

DESCRIPCIÓN

Método para el recocido rápido de una pila de capas delgadas que contienen una capa superior de indio

5

La invención se refiere al campo de capas delgadas inorgánicas, depositadas sobre sustratos de vidrio o de plástico. Se refiere en particular a un proceso de recocido rápido para recocer superficialmente pilas de capas delgadas después de deposición usando una capa superior absorbente de radiación electromagnética.

10

Muchas capas delgadas de minerales se depositan sobre sustratos transparentes, en particular sustratos hechos de vidrio plano o ligeramente curvado, para proporcionar los elementos obtenidos con propiedades particulares: propiedades ópticas, por ejemplo, de reflexión o absorción de radiación en un dominio de longitud de onda dado, propiedades particulares de conducción eléctrica, o incluso propiedades relacionadas con la facilidad de limpieza o la capacidad del material para autolimpieza.

15

Un proceso comúnmente empleado a escala industrial para la deposición de capas delgadas, en particular sobre sustratos para vidriado, es el proceso de pulverización catódica asistido por campo magnético denominado proceso "magnetron". En este proceso, se crea un plasma bajo un alto vacío en las proximidades de un objetivo que comprende los elementos químicos a depositar. Las especies activas del plasma, al bombardear el objetivo, arrancan dichos elementos, que se depositan sobre el sustrato formando así la capa delgada deseada. Se dice que este proceso es "reactivo" cuando la capa se forma a partir de un material que resulta de una reacción química entre los elementos arrancados del objetivo y el gas contenido en el plasma. La principal ventaja de este proceso reside en la capacidad de depositar en una línea determinada una pila muy compleja de capas haciendo que el sustrato se introduzca en sucesión bajo diversos objetivos.

20

25

30

Durante la implementación industrial del proceso magnetron, el sustrato permanece a temperatura ambiente o experimenta un aumento moderado de la temperatura (menos de 80°C), particularmente cuando la velocidad de desplazamiento del sustrato es alta, lo que generalmente es deseable por razones económicas. Esta temperatura moderada, que a primera vista puede parecer una ventaja, es sin embargo un inconveniente en el caso de las capas mencionadas anteriormente, debido a que las bajas temperaturas de deposición generalmente no permiten que se obtenga una resistividad suficientemente baja. Son necesarios entonces tratamientos térmicos para obtener la resistividad deseada.

35

40

Es conocido llevar a cabo un recocido láser local rápido (calentamiento rápido con láser) de recubrimientos delgados depositados sobre sustratos planos. Para hacer esto, se hace circular el sustrato con el recubrimiento que se va a recocer bajo una línea de láser, o, de hecho, se hace pasar una línea de láser sobre el sustrato que lleva el recubrimiento (véase, por ejemplo, los documentos WO2008/096089 y WO2013/156721).

45

El recocido con láser permite que los recubrimientos delgados se calienten durante una fracción de segundo a altas temperaturas, de unos pocos cientos de grados, mientras se preserva el sustrato subyacente.

50

También se ha propuesto reemplazar en un proceso de recocido rápido tan superficial las fuentes de luz láser, como los diodos láser, con lámparas de luz pulsada intensa (IPL), que también se llaman lámparas de destello. En la solicitud internacional de patente WO2013/026817, se propone un proceso para fabricar un recubrimiento de baja emisividad que comprende una etapa de depositar una capa delgada a base de plata, luego una etapa de recocido rápido superficial de dicha capa con el objetivo de disminuir su emisividad y

aumentar su conductividad. En la etapa de recocido, el sustrato recubierto con la capa de plata se hace circular bajo un conjunto de lámparas de destello más adelante de la estación de deposición de la capa.

- 5 Para que el recocido rápido sea efectivo, la capa delgada o pila a recocer debe absorber al menos parte de la radiación electromagnética utilizada. Para mitigar una absorción insuficiente, se ha propuesto depositar en la pila que se va a recocer una capa delgada "provisional" que absorba fuertemente la radiación utilizada. La capa delgada de absorción se puede eliminar después del tratamiento, por ejemplo, mediante lavado, o de hecho se
10 puede elegir para que sea lo suficientemente transparente después del tratamiento térmico.

- Por lo tanto, se conoce, en particular a partir del documento WO2010/142926, usar una capa superior hecha de metal Ti que absorbe eficazmente la radiación infrarroja y que se oxida, en contacto con la atmósfera y bajo la influencia del calor, en TiO_2 . Sin embargo, el
15 dióxido de titanio tiene varios inconvenientes: su índice de refracción es particularmente alto (alrededor de 2,6 a una longitud de onda de 550 nm) y la presencia de una delgada capa de TiO_2 como última capa de una pila de baja emisividad de un vidriado aislante puede disminuir o, por el contrario, aumentar indeseablemente la ganancia solar g del vidriado. Además, la presencia de una capa de TiO_2 sobre los óxidos conductores transparentes (TCO), tal como ITO (óxido de indio y estaño), que sirven como electrodos para células
20 fotovoltaicas o dispositivos electroópticos, puede disminuir la calidad de los contactos eléctricos y complicar el modelado del TCO mediante abrasión láser o ataque químico.

- Otra capa superior absorbente, ya utilizada por el solicitante, es una capa delgada hecha de aleación de SnZn que absorbe fuertemente la radiación infrarroja y se oxida en contacto con la atmósfera y bajo la influencia del aumento de la temperatura en SnZnO . Sin embargo, el
25 espesor de la capa superior de SnZn está limitado a solo unos pocos nanómetros. Para espesores mayores, una oxidación suficiente de la aleación requiere duraciones de exposición a la radiación que son demasiado largas, es decir, velocidades de desplazamiento que son demasiado bajas o potencias láser extremadamente altas. En
30 ambos casos, esto da como resultado un aumento indeseable en los costes de producción asociados con la etapa de recocido.

- La presente invención se basa en el descubrimiento de que el metal indio o una aleación a base de indio se puede usar de manera muy eficaz a manera de una capa superior temporal para recocer rápidamente pilas de capas delgadas. Este metal, aunque es más caro que el
35 titanio o la aleación de SnZn, tiene la ventaja de oxidarse más fácilmente que ellos. Esta facilidad de oxidación permite implementar un recocido superficial a velocidades de desplazamiento mucho más altas que para capas superiores conocidas a base de titanio o SnZn.
40

- Además, cuando se usa indio en forma de una aleación con estaño, la oxidación da como resultado ITO, el óxido conductor transparente más difundido. Por lo tanto, una capa superior hecha de aleación de indio-estaño (InSn) depositada sobre una capa de ITO se fundirá, después de la oxidación, con la capa subyacente de ITO. La idoneidad para la
45 estructuración por ataque químico o láser no disminuye.

- Además, el índice de refracción del óxido de indio (comprendido entre 1,4-1,5) y el de ITO (aproximadamente 1,8) es menor que el del TiO_2 . Cuando se usan capas superiores a base de metal de indio para mejorar la absorbancia de una pila de baja emisividad para vidriados
50 aislantes, la presencia de una capa final hecha de In_2O_3 o de un óxido de una aleación de indio, tal como ITO, tendrá menos repercusiones negativas sobre la ganancia solar que una capa final de TiO_2 .

Un objeto de la presente invención es un proceso de tratamiento térmico que comprende irradiar un sustrato que comprende una lámina transparente, preferiblemente una lámina de vidrio, recubierta en una de sus caras con una pila de capas delgadas, bajo una atmósfera que contiene oxígeno (O_2), con radiación electromagnética que tiene una longitud de onda comprendida entre 500 y 2.000 nm, siendo dicha radiación electromagnética emitida por un dispositivo emisor colocado frente a la pila de capas delgadas, creando un movimiento relativo entre dicho dispositivo emisor y dicho sustrato, para elevar la pila de capas delgadas a una temperatura al menos igual a 300°C durante un breve lapso menor a un segundo y preferiblemente menor a 0,1 segundos, caracterizándose dicho proceso porque la última capa de la pila, que hace contacto con la atmósfera, llamada la capa superior, es una capa de indio o de una aleación a base de indio.

Otro objeto de la presente solicitud es un sustrato para la implementación de dicho proceso. Este sustrato comprende una lámina transparente, preferiblemente una lámina de vidrio, recubierta en una de sus caras con una pila de capas delgadas, cuya última capa, que entra en contacto con la atmósfera, llamada la capa superior, es una capa de indio o una aleación a base de indio, y preferiblemente de una aleación de indio y estaño (InSn).

Finalmente, otro objeto de la presente solicitud es un sustrato que se puede obtener con un proceso tal como se definió anteriormente y se define con más detalle a continuación.

La expresión "aleación a base de indio" se entiende, en la presente solicitud, que significa una aleación que contiene una mayoría de átomos de indio, es decir, más de 50% de átomos de indio con respecto a la cantidad total de átomos metálicos en la aleación.

Se usará preferiblemente una aleación de indio que contiene más del 60%, en particular más del 70% e incluso más preferiblemente más del 80% de átomos de indio con respecto a la cantidad total de átomos de metal en la aleación.

La capa superior de indio o de aleación a base de indio es una capa de metal. Este término abarca, en la presente solicitud, capas en las que todos los átomos están en el estado de oxidación 0 pero también capas ligeramente oxidadas. Específicamente, es muy difícil, o incluso imposible, colocar un depósito por pulverización catódica en ausencia total de oxígeno, que siempre está presente en pequeñas cantidades. Además, la capa superior metálica, cuando se deja al aire libre después de la deposición durante varias horas, o incluso varios días, cambia gradualmente de apariencia, probablemente después de una oxidación superficial. Por último, el solicitante ha observado que la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno (hasta aproximadamente 5% en moles) introducidas en el plasma durante la deposición no afecta de manera adversa la eficacia de la capa superior.

El término "capa superior metálica" abarca, por lo tanto, en la presente solicitud capas superiores que contienen hasta 10% de átomos de oxígeno con relación a la cantidad total de átomos de metal y oxígeno.

Es imposible indicar el espesor real de la capa superior de metal de indio o aleación de indio.

Específicamente, el indio y algunas aleaciones de indio tienen un punto de fusión bastante bajo y probablemente se produce un efecto de deshidratación de las películas sólidas delgadas, ampliamente descrito en la literatura, en particular para películas delgadas de oro o plata. La capa superior de indio o de aleación a base de indio no es, por lo tanto, una capa continua de espesor uniforme, sino que consiste en elementos de forma redondeada, que tienen dimensiones de tamaño submicrométrico. El análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM) llevado a cabo en las capas superiores, antes y después del tratamiento

- térmico, ha revelado que estos elementos de relieve tienen una forma de "pan de azúcar" (picos de forma sustancialmente parabólica). El solicitante ha observado que esta forma característica de los elementos superficiales de la capa superior se conserva después del tratamiento térmico y, por lo tanto, constituye un marcador del sustrato antes del tratamiento térmico, pero también del sustrato obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención. El diámetro de estos elementos de relieve, visto desde arriba, es de unas pocas decenas de nanómetros, y generalmente está comprendido entre 10 y 200 nm.
- El parámetro que permite que la cantidad de material depositado se caracterice de manera más clara y más directa parece ser la masa por unidad de área de la capa superior. Para que esta masa por unidad de área sea independiente del grado de oxidación, se expresará como la masa de todos los átomos de metal (indio y metales aleados) por unidad de área. Esta masa por unidad de área, en principio, no varía significativamente durante el proceso de recocido rápido y, en principio, se encuentra inalterada en el producto final después del recocido.
- Esta masa por unidad de área puede determinarse mediante microsonda electrónica o microanálisis por microsonda de fundición, por ejemplo, una microsonda modelo "SX Five" de la empresa Cameca (15 kV, modo en línea, a 150 nA, en los elementos y líneas: In-L α y Sn-L α). Si es necesario, este microanálisis de microsonda electrónica se puede combinar con un análisis por espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS).
- Esta masa por unidad de área se puede usar para calcular lo que podría denominarse un "espesor equivalente de la capa superior de metal", dividiéndolo por la densidad del material. Una capa de indio puro de una masa por unidad de área de 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ que tiene una densidad teórica de 7,31 g/cm^3 tendría, por lo tanto, un espesor equivalente de 13,7 nm. Sin embargo, este espesor equivalente no tiene en cuenta el aumento en el espesor real de la capa superior debido a la posible oxidación, que puede ser parcial o completa.
- La masa por unidad de área de la capa superior, expresada como la masa de átomos del metal por unidad de área, está comprendida ventajosamente entre 1 y 30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, preferiblemente entre 3 y 25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y en particular entre 4 y 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.
- El tratamiento térmico de acuerdo con la invención da como resultado una oxidación de la capa superficial y, por lo tanto, modifica la fracción de átomos metálicos en la capa superior. Sin embargo, es importante observar que el tratamiento térmico no modifica la cantidad de átomos metálicos por unidad de área de la capa superior y los intervalos de masa por área unitaria indicados anteriormente son por lo tanto válidos para la capa superior antes y después del tratamiento térmico de acuerdo con la invención.
- El indio puede alearse con uno o más de otros metales. El metal o los metales y su proporción atómica en la aleación se deben elegir de modo que, después de la oxidación completa, la absorción de la capa superior sea despreciable con respecto a la absorción de la aleación inicial en el estado metálico.
- Se puede hacer mención por medio de ejemplos no limitantes de tales metales de aleación de Al, Ga, Ge, Zn, Ti, Sn, Bi, Pb, Ad, Ag, Cu y Ni.
- Preferiblemente se usará en particular estaño (Sn) en una proporción comprendida entre 5 y 30% y en particular entre 8 y 20%. En una realización particularmente preferida, ilustrada a continuación en los ejemplos, la capa superior es una capa de una aleación de indio-estaño (InSn), en particular una aleación que contiene aproximadamente 90% de átomos de indio y 10% de átomos de estaño.

El proceso de acuerdo con la invención es particularmente ventajoso para la fabricación de láminas de vidrio destinadas a la fabricación de vidriados aislantes. Estas láminas de vidrio tienen en su superficie una pila de capas delgadas, llamada pila de baja emisividad o baja E, que comprende al menos una capa de metal que refleja la radiación infrarroja, preferiblemente una capa de plata, entre dos capas dieléctricas.

Tales pilas de baja emisividad son conocidas en la técnica. Pueden incluir una sola capa de plata o una pluralidad de capas de plata, por ejemplo, dos o tres capas de plata.

Las láminas de vidrio con apilamientos que incluyen una sola capa de plata son vendidas por el solicitante, por ejemplo, con el nombre comercial Planitherm® One.

Generalmente, la pila de capas delgadas sometidas a un recocido rápido de acuerdo con la invención comprende preferiblemente al menos una capa eléctricamente conductora distinta la capa superior que hace contacto con la atmósfera. Esta capa eléctricamente conductora puede ser una capa de metal, por ejemplo, una capa de plata como se mencionó anteriormente, o de hecho una capa de un óxido conductor transparente.

En una realización del proceso de la presente invención, la penúltima capa del apilamiento de capas delgadas, es decir, la capa situada directamente debajo de la capa superior a base de indio que hace contacto con la atmósfera, es una capa de óxido de indio y estaño (ITO). Esta realización es particularmente ventajosa cuando la capa superior está hecha de aleación de InSn porque el espesor de la capa de ITO formada por la oxidación de la capa superior adicional se suma al de la capa subyacente de ITO y, por lo tanto, disminuye la resistencia de la lámina (R_a) de la misma.

En otra realización, la pila de capas delgadas comprende una capa funcional metálica, en particular a base de plata, colocada entre dos recubrimientos antirreflectantes que incluyen cada uno al menos una capa dieléctrica. El recubrimiento antirreflectante situado entre la capa superior a base de indio y la capa funcional comprende preferiblemente una capa de nitruro de silicio, de un espesor comprendido entre aproximadamente 10 y 50 nm, que hace contacto directo con la capa superior, y una capa de un óxido de metal que tiene un índice de refracción comprendido entre 2,3 y 2,7 y que preferiblemente tiene un espesor comprendido entre 5 y 15 nm, que hace contacto directo con la capa de nitruro de silicio.

El procedimiento de acuerdo con la invención se implementa preferiblemente en condiciones tales que la etapa de recocido térmico rápido por irradiación conduce a una disminución en la resistencia de la lámina y/o la emisividad de la pila de capas delgadas de al menos 15% y preferiblemente de al menos 20%. Esta disminución, por supuesto, incluye la que resulta de la contribución de la capa superior oxidada a la conductividad de la pila completa.

Según una realización preferida, la radiación electromagnética es radiación láser, en otras palabras, el dispositivo emisor es un láser, preferiblemente un láser que emite un rayo láser enfocado en el plano de la capa superior, en forma de una línea láser que irradia simultáneamente todo o algo del ancho del sustrato y preferiblemente todo el ancho del sustrato.

La radiación láser se genera preferiblemente mediante módulos que comprenden una o más fuentes de láser y óptica de conformación y redireccionamiento.

Las fuentes de láser son típicamente diodos láser o láseres suministrados por fibra, en particular láseres de fibra, láseres bombeados por diodo o incluso láseres de disco. Los diodos láser permiten obtener altas densidades de potencia de forma económica con respecto a la potencia de suministro eléctrico, para baja potencia. La mayor parte de los

láseres suministrados con fibra son aún más pequeños, y la potencia por unidad de longitud obtenida puede ser incluso mayor, pero a un costo mayor. La expresión "láseres suministrados por fibra" se entiende que significa láseres en los que el lugar de generación de la luz láser es espacialmente remoto con respecto a su lugar de entrega, suministrándose 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 toma la forma de un disco, por ejemplo, un disco delgado (de aproximadamente 0,1 mm de espesor) hecho de Yb:YAG. La luz así generada se acopla a al menos una fibra óptica que se dirige hacia el lugar de tratamiento. Los láseres de fibra o disco se bombean ópticamente preferiblemente usando diodos láser.

La radiación emitida por las fuentes láser es preferiblemente de onda continua.

La longitud de onda de la radiación láser está comprendida preferiblemente en un intervalo que se extiende de 900 a 1.100 nm y en particular de 950 a 1.050 nm.

En el caso de un láser de disco, la longitud de onda es, por ejemplo, de 1.030 nm (longitud de onda de emisión para un láser de Yb:YAG). Para un láser de fibra, la longitud de onda es típicamente de 1.070 nm.

En el caso de los láseres que no son suministrados por fibra, la óptica de conformación y redirección comprende preferiblemente lentes y espejos, y se usan como medios para posicionar, enfocar y aumentar la uniformidad del haz.

El objetivo de los medios de posicionamiento es disponer la radiación emitida por las fuentes de láser en una línea. Preferiblemente comprenden espejos.

El objetivo de los medios para aumentar la uniformidad es superponer los perfiles espaciales de las fuentes de láser para obtener una potencia por unidad de longitud que sea uniforme a todo lo largo de la línea. Los medios para aumentar la uniformidad comprenden preferentemente lentes que permiten que los haces incidentes se separen en haces secundarios y que dichos haces secundarios se recombinen en una línea uniforme.

Los medios para enfocar la radiación permiten que la radiación se enfoque en la pila de capas delgadas a tratar, y más particularmente en la capa superior absorbente, en forma de una línea del largo y ancho deseados. Los medios de enfoque comprenden preferiblemente un espejo de enfoque o una lente convergente.

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

La óptica de conformación de dichos cabezales ópticos comprende preferiblemente lentes, espejos y prismas y se usan como medios para convertir, enfocar y aumentar la uniformidad de la radiación.

Los medios de conversión comprenden espejos y/o prismas y sirven para convertir el haz circular, que sale de la fibra óptica, en un haz en forma de línea no circular anisotrópico. Para hacer esto, los medios de conversión aumentan la calidad del haz a lo largo de uno de sus ejes (eje rápido, o eje del ancho w de la línea del láser) y disminuyen la calidad del haz a lo largo del otro (eje lento, o eje de la longitud L de la línea del láser).

Los medios para aumentar la uniformidad superponen los perfiles espaciales de las fuentes del láser para obtener una potencia por unidad de longitud que sea uniforme a lo largo de la

línea. Los medios para aumentar la uniformidad comprenden preferentemente lentes que permiten que los haces incidentes se separen en haces secundarios y que dichos haces secundarios se recombinen en una línea uniforme.

5 Por último, los medios para enfocar la radiación permiten que la radiación se enfoque en el plano de trabajo, es decir, en el plano de la pila de capa delgada a tratar, en forma de una línea de la longitud y ancho deseados. Los medios de enfoque comprenden preferiblemente un espejo de enfoque o una lente convergente.

10 Cuando se usa una sola línea de láser, la longitud de la línea es ventajosamente igual al ancho del sustrato. Esta longitud es típicamente de al menos 1 m, en particular de al menos 2 m y, en particular, de al menos 3 m. También se puede usar una pluralidad de líneas opcionalmente separadas, pero dispuestas para tratar todo el ancho del sustrato. En este caso, la longitud de cada línea de láser es preferiblemente al menos de 10 cm, preferiblemente al menos de 20 cm, en particular comprendida en un intervalo que se extiende de 30 a 100 cm, preferiblemente de 30 a 75 cm y en particular de 30 a 60 cm.

20 Por la "longitud" de la línea, lo que se quiere indicar es la dimensión más grande de la línea, medida en la superficie de la pila de capas delgadas, y por "ancho" la dimensión en una segunda dirección perpendicular a la primera. Como es convencional en el campo de los láseres, el ancho (w) de la línea corresponde a la distancia, en esta segunda dirección, entre el eje del haz en el que la intensidad de la radiación es máxima y el punto en el que la intensidad de la radiación es igual a $1/e^2$ veces la intensidad máxima.

25 El ancho promedio de una línea de láser es preferiblemente de al menos 35 μm , en particular está comprendido en un intervalo que se extiende de 40 a 100 μm y en particular de 40 a 70 μm . A lo largo del presente texto, el término "promedio" se entiende que significa la media aritmética. En toda la longitud de la línea, la distribución del ancho es estrecha para limitar tanto como sea posible cualquier falta de uniformidad en el tratamiento. Por lo tanto, la diferencia entre el ancho más grande y el ancho más pequeño es preferiblemente como mucho 10% del valor del ancho promedio. Este valor es preferiblemente como mucho 5%.

30 La óptica de conformación y redireccionamiento, en particular los medios de posicionamiento, pueden ajustarse manualmente o utilizando accionadores que permiten ajustar su posición a distancia. Estos accionadores (típicamente motores o accionadores piezoeléctricos) pueden controlarse manualmente y/o ajustarse automáticamente. En este último caso, los accionadores se conectarán preferiblemente a los detectores y a un circuito de realimentación.

40 Al menos algunos de los módulos del láser e incluso todos ellos se colocan preferiblemente en un recinto sellado que se enfría ventajosamente, en particular enfriado por ventilador, para asegurar su estabilidad térmica.

45 Los módulos láser se montan preferiblemente en una estructura rígida, llamada "puente", basada en elementos metálicos que típicamente están hechos de aluminio. La estructura preferiblemente no incluye una lámina de mármol. El puente se coloca preferiblemente paralelo a los medios de transporte de modo que el plano focal de la línea del láser permanezca paralelo a la superficie del sustrato a tratar. Preferiblemente, el puente comprende al menos cuatro soportes, cuya altura puede ajustarse individualmente para asegurar, cualquiera que sea el caso, que el puente y los medios de transporte sean paralelos entre sí. El ajuste puede lograrse por medio de motores ubicados en cada soporte, ya sea de forma manual o automática en relación con un sensor de distancia. La altura del puente puede modificarse (manual o automáticamente) para tener en cuenta el espesor del

sustrato a tratar, y así garantizar que el plano del sustrato coincida con el plano focal de la línea del láser.

5 La potencia por unidad de longitud de la línea de láser es ventajosamente de al menos 300 W/cm, preferiblemente de al menos 400 W/cm y en particular de al menos 500 W/cm. Incluso es ventajosamente al menos de 600 W/cm, en particular de 800 W/cm e incluso 1.000 W/cm. La potencia por unidad de longitud se mide en el plano focal de la línea del láser, es decir, en el plano de la pila de capas delgadas, también llamado plano de trabajo del equipo.

10 Se puede medir colocando un detector de potencia a lo largo de la línea, por ejemplo, un medidor de potencia colorimétrica, en particular tal como el medidor de potencia Beam Finder (S/N 2000716) vendido por Coherent Inc. La potencia se distribuye ventajosamente uniformemente en toda la longitud de la línea del láser. Preferiblemente, la diferencia entre la potencia más alta y la potencia más baja es inferior al 10% de la potencia media.

15 La densidad de la energía suministrada a la pila de capas delgadas por el dispositivo láser está comprendida preferiblemente entre 20 J/cm² y 500 J/cm² y, en particular, entre 50 J/cm² y 400 J/cm².

20 De acuerdo con otra realización preferida, el dispositivo que emite la radiación electromagnética es una lámpara de luz pulsada intensa (IPL), denominada a continuación lámpara de destello.

25 Tales lámparas de destello generalmente toman la forma de tubos de vidrio o de cuarzo que se sellan y se llenan con un gas noble y que están equipados con electrodos en sus extremos. Bajo el efecto de un impulso eléctrico de corta duración, obtenido descargando un condensador, el gas se ioniza y produce una ráfaga particularmente intensa de luz incoherente. El espectro de emisión generalmente incluye al menos dos líneas de emisión; preferiblemente es un espectro continuo que tiene un máximo de emisión en el ultravioleta cercano.

30 La lámpara es preferiblemente una lámpara de xenón. También puede ser una lámpara de argón, una lámpara de helio o una lámpara de criptón. El espectro de emisión comprende preferiblemente una pluralidad de líneas, en particular a longitudes de onda que varían de 160 a 1.000 nm.

35 La duración de cada pulso de luz está comprendida preferiblemente en un intervalo que se extiende desde 0,05 a 20 milisegundos y en particular desde 0,1 a 5 milisegundos. La velocidad de repetición está comprendida preferiblemente en un intervalo que se extiende de 0,1 a 5 Hz y en particular de 0,2 a 2 Hz.

40 La radiación puede ser emitida por una pluralidad de lámparas colocadas una al lado de la otra, por ejemplo, de 5 a 20 lámparas, o incluso de 8 a 15 lámparas, para tratar simultáneamente una región más grande. Todas las lámparas pueden en este caso emitir destellos simultáneamente.

45 La lámpara preferiblemente se coloca transversalmente a los lados más grandes del sustrato. La lámpara posee una longitud de preferiblemente al menos 1 m, en particular 2 m e incluso 3 m para permitir tratar grandes sustratos.

50 El condensador normalmente se carga a una tensión de 500 V a 500 kV. La densidad de corriente es preferiblemente de al menos 4.000 A/cm². La densidad de energía total emitida por las lámparas de destello, dividida por el área de la pila tratada, está comprendida

preferiblemente entre 1 y 100 J/cm², en particular entre 1 y 30 J/cm² o incluso entre 5 y 20 J/cm².

5 Tales densidades y potencias de alta energía permiten que la pila de capa delgada se caliente muy rápidamente hasta altas temperaturas.

10 Durante el proceso de acuerdo con la invención, cada punto de la pila se eleva preferiblemente a una temperatura de al menos 300°C, en particular 350°C, o incluso 400°C, e incluso 500°C o 600°C. La temperatura máxima normalmente se alcanza en el momento en que el punto de la pila en cuestión pasa debajo del dispositivo radiante, por ejemplo, debajo de la línea del láser o debajo de la lámpara de destello. En un instante dado, solo aquellos puntos de la superficie de la pila que están situados debajo del dispositivo radiante, por ejemplo, bajo la línea de láser, y en las inmediaciones de la misma están normalmente a una temperatura de al menos 300°C. Para distancias a la línea del láser de más de 2 mm, en particular 5 mm, incluida más allá de la línea de láser, la temperatura de la pila normalmente es como máximo de 50°C e incluso de 40°C o 30°C.

20 Cada punto de la pila se eleva a la temperatura máxima del tratamiento térmico durante una duración ventajosamente comprendida en un intervalo que se extiende desde 0,05 a 10 milisegundos, en particular desde 0,1 a 5 milisegundos, o desde 0,1 a 2 milisegundos. En el caso de un tratamiento por medio de una línea de láser, esta duración se establece tanto por el ancho de la línea del láser como por la velocidad de movimiento relativo entre el sustrato y la línea del láser. En el caso de un tratamiento por medio de una lámpara de destello, esta duración corresponde a la duración del destello.

25 El dispositivo de lámpara de destello puede instalarse dentro del sistema de deposición al vacío o fuera del mismo en una atmósfera controlada o al aire ambiente.

30 La radiación láser es reflejada parcialmente por la pila a tratar y se transmite parcialmente a través del sustrato. Por razones de seguridad, es preferible colocar, en el camino de esta radiación reflejada y/o transmitida, medios para detener la radiación. Por lo general, se tratará de chaquetas metálicas enfriadas por un flujo de fluido, en particular agua. Con el fin de evitar que la radiación reflejada dañe los módulos del láser, el eje de propagación del o de cada línea del láser preferiblemente forma un ángulo distinto de cero con respecto a la normal con el sustrato, típicamente un ángulo comprendido entre 5 y 20°.

40 Cuando el sustrato se mueve, en particular en forma de movimiento de traslación, se puede hacer que se mueva usando cualquier medio de transporte mecánico, por ejemplo, usando correas, rodillos o bandejas para proporcionar un movimiento de traslación. Los medios de transporte comprenden preferiblemente un chasis rígido y una pluralidad de rodillos. El paso de los rodillos está ventajosamente comprendido en un intervalo que se extiende de 50 a 300 mm. Los rodillos comprenden preferiblemente anillos de metal, típicamente hechos de acero, recubiertos con cubiertas de plástico. Los rodillos están montados preferiblemente en cojinetes de extremo de baja fricción, típicamente con tres rodillos por cojinete de extremo. Para garantizar que el plano de transporte sea perfectamente plano, la posición de cada uno de los rodillos puede ajustarse convenientemente. Los rodillos se mueven preferiblemente usando piñones o cadenas, preferiblemente cadenas tangenciales, accionadas por al menos un motor.

50 La velocidad del movimiento relativo entre el sustrato y cada fuente de radiación es ventajosamente de al menos 2 m/min o 4 m/min, en particular 5 m/min e incluso 6 m/min o 7 m/min, o incluso 8 m/min e incluso 9 m/min o 10 m/min. En ciertas realizaciones, en particular cuando la absorción de la radiación por la pila es alta o cuando la pila puede depositarse a altas tasas de deposición, la velocidad del movimiento relativo entre el

- 5 sustrato y la fuente de radiación es de al menos 12 m/min o 15 m/min, en particular 20 m/min e incluso 25 o 30 m/min. Para garantizar que el tratamiento sea lo más uniforme posible, la velocidad del movimiento relativo entre el sustrato y cada fuente de radiación varía durante el tratamiento a lo sumo 10% de reluctancia, en particular 2% de reluctancia e incluso 1% de reluctancia con respecto a su valor nominal.
- 10 Preferiblemente, la fuente de radiación permanece estacionaria, y el sustrato se mueve, de modo que la velocidad del movimiento relativo corresponde a la velocidad de desplazamiento del sustrato.
- 15 Otra ventaja del uso de una capa superior de metal de indio o aleación de indio radica en la excelente uniformidad óptica de los sustratos tratados.
- 20 Específicamente, cuando los sustratos grandes que tienen pilas de capas delgadas se tratan mientras circulan rápidamente bajo una línea de láser, se observa con frecuencia un defecto óptico llamado "formación de radios". Esta formación de radios corresponde a un defecto de uniformidad de tratamiento. Cuando la línea del láser debajo de la cual circula el sustrato que porta la capa para recocer no es perfectamente regular, por ejemplo, cuando su espesor o su potencia por unidad de longitud no es estrictamente el mismo a lo largo de la línea del láser, los defectos visibles toman forma de líneas paralelas a la dirección de desplazamiento (formación de radios longitudinal). La formación de radios transversal (perpendicular a la dirección de desplazamiento) también existe, siendo esto debido a irregularidades en la velocidad de desplazamiento.
- 25 Como se mostrará a continuación en los ejemplos, la formación de radios de los sustratos recocidos de acuerdo con la invención es menos pronunciada que la observada con las capas superiores absorbentes de metal Ti o SnZn.
- 30 Como se indicó anteriormente, otro objeto de la presente invención es un sustrato que se puede obtener con el proceso de acuerdo con la invención. Este sustrato tiene, por medio de la última capa de la pila de capas delgadas, una capa de óxido de indio o de un óxido mixto de indio y otro metal. Esta capa es muy delgada y tiene un relieve superficial característico formado por picos parabólicos ("pan de azúcar").
- 35 Este relieve superficial es, en particular, muy diferente del de una capa de ITO depositada por pulverización catódica con magnetrón, que generalmente tiene una varianza (R_a) menor que 1 nm, o incluso menor que 0,5 nm, y que está desprovista de tales elementos característicos.
- 40 La Figura 3 muestra una micrografía de fuerza atómica de la superficie de una capa superior oxidada hecha de ITO (óxido de indio y estaño) después del tratamiento térmico. Se pueden ver granos redondeados yuxtapuestos. El perfil de rugosidad de esta superficie, que se muestra en la figura 4, muestra que cada uno de estos granos corresponde a un pico que tiene una forma sustancialmente parabólica.
- 45 En una realización, el sustrato obtenido mediante el proceso de acuerdo con la invención comprende una lámina de vidrio no templada recubierta en una de sus caras con una pila de capas delgadas que comprende una delgada capa de plata entre dos capas dieléctricas delgadas, la última capa de la pila de capas delgadas, que hace contacto con la atmósfera,
- 50 siendo una capa de óxido de indio u óxido de indio y estaño (ITO) con una masa por unidad de área, expresada como la masa de átomos de metal por unidad de área, comprendida entre 1 y 30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y preferiblemente entre 3 y 25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

La capa de óxido de indio u óxido de indio y estaño (ITO) tiene un relieve superficial con una varianza (Ra) (determinada por microscopía de fuerza atómica (AFM) para un área de 1 μm^2) comprendida entre 1 y 5 nm, la mayoría de los elementos del relieve tienen forma de "pan de azúcar".

5

Los siguientes ejemplos muestran con qué eficacia la radiación láser es absorbida por una capa superior de metal a base de indio, en comparación con una capa superior de metal de titanio (ejemplo 1) y una capa superior de metal SnZn (ejemplos 2 y 3).

10 Ejemplo 1

Se deposita una película delgada de ITO de un espesor de aproximadamente 23 nm por pulverización catódica con magnetrón de un objetivo de cerámica sobre una lámina de vidrio Planilux de 2 mm de espesor.

15

En dos series de muestras de esta lámina de vidrio, se depositan respectivamente las siguientes capas superiores de metal:

- una capa de 4 nm hecha de titanio (ejemplo comparativo) y
- 20 - una capa de (90/10) InSn (ejemplo de acuerdo con la invención) que tiene un espesor equivalente de aproximadamente 5 nm.

25 Antes del tratamiento térmico, las dos series de muestras tienen una resistencia de lámina ($R_{\square}$) de aproximadamente 400 ohmios/ $\square$ y una absorción de luz de aproximadamente el 20%.

Las dos series de muestras se someten a un recocido con láser por medio de un láser bombeado por diodo que emite radiación láser en forma de una línea enfocada en el recubrimiento a recocer:

30

- longitud de onda de la radiación: 915 + 980 nm
- potencia por unidad de longitud: 49 W/mm
- ancho de la línea en el plano focal: 45 μm
- longitud de la línea: 30 cm

35

Las muestras se procesan a varias velocidades debajo de este dispositivo láser, luego se miden la absorbancia de la luz visible y la disminución en el valor de $R_{\square}$ en porcentaje con respecto al valor inicial.

40 Los resultados se recopilan en la tabla 1 a continuación

Tabla 1

	Capa superior hecha de titanio (comparativo)		Capa superior hecha de InSn (de acuerdo a la invención)	
Velocidad de desplazamiento	Absorbancia (%)	Disminución en $R_{\square}$ (%)	Absorbancia (%)	Disminución en $R_{\square}$ (%)
2 m/min	-	-	1	69
3 m/min	1,5	62	1,5	69
4 m/min	2	58	2	68
6 m/min	4	52	5	65

Se observará que los aumentos en la conductividad obtenidos con la capa superior de InSn de acuerdo con la invención son mayores que los obtenidos con la capa superior hecha de titanio de acuerdo con la técnica anterior. El aumento de la conductividad obtenido para una muestra de acuerdo con la invención a una velocidad de 6 m/min es, por lo tanto, mayor (65%) que el obtenido a una velocidad de 3 m/min solo para una muestra con una capa superior de titanio (62%).

Estos resultados muestran que una capa superior hecha de titanio, que se oxida a TiO_2 , puede sustituirse ventajosamente por una capa superior hecha de InSn que produce, después de la oxidación, ITO.

De este modo, las muestras de acuerdo con la invención tienen una única capa de ITO y están ventajosamente exentas de una capa superior hecha de TiO_2 de alto índice que es propensa a modificar desfavorablemente la ganancia solar de un vidriado.

Ejemplo 2

Todas las pruebas se llevaron a cabo en un vidriado formado por una lámina de vidrio Planiclear® que llevaba en una de sus caras una pila de baja E compuesta por las siguientes capas en sucesión:

Si_3N_4 (30 nm)
 TiO_2 (12 nm)
 ZnO (4 nm)
 Ti (0,4 nm)
 Ag (13,5 nm)
 ZnO (4 nm)
 TiO_2 (24 nm)
 Planiclear (4 mm)

Se prepararon cuatro muestras que diferían en la capa superior absorbente depositada por sublimación por magnetrón antes del tratamiento con láser.

Muestra 1 (comparativa): 2 nm de TiO_2
 Muestra 2 (comparativa): 3 nm $\text{Sn}_x\text{Zn}_{(1-x)}$ ($x = 0,35$)
 Muestra 3 (de acuerdo con la invención): 2,8 nm de InSn
 Muestra 4 (de acuerdo con la invención): 8,4 nm de InSn

Las cuatro muestras se sometieron a un tratamiento térmico mediante una línea de láser de una potencia por unidad de longitud de 25 W/mm (longitud de onda de 915 nm y 980 nm; ancho de la línea en el plano focal de 45 μm , longitud de la línea 30 cm). La Tabla 2 a continuación indica las velocidades de desplazamiento de los sustratos, la absorción visible antes y después del tratamiento con láser y la resistencia de la lámina antes y después del tratamiento con láser.

Tabla 2

Muestra	Velocidad de desplazamiento (m/min)	Absorción (%)		$R_{\square}$ (ohms/ $\square$)		Visibilidad de formación de radios
		Antes	Después	Antes	Después	
1 (comparativa)	3	8,5	5,7	2,61	2,04	3,5
2	5	23,1	6,1	2,66	2,03	2,0

(comparativa)						
3 (invención)	5	19,3	5,4	2,69	2,19	1,25
4 (invención)	15	32,0	5,8	2,61	2,05	1,0

Se observará que las cuatro muestras tienen, después del tratamiento térmico, valores de absorción y resistencia de la lámina que son aproximadamente equivalentes. Para la muestra 4 que lleva una capa absorbente de 8,4 nm hecha de InSn, estos resultados se han podido obtener sin embargo con una velocidad de tratamiento tres veces mayor que la utilizada para la capa absorbente de SnZn de la técnica anterior (muestra 2).

Además, se puede ver claramente en la última columna de la tabla que la "formación de radios" de las muestras tratadas de acuerdo con la invención es significativamente menos visible que el de las muestras comparativas.

La visibilidad de la formación de radios es evaluada por un operador a simple vista de acuerdo con el siguiente esquema de marcación:

- se atribuye una calificación de 1 cuando no hay ninguna falta de uniformidad perceptible a la vista,
- se atribuye una calificación de 2 cuando las faltas de uniformidad localizadas, limitadas a ciertas zonas de la muestra, son perceptibles a la vista bajo iluminación difusa brillante (> 800 lux),
- se atribuye una calificación de 3 cuando las faltas de uniformidad localizadas limitadas a ciertas zonas de la muestra son perceptibles a la vista bajo iluminación estándar (< 500 lux), y
- se atribuye una calificación de 4 cuando las faltas de uniformidad que se extienden sobre toda la superficie de la muestra son perceptibles a la vista bajo iluminación estándar (< 500 lux).

Ejemplo 3

Se preparan dos series de muestras de tipo Planitherm que difieren en la capa superior absorbente utilizada:

Serie 1 (de acuerdo con la invención): InSn 8,4 nm

Serie 2 (comparativa): SnZn 5 nm

La absorción de luz de las dos series de muestras antes del tratamiento con láser es de alrededor del 35%.

Las muestras de cada serie se someten a un tratamiento térmico, a diversas velocidades de desplazamiento, bajo una línea de láser que tiene las mismas características que en el ejemplo 2.

La Figura 1 muestra la variación en la absorción de la luz visible (en %) de las muestras después del tratamiento con láser en función de la velocidad de desplazamiento del sustrato.

Se observará que a bajas velocidades de desplazamiento (menos de 10 m/minuto) la absorción de luz de las muestras de las dos series es aproximadamente equivalente (alrededor 5-10%). A medida que aumenta la velocidad de desplazamiento, se acentúa la diferencia de absorción entre las dos series: las muestras de acuerdo con la invención conservan una absorción relativamente baja (inferior al 10%) incluso a altas velocidades de

desplazamiento (30 m/minuto), mientras que para las muestras que utilizan una capa superior de SnZn, la absorción aumenta enormemente con la velocidad de desplazamiento.

5 La figura 2 muestra la variación en el aumento de la conductividad después del tratamiento térmico en función de la velocidad de desplazamiento del sustrato. El aumento en la conductividad se define como la diferencia entre el R_{inicial} (antes del tratamiento térmico) y el R_{final} (después del tratamiento térmico) dividido por el R_{inicial} .

$$\text{Aumento (\%)} = (R_{\text{inicial}} - R_{\text{final}}) / R_{\text{inicial}}$$

10

Se observará que, a bajas velocidades de desplazamiento, hasta aproximadamente 15 metros por minuto, el aumento en la conductividad es aproximadamente equivalente para las dos series de muestras, aproximadamente 20%. Por el contrario, a una velocidad de desplazamiento de 30 metros por minuto, el aumento de la conductividad después del tratamiento térmico es dos veces mayor para las muestras que llevan una capa superior de InSn de acuerdo con la invención que aquellas que llevan una capa superior de SnZn comparativa.

15