear la superficie con el rayo láser o desplazar el sustrato bajo un barrido de rayo láser.

La invención se ilustra a continuación mediante ejemplos de realización no limitantes.

Ejemplo 1

Recocido, por láser, de un apilamiento electrocrómico todo sólido protónico

5 Se deposita sobre una hoja de vidrio Planilux®, en una instalación de pulverización catódica con magnetrón, el apilamiento electrocrómico siguiente:

Sustrato: Planilux (100 mm x 100 mm x 2,1 mm)

TCO1: ITO (500 nm)

Capa electrocrómica: IrO_x (85 nm)

Electrolito sólido: WO₃ (100 nm)/Ta₂O₅ (200 nm)

10 Contra-electrodo: H_xWO₃ (400 nm)

TCO2: ITO (100 nm)

La primera capa de ITO se deposita a una temperatura de 350°C. Todas las demás capas se depositan sin calentamiento, con la excepción de la TCO2 que se deposita a una temperatura superior a 100°C.

15 Las muestras según el estado de la técnica no se someten a ningún recocido térmico final en el horno. En efecto, el calentamiento, en el horno, de dicho apilamiento electrocrómico protónico conduciría a una degradación, incluso una pérdida, del comportamiento electrocrómico.

20 Las muestras según la invención se someten a un tratamiento térmico rápido por láser. Para ello, se pasan bajo un rayo láser de una potencia comprendida entre aproximadamente 1200 W y 1300 W (diodo láser, 980 nm, modo CW) que forma, a nivel del plano de trabajo, una línea de 100 mm de largo y de 0,1 mm de ancho. La velocidad de desplazamiento es 10 m/minuto.

La Tabla 1 a continuación muestra las transmisiones luminosas en el estado coloreado y decolorado de las muestras preparadas con y sin tratamiento láser así como la resistencia por cuadrado (R□) de la capa de ITO depositada en último lugar (TCO2).

Tabla 1

	TL _{decolorado}	TL _{coloreado}	Contraste	R□
Sin recocido láser	55%	2%	27,5	31 Ω/□
Con recocido láser	63%	1,5%	42	27 Ω/□

25 Se constata que el tratamiento térmico rápido por láser disminuye la resistencia de la capa de TCO2 (ITO) depositada en último lugar, lo que tiene como consecuencia un aumento de la velocidad de conmutación (coloración/decoloración) de las muestras.

30 Contrariamente a lo que se podría haber pensado, el calentamiento por láser del apilamiento electrocrómico completo no conduce a una degradación de las propiedades electrocrómicas, sino que, por el contrario, se observa una mejora del contraste (TL_{decolorado}/TL_{coloreado}). Por otra parte, la transmisión luminosa en el estado decolorado aumenta significativamente, lo que es sorprendente y difícilmente alcanzable por otros medios.

35 Las pruebas de envejecimiento acelerado a 80°C muestran que la vida útil de los apilamientos es la misma para las muestras según la invención (tratadas con láser) y las muestras comparativas (sin tratamiento térmico final). Las mejoras debidas al tratamiento láser (R□ y velocidad de conmutación) se mantienen a lo largo de la prueba de envejecimiento acelerado.

Por tanto, este ejemplo muestra que el tratamiento térmico rápido por láser de un apilamiento electrocrómico protónico todo sólido permite mejorar el contraste y la velocidad de conmutación del acristalamiento electrocrómico obtenido.

Ejemplo 2

40 Recocido por láser de un apilamiento electrocrómico todo sólido de litio

Se deposita sobre una hoja de vidrio Planilux®, en una instalación de pulverización catódica con magnetrón, el apilamiento electrocrómico siguiente:

- Sustrato: Planilux (100 mm x 100 mm x 2,2 mm)
- Revestimiento antirreflectante
- TCO1: ITO (350 nm)
- Capa electrocrómica: WO₃ (350 nm)
- 5 - Electrolito sólido: SiO_x (30 nm)
- Contra-electrodo: NiWO_x (250 nm)
- TCO2: ITO (400 nm)
- Revestimiento antirreflectante

10 Una parte de las muestras se somete después a un recocido térmico en un horno (2 minutos a 400°C). Otra parte de las muestras no se somete a ningún recocido térmico. Estas muestras se utilizan como tales para la evaluación de su comportamiento electrocrómico.

Una parte de cada uno de estos lotes de muestras se somete después (con y sin recocido térmico en un horno) a un tratamiento térmico rápido por láser en las condiciones siguientes:

Fuente láser: diodos láser de 980 nm, modo CW

15 Potencia del láser: aproximadamente 1400 W

Velocidad de desplazamiento: 10 m/min

El rayo láser forma en el plano de trabajo una línea láser de una longitud de 100 mm y una anchura de 0,1 mm.

20 La tabla 2 recopila los valores de la transmisión luminosa (TL) en el estado coloreado y decolorado, el contraste y la resistencia por cuadrado (R□) de las muestras comparativas (con y sin recocido en horno) y de las muestras según la invención (con y sin recocido previo en horno).

Tabla 2

	Muestras comparativas (sin recocido láser)				Muestras según la invención (con recocido láser)			
	TL _{decolorado}	TL _{coloreado}	Contraste	R□	TL _{decolorado}	TL _{coloreado}	Contraste	R□
Sin recocido	42%	24%	1,75	18 Ω/□	65%	1,7	38	6,4 Ω/□
Con recocido	65%	1,6%	40	6,5 Ω/□	66%	1,8	37	5,7 Ω/□

25 Se constata que, en términos de contraste, las muestras según la invención obtenidas después del recocido láser son equivalentes a las muestras según el estado de la técnica que se han recocido en horno. Por tanto, el rápido recocido láser, más rápido que el recocido en horno, puede reemplazar convenientemente a éste en una cadena de producción.

30 Por otra parte se observa que la resistencia por cuadrado de las muestras sometidas a un recocido rápido por láser se reduce sustancialmente con respecto a las muestras comparativas, incluso cuando éstas han sido sometidas previamente a un recocido en horno. Esta reducción de la R□ se traduce en un aumento de la velocidad de conmutación de los acristalamientos obtenidos, en particular de la velocidad de coloración. La tabla 3 a continuación recopila los tiempos de coloración (T_{coloración}) y de decoloración (T_{decoloración}) de las muestras de la tabla 2.

Tabla 3

	Muestras comparativas (sin recocido láser)		Muestras según la invención (con recocido láser)	
	T _{coloración}	T _{decoloración}	T _{coloración}	T _{decoloración}
Sin recocido en horno	> 18 min	> 10 min	38 segundos	22 segundos
Con recocido en horno	37 segundos	21 segundos	28 segundos	18 segundos

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un acristalamiento electrocrómico que comprende las etapas siguientes

(a) formación, sobre una cara de una hoja de vidrio, de un apilamiento electrocrómico todo sólido completo que comprende sucesivamente

- una primera capa de un óxido conductor transparente (TCO1),
- una capa de un material electrocrómico mineral de coloración catódica, llamada electrodo electrocrómico (EC),
- una capa de un electrolito sólido mineral conductor iónico (CI),
- una capa de un material de intercalación de cationes, llamada contra-electrodo (CE), y
- una segunda capa de un óxido conductor transparente (TCO2).

(b) tratamiento térmico del apilamiento electrocrómico completo por irradiación con una radiación que presenta una longitud de onda comprendida entre 500 y 2000 nm, procediendo dicha radiación de un dispositivo de radiación colocado frente al apilamiento electrocrómico, creándose un desplazamiento relativo entre dicho dispositivo de radiación y dicho sustrato para llevar el apilamiento electrocrómico a una temperatura al menos igual a 300°C durante un periodo inferior a 100 milisegundos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la formación de un apilamiento electrocrómico todo sólido completo comprende una etapa de recocido final en un horno de recocido, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 350 y 450°C, en particular entre 370 y 410°C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el óxido conductor transparente que forma las capas de óxido conductor transparente TCO1 y TCO2 se selecciona del grupo formado por óxido mixto de estaño e indio (ITO) y óxido de zinc dopado con aluminio y/o galio.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material electrocrómico mineral de coloración catódica del electrodo electrocrómico EC es óxido de wolframio (WO_x).

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de intercalación de cationes del contra-electrodo (EC) se selecciona del grupo formado por óxido mixto de wolframio y de níquel (NiWO) y óxido de indio.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el electrolito sólido mineral conductor iónico (IC) se selecciona del grupo formado por sílice (SiO₂), óxido de tántalo (Ta₂O₅) y óxido de niobio (Nb₂O₅).

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura de la cara de dicho sustrato opuesta a dicha primera cara no excede de 100°C, incluso 50°C, y en particular 30°C, durante el tratamiento térmico.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el dispositivo de radiación es un láser, preferiblemente un láser que emite un rayo láser que forma a nivel del apilamiento electrocrómico una línea que cubre toda la anchura del apilamiento electrocrómico.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el dispositivo de radiación es una lámpara flash.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el depósito del conjunto de las capas delgadas del apilamiento electrocrómico se realiza por pulverización catódica asistida por campo magnético.