[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1132530A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192103.4

[51]Int.Cl[6]

C23C 14/20

[43]公开日 1996 年 10 月 2 日

[22]申请日 94.3.21

[30]优先权

[32]93.5.14 [33]US[31]08/062,390

[86]国际申请 PCT/US94/03059 94.3.21

[87]国际公布 WO94/26950 英 94.11.24

[85]进入国家阶段日期 95.11.14

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 W·B·罗宾斯 L·克里斯滕森

R·E·福尔克曼 R·M·亚西斯

L·M·阿吉拉尔

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

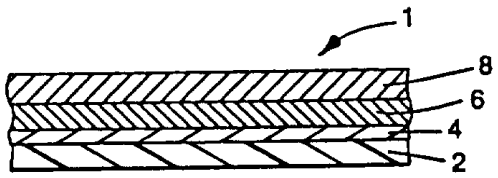
C23C 14/02

权利要求书 2 页 说明书 29 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 金属薄膜及其制品

[57]摘要

本发明涉及一种金属薄膜。它包括一层有机聚合物衬底（2），该衬底具有硫-活性表面（4），其上粘附有汽相沉积的金属层（6）。金属层上也可有一金属卤化物层（8），以提供金属层的去极化能力。也揭示了制备和应有这种金属薄膜的方法。可应用这种金属薄膜作为其中元件的制品有生物医药电极（包括可透过射线的去纤颤电极）、窗玻璃薄膜、光学反射器和挠性电路等。



权 利 要 求 书

1. 一种金属薄膜，其特征在于它包括有机聚合物衬底，有机聚合物衬底上的硫-活性表面和通过硫-金属相互作用粘附于有机聚合物衬底的金属薄膜。

2. 如权利要求 1 所述的金属薄膜，其特征在于有机聚合物包括聚烯烃、聚酯、经过预处理去除了某些氟原子的氟化烯烃或聚碳酸酯，金属层包括铬、钛、镍、铜、锡、铟、金、银和它们的合金，金属在低压空间中被蒸发并淀积在硫-活性表面，形成金属-硫键、配位键或两者。

3. 如权利要求 1 所述的金属薄膜，其特征在于硫-活性表面是由在有机聚合物衬底中混入含硫化合物而产生。

4. 如权利要求 1 所述的金属薄膜、其特征在于硫-活性表面是经操作有机聚合物衬底表面涂上含硫化合物，生成有机硫表面而制得，且可任选地对有机聚合物表面进行预处理，以产生准非晶态表面。

5. 如权利要求 4 所述的金属薄膜，其特征在于有机硫表面是经有机聚合物与含硫气体或蒸汽间的等离子诱导反应而制得，含硫气体或蒸汽包括烷基硫醇、羟烷基硫醇、硫化氢、烷基硫化物、二硫化碳或其它硫化物气体。

6. 如权利要求 1 所述的金属薄膜，其特征在于硫-活性表面是经有机聚合物衬底上溢流涂布水性分散体而制得的磺化表面层。

7. 如权利要求 1～6 所述的金属薄膜，其特征在于还包括附加于金属层暴露表面或在金属层暴露表面上形成的金属卤化物层。

8. 一种生物医学电极，其特征在于它包括：

a)能与皮肪接触的离子导电介质，以及

b)离子导电介质与生物医学仪器间相互电联系的装置，其中电联装置包括如权利要求1～7中所述的金属薄膜。

9. 一种窗玻璃薄膜，其特征在于它包括如权利要求1～6中所述的金属薄膜。

10. 一种光学反射器，其特征在于它包括如权利要求1～6中所述的金属薄膜。

11. 一种挠性电子电路，其特征在于它包括如权利要求1～6中所述的金属薄膜。

12. 一种制造金属薄膜的方法，其特征在于它包括如下步骤：

a)在有机聚合物衬底上形成硫-活性表面，以及

b)在硫-活性表面上淀积金属，引起硫-金属作用以形成金属层。

13. 一种生物医学电极，其特征在于它包括：

a)含有权利要求1～7所述金属薄膜导电体。

b)离子导电介质区，它的面积周界与电导体接触，定出一条边缘，

c)与离子导电介质区和导电体接触并有开口的绝缘材料层，通过上述开口露出离子导电介质区，绝缘材料层覆盖离子导电介质的周界和边缘。

14. 如权利要求13所述的生物医学电极，其特征在于电极可透过X-射线。

说　明　书

金属薄膜及其制品

发明所属技术领域

本发明涉及金属薄膜和有效地使用这种金属薄膜的制品。

发明背景

美国专利 4,257,424(属于 Cartmell)揭示了银不能很好地用于真空淀积,因为真空淀积的银不能牢固地被如聚酯薄膜之类的衬底所固定。

美国专利 4,848,348(属于 Craighead)揭示了将银淀积于上底漆的有机薄膜表面,底漆包含粘合剂和粉末颗粒,这比使用等离子体处理过的薄膜较好。

美国专利 3,255,099(Wolinski)揭示了将常压电晕处理用作有机薄膜上底漆方法。在使用的无机试剂中包括硫化氢。

日本专利公开 61-59,526 揭示了在表面淀积了 200Å 厚的 H_2S。

发明概况

这些通过制品一种金属薄膜克服了现有技术中的缺陷,这种金属薄膜包括有机聚合物衬底、位于有机聚合物衬底上的硫-活性(sulfur-reactive)表面以及经硫-金属间相互作用粘附于有机聚合物表面的金属层。

"硫-活性表面"是指由于存在具有硫官能(Sulfur functionality)的组合物,有机聚合物衬底表面已成为有活性的。

本发明的一个实施方案是在有机聚合物衬底本体中使用如硫酸钡之类的含硫化合物,使得金属层比没有这种含硫化合物时更牢固地粘附于有机聚合物衬底表面。

本发明的另一个实施方案是使用与有机聚合物衬底表面反应的含硫化合物，如硫化氢，以便产生有硫官能的表面。

本发明的第三个实施方案是使用磺化的有机聚合物衬底表面，即磺化聚酯。

“硫金属相互作用”是指共价键合、配位键合或两者的结合，视硫官能组合物的类型和所用的金属层类型而异。

根据本发明，在有机聚合物衬底上存在硫官能被用来提高金属如银与衬底间的粘合能力。

按照本发明第一个实施方案，通过在聚合物制造过程中制成后混入含硫化合物对有机聚合物衬底进行改性，当金属在汽相淀积过程中与衬底表面接触时，上述含硫化合物对金属有反应活性。

按照本发明第二个实施方案，通过将有机聚合物衬底表面暴露于真空辉光放电或等离子体下，而对有机聚合物衬底了改性。产生等离子体的气体含有含硫化合物。有机聚合物和等离子体传递的含硫化合物间的反应产生了含碳-硫共价键的有机-硫(organic-sulfur)表面。

硫-活性表面是适于经金属-硫相互作用将金属粘附于这种上过底漆表面的上底漆反应表面。

本发明的一个特征是利用打底的硫-活性表面与汽相淀积的金属产生金属-硫相互作用而容易地形成持久的金属薄膜。

本发明的另一个特征是用硫-活性的表面与如银之类的金属层形成配位键或共价键。

本发明的再一个特征是能在有可接受或优良性能的有机聚合物衬底表面上形成极薄的汽相淀积贵金属层。当用贵金属形成薄膜时，这种能力可使生产金属薄膜的成本降至最低。

本发明的一个优点是在形成金属薄膜时避免了使用金粉油墨。金粉油墨与金属颗粒大小、合适粘合剂的选择和使用方法有关，为获

得可接受的导电率常需高的涂层重量。因此，含过高涂层重量的金粉油墨产生在医疗成像过程中射线透射率极差的生物医学电极金属薄膜。

本发明的另一个优点在于：使用金属丸之类普通和非精制金属原料，它们可以气化而镀覆在有机聚合物衬底的硫-活性打底表面。这种金属的真空淀程保证形成非常薄而均一的表面，产生可接受的高导电率并使辐射不透明度减到最小，以便至少获得对辐射的半透明性以至透明性。而且，使用金属真空淀积可最大程度地纯化金属涂层。

本发明的另一个优点在于：对有机聚合物衬底进行打底冷敷，可使金属与薄膜分层脱开降至最低，并减少了腐蚀作用。在本发明实施方案中，现已发现，使用本发明的硫-活性表面汽相淀程金属，其粘合强度可以使得在金属层与有机聚合物衬底间粘合破坏之前就会先发生有机聚合物的内聚破坏。

本发明的再一个优点在于：在不损害金属薄膜导电性的情况下使用最少量的导电贵金属如银。

本发明也包括生物医学电极，这种电极包括：导电体；一个离子导电介质区（它的面积的周边与该导电体接触，并定出一条边缘）；一层不导电材料，它与离子导电介质区和导电体接触，并具有一个开口，离子导电介质区通过该开口露出；而不导电材料层复盖着离子导电介质的周边和所述的边缘。

为了更好地理解本发明，在简单地描述了附图后将进一步描述本发明的实施方案。

附图简介

图 1 是本发明金属薄膜的剖面图。

图 2 是用于诊断哺乳动物患者心脏情况的生物医学电极的顶视图，该电极含有本发明的生物医学导电体。

图 3 是图 2 中生物医学电极的横截面视图。

图 4 是用于长期诊断心脏情况时，含本发明生物医学导电体的临测生物医学电极的透视图。

图 5 是图 4 中鉴测生物医学电极的横截面视图。

图 6 是拉掉脱卸垫片(release liner)的，用于临测心脏状况和突发状态下心脏去纤颤的监测-去纤颤生物医学电极的透视图。

图 7 是图 6 中监测-去纤颤生物医学电极的横截面视图。

发明的实施方案

有机聚合物衬底

用作衬底的有机聚合物是那些可制成适于各种金属镀膜的薄膜的聚合物。有机聚合物的非限制性例子为聚烯烃、聚酯、氟化聚烯烃(如聚四氟乙烯)以及聚碳酸酯。如果使用更完全氟化聚烯烃，除去至少一部分取代的氟原子(fluorination)的预处理是必需的。在这些有机聚合物中，对于已知的用途，聚酯是优选的。在聚酯中，聚对苯二甲酸乙二醇酯是最优选的。有机聚合物可具有任何对最终用途可接受的厚度。

对于生物医学电极导体用途来说，用作衬底的有机聚合物厚度在约 6μm～约 500μm，较好地在约 25μm～约 250μm，最好在约 25μm～约 175μm。

对于窗玻璃镀膜用途来说，衬底厚度在约 4μm～约 600μm，较好在约 20μm 的约 250μm，最好在约 25μ～175μm。

对于光学反射器用途来说，衬底厚度在约 4μm～600μm，较好的在约 20μm～约 250μm，最好地在约 25μm～约 175μm。

对于挠性电路来说，衬底厚度在约 4μm～约 600μm，较好在约 20μm～约 250μm，最好在约 20μm～约 200μm。

任选地，用于涂施硫底漆的有机聚合物衬底可采用如在美国专利 4,822,451 和 4,879,176(都属于 Ouderkirk 等)中揭示的用于半

结晶聚合物，称作闪光灯处理的技术作准备处理。现已知；闪光灯处理可在聚酯衬底上产生准非晶态微表面。有机聚合物衬底较佳在上述专利中所揭示的条件下进行闪光灯处理以便按本发明第二个实施方案更好地制备有机聚合物表面用于等离子体生成粘合力高的硫-活性表面。

硫-活性表面

在本发明第一个实施方案中，已知在有机聚合物衬底本体中混入含硫化合物填料提高了聚合物复合材料的内聚强度或产生聚合物复合材料的不透明度。出人意料的是，这种含硫化合物也产生了比不含这种含硫化合物的聚合物衬底所产生的粘合性更好的金属层粘合性。

这种增加粘合性的机理还不完全清楚。如果不考虑具体的理论，可以认为含硫化合物提供了金属可用金属-硫相互作用与之相粘附的硫-活性表面。

包含含硫化合物的有机聚合物是买得到的，如 ICI 329 和 ICI 339“Melinex”牌聚酯薄膜（购自 ICI Americas of Hopewell，VA），这种聚酯薄膜含有硫酸钡填料。

在本发明第二个实施方案中，有机聚合物衬表面（较好是用闪光灯处理成为准非晶态的表面）用含硫化合物进行打底，以便产生有机硫表面。

有机硫表面是由等离子体引发的有机聚合物与含硫气体或蒸汽的反应而形成的。含硫化合物的非限制例子为烷基硫醇、羟烷基硫醇、硫化氢、硫醚、二硫化碳和其他硫化气体。含硫化合物较好是硫化氢气体。

与电晕处理技术中采用的反应条件不同。采用在压力明显低于常压的容器中的真空辉光放电或等离子体使含硫化合物与有机聚合物表面反应。有机聚合物表面与等离子体中的含硫气体或蒸汽间的

反应产生具有碳-硫共价键的有机硫表面。因此，按本发明的形成了均一的有机硫表面作为与金属反应的底漆表面。

在本发明第三个实施方案中，可根据本行业中熟练技术人员已知的技术在有机聚合物衬底上用溢流涂布(flood coating)法涂敷含水分散体制成磺化的表面。这种技术公开于美国专利4,052,368(属于Larson)。市售有磺化表面的聚合物是购自Hoechst Chemicals的"Hoechst"SA聚酯薄膜。

硫-活性表面是薄的，但可视所提供的表面类型和所使用的本发明实施方案而加以控制。硫-活性表面可以是连续的或不连续的，视硫-活性表面厚度和所使用的本发明实施方案而定。

当使用本发明第一个实施方案时，有机聚合物本体中存在的含硫化合物在衬底表面提供了硫官能。由于有机聚合物衬底本体中含硫化合物的颗粒性，硫-活性表面是不连续的。

当使用本发明第二实施方案时，硫官能改性的表面厚度较好在几个毫微米的数量级。该表面可以是连续或不连续的。如用XPS(ESCA)测定的那样，有机聚合物表面上现场形成的有机硫表面在不连续的亚单分子层(Submonolayer)到厚约10nm的连续层的范围。硫官能改性的表面宜在约0.5nm(约单层)～约5nm，较好在1nm～3nm厚。

当使用本发明第二个实施方案时，任何取向(orientation)处理后，有机硫表面厚度在约0.1μm～10μm之间。该表面可以是连续的或非连续的。

金属层

对本发明有用的金属依制成金属薄膜所需的材料性质(如导电性)而定。金属的非限定性例子：包括铬、钛、镍、铜、锡、铟、金、银以及它们的合金。优选银，因为它可获得最佳的导电性。金属在低压容器中被蒸发并淀积，以便与硫-活性表面反应形成金属-硫键，配位键或

两者。最好在使用银时，XPS(ESCA)显示形成了银-硫键。

金属层可具有任何对最后用途可接受的厚度。

对于将电信号送到哺乳动物的，用以去纤颤、组织起搏(pacing)刺激或(心)电复律的生物医学电极中的导体用途来说，金属层的厚度在约 100nm～约 650nm 之间，较好在约 300nm～约 500nm 之间。对于从哺乳动物接受电信号的，用以诊断或监控过程的生物医学电极中的导体用途来说，金属层的厚度在 50nm～约 300nm 之间，较好在 100nm～约 250nm 之间。

对于窗玻璃镀膜来说，厚度为约 0.5nm～约 600nm，较好在约 2nm～约 25nm，最好在约 10nm～约 13nm 之间。

用于光学反射器时，厚度为约 10nm～约 1000nm，较好为约 15nm～约 300nm，最好为约为 20nm～约 200nm。

对于挠性的电路用途来说，厚度为约 10nm～约 50μm，较好为约 30nm～约 30μm，最好为约 100nm～约 10μm。

这些厚度范围是宽的，因不同用途可能用到所定范围的两端处厚度的金属层。

任选的金属卤化物层

对某些用途，特别是用作生物医学电极中导体时，在金属层暴露的表面上宜于加上或形成任选的金属卤化物层。在有用的卤化物中，氯化物是优选的。金属卤化物中最好使用与金属层相同的金属。金属卤化物层与金属层相互作用，以使在给病人进行高压和高电流强度去纤颤后的金属薄膜去极化。保健医生最需要的是能迅速去纤颤复原的生物医学电极。

对用于去纤颤或刺激目的的生物医学电极中导体而言，金属卤化物层厚度为 100nm～约 900nm，较好为约 500nm～约 700nm。对用于诊断或监控目的的生物医学电极中导体而言，金属卤化物层厚度为约 5nm(产生不连续层)～约 300nm。较好为 80nm～150nm。

硫-活性表面的制备方法

在本发明第一个实施方案中，有机聚合物在聚合前或聚合后与硫酸钡之类的含硫化合物相混合。市售的聚酯薄膜已作过说明，且它对避免制造衬底特别有用。

在本发明第二个实施方案中，硫-活性表面包含有机硫表面。

在本发明第三个实施方案中，按上述技术制造磺化表面。

在优选的第二个实施方案中，有机硫表面是将有机聚合物衬底表面暴露于真空辉光放电或等离子体而制备的。产生这种等离子体的气体是含硫化合物，较好是硫化氢。

目前优选的含硫化合物等离子体反应的条件为：电压约为4～10KV，电流强度为约0.04～0.08A/m(以0.15m/sec处理的衬底宽度)，气体流速为约70～约700sccm(0.08～约0.75g/m^2(处理的衬底)]，线速度为约10～300mm/sec。同样对于等离子体反应，电极与衬底的间距为约10～30mm，电极间距在上述范围内时，容器压力为约0.7Pa～12Pa。O_2和H_2O的容器压力也应尽可能减小，较好低于1×10^{-2}Pa。电极是管形，可用不锈钢，或较好用钛制成，电极被通过电极管形结构和空气流或水冷却。

等离子体引发的含硫气体与衬底表面的反应导致在衬底是形成有机硫表面。XPS(ESCA)分析表面在有机聚合物表面形成有机硫价键。

这一有机硫表面是用于金属层汽相淀积的打底表面。

金属层的制备方法

金属层是由金属在衬底的硫-活性表面，较好为有机硫表面上真空蒸发淀积而形成。对本行业中熟练技术人员已知的非限制性蒸发技术包括加热方法(如电阻法、感应法和电子束法)和其他物理汽相淀积技术(如溅射)。

由于金属氧化的倾向，金属淀程时所用的O_2和H_2O容器压力

视汽相淀积所选择的金属而定。

当金属是银时，O_2 和 H_2O 压力可以高达约 7×10^{-2}Pa。

任选的金属卤化物层制备方法

任选的金属卤化物层可直接由金属层制备或由单独的淀积步骤制成。当现场制取时，非限制性的技术包括化学或电化学氧氯化方法。

非限制性的淀积技术包括使用电阻或感应加热技术的真空蒸发；或由氯化银之类的金属卤化物含水溶液进行的溶液淀积。

当描述了多种成层技术后，可以将方法步骤结合成真空容器中的一个单程，以便在优选的实施方案中，硫化氢处理、银和氯化银淀积可在有机聚合物衬底表面依次进行。按照上述方法，较佳地先用闪光灯处理技术对有机聚合物衬底作准备处理。

本发明的应用

图 1 表示本发明的金属薄膜 1。衬底 2 有形成在其上的硫-活性表面 4(较好为有机硫表面)，在硫-活性表面上淀积金属层 6。也可如图所示，金属卤化物层 8 任选地淀程在金属层 6 上。

生物医学电极

把本发明金属膜用作生物医学导电体的生物医学电极可用于诊断或监测、经皮电神经刺激(TENS)、去纤颤、(心)电复律、组织起搏刺激，或用于电外科中作为分电板。在最基本的形式中，生物医学电极是将电流转化为离子流或将离子流转化为电流的转换器。电极至少包括与反映接触的离子导电介质和作用于离子导电介质和生物医学仪器之间的联系装置。

图 2 和 3 表示位于脱卸垫片 12 上的一次性使用的诊断心电图(ECG 或 EKG)电极 10 或 TENS 电极 10。电极 10 包括除去保护性释放垫片 12 时与病人皮肤接触的生物适应和粘合性的离子导电介质区 14。电极 10 包括本发明的电联系装置，上述电联系装置含有生

物医学导电体16，而导电体16包括与离子导电介质区14相接触的导电界面部分18和不与离子导电介质区14相接触而与电气设备(未标出)机械或电接触的接头部分20。接头部分20的内表面可切有120°至约270℃，半径为约2mm至约5mm的弧形槽，以便更牢固地与电极夹的夹具延长部分相连。

导体16表示为多层结构(类似于图1所示的结构)，它包括带有硫-活性表面25的不导电柔韧聚合物膜衬底24、淀程在硫-活性表面25上并与之相互作用的金属层26和任选的金属卤化物层28。导电体16的导电界面部分18包括淀积在面向导电介质区14的聚合物薄膜衬底24一侧的硫-活性表面25上的金属层26、涂在金属层26上的接触导电介质区14的任选的金属卤化物层28。因为与电气设备的电和机械接触无需去极化，任选的金属卤化物层28无需延伸至接头部分20。

可以预见，典型的EKG导体元件16是薄而柔韧的。聚合物薄膜衬底24的厚度通常为约20μm～约150μm，较好为约75～100μm。

当用于诊断、监测或TENS时，作为汽相淀积层的金属层26的厚度为约80～100μm。当用于去纤颤、组织起搏刺激或心电复律时，金属层26的厚度为约100nm～300nm，较好地为约200nm，以便至少达到50个去纤颤脉冲。

当用于诊断、监测或TENS时，汽相淀积时的任选金属卤化物层28的厚度在约100～350nm，较好地为约200nm。当用于去纤颤、组织起搏刺激或心电复律时，任选的金属卤化物层28的厚度为约500～700nm，较好地为约600nm。

目前优选的聚合物薄膜衬底24为聚酯薄膜如购自Minnesota Mining and Manufacturing Company of St. Paul, MN的“Scotchpar”或购自ICI Americas of Hopewell, VA的“Melinex” ICI 329

或 ICI 339 薄膜。

目前将汽相淀积的银优选为金属层 26。

为增加电极夹(未示出)和导电之件 16 的接头部分 20 之间的机械接触,可将衬有粘合剂的聚乙烯带粘在接头部分 20 上,贴在与带有导电层 26 的侧面 22 相反的那一侧上。购自 3M 公司的称为"Blenderm"带的外科用带可用于这个目的。

离子导电凝胶和粘合剂可用作导电介质 14。离子导电压敏粘合剂组合物的非限制性例子为美国专利 4,524,087、4,539、996、4,554,924 和 4,848,353(都属于 Engel);欧洲专利公开 0,322,098(属于 Duan)和 0,542,294(属于 Uy 等)中所揭示的固态导电聚合物组合物以及美国专利 RE 31,454(属于 Hymes)、4,391,298(属于 Cahalan)、4,699,146 和 4,750,482(都属于 Sieverding)所揭示的粘合剂。

另一类可使用本发明生物医学电极的诊断过程是较长期地监测病人心脏的电波形,以便检测不正常的波形。一个优选的生物医学电极结构公开于美国专利 5,012,810(属于 Strand 等)。本发明的金属薄膜可用作该专利所示任一实施方案的导体元件。本发明金属薄膜较好地用作美国专利 5,012,810 中图 2,3 和 4 所示实施方案的生物医学电极中的生物医学导电体。

图 4 和图 5 基本上分别相应于美国专利 5,012,810 的图 2 和图 3。电极和包括绝缘体结构 41 和导电体元件 42。

绝缘体结构包括第一和第二部分(Section)44 和 45,两者一起确定了绝缘体结构 41 的相对侧面 46 和 47。如图 5 所示,部分 44 和 45 各自包括延长的边缘(edge)部分 50 和 51。边缘部分 50 和 51 分别包括边界(border)部分 52 和 53。边界部分 52 和 53 分别包含部件 44 和 45 的周边部分并分别沿边缘 50 和 51 延伸。在这种方式中,使部件 44 和 45 以基本上相互平行延伸方式取向,边缘部分 50 和 51

相互重叠，以便边界部分 52 和 53 也重叠。于是有接缝(seam)60 产生于边缘部分 50 和 51 之间。“基本上平行”并非指部件 44 和 45 必须精确平行。例如由于导体元件 42 的厚度，它们可能不成一精确共平面直线。

导体元件 42 基本上与上述的生物医学导电体 16 相似，导体元件 42 具有与上述接头部分 20 对应的接头部分 61 以及与上述导体介界面部分 18 对应的基座部分 62。如生物医学电导体 16 一样，导体元件 42 也是一个多层结构，它包括带有和硫表面 64 的不导电、柔韧有机聚合物衬底 63、粘附于有机硫表面 64 的金属层 65 以及，任选地，金属卤化物层 66。

导体元件 42 的基座部分 62 包括面向导体粘合剂区 70 的金属薄膜部分，也可任选地带有与区 70 接触的金属卤化物层 66。因为对于与电气设备机械和电接触来说无需去极化，所以金属卤化物层 66 无需延伸到接头部分 61。任选地，衬有粘合剂的聚乙烯带可按图 2 和图 3 中实施方案相似方式粘在接头部分 61，以增强机械接触。

一般来说，电极 40 按如下方式构成，即导体元件 42 和接头部分 61 伸出接缝 60 并位于表面或侧面 46 的一部分上。结果如图 4 和图 5 所示，导体元件 42 的基座部分 62 被置于绝缘体结构 41 的一个侧面 47 上，导体元件 42 的接头部分 61 被置于绝缘体结构 41 上与 47 相对的侧面 46 上。应该理解，除接头部组份 61 伸出接缝 60 的地方以外，接缝可被粘合剂等密封。

如图 5 所示，接头部分 61 的下表面 68 用双面粘合带条 69 粘合于部件 45。也就是说，图 5 中接头部分 61 和部件 45 之间粘合是用接头部分 61 下方的粘合剂 69。而不是如图 4 所示在上方粘合。

图 5 中，导体粘合剂区 70 大体位于导体元件 42 下方。导体粘合剂区 70 通常被皮肤粘合剂区 71 所包围，皮肤粘合剂也贴在绝缘体结构 41 上，在基座 62 所在的侧面上。

在图5中，脱卸垫片(release liner)75贴在电极40的一侧，该侧具有皮肤粘合剂71、导体粘合剂70和基座部分62。可任选地如图5所示，将垫片76或标识76置于脱卸垫片75和绝缘体结构41的一部分之间，以便于分离。

可以利用许多种脱卸垫片75，例如，由聚酯或聚丙烯材料构成，用易于与皮肤粘合剂和导体粘合剂分离的聚硅氧烷脱卸型涂料涂布过的垫片。

许多材料可被用来制成绝缘体结构41的部件44和45。一般地说，优选的是使用者感到舒适的、比较坚固和薄的柔韧材料。优选的材料是聚合物泡沫体。特别是聚乙烯泡沫体，无纺衬料、特别是聚酯无纺衬料、各种类型的纸和透明薄膜。透明薄膜的非限制性例子包括聚酯薄膜，可以商品名“Melinex”聚酯薄膜购自ICI Americas，Hopewell，VA. 的厚度为0.05mm的聚酯薄膜和可以商品名“Transpore”未轧花带购自3M公司的外科用带。

最优选的材料是由熔体吹制聚氨基甲酸酯纤维制成的无纺衬垫，上述聚氨基甲酸酯纤维显示极佳的柔韧性、拉伸回复和透气性。可用于本发明电极的绝缘体结构41的熔吹聚氨基甲酸酯材料一般描述于欧洲专利公开0341 87(属于Meyer)。

绝缘体结构较佳地在其表面具有皮肤粘合剂与电极40其余的部分接触。用于绝缘体结构41的优选基料(熔吹聚氨基甲酸酯)的织物基重为约60～140g/m^2(较佳地为约120g/m^2)。这类材料具有合适的拉伸强度和水蒸汽透过率。当按ASTM E96-80在21℃和50%相对温度下测量时，优选的水蒸汽透过率为500～3000克水/m^2/24小时，较好地为500～1500克水/m^2/24小时。这类材料的优点是由它制成的基料具有好的弹性和拉伸回复性。这就是说：电极可随受治疗者的运动在所有方向上很好地拉伸，而不会破坏电极的完整性和/或皮肤粘合剂产生的密封性能。在所有方向上拉伸50%后能达到至

少约 85%拉伸回复率的材料是优选的。

应当理解，各种尺寸可用于本申请所揭示的生物医学电极。一般地说，长约 3.5～4.5cm 宽为 5.5～10cm 的绝缘体结构比较适合于通常预料的用途。在通常的用途中，约 200～600μm 的厚度产生足够的强度和所需的低凸纹或轮廓。

也应理解，各种材料可用作皮肤粘合剂。通常，丙烯酸酯粘合剂将是优选的。丙烯酸酯共聚物粘合剂是特别优选的。这类材料主要描述于美国专利 2,973,826、Re24,906、Re33,353、3,389,827、4,112,213、4,310,509、4,323,557、4,732,808、4,917,928、4,917,929 和欧洲专利公开 0051 935。

具体地说，含约 95～97%(重量)丙烯酸异辛酯和约 5～3%(重量)丙烯酰胺而特性粘度为 1.1～1.25dl/g 的胶粘共聚物是目前优选的。

可用作粘合剂 69 的粘合剂可以是任何双面胶带形式的上述丙烯酸酯粘合剂。目前优选的粘合剂除特性粘度为约 1.3～1.45dl/g 以外与目前优选为皮肤粘合剂的粘合剂相同。

上述用于导电介质区 14 的导体粘合剂是优选的导体粘合剂区 70 的导体粘合剂。应当理解：图 5 中表示的各层尺寸和它们组合起来的结构有点夸张，以便有助于理解结构。一般地说，虽然导体元件 42 为多层结构，但总体上基本为平的，在装置中导体元件 42 仅有很轻微的“S”形的弯曲外观。

其他可把本发明用作生物医学导体的生物医学电极包括在美国专利 4,527,087、4,539,996、4,554,924、4,848,353(都属于 Engel)、4,846,185(属于 Carim)、4,771,713(属于 Robert)、4,715,382(属于 Strand)、5,133,356(属于 Bryan 等)中所揭示的电极。制造这类电极的方法，除用本发明生物医学电导体代替这些专利中所揭示的各种电联系装置以外，和这些专利中所揭示的方法相同。在这些不同的电

极结构中，如美国专利4,848,353(属于Engel)中图4和图5中所示的电极结构是特别优选的，其中用本发明的金属薄膜1代替了电极板33和聚合物衬垫34的结合体。

当用于诊断EKG过程时，图2和图3中所示的电极或美国专利4,539,996中所示的电极是优选的。当用于监测心电图(ECG)过程中，美国专利4,848,353、5,012,810和5,133,356中所揭示的电极是优选的。

在某些情况下，生物医学电导体可以是如美国而4,848,353中所示的伸出生物医学电极边缘的导电接头，或是如美国专利5,012,810中所示的穿过绝缘衬垫元件缝口的导体元件。另外，电联系装置可以是如美国专利4,846,185中所揭示的小孔型(eyelet)或其它揿钮型接头，这类接头在涂有石墨的揿钮电极上涂有去极化层。或者，如美国专利5,012,810所示的导电接头可以有固定在其上的小孔型或其他揿钮型接头。

图6和图7表示了生物医学电极的另一个实施方案。这种生物医学电极既适于监测心脏活动又适于起动去纤颤、组织起搏刺激和心电复律过程。电极80分层来看包括泡沫绝缘层82，生物相容的压敏粘合剂区84覆盖了泡沫绝缘层82的一个表面。按前述的导体16和42相同的方式构成的本发明金属薄膜86粘附于粘合剂区84的周界线内。在金属薄膜86的周界线处是与粘合剂区84粘合且覆盖金属薄膜86的周界线的非导体层88。非导体层88有一个开口，开口中的导电凝胶或导电粘合剂区90粘附于开口处金属薄膜表面上。偏离开口的界面91用购自3M公司的Blendrm™带和与接头接触的薄膜86的顶部加以保护。开口是露出导体的区域。非导体层88也有覆盖其一个表面的生物医学压敏粘合剂，上述粘合剂是上述图4和图5中所示电极中所用的粘合剂。

电极80的几何形状尽量避免边缘的急陡高叉，如角。电极80的

每个元件，特别是金属薄膜86，成形时尽量避免形成角，这类角上的高电压的边缘效应和对皮肤的高功率电力通量会引起电弧放电或电绕伤。现已发现，电极80中基本上成蛋形的金属薄膜86使与哺乳动物皮肤接触时的电弧放电降低至最小程度。

如果薄膜86与电气设备(未标出)的由连接可以使用含金属或用金属覆盖的接触柱92，上述接触柱92与金属薄膜86连接并处在两个泡沫层82和88之间而与外部绝缘。

图6和图7中生物医学电极的特征是用以进行组织起搏刺激，去纤颤或心电复律的电极的导体面积局限于图6和图7中所示的开口区域。这样在组织起搏刺激，心电复律或去纤颤过程中在导电凝胶或粘合剂区90与金属薄膜86接触的边缘处产生的电弧放电和电烧伤可降低至最小程度。泡沫层88中露出导电凝胶或粘合剂区90的开口的周界小于导电凝胶或粘合剂区90与金属薄膜86接触的周界。导体凝胶或粘合剂区90的表面面积的减小被为电极80提供的边缘保护，从而使电弧放电和边缘烧伤降至最小程度而得到补偿。

泡沫绝缘层82可以是任何对本行业熟练技术人员有用的非导体聚合物泡沫材料。这类泡沫材料的非限制性例子是高密度薄的聚乙烯泡沫材料。目前对层82优选的是0.50mm8EOVolara聚乙烯泡沫材料(可购自Voltek of Lawrence，MA)。

可用于区84的生物相容的压敏粘合剂可以是任何上述的皮肤粘合剂。目前优选为区84粘合剂的是12谷(grains)91：9丙烯酸异辛酯:N-乙烯基-2-吡咯烷酮共聚物压敏粘合剂或18谷94：6丙烯酸异辛酯：丙烯酸共聚物，上述共聚物用约35～40%(共聚物固体重量)的“Foral”牌松香酸松香(colophony acid rosin)(如“Foral AX”或“Foral 85”树脂，可购自Hercules Corporation)增粘。

金属薄膜电导体86可使用任何上述有机聚合物衬底、硫-活性表面、金属层，任选地金属卤化物层的结合物。目前对金属薄膜层86

优选的是50～100μm厚聚酯聚合物衬底、1nm厚有机硫表面、450nm厚汽相淀积的银层和650nm厚汽相淀积氯化银层的结合物。

非导体层88可以是任何能很好地粘附于粘合剂区84聚合物薄膜。聚合物薄膜的非限制性例子包括高密度聚乙烯泡沫材料。目前对非导体层层88优选的是上述Volara泡沫材料。

用于区90的导体凝胶或粘合剂可以是任何前述的导体介质14或导体粘合剂区70中所用的导电凝胶或粘合剂。目前对区90优选的是美国专利4,848,353中所揭示的含3%(重量)氯化钾的丙烯酸/N-乙烯基吡咯烷酮共聚物导电粘合剂)。

接触柱92可以是任何能与电气设备机械连接的金属部件,较好是镀镍的部件。

电气设备的非限制性例子是去纤颤仪(购自Physio—Control公司、Hewlett Parkard公司和Marquette Electronics)。

象上述衬里75一样,可用脱卸垫片(release liner)94在储存过程中防止区90和泡沫材料88过早暴露在环境中。

生物医学电极80的优点在于:它有可接受的射线可透过率,并在如电生理学研究和放射治疗过程之类的射线照相过程中可留在病人身上。这类过程一般使用约75KV峰,6mA。厚度明显大于这里所用的厚度的电导体将是射线不透明的并会出现在射线照相过程中产生的图像上。虽然存在本发明的金属薄膜,但超过约40KeV,300mA的X-射线不会出现生物医学电极图像。经汽相淀积使吸收辐射的金属量降到最低,可得到可接受的辐射透过率。

窗玻璃薄膜

使用本发明金属薄膜的窗玻璃薄膜可用作减少太阳辐射、眩目的光、红外辐射和微波辐射或改变反射光或透射光颜色的窗玻璃薄膜。这些金属薄膜涂在用于各种建筑目的和节能目的的窗玻璃上。适用作窗玻璃薄膜的金属薄膜包括银、铜和如铜-锡混合物之类的铜合

金、铱和金。

金属薄膜较好是半透明的，对于常规用途，透光率(luminous transmission)在0.1～80%，较好在2～70%，最好在5～60%。致密的、高粘性金属薄膜可以提供腐蚀率较低的金属薄膜，对这种用途来说，这可能是很重要的。

用于这类用途的聚合物衬底较好是透明的，散射最小量的光，排除使用加填料的薄膜。

光反射器

使用金属薄膜的光反射器可用作照明系统和太阳能收集器的反射器。对于这两种用途，由本发明金属薄膜提供的腐蚀稳定性和粘合剂是重要的性质。

因为反射器基本上是不透明的(如透光率低于10%)，所以衬底可以加填料且散射光，本发明的三个实施方案中任何一个都可用于提高粘合性。

本发明的金属薄膜可按美国专利4,307,150和4,645,714(都属于Roche)的方式用于太阳能收集器和反射器。

挠性电子电路

因为挠性电子电路是不透明的，所以光学性能是不重要的，因此，衬底可以加填料，本发明的三个实施方案中任何一种金属薄膜都可使用。

本发明的金属薄膜可用在如美国专利3,981,691(属于Cuneo)中所述的金属覆盖的介质薄膜中。金属薄膜也可用以制造加拿大专利1,011,002(属于Cunco)中所述的印刷电路。

由于如笔记本电脑、手表、传真机和其它在电子连接组件间仅有最小空间的电子产品之类的小型电子产品中低重量、高电导率的要求，本发明的金属薄膜在挠性电子电路中具有特别的优点。

测试方法

测试方法Ⅰ：剥离试验

用两种方法检查淀积在聚合物衬底上银涂层的粘合性。

测试方法A是一种简单的剥离试验，它包括用手的压力将20mm×75mm的Scotch™牌魔带(Magic Tape)片(由3M公司，St. Paul，Minn制品)贴在金属表面，然后以约120℃的剥离角度迅速用力剥离带片。按照这种测试方法，若有任何银从衬底转移至魔带都被认为不合格。

测试方法B使用特制的测试带。用UNI-REZ 2645热塑聚酰胺粘合剂树脂(可购自Union Camp公司，Wayne，NJ)在70/70甲苯/丙醇混合物中的25%固体溶液涂在300m长、50μm厚和220mm宽的聚酰亚胺薄膜上。涂布条件为：150μm湿涂层、基料速率为117mm/sec，68℃～90℃炉中干燥。产生25μm厚(干)涂层。将涂好的薄膜制成100m长、25mm宽的热塑粘合带卷。

将这种热塑粘合剂带条(150mm～200mm长)的横向或竖向层压在试样的真空淀积银表面上。层压条件为：咬送辊(nip roll)温度为126℃、咬送辊压力为275KPa(40psi)、层压速度为：0.5～1.5mm/sec。

层压后，将试样装在1122型Instron测试仪上(由Instron公司，Canton，Mass.制造)。在上述测试仪上以90°剥离角度和5mm/sec速度测量剥离力。除了在最严重的情况下，这个过程都使得银从聚合物衬底完全转移到剥离带上。如此测得的剥离力(克/25mm宽)提供了金属-聚合物衬底粘合力可重现的测量值。

测试方法Ⅱ：根据电量测定AgCl

将5mm厚的固态导电凝胶涂层挤压在重铝箔上(150mm×150mm)。凝胶的上表面用聚乙烯薄膜覆盖，以减少蒸发。通过该薄膜的一个裂口将给定面积A的涂有银/氯化银的导体薄膜暴露于导电凝胶表面。将基底面积为600mm^{2}的300g重物放在导体薄膜的顶

部，以确保与凝胶表面的紧密接触。将精密直流电源的负电端与伸出聚乙烯覆盖膜上裂口的导体膜端相连接。正电端与铝箔相连接，以形成一个完整的电路。银/氯化银对比电极通过覆盖膜上另一个裂口暴露于凝胶。将长条纸记录仪和伏特计与导体薄膜端和对比电极相连接。令电流(3～9mA)通过电路，当导体薄膜露出面积上的全部氯化银都转化为银时，可以看到尖锐的电压偏差。这时断开电路并记录时间。以 mC/cm^2 表示的氯化银涂层厚度可由时间 T(秒)、电流 I(mA)和面积 A(cm^2)确定：

$$t(mC/cm^2=[T\times I]/A$$

测试方法Ⅲ：AAMI 标准电试验

在 ANSI/AAMI EC12-1983 出版物中可找到预胶凝 ECG 一次性电极电试验的 AAMI 标准(医疗仪器发展协会)。议定书要求在导体粘合剂/凝胶柱相互接触的一对"背靠背"放置的电极上进行测试。按协定书的测试可用 Xtratek 型 ET-65A ECG 电极测试仪(由 Direct Design, Inc., Lenexa, Kansas 制造)方便、自动的进行。

实施例 1

在有 150mm 宽的基料驱动系统(Web drive System)的研究型真空涂布机中装上一卷 50μm 厚聚酯薄膜("Scotch Par™"聚对苯二甲酸酯，由 3M 公司，St Paul, MN 制造)。将涂布室(Camber)减压至 1.33×10^{-5}Pa 的本底压力。用带有将辉光导向基料的接地护罩的水冷却钛电极产生 H_2S 辉光放电。辉光放电的条件是硫化氢流量为 111sccm，产生 2.7Pa 压力，5.0KV 直流电压和 0.02A 电流。以 20mm/sec 速度和悬浮状态下处理基膜。沿基膜路径在处理过的聚酯上真空淀积 600mm 的银层，以达到表面电导率为 2.5S(对每长度平方的标准化值)、0.1～0.7%透光率和 0.1mg/cm^2 银涂层重量。这相当于 85nm 的银涂层厚度。在表 1 中所列的不同辉光放电条件下进行另外三个实验。

表 1

实验编号	聚酯厚度 μm	H_2S 处理条件			片电导率 S	银重量 m/cm^2	银厚度 nm
		H_2S 流量 (sccm)	电压 KV	电流 A			
1A	50	111	5.0	0.02	2.5	0.1	85
1B	50	111	5.0	0.02	14.5-19	0.5	443
1C	50	42	3.8	0.06	7	0.16	—
1D	50	18	3.5	0.03	13	0.56	—

用上述测试方法 A 测试试样 1A-1D 的银与衬底的粘合性。试样 1A 至 1C 通过试验，而试样 1D 显示偶然的粘合破坏。按上述 1A 的条件，但不经 H_2S 辉光放电处理制造的试样都不能通过按测试方法 A 的银粘合试验。

实施例 2

除银涂层厚度为约 1nm 的以外，按实施例 1 相似方法制备试样。试样表面用 XPS(ESCA)进行分析。记录薄膜表面的 XPS 测量能谱，由该能谱计算出下列相对表面元素组成。

原子浓度(%)

C	O	Ag	S	Si
59	18	11	4.8	7.5

分析表明：除本底聚酯(C,O)以外还存在 Ag、S、和 Si。观察到 Si ($2P^{3/2,1/2}$)光电子峰的结合能表明硅以硅石类(Silica type)物种形式存在，因此，它来源于 PET 薄膜表面上存在的滑爽剂。对 S($2P^{3/2,1/2}$)光电子谱进行谱峰拟合表明存在两种不同类型的硫。

$S2p^{3/2}$)结合能 (eV)	峰归属	总的含硫量(%)
161.75	Ag_2S	57%
163.62	Ag-S-PET	43%

该分析表明存在既与银涂层又与PET薄膜共价键合的“有机”硫。光谱中存在(C($1s^{1/2}$)强峰(PET表面本身的证据)说明会有机硫层比ESCA分析深度(8nm)更薄。

实施例3

用150mm宽100μm厚PET(Scotch Par™)按实施例1中方法制备试样。改变H_2S处理条件,用剥离试验方法B测量所得银层的粘合力。结果列于表2。

表 2

实验编号	H_2S 打底条件					横向剥离力克/25mm	纵向剥离力克/25mm
	H_2S 流量 (sccm)	电压 KV	电流 A	膜温度 ℃	膜速度 mm/sec		
3A	100	6.6	0.045	40	12.5	102	—
3B	100	7.1	0.045	66	12.5	132	—
3C	85	7.1	0.020	46	12.5	198	202
3D	85	7.1	0.020	51	12.5	195	197
3E	85	7.1	0.20	56	8.0	142	188
3F	75	7.1	0.015	53	10.0	186	167
3G	85	7.1	0.030	53	17.5	212	215
3H	未经 H_2S 处理(对比)					59	47

实施例 4

对几片实验例 1 中制成的材料 1D 进行下列处理，以产生 AgCl 表面：

a)用 #6Meier 棒将 1%漂白剂溶液(H1-lex 市售家用漂白剂)涂在其表面，然后在环境条件下干燥过夜。

d)用 #6Meier 棒将 2%$NaClO_2$ 和溶液涂在银表面，在环境条件下放置 5 分钟后涂层用水轻洗并在空气中干燥。

c)用 #6Meier 棒将稀释至 50%的 Ag/AgCl 油墨溶液(Ercon R-300，可购自 Ercon of Waltham，MA)涂在该表面上，然后在环境条件下放置过夜。

d)用 #6Meier 棒将 0.5%AgCl 的氢氧化铵水溶液涂在该表面，

在环境条件下干燥5分钟，然后用水轻洗和空气干燥。

e)将试样在5%漂白溶液中浸60秒，取出，用水轻洗并空气干燥。

氯化步骤后，将试样a)～e)与0.625mm厚的导电粘合剂("AA-NVP)进行层压(该粘合剂按美国专利4,848,353中实施例7制造，并含有如下重量百分数的组份，丙烯酸(9.5)；N-乙烯基-2-吡咯烷酮19.5)；甘油(51.58)；水(25.5)；苯偶酰二甲基缩铜(0.7)；三甘醇二甲基丙烯酸酯(0.09)；氯化钾(1.0)；NaOH(2.64)和瓜耳树脂(0.12)]。然后将层压品制成类似于图2所示的诊断电极，它的导电粘合剂面积为20mm×25mm，导体接头为20mm×10mm。试样的电学性能按AAMI标准议定书进行测试。所有试样在制成电极后都符合议定书的规定。由试样a)制成的电极在AAMI试验后出现了银层脱落。

将由试样e)制成的电极装在密封的箔袋中，并放在58℃的恒温烘箱中加速老化6星期。这个过程后，老化过的电极仍通过AAMI标准试验。

实施例5

将按实施例1中1B的类似方法制成的100mm×200mm涂银PET薄膜片(100μm厚，8～10S面电导率)浸入氯化钠水溶液(4%)，并用2.75mA/cm^{2}的电流密度对银表面进行电解氯化，直至厚度达到48mC/cm^2(厚度按测试方法Ⅱ测量)。将Ag/AgCl导体薄膜与导电粘合剂(如实施例4中所用的，厚度为0.625mm)进行层压，并制成实施例4所述的电极，把电极装入密封的箔袋并在58℃的恒温烘箱中进行加速老化。

按不同的时间间隙从烘箱中取出电极并按AAMI标准进行测试。这些电极均通过测试，15星期老化后中止试验。

实施例6

按上述实施例 1 中试样 1B 的方法制造镀银 PET 薄膜(150mm 宽,100μm 厚,6～9S 面电导率)。银淀积后,将试样再放入真空涂布器中,用石墨加热器电阻加热石英舟中的 AgCl 试样(可购自 D. F. Goldsmith Chemicals, Evanston, Il),保持舟与膜的距离为 15 5mm,将氯化银层淀积在银涂层上。

在淀积过程中用石英晶体振荡器监测 AgCl 层的厚度,使之在淀积后用电量计量法(测试方法Ⅱ)测得厚度为 100mC/cm² 或用椭园光度法测得厚度为 268nm。将一部分涂有 Ag/AgCl 的薄膜与 0. 625 厚的导电粘合剂(如上述实施例 4 所用的)进行层压,并制成类似于图 2 所示的诊断型电极,它的导电粘合剂面积为 20mm×20mm,导体接头为 15mm×10mm。另一部分涂有 Ag/AgCl 的导电薄膜再用 200μm 厚的导电粘合剂("固态")(按 EPO 公开 0,542,294 Al(属于 Uy 等)中实施例 10 的方法制得)进行涂布,并制成上述诊断型电极。

在一组 12 名健康的志愿者(6 名男性和 6 名女性)身上对两诊断电极进行测试。每组均得到 12 组(lead)高质量 ECG 诊断记录。

对电极再进行加速老化处理,经 AAMI 标准测试监测其性能,结果列于表 3。

表 3

导电粘合剂	加速老化条件,超过 AAMI 标准的时间		
	49℃(120°F)	57℃(135°F)	66℃(150°F)
AA-NVP	过 10 星期	过 10 星期	过 6 星期
固态	过 10 星期	过 10 星期	过 5 星期

对这些试样进行老化处理后都未观察到银层脱落。

实施例 7

在类似于实施例 1A 的条件下，在 100μm 厚的聚酯薄膜试样上汽相淀积 0.6mg/cm² 银，产生 20S 的面电导率(试样 7A)。

另一个 100μm 厚的聚酯薄膜试样上汽相淀积 0.45mg/cm² 银，产生 15S 面电导率，然后，在类似于实施例 6 的条件下再涂上氯化银层(试样 7B)。按测试方法用电量法测得的氯化银层厚度为 200mC/cm²。氯化银层显示了与下方银层间好的粘合性。

将试样 7A 和 7B 与 0.625mm 厚的导电粘合剂(如上述实施例 4 所用的)进行层压，并制成类似于图 4 中所示的去纤颤电极，露出的导电粘合剂面积达约 90cm²。将一种电极的粘合剂表面叠合在一起。并串联 50 欧姆电阻接到 Physio-Control Lifepak 9 型去纤颤仪(由 Physio-Control Corp. of Redmond WA 制造)。让一系列 360 焦耳脉冲通过该电极对。由试样 7A 制成的电极能经受住 70 次以上的脉冲，而不发生电学或物理性质衰退。由试样 7B 制成的电极开始 45 次脉冲时未出现极化，但经约 50～55 次脉冲后就出现电学或物理性质衰退(发生电弧)。

用 X-射线照射备试样 7A 和 7B 制成的电极，发现它们在约 40KeV 能量以上基本上是透明的。

实施例 8

分成三个操作单元的用以处理 400mm 薄膜的市售真空涂布机，改装成在第一单元中装入 H_2S 等离子体系统。等离子体系统包括气冷的不锈钢管状电极和使等离子体系统与环境隔离的小型盒。在第二单元中安装用于蒸发金属银的感应加热舟皿。

在该系统中用 300sccm H_2S，7KV 和 0.04A 以 100mm/sec 的速度对 100 米长、400mm 宽和 75μm 厚的 PET 基膜(ScotchPar™)进行处理。镀银后产生 20 S 的面电导率，面电导率是用 Delcom Instrument 717B (可购自 the Delcom Corporation, St Paul Park,

MN)真空系统中按非接触在线方法加以测量的。用粘合性测试方法ⅡB测量To时的银涂层粘合性，再每隔一周测一次，共5周。结果列于表4。

表4

测试时间	横向剥离力 g/25mm	纵向剥离力 g/25mm
T°	175	175
1周	175	175
2周	175	175
3周	175	175
4周	175	175
5周	175	175

实施例9

再次改装实施例8所述的市售真空涂布机。以装入1电阻加热的用于蒸发氯化银的石英舟皿，以便在一次操作中完整地形成银/氯化银导体薄膜。在2次各产生约100米材料的涂布操作中对该系统进行测试。为产生用于测量银粘合性的试样，每次操作中在氯化银淀积开始之前先制取一小段镀银衬底。结果列于表5。

表 5

实验编号	膜速 mm/sec	银层电导率 (S)	银粘合力 (g/25mm)		AgCl (mC/cm²)
			横向	纵向	
9A	150	10	160	160	200
9B	125	20	200	200-240	280

实施例 10

在类似于实施例 8 的条件下，用不同的聚合物衬底和 100mm/sec 涂布速度下产生 20 S 的银层电导率的淀积速率实施如下实施例。结果列于表 6。

表 6

实施编号	衬底	H_2S 处理	剥离力(g/25mm)	
			横向	纵向
10A	Scotchpar™ 闪光灯处理薄膜[1]	有	325-475	350-450
10B	Scotchpar™ 闪光灯处理薄膜[1]	无	100-200	80-100
10C	Scotchpar™ 薄膜[2]	有	180—200	175—225
10D	Scotchpar™ 薄膜[2]	无	85—120	80—100
10E	ICI 339 薄膜[3]	有	700—850	400—800
10F	ICI 339 薄膜[3]	无	1000	950—1050
10G	Hoechst 薄膜[4]	无	250—450	300—350

1. 用美国专利 4,822,451 和 4,879,176 所述的闪光灯处理的可购自 3M 的 Scotchpar™薄膜。

2. 可购自 3M 的 Scotchpar™薄膜。

3. 可购自 ICI Americas 的 ICI 3319。

4. 可购自 Hoechst Chemicals 的磺化 Hoechst SA 3000 薄膜。

本发明的保护范围是用下列权利要求书进行表述，而不受上述实施方案的限定。

说　明　书　附　图

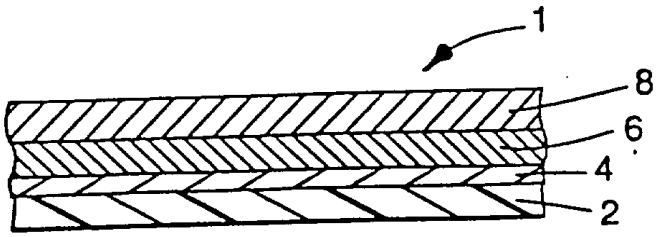


图　1

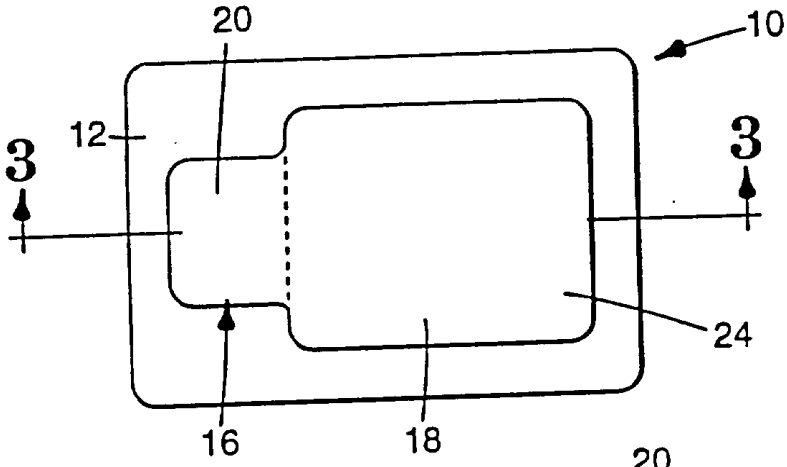


图　2

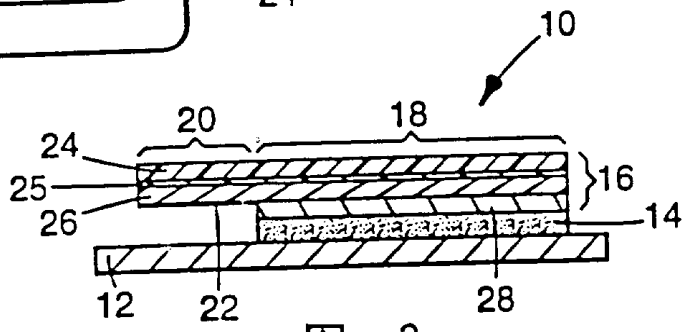


图　3

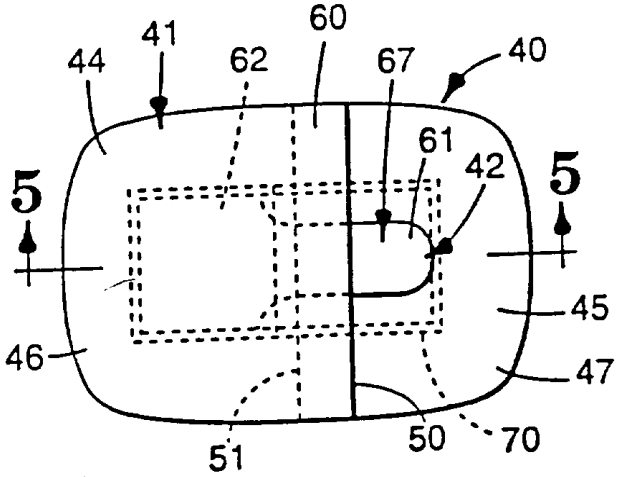


图　4

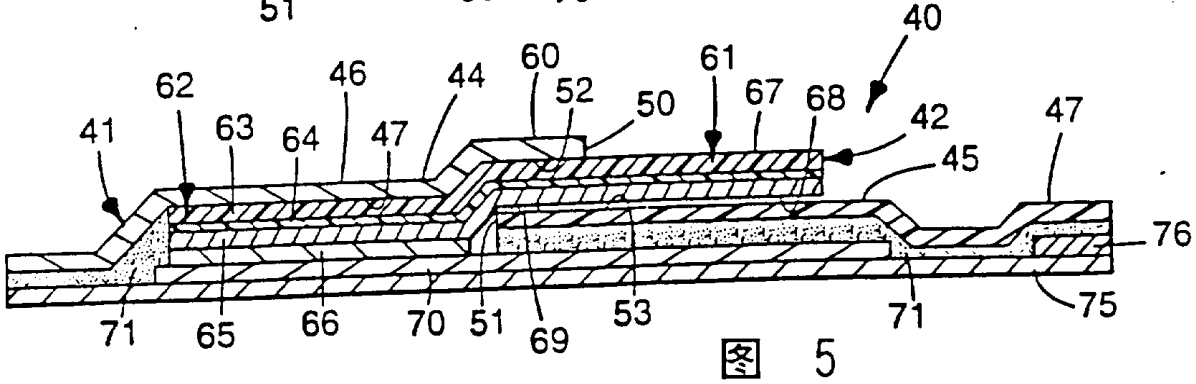


图　5

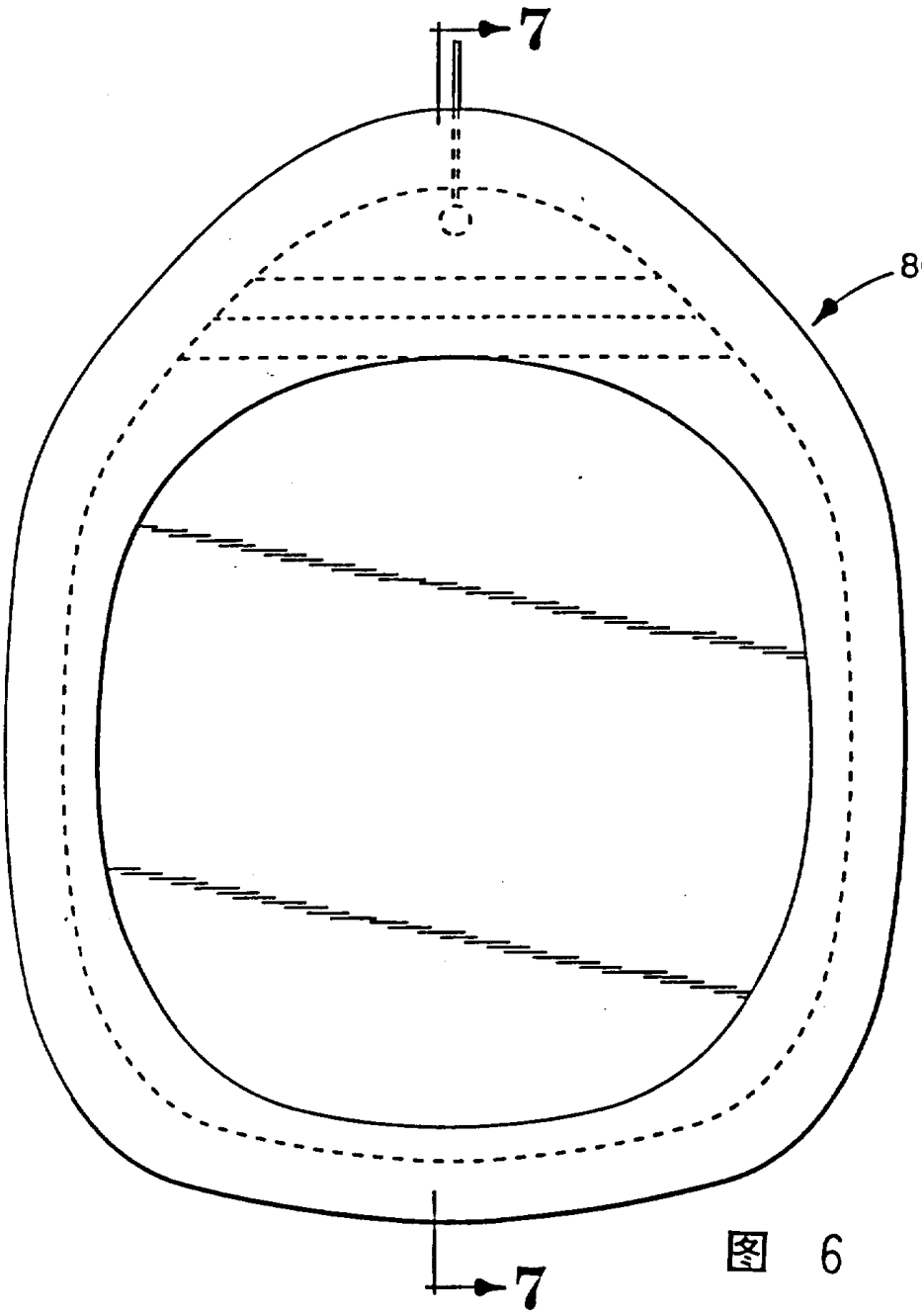


图 6

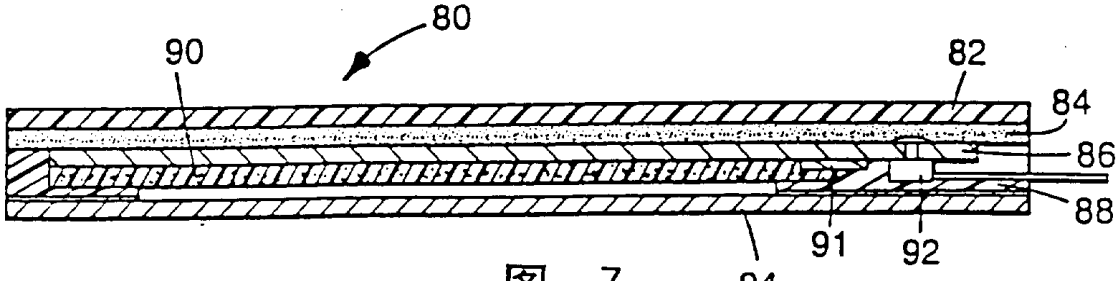


图 7