

PROCEDIMIENTO DE RECOCCIÓN POR LÁMPARAS FLASH

La presente invención tiene por objeto un procedimiento y un aparato para la recoccción rápida de
5 capas delgadas dispuestas sobre sustratos planos, por medio de lámparas flash.

Es conocida la realización de una recoccción local y rápida (*laser flash heating*) de revestimientos delgados depositados sobre sustratos planos. Para ello se hace
10 desfilarse el sustrato con el revestimiento a recocer bajo una línea láser, o bien una línea láser por encima del sustrato que comporta el revestimiento (consultar por ejemplo W02008/096089 y W02013/156721).

La recoccción láser permite calentar los
15 revestimientos delgados a temperaturas elevadas, del orden de varias centenas de grados, siempre preservando el sustrato subyacente.

Más recientemente se ha propuesto reemplazar en tal procedimiento de recoccción superficial las fuentes de luz
20 láser, tales como diodos láser, por lámparas de luz intensa pulsada (IPL, *Intense Pulse Light*), asimismo denominadas lámparas flash. En la solicitud internacional W02013/026817 se propone también un procedimiento de fabricación de un revestimiento de baja emisión que comprende una etapa de
25 depósito de una capa delgada a base de plata, luego una

etapa de recocción superficial rápida de dicha capa con el objeto de disminuir su emisión y de aumentar su conductividad. Para la etapa de recocción se hace desfilarse el sustrato revestido de la capa de plata bajo un conjunto de lámparas flash por delante de la estación de depósito de la capa.

Al intentar reproducir este procedimiento con un vidriado Planitherm ONE® (vidrio claro revestido de una superposición de finas capas transparentes, de las cuales algunas de metales nobles, depositadas por pulverización catódica al vacío), el Solicitante observó heterogeneidades de aspecto del revestimiento luego de cocción. La figura 1 muestra un revestimiento Planitherm ONE® luego de recocción con lámparas flash en las siguientes condiciones:

Intensidad de cada impulso de luz: 35J/cm²
Duración de cada impulso: 2,7 ms.
Frecuencia de las pulsadas: 0,5 Hz
Velocidad de desfile del sustrato: 0,78 m/min
Ancho aproximado de la zona iluminada por la lámpara en el sentido del desfile del sustrato: 10cm
Distancia entre la lámpara flash y el sustrato: 20mm
Se observan estrías periódicas, distantes de aproximadamente 2,6cm, que estaban ausentes en el revestimiento inmediatamente después del depósito del laminado Planitherm ONE®.

Estas estrías tampoco aparecen cuando la recocción del revestimiento se efectúa haciendo desfilar un sustrato idéntico bajo una línea láser generada por diodos láser. La aparición de los defectos de homogeneidad de aspecto parece entonces estar ligada a la utilización de una fuente de luz pulsada (lámpara flash) en reemplazo de una fuente de luz continua (diodo láser).

Luego de numerosos ensayos que intentaron explicar mejor este fenómeno indeseable, la Solicitante ha encontrado una solución, bastante simple de implementar, que permite reducir considerablemente, o aún suprimir totalmente este defecto periódico de homogeneidad del sustrato recocido.

Esta solución consiste en interponer entre la lámpara flash y el revestimiento a recocer una máscara opaca que comporta una ranura de irradiación. Para que la utilización de tal máscara conduzca a la reducción o a la supresión de los defectos de homogeneidad del revestimiento recocido, deben cumplirse las siguientes condiciones:

- la máscara y la ranura de irradiación deben tener una posición fija con respecto a la lámpara flash,
- la frecuencia de la lámpara flash y la velocidad del desfile del sustrato deben ser tales que cada punto del revestimiento reciba al menos un impulso luminoso,
- la máscara debe estar posicionada lo más cerca posible

de la superficie del revestimiento a recocer, como mucho a algunos milímetros del mismo,

- la forma y la extensión de la ranura de irradiación deben ser tales que la máscara intercepte la luz de la lámpara, es decir oculte al sustrato, en todas las zonas donde la intensidad luminosa es inferior a una intensidad luminosa umbral, denominada en adelante intensidad luminosa nominal.

En la presente solicitud, se denomina "intensidad luminosa nominal" a la intensidad de un impulso luminoso, de una determinada duración, más allá de la cual un segundo impulso de una intensidad superior o igual a la del primer impulso y de la misma duración del mismo, no ocasiona cambio de color en reflejo del revestimiento.

Se denomina cambio de color a la diferencia entre dos colores (ΔE^*)

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

tal como lo define el sistema colorimétrico CIE $L^*a^*b^*$ (iluminando D65). El sistema CIELab define un espacio colorimétrico en forma de esfera con un eje L^* que caracteriza la claridad, un eje a^* rojo/verde y un eje b^* azul/amarillo. Un valor a^* superior a 0 corresponde a tonos con un componente rojo, un valor a^* negativo a tonos con un componente verde, un valor b^* positivo a tonos con un

componente amarillo y un valor b^* negativo a tonos con un componente azul. En la fórmula anterior $L1$, $a1$ y $b1$ son las coordenadas en el espacio colorimétrico CIELab del primer color y $L2$, $a2$, $b2$ las del segundo.

5 Cuando se irradia el revestimiento a recocer con un primer impulso de suficiente intensidad, esta irradiación provoca un cambio de color del revestimiento (ΔE^*1). Luego, cuando se repite esta misma irradiación con un impulso de misma energía (misma intensidad, misma duración), el cambio
10 de color adicional provocado lleva a un cambio de color total (ΔE^*2).

Cuando $\Delta E2$ es sensiblemente igual a $\Delta E1$, es decir cuando $\Delta E2 - \Delta E1$ es inferior o igual a 1, se considera que el segundo impulso no ha tenido incidencia significativa
15 sobre el color del revestimiento y que la intensidad del impulso es superior o igual a la intensidad nominal tal como se la definió más arriba.

Por el contrario, cuando el segundo impulso provoca un cambio de color significativo ($\Delta E^*2 - \Delta E^*1 > 1$), se
20 considera que el segundo impulso tiene una incidencia sobre el color del revestimiento y que la intensidad luminosa es considerada como inferior a la intensidad luminosa nominal.

Las intensidades luminosas a considerar son, por supuesto, las medidas a nivel de la mesa de trabajo, es
25 decir, a nivel del revestimiento a recocer.

La luz emitida por la lámpara flash presenta, a nivel de la mesa de trabajo, un perfil de intensidad de luz, asimismo denominado perfil de densidad de potencia, al menos una zona donde la intensidad luminosa es superior o
5 igual a la intensidad nominal tal como definida anteriormente, y otras zonas, generalmente en periferia de la zona irradiada, donde la intensidad luminosa es inferior a la intensidad luminosa nominal.

La máscara de irradiación debe estar posicionada
10 entre la lámpara y el revestimiento, de manera de interceptar la totalidad de la luz que, a nivel del revestimiento a recocer, tiene una intensidad luminosa inferior a la intensidad nominal. La máscara puede eventualmente interceptar una escasa parte de la luz que
15 presenta una intensidad superior o igual a la intensidad nominal.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de recocción superficial de un sustrato que comporta un revestimiento, comprendiendo dicho
20 procedimiento:

El desfile del sustrato que comporta el revestimiento a recocer bajo una lámpara flash que emite una luz intensa pulsada, comportando la cara del sustrato dicho revestimiento orientado hacia la lámpara flash,

25 La irradiación del revestimiento a recocer por la luz

intensa pulsada emitida por la lámpara flash a través de una máscara situada, en una posición fija con respecto a la lámpara flash, entre la lámpara flash y el revestimiento a recocer, y que comporta una ranura cuyo eje longitudinal es perpendicular a la dirección de desfile del sustrato, estando reguladas la frecuencia de la lámpara flash y la velocidad de desfile del sustrato de manera que cada punto del revestimiento a recocer reciba al menos un impulso luminoso,

10 Caracterizado por el hecho de que

La distancia entre la cara inferior de la máscara y la superficie del revestimiento a recocer es como máximo igual a 100um,

Y por el hecho de que la forma y la extensión de la ranura son tales que la máscara oculta el revestimiento a recocer en todas las zonas en donde la intensidad luminosa que, en ausencia de máscara, llegaría a nivel del revestimiento a recocer es inferior a una intensidad luminosa umbral, denominada en adelante intensidad luminosa nominal.

Cada vez que se mencione una "lámpara flash" en la presente solicitud, este término designa una lámpara flash única, o bien un conjunto de lámparas flash, por ejemplo de 5 a 20 lámparas, o aún de 8 a 15 lámparas, dispuestas preferentemente en forma paralela entre sí, y asociadas a

uno o varios espejos. Un conjunto tal de lámparas flash y de espejos es utilizado por ejemplo en el procedimiento divulgado en W02013/026817. Los espejos tienen por función dirigir toda la luz emitida por las lámparas en la
5 dirección del sustrato y conferir al perfil de intensidad luminosa una forma deseada en campana truncada que presenta un plato central de intensidad más o menos constante (variando en menos de 5%), y flancos laterales donde la intensidad disminuye progresivamente. Estos espejos pueden
10 ser espejos planos o espejos focalizantes.

Las lámparas flash utilizadas en la presente invención se presentan por lo general en forma de tubos de vidrio o de cuarzo sellados y rellenos de un gas raro, provisto de electrodos en sus extremidades. Bajo el efecto
15 de un impulso 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 comporta por lo general al menos dos rayas de emisión: se trata preferentemente de un espectro continuo
20 que presenta un máximo de emisión en el cercano ultravioleta.

La lámpara es preferentemente una lámpara de xenón. Puede asimismo ser una lámpara de argón, de helio o de criptón. El espectro de emisión comprende preferentemente
25 varias rayas, en particular de largos de onda que van de

160 a 1000 nm.

La duración del impulso de luz (flash) está preferentemente comprendida en un rango que va de 0,05 a 20 milisegundos, en particular de 0,1 a 5 milisegundos. La
5 tasa de repetición (frecuencia) está preferentemente comprendida en un rango que va de 0,1 a 5 Hz, en particular de 0,2 a 2 Hz.

La lámpara, o las lámparas, está preferentemente dispuesta transversalmente a los lados mayores del
10 sustrato. Posee un largo preferido de al menos 1m, en particular de al menos 2m y mismo de al menos 3m, de manera de permitir el tratamiento de los sustratos de gran tamaño.

El condensador está típicamente cargado a una tensión de 500V a 500kV. La densidad de corriente es
15 preferentemente de al menos 4000 A/cm². La densidad de energía total emitida por las lámparas flash, reportada a la superficie del revestimiento, está preferentemente comprendida entre 1 y 100 J/cm², preferentemente entre 2 y 30 J/cm², en particular entre 5 y 20 J/cm².

20 El sustrato que comporta el revestimiento a recocer es preferentemente de vidrio o vitro cerámica. Es preferentemente transparente, incoloro (vidrio claro o extra claro), o coloreado, por ejemplo en azul, gris, verde o bronce. El vidrio es preferentemente de tipo sílico-sodo-
25 cálcico, pero puede asimismo ser de vidrio de tipo boro

silicato o alumino borosilicato. El sustrato posee convenientemente al menos una dimensión superior o igual a 1m, véase 2m y aún 2m. El espesor del sustrato varía por lo general entre 0,1mm y 19mm, preferentemente entre 0,7 y 5 9mm, en particular entre 1 y 6mm, véase entre 2 y 4mm.

El material del revestimiento a recocer puede en principio ser cualquiera, orgánico o mineral, que no sea destruido por el tratamiento de recocción superficial, y cuyas propiedades físicas y en particular de color sean 10 modificadas por este tratamiento.

Se trata preferentemente de un revestimiento mineral, en particular de un revestimiento que comporta una o varias capas de un óxido metálico y/o una o varias capas de un metal, preferentemente de un metal noble, en estado 15 metálico.

En un modo de realización, el revestimiento a recocer comprende preferentemente al menos una capa de un óxido conductor transparente (TCO del inglés *transparent conductive oxide*). Este óxido es preferentemente 20 seleccionado entre el óxido de estaño y de indio (ITO), el óxido de indio y de zinc (IZO), el óxido de estaño dopado de antimonio o de flúor (ATO y FTO), el óxido de zinc dopado de aluminio (AZO) y/o de galio (GZO) y /o de titanio, el óxido de titanio dopado de niobio y/o tántalo, 25 el estanato de cadmio o de zinc.

Un óxido particularmente preferido es el óxido de estaño y de indio, frecuentemente denominado "ITO". El porcentaje atómico de Sn está preferentemente comprendido en un rango que va de 5 a 70%, en particular de 6 a 60%,
5 convenientemente de 8 a 12%. Con respecto a otros óxidos conductores, tales como el óxido de estaño dopado con flúor, el ITO es apreciado por su elevada conductividad eléctrica, autorizando el empleo de bajos espesores para obtener un buen nivel de emisividad o de resistividad.

10 En otro modo de realización, el revestimiento a recocer comporta una o varias capas delgadas de un metal, en particular de un metal noble, típicamente capas a base de plata u oro, preferentemente al menos una capa de plata.

El espesor físico del revestimiento a recocer es
15 convenientemente al menos igual a 30nm, y como máximo igual a 5000nm, preferentemente comprendido entre 50nm y 2000nm.

En el procedimiento de la presente invención, se hace desfilarse el sustrato que comporta el revestimiento a recocer bajo o por delante de las lámparas flash
20 parcialmente enmascaradas por la máscara de irradiación.

A fin de aumentar la eficacia energética del procedimiento, las lámparas flash están preferentemente cercanas al revestimiento a recocer, convenientemente situadas a menos de 20cm, preferentemente a menos de 10cm,
25 y en particular a menos de 5cm. Cuanto más corta es esta

distancia, mayor es la intensidad luminosa a nivel del plano de trabajo (revestimiento a recocer) para una potencia de funcionamiento dada.

La máscara de irradiación comporta una ranura cuyo
5 eje longitudinal es perpendicular a la dirección de desfile del sustrato. La forma más simple de la ranura que garantiza una irradiación homogénea del revestimiento a recocer es el rectángulo. La ranura posee por ende preferentemente una forma sensiblemente rectangular. Otras
10 formas más complejas, menos preferidas, son asimismo contempladas, y la invención no está limitada al modo de realización en el cual la ranura es rectangular. Una ranura en forma de arco, de zigzag o de ondulación sería equivalente a una ranura rectangular con la condición de
15 que el borde anterior y el borde posterior de la ranura sean paralelos, permitiendo la yuxtaposición perfecta (sin vacío) de las zonas de irradiación correspondientes a los impulsos luminosos sucesivos.

El sustrato que comporta el revestimiento a recocer
20 puede ser puesto en movimiento de desfile por medio de todos los medios mecánicos de transporte apropiados, por ejemplo bandas, rodillos, bandejas en translación. El sistema de rodamiento permite controlar y regular la velocidad del desplazamiento.

25 La velocidad de desfile del sustrato debe ser

ajustada en función de la frecuencia de los impulsos y del ancho de la ranura de la máscara, de manera que cada punto del revestimiento reciba al menos un impulso luminoso, en otras palabras la velocidad de desfile debe ser inferior o
5 igual a la relación L/P del ancho de la ranura (L) al período (P) que separa dos impulsos.

Para una frecuencia de irradiación de 1Hz y un ancho de la ranura de 10cm, la velocidad de desfile del sustrato debe así ser como máximo 10cm/segundo. Cuando la velocidad
10 de desfile del sustrato es inferior a L/P , cierto número de puntos reciben dos impulsos luminosos (zona de recubrimiento), lo que no es favorable desde el punto de vista de la eficacia energética del procedimiento. La existencia de una zona de recubrimiento, relativamente
15 estrecha, garantiza sin embargo la continuidad de la zona irradiada en caso de bajas variaciones de velocidad de desfile.

Por consiguiente, en un modo de realización preferido del procedimiento de la presente invención, la frecuencia
20 de la lámpara flash, el ancho de la ranura y la velocidad de desfile son tales que al menos 90%, preferentemente al menos 95%, más preferentemente al menos 98% de los puntos del revestimiento a recocer no reciban un solo impulso luminoso. En otros términos, como máximo 10%,
25 preferentemente como máximo 5%, y más preferentemente como

máximo 2% de los puntos del revestimiento reciben dos impulsos luminosos.

La velocidad del sustrato que desfila está preferentemente comprendida entre L/P y 0,9L/P.

5 La velocidad de desfile del sustrato que comporta el revestimiento a recocer está convenientemente comprendida entre 0,1 y 30m/minuto, preferentemente entre 1 y 20m/minuto, y en particular entre 2 y 10m/minuto.

El ancho de la ranura de irradiación está
10 preferentemente comprendido entre 1 y 50cm, preferentemente entre 5 y 20cm.

El largo de la ranura es sensiblemente igual al ancho del revestimiento a recocer, a saber, por lo general al menos igual a 1m, preferentemente al menos igual a 2m, en
15 particular al menos igual a 3m.

Como se indicó anteriormente, la máscara de irradiación debe estar lo más cercana posible del revestimiento a recocer, es decir la distancia entre su cara inferior y la superficie del revestimiento a recocer
20 no debe superar 1mm, preferentemente no supera 500um, e idealmente es como máximo igual a 100um.

Evidentemente, en el marco de un procedimiento continuo que supone el desfile continuo del sustrato bajo lámparas fijas -o bien el desfile continuo de una lámpara y
25 una máscara con respecto a un sustrato fijo- es imposible

ubicar la máscara directamente en contacto con el revestimiento a recocer. Es indispensable, para ajustar la distancia entre la máscara y el revestimiento a recocer, tener en cuenta las ondulaciones de la superficie del sustrato que repercuten sobre la superficie del revestimiento a recocer.

Es por ende importante comprender que existe no solo una distancia máxima entre la máscara y la superficie del revestimiento, sino también una distancia mínima que debe ser suficiente para garantizar la ausencia de contacto entre la máscara y el revestimiento. Esta distancia mínima depende por supuesto de lo plano del sustrato y/o de la rugosidad del revestimiento. Puede ser por ejemplo de 10um, véase de 20 μ m, o aún de 50 μ m.

La presente invención tiene asimismo por objeto un aparato para la recocción superficial de un sustrato que comporta un revestimiento a recocer, particularmente apropiado a la puesta en obra del procedimiento de la presente solicitud.

El aparato de la presente invención comprende

- una lámpara flash capaz de emitir una luz intensa pulsada,
- un medio de transporte que permite hacer desfilar un sustrato plano que comporta un revestimiento a recocer por delante de la lámpara flash,

- una máscara, situada en una posición fija con respecto a la lámpara flash y el medio de transporte, comportando dicha máscara una ranura cuyo eje longitudinal es perpendicular a la dirección de
5 desfile del sustrato, y que está posicionada de manera que la luz emitida por la lámpara flash sea proyectada a través de la ranura en dirección del sustrato plano que comporta un revestimiento a recocer,

y comporta además medios de regulación de la distancia
10 entre la máscara y el medio de transporte tales, que la distancia entre la cara inferior de la máscara y la superficie del revestimiento a recocer pueda ser ajustada a un valor inferior a 1mm, preferentemente inferior a 500µm, en particular inferior a 100µm.

15 La máscara será realizada preferentemente en un material metálico, típicamente aluminio o cobre.

Podrá estar recubierta de una capa absorbente, o sufrir un tratamiento de anodización que la vuelve absorbente, a fin de absorber toda la luz que intercepta.

20 En este caso, el cuerpo de la máscara estará preferentemente en contacto con un circuito de enfriado, de manera de mantener su temperatura inferior a 100°C, preferentemente inferior a 50°C.

Otra posibilidad es el empleo de una capa reflectora
25 difusora para la máscara, de manera que la luz interceptada

no sea absorbida sino difundida a fin de reducir la intensidad luminosa reflejada y por ende su peligrosidad.

El espesor de la máscara a nivel de los bordes de la ranura debe ser el menor posible, preferentemente inferior a 500um, véase inferior a 200um, o aún inferior a 100um.

A fin de garantizar la rigidez mecánica de la máscara y su enfriamiento, las partes de la misma más alejadas de la ranura pueden ser más espesas. Los bordes de la ranura podrán entonces ser realizados con bisel, de manera que la luz sea interceptada por la parte más fina.

La invención es explicada con mayor detalle en referencia a las figuras.

La figura 1 muestra una fotografía de un sustrato que comporta un revestimiento de Planitherme® ONE irradiado en las condiciones tales como las indicadas anteriormente en ausencia de una máscara. Se perciben estrías horizontales periódicas, espaciadas de aproximadamente 2,6cm.

La figura 2 es la fotografía de un sustrato de Planitherme® ONE tratado según el procedimiento de la invención. Las estrías visibles sobre la Figura 1 han desaparecido totalmente gracias a la interposición de una máscara en las condiciones conformes a la invención.

La figura 3 es un esquema explicativo que muestra el funcionamiento del procedimiento según la invención y, más particularmente, el posicionamiento apropiado de la máscara

de irradiación en relación con el perfil de intensidad luminosa de las lámparas.

En esta figura 3 un sustrato plano 1 continuo que comporta un revestimiento a recocer 2 es transportado por rodillos 6 en la dirección de circulación indicada por la flecha.

El revestimiento a recocer 2 es irradiado con la luz emitida por un conjunto de lámparas 4 y dirigido hacia abajo por medio de un conjunto de espejos 5, a través de una máscara 3. La distancia entre las dos partes de la máscara 3 corresponde al ancho de la ranura longitudinal.

La distancia entre la cara inferior de la máscara 3 y la cara superior del revestimiento a recocer 2 es inferior a 1mm.

En la parte inferior de la figura está representado el perfil de intensidad de un impulso luminoso tal como existiría a nivel del revestimiento a recocer 2 en la ausencia de la máscara 3. La máscara 3 está posicionada de modo tal que la luz que posea intensidad inferior a la intensidad nominal sea interceptada por las zonas opacas de la máscara.