

**DESCRIPCIÓN MODIFICADA CON LA RESPUESTA AL EXAMEN DE FORMA****No. 4868 - EXPEDIENTE NC2017/0002325****PROCEDIMIENTO DE RECOCIDO POR LÁMPARAS FLASH**

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

Es conocida la realización de un recocido local y  
10 rápido (*laser flash heating*) de revestimientos delgados depositados sobre sustratos planos. Para ello se hace desplazar el sustrato con el revestimiento a recocer por debajo de una línea láser, o bien una línea láser por encima del sustrato provisto con el revestimiento  
15 (consultar por ejemplo W02008/096089 y W02013/156721).

El recocido láser permite calentar revestimientos delgados a temperaturas elevadas, del orden de varias cientos de grados, siempre preservando el sustrato subyacente.

20           Más recientemente se ha propuesto reemplazar en tal procedimiento de recocido superficial las fuentes de luz láser, tales como diodos láser, por lámparas de luz pulsada intensa (*IPL, Intense Pulsed Light*), asimismo denominadas lámparas flash. En la solicitud internacional W02013/026817  
25 se propone también un procedimiento de fabricación de un

revestimiento de baja emisividad que comprende una etapa de depósito de una capa delgada a base de plata, seguida de una etapa rápida de recocido superficial de dicha capa con el objeto de disminuir su emisividad y de aumentar su conductividad. Para la etapa de recocido se hace desplazar el sustrato revestido con la capa de plata por debajo de 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, algunas de las cuales son capas de metales nobles depositadas por pulverización catódica al vacío), el Solicitante observó heterogeneidades en el aspecto del revestimiento luego del recocido. La figura 1 muestra un revestimiento Planitherm ONE® luego del recocido con lámparas flash en las siguientes condiciones:

Intensidad de cada pulso de luz:  $35 \text{ J/cm}^2$  ( $35 \text{ kJ/m}^2$ )

Duración de cada pulso: 2,7 ms.

Frecuencia de los pulsos: 0,5 Hz

Velocidad de desplazamiento del sustrato: 0,78 m/min  
(0,013 m/s)

Ancho aproximado de la zona iluminada por la lámpara en el sentido del desplazamiento del sustrato: 10 cm

Distancia entre la lámpara flash y el sustrato: 20 mm

Se observan estrías periódicas, separadas por aproximadamente 2,6 cm, que estaban ausentes en el revestimiento inmediatamente después del depósito del laminado Planitherm ONE®.

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

Luego de numerosos ensayos para explicar mejor este fenómeno indeseable, el Solicitante ha encontrado una solución bastante simple de implementar, que permite  
15 reducir considerablemente, o incluso suprimir totalmente la falta periódica de homogeneidad del sustrato recocido.

Esta solución consiste en interponer entre la lámpara flash y el revestimiento a recocer una máscara opaca provista con una ranura de irradiación. Para que la  
20 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,
- 25 - la frecuencia de la lámpara flash y la velocidad de

desplazamiento del sustrato deben ser tales que cada punto del revestimiento reciba al menos un pulso 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 pulso luminoso, de una determinada duración, más allá de la cual un segundo pulso de una intensidad superior o igual a la del primer pulso y de la misma duración del mismo, no ocasiona cambio de color en el reflejo del revestimiento.

Se denomina cambio de color a la diferencia entre dos colores ( $\Delta E^*$ )

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

tal como lo define el sistema colorimétrico CIE  $L^*a^*b^*$  (iluminando D65). El sistema CIE  $L^*a^*b^*$  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 corresponde a tonos con un componente verde, un valor  $b^*$  positivo corresponde a tonos con un componente amarillo y un valor  $b^*$  negativo corresponde a tonos con un componente azul. En la fórmula anterior  $L_1$ ,  $a_1$  y  $b_1$  son las coordenadas en el espacio colorimétrico CIELab del primer color y  $L_2$ ,  $a_2$ ,  $b_2$  las del segundo.

Cuando se irradia el revestimiento a recocer con un primer pulso de intensidad suficiente, esta radiación provoca un cambio de color del revestimiento ( $\Delta E^*_1$ ). Luego, cuando se repite esta misma radiación con un pulso de la misma energía (misma intensidad, misma duración), el cambio de color adicional provocado lleva a un cambio de color total ( $\Delta E^*_2$ ).

Cuando  $\Delta E_2$  es sustancialmente igual a  $\Delta E_1$ , es decir cuando  $\Delta E_2 - \Delta E_1$  es inferior o igual a 1, se considera que el segundo pulso no ha tenido incidencia significativa sobre el color del revestimiento y que la intensidad del pulso es superior o igual a la intensidad nominal tal como se la definió anteriormente.

Por el contrario, cuando el segundo pulso provoca un cambio de color significativo ( $\Delta E^*_2 - \Delta E^*_1 > 1$ ), se

considera que el segundo pulso tiene una incidencia sobre el color del revestimiento y se considera que la intensidad luminosa es inferior a la intensidad luminosa nominal.

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

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

La máscara de irradiación debe estar posicionada 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  
20 inferior a la intensidad nominal. La máscara puede opcionalmente interceptar una pequeña porción de la luz que presenta una intensidad superior o igual a la intensidad nominal.

La presente invención tiene por objeto un  
25 procedimiento de recocido superficial de un sustrato

provisto con un revestimiento, comprendiendo dicho procedimiento:

El desplazamiento del sustrato provisto con el revestimiento a recocer por debajo de una lámpara flash que  
5 emite una luz pulsada intensa, estando la cara del sustrato de dicho revestimiento orientada hacia la lámpara flash,

La irradiación del revestimiento a recocer por la luz pulsada intensa emitida por la lámpara flash a través de una máscara situada, en una posición fija con respecto a la  
10 lámpara flash, entre la lámpara flash y el revestimiento a recocer, y provista con una ranura cuyo eje longitudinal es perpendicular a la dirección de desplazamiento del sustrato, la frecuencia de la lámpara flash y la velocidad de desplazamiento del sustrato se ajustan de manera que  
15 cada punto del revestimiento a recocer reciba al menos un pulso de luz,

caracterizado porque

la distancia entre la cara inferior de la máscara y la superficie del revestimiento a recocer es como máximo  
20 igual a 100  $\mu\text{m}$ ,

y porque 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  
25 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 preferiblemente 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 dirección del sustrato y conferir al perfil de intensidad luminosa una forma deseada de campana truncada que presenta una meseta central de intensidad más o menos constante (variando en menos de 5%), y flancos laterales donde la intensidad disminuye progresivamente. Estos espejos pueden 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 de un pulso eléctrico de corta duración, obtenido por la descarga de un condensador, el gas se ioniza y produce una luz incoherente particularmente intensa. El espectro de emisión comprende por lo general al menos dos líneas de emisión; se trata preferiblemente de un espectro continuo

que presenta una emisión máxima en el ultravioleta cercano.

La lámpara es preferiblemente una lámpara de xenón. Puede asimismo ser una lámpara de argón, de helio o de criptón. El espectro de emisión comprende preferiblemente  
5 varias líneas, en particular de longitudes de onda que van de 160 a 1000 nm.

La duración del pulso de luz (flash) está preferiblemente comprendida en un rango que va de 0,05 a 20 milisegundos, en particular de 0,1 a 5 milisegundos. La  
10 tasa de repetición (frecuencia) está preferiblemente 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, se dispone preferiblemente transversal a los lados más largos del  
15 sustrato. Tiene una longitud preferiblemente de al menos 1 m, en particular de al menos 2 m e incluso de menos de 3 m, manera fin de permitir el tratamiento de sustratos de gran tamaño.

El condensador se carga típicamente a un voltaje de  
20 500 V a 500 kV. La densidad de la corriente es preferiblemente de al menos 4000 A/cm<sup>2</sup> (40 MA/m<sup>2</sup>). La densidad de energía total emitida por las lámparas flash, con relación a la superficie del revestimiento, está preferiblemente comprendida entre 1 y 100 J/cm<sup>2</sup> (1 kJ/m<sup>2</sup> y  
25 100 kJ/m<sup>2</sup>), preferiblemente entre 2 y 30 J/cm<sup>2</sup> (2 kJ/m<sup>2</sup> y 30

$\text{kJ/m}^2$ ), en particular entre 5 y 20  $\text{J/cm}^2$  (5  $\text{kJ/m}^2$  y 20  $\text{kJ/m}^2$ ).

El sustrato provisto con el revestimiento a recocer es preferiblemente de vidrio o cerámica. Es preferiblemente transparente, incoloro (vidrio transparente o extra claro), o coloreado, por ejemplo en azul, gris, verde o bronce. El vidrio es preferiblemente de tipo sílico-sodo-cálcico, pero puede asimismo ser de vidrio de tipo boro silicato o alumino borosilicato. El sustrato tiene convenientemente al menos una dimensión superior o igual a 1 m, o incluso 2 m y hasta 3 m. El espesor del sustrato varía por lo general entre 0,1 mm y 19 mm, preferiblemente entre 0,7 y 9 mm, en particular entre 1 y 6 mm, o incluso entre 2 y 4 mm.

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

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

En un modo de realización, el revestimiento a recocer comprende preferiblemente al menos una capa de un óxido

conductor transparente (TCO del inglés *transparent conductive oxide*). Este óxido es preferiblemente seleccionado entre el óxido de estaño y de indio (ITO), el óxido de indio y de zinc (IZO), el óxido de estaño dopado  
5 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, el estanato de cadmio o de zinc.

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

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

El espesor físico del revestimiento a recocer es convenientemente al menos igual a 30 nm, y como máximo igual a 5000 nm, preferiblemente comprendido entre 50 nm y  
25 2000 nm.

En el procedimiento de la presente invención, se hace desplazar el sustrato provisto con el revestimiento a recocer por debajo de o por delante de las lámparas flash parcialmente enmascaradas por la máscara de irradiación.

5        A fin de aumentar la eficacia energética del procedimiento, las lámparas flash están preferiblemente cercanas al revestimiento a recocer, convenientemente situadas a menos de 20 cm, preferiblemente a menos de 10 cm, y en particular a menos de 5 cm. Cuanto más corta es la  
10    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 comprende una ranura cuyo eje longitudinal es perpendicular a la dirección de  
15    desplazamiento 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 preferiblemente una forma sustancialmente rectangular. Otras formas más complejas, menos preferidas,  
20    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 que el borde anterior y el borde posterior de la ranura  
25    sean paralelos, permitiendo la yuxtaposición perfecta (sin

vacío) de las zonas de irradiación correspondientes a los pulsos luminosos sucesivos.

El sustrato provisto con el revestimiento a recocer puede ser puesto en movimiento de desplazamiento 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.

La velocidad de desplazamiento del sustrato debe ser ajustada en función de la frecuencia de los pulsos y del ancho de la ranura de la máscara, de manera que cada punto del revestimiento reciba al menos un pulso luminoso, en otras palabras la velocidad de desplazamiento debe ser inferior o igual a la relación  $L/P$  entre el ancho de la ranura ( $L$ ) y el período ( $P$ ) que separa dos pulsos.

Para una frecuencia de irradiación de 1 Hz y un ancho de la ranura de 10 cm, la velocidad de desplazamiento del sustrato debe ser como máximo 10 cm/segundo (0,01 m/s). Cuando la velocidad de desplazamiento del sustrato es inferior a  $L/P$ , cierto número de puntos reciben dos pulsos 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 estrecha, garantiza sin embargo la continuidad de la zona irradiada en caso de bajas

variaciones de velocidad de desplazamiento.

Por consiguiente, en un modo de realización preferida del procedimiento de la presente invención, la frecuencia de la lámpara flash, el ancho de la ranura y la velocidad de desplazamiento son tales que al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, más preferiblemente al menos 98% de los puntos del revestimiento a recocer no reciban un solo pulso luminoso. En otros términos, como máximo 10%, preferiblemente como máximo 5%, y más preferiblemente como máximo 2% de los puntos del revestimiento reciben dos pulsos luminosos.

La velocidad del sustrato que se desplaza está preferiblemente comprendida entre L/P y 0,9 L/P.

La velocidad de desplazamiento del sustrato provisto con el revestimiento a recocer está convenientemente comprendida entre 0,1 y 30 m/minuto (0,00167 m/s y 0,5 m/s), preferiblemente entre 1 y 20 m/minuto (0,0167 m/s y 0,333 m/s), y en particular entre 2 y 10 m/minuto (0,0333 m/s y 0,167 m/s).

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

El largo de la ranura es sustancialmente igual al ancho del revestimiento a recocer, a saber, por lo general al menos igual a 1 m, preferiblemente al menos igual a 2 m,

en particular al menos igual a 3 m.

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 no debe superar 1 mm, preferiblemente no supera 500  $\mu\text{m}$ , e idealmente es como máximo igual a 100  $\mu\text{m}$ .

Evidentemente, en el marco de un procedimiento continuo que supone el desplazamiento continuo del sustrato por debajo de lámparas fijas -o bien el desplazamiento continuo de una lámpara y 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 10  $\mu\text{m}$ , incluso de 20  $\mu\text{m}$ , o incluso de 50  $\mu\text{m}$ .

La presente invención tiene asimismo por objeto un aparato para el recocido superficial de un sustrato provisto con un revestimiento a recocer, particularmente apropiado para la implementación del procedimiento de la presente solicitud.

El aparato de la presente invención comprende

- una lámpara flash capaz de emitir una luz pulsada intensa,
- un medio de transporte que permite hacer desplazar un sustrato plano provisto con 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, comprendiendo dicha máscara una ranura cuyo eje longitudinal es perpendicular a la dirección de desplazamiento 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 provisto con un revestimiento a recocer,

y comprendiendo además medios de regulación de la distancia 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 1 mm,

preferiblemente inferior a 500  $\mu\text{m}$ , en particular inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

La máscara está hecha preferiblemente en un material metálico, típicamente aluminio o cobre.

5 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. En este caso, el cuerpo de la máscara estará preferiblemente en contacto con un circuito de enfriado,  
10 manera fin de mantener su temperatura por debajo de 100 °C, preferiblemente por debajo de 50 °C.

Otra posibilidad es el empleo de una capa reflectora difusora para la máscara, de manera que la luz interceptada no sea absorbida sino difundida a fin de reducir la  
15 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, preferiblemente menos de 500  $\mu\text{m}$ , incluso menos de 200  $\mu\text{m}$ , o incluso menos de 100  $\mu\text{m}$ .

A fin de garantizar la rigidez mecánica de la máscara  
20 y su enfriamiento, las partes de la misma más alejadas de la ranura pueden ser más gruesas. 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  
25 referencia a las figuras.

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

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 provisto con 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 dirigida 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 1 mm.

En la parte inferior de la figura está representado el perfil de intensidad de un pulso luminoso tal como  
5 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 tenga una intensidad inferior a la intensidad nominal sea interceptada por las zonas opacas de la máscara.