



등록특허 10-2054782



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

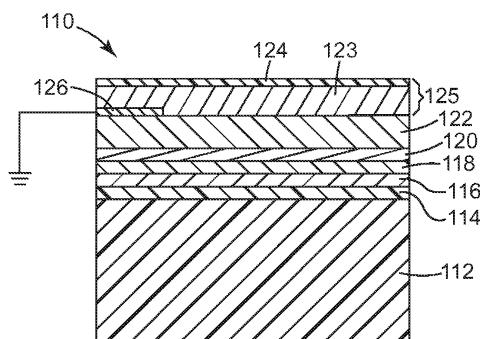
(45) 공고일자 2019년12월11일
(11) 등록번호 10-2054782
(24) 등록일자 2019년12월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 9/00 (2018.01) *B32B 15/01* (2006.01)
C22C 5/06 (2006.01) *C23C 14/02* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) *C23C 14/20* (2006.01)
C23C 14/56 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H05K 9/0094 (2013.01)
B32B 15/016 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7017028(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2010년07월26일
심사청구일자 2017년06월21일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월21일
- (65) 공개번호 10-2017-0076787
- (43) 공개일자 2017년07월04일
- (62) 원출원 특허 10-2012-7004999
원출원일자(국제) 2010년07월26일
심사청구일자 2015년06월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/043180
- (87) 국제공개번호 WO 2011/017037
국제공개일자 2011년02월10일
- (30) 우선권주장
61/230,829 2009년08월03일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20030049464 A1*
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 5 항
- 심사관 : 신재경
- (54) 발명의 명칭 광학적으로 투명한 전도성 금속 또는 금속 합금 박막의 형성 방법 및 그에 의해 제조된 필름

(57) 요 약

산화아연을 포함하는 금속 산화물의 핵형성 층 상에 직접 침착되어 있는 다결정질 시드 층 상에 금속 또는 금속 합금 필름을 침착하는 것을 포함하는, 광학적으로 투명한 전도성 금속 또는 금속 합금 박막을 형성하는 방법이 제공된다. 또한 이러한 방법에 의해 제조된 전도성 필름이 제공된다. 일부 실시 형태에서, 금속 합금 박막은 은/금 합금을 포함한다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류

C22C 5/06 (2013.01)
C23C 14/024 (2013.01)
C23C 14/086 (2013.01)
C23C 14/20 (2013.01)
C23C 14/562 (2013.01)
B60B 2310/6162 (2013.01)
F05B 2280/20042 (2013.01)

(56) 선행기술조사문현

WO2009085741 A2*
WO2009085741 A1
EP1235757 A
WO2009067263 A1
JP2007299672 A
JP2006074052 A
WO2008083308 A1
US5521765 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체(112) 상에 광학적으로 투명한 얇은 전도성 필름(110)을 형성하기 위한 방법으로서,

폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체(112)를 플라즈마에 노출시켜 표면-향상 층(114)을 형성하는 단계;

표면-향상 층(114) 상에 접촉하는 가교결합된 중합체 층(116)을 형성하는 단계;

가교결합된 중합체 층(116)에 인접하여 접촉하는 금속 산화물 층(118)을 제공하는 단계;

금속 산화물 층(118) 상에 직접 접촉하는, 산화아연을 포함하는 다결정질 시드 층(polycrystalline seed layer)(120)을 형성하는 단계;

제1 전도성 금속 또는 금속 합금 층(122)을 다결정질 시드 층(120) 상에 직접 접촉하도록 침착하는 단계; 및

금속 또는 금속 합금 층(122) 상에 직접 접촉하도록 장벽 층(125)을 침착하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

장벽 층에 인접하여 제2 금속 산화물 층을 침착하는 단계;

제2 금속 산화물 층 상에 산화아연을 포함하는 제2 다결정질 시드 층을 형성하는 단계;

제2 금속 산화물 층 상에 직접 제2 전도성 금속 또는 금속 합금 층을 침착하는 단계; 및

제2 전도성 금속 또는 금속 합금 층 상에 직접 장벽 층을 침착하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체(112);

투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체(112)를 플라즈마에 노출시켜 얻어진 표면-향상 층(114);

표면-향상 층(114) 상에 접촉하는 가교결합된 중합체 층(116);

가교결합된 중합체 층(116) 상에 접촉하는 금속 산화물 층(118);

금속 산화물 층(118) 상에 접촉하도록 배치된, 산화아연을 포함하는 다결정질 시드 층(120);

다결정질 시드 층(120) 상에 접촉하도록 배치된 전도성 금속 또는 금속 합금 층(122); 및

금속 또는 금속 합금 층(122) 상에 직접 접촉하도록 배치된 장벽 층(125)을 포함하는 광학적으로 투명한 전도성 필름.

청구항 4

제3항의 필름을 포함하는 전자 장치.

청구항 5

글레이징 재료의 층과 광학적으로 투명한 필름(110)을 조립하는 단계; 및

글레이징 재료와 필름(110)을 일체형 물품으로 함께 접합하는 단계를 포함하고,

상기 필름(110)은

투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체(112);

투명한 폴리에틸렌 테레프탈레이트 지지체(112)를 플라즈마에 노출시켜 얻어진 표면-향상 층(114); 표면-향상 층(114) 상에 접촉하는 가교결합된 중합체 층(116); 가교결합된 중합체 층(116) 상에 접촉하는 금속 산화물 층(118); 금속 산화물 층(118) 상에 접촉하도록 배치된, 산화아연을 포함하는 다결정질 시드 층(120); 다결정질 시드 층(120) 상에 접촉하도록 배치된 전도성 금속 또는 금속 합금 층(122); 및 전도성 금속 또는 금속 합금 층(122) 상에 접촉하도록 배치된 장벽 층(125)을 포함하는 글레이징 물품의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 가시광 투과율이 높고 전기 저항이 낮은 전기 전도성 금속 또는 금속 합금 필름이 제공된다. 이들 필름은, 예를 들어, 전자기 간섭(EMI) 차폐 및 자동차 응용에 적합하다.

배경 기술

[0002] 광학 필름은 다양한 응용에 사용될 수 있다. 이러한 필름은 때때로 얇은 금속 층, 예를 들어, 은을 사용할 수 있다. 광학 필름은 태양광 조절 필름, EMI 차폐 필름, 윈도우 필름, 및 전도체 필름에서와 같이 다양한 목적을 위해 유리 또는 가요성 기재와 같은 지지체 상의 다양한 구조물에 사용될 수 있다. 이들 필름은 가시광 투과율이 높고, 금속화되는 경우 전기 저항이 낮을 수 있다.

[0003] 금속, 예를 들어, 은에서 광학 투과율과 저항 사이에는 비례 관계가 있다. 어느 한 특성의 성능 변화가 다른 특성에 불리하게 영향을 미칠 수 있기 때문에, 이러한 관계는 가시광 투과율이 높을 뿐만 아니라 저항이 낮은 필름을 형성하고자 하는 전형적인 목적에서 균형적인 면에 주의를 요하게 한다. 금속 층을 형성할 때, 금속은 침착된 대로 응집될 수 있다. 이는 균질하지 않은 필름을 야기할 수 있으며, 효과적인 차폐 필름을 제공하기 위해 비교적 두꺼운 금속 층의 적용을 필요로 할 수 있다. 이러한 응집 또는 아일랜드(island)의 형성은 광학 투과율을 감소시키고 저항의 증가를 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 광학 투과율이 높고, 전기 저항이 낮으며, 고온, 고습, 또는 대기 노출에 의한 산화와 같은 환경적 인자로 인한 부식 또는 열화에 대해 저항성을 갖는, 투명한 지지체 상에 제조되는 광학 필름이 요구된다. 그러한 필름의 제조 방법이 또한 요구된다. 더욱이, 핸드헬드 전자 장치가 점점 더 소형화되고 있기 때문에 가시광 투과율이 높고, 저항율이 낮으며, 훨씬 더 적은 재료로 제조되는 전도성 광학 필름이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 태양에서, 투명한 지지체에 인접하여 금속 산화물 층을 제공하는 단계; 금속 산화물 층 상에 직접 산화아연을 포함하는 다결정질 시드 층(polygonal crystalline seed layer)을 형성하는 단계; 다결정질 시드 층 상에 직접 전도성 금속 또는 금속 합금 층을 침착하는 단계; 및 금속 또는 금속 합금 층 상에 직접 장벽 층(barrier layer)을 침착하는 단계를 포함하는, 지지체 상에 광학적으로 투명한 전도성 필름을 형성하는 방법이 제공된다.

[0006] 제2 태양에서, 투명한 지지체; 지지체 상에 배치된 금속 산화물 층; 금속 산화물 층 상의, 산화아연을 포함하는 다결정질 시드 층; 다결정질 시드 층 상에 배치된 전도성 금속 또는 금속 합금 층; 및 금속 또는 금속 합금 층 상에 직접 배치된 장벽 층을 포함하는, 광학적으로 투명한 전도성 필름이 제공된다.

[0007] 제3 태양에서, 글레이징 재료의 층과 광학적으로 투명한 필름을 조립하는 단계; 및 글레이징 재료와 필름을 함께 일체형 물품으로 접합하는 단계를 포함하고, 상기 필름은 투명한 지지체, 제1 중합체 재료 상에 배치된 금속 산화물 층, 금속 산화물 층 상의 산화아연을 포함하는 다결정질 시드 층, 다결정질 시드 층 상에 배치된 전도성 금속 또는 금속 합금 층, 및 전도성 금속 또는 금속 합금 층 상에 배치된 장벽 층을 포함하는 글레이징 물품의 제조 방법이 제공된다. 글레이징 재료 및 필름은 함께 접합되어 일체형 물품이 될 수 있다. 물품은 가시광 투

과율이 높고, 전기 저항이 낮으며, 내부식성을 가질 수 있다.

[0008] 본 명세서에 사용되는 바와 같이:

"중합체"라는 용어는 단일중합체 및 공중합체와, 예를 들어, 공압출에 의해, 또는 예컨대 에스테르 교환 반응을 비롯한 반응에 의해 혼화가능한 블렌드로 형성될 수 있는 단일중합체 또는 공중합체를 지칭한다. "공중합체"라는 용어는 랜덤 및 블록 공중합체 둘 모두를 포함한다.

"장벽 층"이라는 용어는 전기 전도 금속 또는 금속 합금 층과 직접 접촉하고 그 위에 금속 또는 금속 산화물 층이 침착되는 층 또는 다중 층을 지칭하며, 수분 및 산소 투과를 막는 층 또는 다중 층이다.

"가교결합된 중합체"라는 용어는 중합체 사슬이 보통 분자 또는 기의 가교결합을 통해 공유 화학 결합에 의해 함께 결합되어 네트워크 중합체를 형성하는 중합체를 지칭한다. 가교결합된 중합체는 일반적으로 불용성 (insolubility)을 그 특징으로 하지만, 적절한 용매의 존재 하에 팽윤성이 될 수도 있다.

"광"이라는 용어는 태양 방사선을 지칭한다. 지지체, 층, 필름 또는 물품에 대해 사용될 때, "가시광 투과율" 또는 "가시광-투과성"이라는 용어는 550 nm에서 약 70% 이상의 가시광 투과율을 갖는 지지체, 층, 필름 또는 물품을 지칭한다.

지지체, 층, 필름 또는 물품에 대해 사용될 때, "적외선-반사성"이라는 용어는 근-수직각(near-normal angle)에서 (예컨대, 약 6°의 입사각에서) 측정 시, 약 700 nm 내지 약 2000 nm의 파장 영역에서 100 nm 폭 이상의 대역에서 약 50% 이상의 광을 반사하는 지지체, 층, 필름 또는 물품을 지칭한다.

[0014] (예컨대, 유리 또는 다른 글레이징 재료의) "비-평면" 표면 또는 물품이라는 용어는 연속적, 간헐적, 일방향 또는 복합 만곡부(compound curvature)를 갖는 표면 또는 물품을 지칭한다.

[0015] "복합 만곡부"라는 용어는 단일 지점으로부터 2개의 상이한 비선형 방향으로 만곡되는 표면 또는 물품을 지칭한다.

[0016] "금속"이라는 용어는 순수 금속 또는 금속 합금을 포함한다. 금속 층과 관련하여 사용될 때, "신장가능한"이라는 용어는, 가시광 투과성 필름에 포함되는 경우, 전기적 연속성의 손실 없이 그리고 약 0.25 미터의 거리에서 육안으로 검출 시 금속 또는 금속 합금 층의 표면에 가시적인 불연속성을 형성하지 않으면서, 평면내 방향으로 약 3% 이상만큼 신장할 수 있는 층을 지칭한다.

[0017] "실질적인 균열(cracking) 또는 구김(creasing) 없이"라는 용어는 물품으로 라미네이팅된 필름에서 약 1 미터, 바람직하게는 약 0.5 미터의 거리에서 육안으로 검출 시 필름, 또는 금속 또는 금속 합금 층의 표면에 가시적인 불연속성이 없음을 지칭한다.

[0018] "실질적인 주름(wrinkling) 없이"라는 용어는 물품으로 라미네이팅된 필름에서 약 1 미터, 바람직하게는 약 0.5 미터의 거리에서 육안으로 검출 시 매끄러운 필름 표면의 수축으로 인한 작은 융기(ridge) 또는 골(furrow)이 없음을 지칭한다.

[0019] "다결정질"이라는 용어는 다양한 크기 및 배향의 다수의 결정으로 구성된 물질을 지칭한다.

[0020] "광학적으로 투명한"이라는 용어는 약 1 미터, 바람직하게는 약 0.5 미터의 거리에서 육안으로 검출 시 가시적으로 현저한 왜곡(distortion), 헤이즈(haze) 또는 결함(flaw)이 없는 라미네이팅된 물품을 지칭한다.

[0021] "실질적으로 연속적"이라는 용어는 전기 시트 저항(electrical sheet resistivity)이 약 300 옴/스퀘어 미만인, 침착된 금속 또는 금속 합금 필름을 지칭한다.

[0022] "광학 두께"라는 용어는, 층에 대해 사용될 때, 층의 물리적 두께와 그의 평면내 굴절률의 곱을 지칭한다. 바람직한 광학 두께는 투과된 광에 대한 원하는 통과 대역의 중앙의 파장의 약 1/4이다.

[0023] 제공된 필름 및 물품은, 형성될 때 또는 굴곡, 흰, 신장, 변형 작업 또는 부식 조건에 있을 때, 적절한 전기 전도성 및 양호한 EMI 차폐 성능을 여전히 유지하면서도 증가된 내박리성, 내파단성 또는 내부식성을 가질 수 있다. 일 실시 형태에서, 금속 또는 금속 합금 층은 필름의 상당한 영역에 걸쳐, 예컨대, EMI 차폐, 가열 등의 기능성이 요구되는 필름의 부분들에 걸쳐, 실질적으로 연속적이다. 다른 실시 형태에서, 금속 또는 금속 합금 층은 전체 필름에 걸쳐 완전히 연속적일 수 있으며; 다른 실시 형태에서, 금속 또는 금속 합금 층은 원하는 기능성을 위한 제한된 수의 개구, 구멍 또는 채널을 한정하도록 (예컨대, 하나 이상의 주파수 선택적 표면 또는 별개의 전기 전도성 경로를 제공하도록) 패턴화될 수 있다.

[0024]

상기 본 발명의 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현 형태를 설명하고자 하는 것이 아니다. 도면의 간단한 설명 및 후속하는 상세한 설명은 예시적인 실시 형태를 더욱 구체적으로 예시한다. 도면에서, 충은 축척에 맞게 도시되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0025]

<도 1a 및 도 1b>

도 1a 및 도 1b는 제공된 전도성 필름의 2가지 실시 형태의 개략도.

<도 2>

도 2는 제공된 방법의 실시 형태를 실시하고 제공된 전도성 필름의 실시 형태를 제조하는 데 사용될 수 있는 공정 라인의 개략도.

<도 3>

도 3은 2가지 비교예의 필름과 제공된 전도성 필름의 전기 저항 및 (550 nm에서의) 광학 투과율의 그래프.

<도 4a 및 도 4b>

도 4a 및 도 4b는 제공된 전도성 필름의 실시 형태의 전기적 특성(EMI 차폐 효율) 및 광학 특성(투과율)을 그래프로 나타낸 도면.

<도 5>

도 5는 다른 실시 형태의 EMI 차폐 효율의 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026]

하기의 설명에서, 명세서의 일부를 형성하며 몇몇 특정 실시 형태가 예로서 도시되어 있는 첨부 도면을 참조한다. 본 발명의 범주 또는 사상으로부터 벗어남이 없이 다른 실시 형태가 고려되고 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 따라서, 하기의 상세한 설명은 제한적인 의미로 취해져서는 안 된다.

[0027]

달리 표시되지 않는 한, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용되는 특징부의 크기, 양 및 물리적 특성을 표현하는 모든 숫자는 모든 경우에 "약"이라는 용어로 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 표시되지 않는 한, 전술한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 기재된 수치적 파라미터는 당업자가 본 명세서에 개시된 교시를 이용하여 얻고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 종점(endpoint)에 의한 수치 범위의 사용은 그 범위 내의 모든 수를 포함하며(예를 들어, 1 내지 5는 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 및 5를 포함함), 그 범위 내의 임의의 범위를 포함한다.

[0028]

지지체 상에 광학적으로 투명한 얇은 전도성 필름을 형성하기 위한 방법이 제공된다. 이 방법은 투명한 지지체에 인접하여 금속 산화물 층을 제공하는 단계, 금속 산화물 층 상에 직접 산화아연을 포함하는 다결정질 시드 층을 형성하는 단계; 다결정질 시드 층 상에 직접 제1 전도성 금속 또는 금속 합금 층을 침착하는 단계; 및 전도성 금속 또는 금속 산화물 층 상에 직접 장벽 층을 침착하는 단계를 포함한다. 통상적으로, 박막 전도성 층이 투명한 지지체 상에 침착되어왔다. 예를 들어, 국제 특허 공개 WO 2008/083308호(스토스(Stoss) 등)에 개시된 바와 같이, 가시광 투과율이 높고 전기 저항이 낮은 필름을 야기하는 신장가능한 은 또는 은 합금 층을 지지체 위에 적용하기 위해, 산화아연을 포함하는 시드 층이 가요성 중합체 지지체 상에 사용되어 왔다.

[0029]

도 1a를 참고하면, 예를 들어, EMI 차폐재로서 사용하기 위한 예시적인 필름(110)이 도시되어 있다. 필름(110)은 유리 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트("PET")와 같은 가시광-투과성 재료로 제조된 지지체(112)와, 지지체(112) 위에, PET를 플라즈마에 노출시켜 형성되는 표면-향상 층(114), 증착된 아크릴레이트 중합체로 구성된 가교결합된 중합체 층(116), 산화주석일 수 있는 금속 산화물 층(118), 및 도핑된 산화아연일 수 있는 시드 층(120)을 포함한다. 은 합금으로 제조된 가시광-투과성 금속 층(122)이 시드 층(120) 위에 놓여 있다. 장벽 층(125)이 금속 층(122) 위에 놓여 있으며, 이러한 실시 형태에서는, 금속 산화물 캡핑(capping) 층(123) 및 보호 중합체 층(124)을 포함한다. 필요하다면 금속 층(122)은 선택적인 전극(126)을 통해 접지될 수 있다. 도 1b에는, 다른 예시적인 필름(120)이 도시된다. 필름(120)은 필름(110)과 유사하나, 시드 층(120)과, 일부 실시 형태에서는 보호 층(123)으로 사용되는 것과 동일한 재료일 수 있는, 가교결합된 폴리아크릴레이트로 제조된 중합체 층(121)과, 투과성 금속 층(122)을 포함하는 패브리-페로 스택(Fabry-Perot stack)(128)을 포함한다.

- [0030] 다양한 가시광 투과성 지지체가 이용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 지지체는 550 nm에서의 가시광 투과율이 약 80% 이상일 수 있다. 예시적인 지지체에는 폴리에스테르(예컨대, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리아크릴레이트(예컨대, 폴리메틸 메타크릴레이트), 폴리카르보네이트, 폴리프로필렌, 고밀도 또는 저밀도 폴리에틸렌, 폴리설폰, 폴리에테르 설폰, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리비닐 부티랄(PVB), 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리텐 다이플루오라이드 및 폴리에틸렌 설파이드와 같은 열가소성 필름; 및 셀룰로오스 유도체, 폴리이미드, 폴리이미드 벤즈옥사졸 및 폴리벤즈옥사졸과 같은 열경화성 필름을 포함하는 가요성 플라스틱 재료 및 유리가 포함되지만 이로 한정되지는 않는다. 지지체는 또한 미국 특허 제 7,215,473호(플레밍(Fleming))에 기재된 것들과 같은 다층 광학 필름("MOF")일 수 있다.
- [0031] 일 실시 형태에서, 제공된 필름은 PET를 포함하는 지지체 상에 제조될 수 있다. 지지체는 두께가 약 0.01 내지 약 1 mm일 수 있다. 그러나, 지지체는 예를 들어 자기-지지(self-supporting) 물품이 요구되는 경우 상당히 더 두꺼울 수 있다. 그러한 필름 또는 물품은 또한 통상적으로 가요성 지지체 위에 시드 층과 금속 또는 금속 합금 층을 형성하고, 하기에 더욱 상세히 설명되는 바와 같이 더 두꺼운, 가요성이지 않거나 덜 가요성인 보충 지지체에 가요성 지지체를 라미네이팅하거나 또는 달리 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 놀랍게도, 금속 산화물 층 상에 침착되어 있는 산화아연의 시드 층 상에 금속 또는 금속 합금 층을 침착하는 경우에, 향상된 광학 특성 및 전기적 특성을 갖는 필름이 생성되는 것으로 나타났다. 금속 산화물 층은 ZnO, ZnSnO₃, Zn₂SnO₄, In₂O₃, 산화비스무트, 및 산화인듐주석 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0032] 금속성 전도 층이 은 또는 은 합금을 포함하는 경우, 산화아연(ZnO)은, 비연속적일 때조차, 효과적인 금속 산화물 층일 수 있다. 금속 산화물 층은 광학 필터의 투명성을 보존하는 한, 시드 층보다 더 두꺼울 수 있으며, 심지어 유의하게 더 두꺼울 수 있는 것으로 또한 고려된다. 그러나, 더 두꺼운 산화아연 층을 코팅하는 것은 제조 비용을 추가하며 고 투과성 재료의 수율을 감소시킨다. 금속 산화물 층과 시드 층의 조합 사용은 산화아연의 상대적으로 더 두꺼운 단일층만큼 환경 열화에 대해 효과적인 장벽일 수 있다. 따라서, 1500 cm/min의 라인 속도로 스퍼터링된, 산화주석(금속 산화물 층)과 산화아연(시드 층)의 조합은, 300 cm/min의 라인 속도로 스퍼터링된 산화아연의 단일 코팅과 비교하여 유사한 부식 방지를 제공하는 데 도움을 줄 수 있다.
- [0033] 전도성 금속 또는 금속 합금 필름의 평활성 및 연속성과 지지체에 후속 적용되는 층의 접착성이 지지체의 적절한 전처리에 의해 향상될 수 있다. 일 실시 형태에서, 전처리 계획은 반응성 또는 비반응성 분위기의 존재 하에 지지체의 전기적 방전 전처리(예를 들어, 플라즈마, 글로 방전, 코로나 방전, 유전체 장벽 방전 또는 대기압 방전); 화학적 전처리; 또는 화염 전처리를 포함한다. 이들 전처리는 지지체의 표면이 후속 적용되는 층에 대해 수용적일 것이라는 것을 보장하는 데 도움이 될 수 있다. 특정 실시 형태는 플라즈마 전처리를 포함한다. 다른 특정 전처리 계획은 무기 또는 유기 베이스 코트 층으로 지지체를 코팅하고, 이어서 선택적으로 플라즈마 또는 다른 상기한 전처리 중 하나를 사용하여 추가로 전처리하는 것을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 유기 베이스 코트 층과, 특히 가교결합된 아크릴레이트 중합체에 기초한 베이스 코트 층이 이용된다. 미국 특허 제 4,696,719호(비쇼프(Bischoff)), 제4,722,515호(햄(Ham)), 제4,842,893호(이알리지스(Yalizis) 등), 제4,954,371호(이알리지스), 제5,018,048호(샤우(Shaw) 등), 제5,032,461호(샤우), 제5,097,800호(샤우 등), 제5,125,138호(샤우 등), 제5,440,446호(샤우 등), 제5,547,908호(후루자와(Furuzawa) 등), 제6,045,864호(라이언스(Lyons) 등), 제6,231,939호(샤우 등), 제6,214,422호(이알리지스); 제7,186,465호(브라이트(Bright)); 및 문헌 [J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado and E. Greenwell, "Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application", Thin Solid Films, 270, 43 - 48 (1995)]에 기재된 바와 같이, 베이스 코트 층은 방사선-가교결합성 단량체(예컨대, 아크릴레이트 단량체)의 순간 증발(flash evaporation) 및 증착 후에, 현장에서(in situ) (예를 들어, 전자빔 장치, UV 광원, 전기 방전 장치 또는 다른 적합한 장치를 사용하여) 가교결합함으로써 형성될 수 있다. 필요하다면, 베이스 코트는 또한, 통상적인 코팅 방법, 예를 들어, 롤 코팅(예를 들어, 그라비어 롤 코팅) 또는 분무 코팅(예를 들어, 정전기 분무 코팅)을 사용하여 적용된다. 예를 들어, UV 방사선을 사용하여 가교결합될 수 있다. 베이스 코트 층의 요구되는 화학적 조성 및 두께는 지지체의 속성에 따라 부분적으로 좌우될 것이다. 예를 들어, PET 지지체의 경우, 베이스 코트 층은 아크릴레이트 단량체로부터 형성되며 전형적으로 단지 수 나노미터 내지 최대 약 2 마이크로미터의 두께를 가질 것이다.
- [0034] 시드 층은 산화아연으로부터 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 시드 층은 도핀트로 도핑될 수 있다. 예를 들어, 산화아연은 산화알루미늄으로 도핑될 수 있다. 도핀트는 5 중량%(wt%) 이하, 2 wt% 이하, 또는 심지어 1 wt% 이하로 존재할 수 있다. 금속 또는 금속 합금 층을 침착하기 전에 금속 산화물 층 상에 시드 층을 형성할 수 있다. 시드 층은, 필름 금속화 분야에서 이용되는 기술, 예를 들어, 스퍼터링(예컨대, 캐소드 또는 평면 마

그네트론 스퍼터링), 증발(예컨대, 저항식 또는 전자빔 증발), 화학 증착, 및 도금 등을 사용하여, 산화 분위기에서 지지체 상에 아연을 침착함으로써 형성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 시드 층 또는 층들은 최소의 응집을 갖는 균질한 금속 층의 형성을 촉진할 수 있는 표면을 제공하도록 충분히 두껍고, 생성되는 필름 및 이 필름을 사용한 물품이 원하는 정도의 가시광 투과율을 갖는 것을 보장하도록 충분히 얇다. 일 실시 형태에서, 시드 층의 물리적 두께는 약 1 nm 내지 약 5 nm일 수 있다. 제2 실시 형태에서, 시드 층의 두께는 약 1 nm 내지 약 4 nm이다. 제3 실시 형태에서, 시드 층의 두께는 약 2 nm 내지 약 3 nm이다.

[0035] 지지체에 대한 금속 산화물 층의 접착성은 금속 산화물 층을 가교결합된 중합체 베이스 층 위에 위치시킴으로써 개선될 수 있다. 접착성-증진 또는 부식방지 첨가제를 가교결합된 중합체 베이스 층에 포함시킴으로써 접착성이 또한 개선될 수 있다. 적합한 접착성-증진 또는 부식방지 첨가제는 메르캅탄, (카르복실산 또는 유기 인산과 같은) 산, 트라이아졸, 염료 및 습윤제를 포함한다. 특정 접착성-증진 첨가제인, 에틸렌 글리콜 비스-티오글리콜레이트가 미국 특허 제4,645,714호(로쉐(Roche) 등)에 기재되어 있다. 첨가제는, 금속 산화물 층의 과도한 산화 또는 다른 분해를 야기하지 않으면서, 원하는 정도의 증가된 접착성을 얻기에 충분한 양으로 존재한다.

[0036] 전기 전도성 금속 또는 금속 산화물 층은 다양한 재료로 제조될 수 있다. 일 실시 형태에서, 적합한 금속에는 원소인 은, 금, 구리, 니켈, 및 크롬이 포함된다. 합금이 또한 이용될 수 있다. 특정 실시 형태에서, 85/15(wt%/wt%) 은-금 합금이 금속성 전기 전도 층에 사용될 수 있다. 은-금, 은-팔라듐, 은-금-팔라듐, 또는 서로 또는 다른 금속과 혼합된 이들 금속을 함유하는 분산물을 포함하는 은의 합금이 또한 고려된다. 추가의 금속 층이 사용되는 경우, 금속 층들은 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 두께가 동일할 필요는 없다. 금속 층 또는 층들은 연속적이도록 충분히 두껍고, 필름 및 이 필름을 사용한 물품이 원하는 정도의 가시광 투과율을 가지는 것을 보장하도록 충분히 얇다. 일 실시 형태에서, 금속 층 또는 층들의 물리적 두께는 (광학 두께와 대조적으로) 약 5 내지 약 20 nm이다. 다른 실시 형태에서, 금속 층의 두께는 약 7 내지 약 15 nm이다. 제3 실시 형태에서, 금속 층의 두께는 약 10 nm 내지 약 12 nm이다. 금속 층은, 필름 금속화 분야에서 이용되는 기술, 예를 들어, 스퍼터링(예컨대, 캐소드 또는 평면 마그네트론 스퍼터링), 증발(예컨대, 저항식 또는 전자빔 증발), 화학 증착, 및 도금 등을 사용하여, 상기에 언급된 지지체 상에 침착함으로써 형성될 수 있다.

[0037] 제공된 필름 및 제공된 필름을 포함하는 물품은 수직 축을 따라 측정된 투과율이 약 65% 이상일 수 있다. 전형적으로, 투과율은 550 nm의 파장에서 측정된다. 다른 실시 형태에서, 필름은 가시광 투과율이 약 70% 이상일 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 필름은 가시광 투과율이 약 80% 이상일 수 있다.

[0038] 제공된 필름 및 제공된 필름을 포함하는 물품은 낮은 전기 저항을 가질 수 있다. 필름은 약 300 옴/스퀘어 미만의 시트 저항, 약 200 옴/스퀘어 미만의 시트 저항, 약 100 옴/스퀘어 미만의 시트 저항, 또는 심지어 약 50 옴/스퀘어 미만의 시트 저항을 가질 수 있다. 예를 들어, 필름은 약 5 내지 약 100 옴/스퀘어의 시트 저항, 또는 약 20 내지 약 75 옴/스퀘어의 저항, 또는 약 30 내지 약 50 옴/스퀘어의 시트 저항을 가질 수 있다.

[0039] 그의 광학 기능에 더하여, 제공된 필름은 안테나, 전자기 간섭(EMI) 차폐와 같은 목적으로, 그리고, 글레이징 및 디스플레이의 김서림 제거(de-fogging), 서리 제거(de-misting), 성에 제거(defrosting) 또는 제빙(deicing)과 같은 전기 가열 필름 응용을 위해 사용될 수 있다. 전기 가열 필름 응용은 상당한 전류 통과 능력을 필요로 하지만, 가시광 투명성이 필요한 경우에는 매우 얇은 (따라서 매우 취약한) 금속 또는 금속 합금 층을 이용하여야 한다. 전기 가열 필름 응용은 미국 특허 제3,529,074호(루이스(Lewis)), 제4,782,216호 및 제4,786,783호(둘 모두 우다드(Woodard)), 제5,324,374호(하맨드(Harmand) 등) 및 제5,332,888호(타우쉬(Tausch) 등)에 개시된다. 전기 가열 필름은 차량용 안전 글레이징에서 특히 중요하다. 통상적인 차량용 안전 글레이징은 2개의 경성 층, 전형적으로 유리와, 찢김-방지(anti-lacerative) 기계적 에너지-흡수 중간 층, 전형적으로 가소된 폴리비닐 부티랄("PVB")의 라미네이트이다. 전기 가열 글레이징은 유리 층들 사이에 PVB층, 전기 가열 필름 층 및 적합한 전극을 배치하고, 맷물린 표면으로부터 공기를 제거한 후, 그 조립체를 오토클레이브에서 고온 및 고압을 받게 하여 PVB, 전기 가열 필름 층 및 유리를 광학적으로 투명한 구조물로 융착시킴으로써 제조한다. 생성된 전기 가열 안전 글레이징은, 예를 들어, 자동차, 항공기, 기차 또는 기타 차량의 방풍 유리(windshield), 백라이트(backlight), 및 선루프 또는 측면 윈도우에 사용될 수 있다.

[0040] 선택적으로, 추가의 가교결합된 중합체 간격 층 및 추가의 전기 전도 금속성 층을 제1 금속 층 위에 적용할 수 있다. 예를 들어, 3개의 금속 층 또는 4개의 금속 층을 포함하는 스택(페브리-페로 스택)이 일부 응용을 위해 바람직한 특성을 제공할 수 있다. 특정 실시 형태에서, 필름은 2개 내지 4개의 전기 전도 금속성 층을 포함하는 스택을 가질 수 있으며, 여기서, 각각의 전기 전도 층은 금속 층들 사이에 배치된 가교결합된 중합체 간격 층을 갖는다. 선택적인 가교결합된 중합체 간격 층은 다양한 유기 재료로부터 형성될 수 있다. 간격 층은 적

용된 후에 현장에서 가교결합될 수 있다. 일 실시 형태에서, 가교결합된 중합체 층은 상기한 바와 같이 단량체의 순간 증발, 증착 및 가교결합에 의해서 형성될 수 있다. 그러한 공정에 사용하기 위한 예시적인 단량체에는 휘발성 (메트)아크릴레이트 단량체가 포함된다. 특정 실시 형태에서, 휘발성 아크릴레이트 단량체가 이용된다. 적합한 (메트)아크릴레이트는 순간 증발을 허용할 만큼 충분히 낮으며 지지체 상에서의 응축을 허용할 만큼 충분히 높은 분자량을 가질 것이다. 필요하다면, 간격 층은 또한, 통상적인 코팅 방법, 예를 들어, 룰 코팅(예를 들어, 그라비어 룰 코팅) 또는 분무 코팅(예를 들어, 정전기 분무 코팅)을 사용하여 적용된 다음, 예를 들어, UV 방사선을 사용하여 가교결합될 수 있다. 간격 층의 요구되는 화학적 조성 및 두께는 지지체의 속성 및 필름의 요구되는 목적에 따라 부분적으로 좌우될 것이다. 코팅 효율은 지지체의 냉각에 의해 개선될 수 있다.

[0041] 간격 층 또는 베이스 코트 층을 형성하기 위해 적합한 예시적인 단량체는 헥산다이올 디아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 폐녹시에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 (모노)아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, β -카르복시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 다이니트릴 아크릴레이트, 펜타플루오로페닐 아크릴레이트, 니트로페닐 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로메틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 디아메타크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 프로폭실화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시디아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 디아메타크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 프로필화 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)-아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 폐닐티오에틸 아크릴레이트, 나프틸옥시에틸 아크릴레이트, 유씨비 케미칼스(UCB Chemicals)로부터의 IRR-214 사이클릭 디아크릴레이트, 래드-큐어 코포레이션(Rad-Cure Corporation)으로부터의 에폭시 아크릴레이트 RDX80095, 및 그 혼합물과 같이, 단독으로 사용되거나 또는 다른 다작용성 또는 일작용성 (메트)아크릴레이트와 조합하여 사용되는 다작용성 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 다양한 다른 경화성 물질이 가교결합된 중합체층, 예를 들어, 비닐에테르, 비닐나프틸렌, 아크릴로니트릴 및 그의 혼합물에 포함될 수 있다. 가교결합된 중합체 간격 층의 물리적 두께는 부분적으로는 그의 굴절률에, 그리고 부분적으로는 필름 스택의 요구되는 광학 특성에 따라 좌우될 것이다. 예를 들어, 적외선-제거(infrared-rejecting) 패브리-페로 간섭 스택에서 유기 간격 층으로서 사용하기 위하여, 가교결합된 중합체 간격 층은 전형적으로 굴절율이 약 1.3 내지 약 1.7, 광학 두께가 약 75 내지 약 200 nm, 또는 약 100 내지 약 150 nm, 그리고 상응하는 물리적 두께가 약 50 내지 약 130 nm, 또는 약 65 내지 약 100 nm일 것이다.

[0042] 추가 금속 층의 평활성 및 연속성과, 하부 층(예컨대, 가교결합된 중합체 간격 층)에 대한 그의 접착성은 제2 금속 층의 적용 전에 하부 층의 적절한 전처리에 의해, 또는 적합한 첨가제를 하부 층에 포함하는 것에 의해 향상될 수 있다. 예시적인 전처리에는 전술한 지지체 전처리, 예를 들어 간격 층의 플라즈마 전처리가 포함된다.

[0043] 필름의 최상부 층은 적합한 장벽 층이다. 장벽 층은 전도성 또는 금속 합금 층 상에 직접 배치될 수 있다. 장벽 층은 금속 산화물, 예를 들어, 산화아연 및 산화주석을 포함할 수 있다. 장벽 층은 또한 상기에 기재된 바와 같이 낮은 증기 투과율을 갖는 가교결합된 중합체일 수 있다. 놀랍게도, 시드 층과 화학적 성질 및 응용이 유사할 수 있는 금속 산화물의 얇은 층으로 구성된 장벽 층이, 전도성 금속 또는 금속 합금 층의 시드 층 반대쪽 면에 적용되는 경우, 부식 방지를 제공하는 장벽 층으로서 작용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 장벽 층은 금속 또는 금속 합금 층 상에 배치된 금속 산화물의 층, 및 금속 합금 층 상에 직접 배치된, 가교결합된 중합체, 전형적으로 아크릴레이트 중합체의 층을 포함한다. 필요하다면, 장벽 층은 통상적인 코팅 방법, 예를 들어, 룰 코팅(예컨대, 그라비어 룰 코팅) 또는 분무 코팅(예컨대, 정전기 분무 코팅)을 사용하여 적용된 다음, 예를 들어, UV 방사선을 사용하여 가교결합될 수 있다. 장벽 층을 형성하는 예시적인 방법은 상기한 바와 같이 단량체의 순간 증발, 증착, 및 가교결합을 포함한다. 그러한 장벽 층에 사용하기 위한 예시적인 단량체에는 휘발성 (메트)아크릴레이트 단량체가 포함된다. 일 실시 형태에서, 휘발성 아크릴레이트 단량체가 사용될 수 있다. 필름이 장벽 층 또는 기타 표면 층을 포함하며 PVB와 같은 기계적 에너지-흡수 재료의 시트들 사이에 라미네이팅되는 경우, 장벽 층 또는 기타 표면 층의 굴절률은 PVB와 필름 사이의 임의의 굴절률 차이에 의해 야기되는 계면에서의 반사를 최소화하도록 선택될 수 있다. 장벽 층을 또한 후처리하여 PVB와 같은 기계적 에너지-흡수 재료에 대한 장벽 층의 접착성을 향상시킬 수 있다. 예시적인 후처리로는 전술한 지지체 전처리가 포함된다. 일 실시 형태에서, 필름 양면의 플라즈마 후처리가 이용될 수 있다. 장벽 층을 위한 예시적인 첨가제

제에는 상기한 가교결합된 중합체 층 첨가제가 포함된다.

[0044] 본 발명의 필름을 제조하는 데 통상적으로 사용될 수 있는 장치(280)가 도 2에 도시된다. 전동 릴(281a, 281b)은 지지 웨브(282)를 장치(280)를 통해 전후로 이동시킨다. 온도-제어된 회전 드럼(283a, 283b) 및 아이들러(284a, 284b, 284c, 284d, 284e)는, 금속 스퍼터링 어플리케이터(285), 플라즈마 전처리기(286), 단량체 증발기(287), 및 E-빔 가교결합 장치(288)를 지나가는 웨브(282)를 지탱한다. 액체 단량체(289)를 저장소(290)로부터 증발기(287)로 공급한다. 장치(280)에 다회 통과시켜 웨브(282)에 연속적인 층들을 적용할 수 있다. 산소, 수증기, 먼지 및 기타 대기 오염물질이 다양한 전처리, 단량체 코팅, 가교결합 및 스퍼터링 단계를 방해하지 않도록, 장치(280)는 적합한 챔버(도 2에 도시되어 있지 않음) 내에 둘러싸여 진공 하에 유지되거나 또는 적합한 불활성 대기를 공급받을 수 있다. 개시된 필름을 위한 금속 층 및 가교결합된 중합체 층의 형성과 관련된 추가의 상세 사항은 미국 특허 제6,929,864호(플레밍 등)에서 찾을 수 있다.

[0045] 개시된 필름에 다양한 기능성 층이 추가되어, 특히 필름의 표면 중 하나에서 그의 물리적 또는 화학적 특성을 변경하거나 개선할 수 있다. 이러한 층 또는 코팅은, 예를 들어, 제조 공정 동안 필름의 취급을 더 용이하게 하는 저마찰 코팅 또는 슬립(slip) 입자; 필름에 확산 특성을 부가하거나, 필름이 다른 필름 또는 표면에 인접하게 배치되는 경우 웨트-아웃(wet-out) 또는 뉴턴 링(Newton's ring)을 방지하는 입자; 감압 접착제 또는 핫멜트 접착제와 같은 접착제; 인접 층에 대한 접착성을 증진하는 프라이머; 및 필름이 접착제 를 형태로 사용되는 경우에 사용하기 위한 저접착성 백사이즈(backsize) 재료를 포함할 수 있다. 기능성 층 또는 코팅은 또한, 비산방지(shatter resistant), 침입-방지, 또는 내천공-내인열성 필름 및 코팅, 예를 들어, 미국 특허 제7,238,401호(디에츠(Dietz))에 기재된 기능성 층을 포함할 수 있다. 추가의 기능성 층 또는 코팅은 미국 특허 제6,132,882호(란дин(Landin) 등) 및 제5,773,102호(레펠드(Rehfeld))에 기재된 것과 같은 진동-감쇠 필름 층, 및 물 또는 유기 용매와 같은 액체에 대해, 또는 산소, 수증기 또는 이산화탄소와 같은 기체에 대해 보호를 제공하거나 필름의 투과 특성을 변경시키는 장벽 층을 포함할 수 있다. 이들 기능성 성분들은 필름의 최외측 층 중의 하나 이상 속에 포함되거나 개별적인 필름 또는 코팅으로서 적용될 수 있다.

[0046] 일부 응용의 경우, 염색된 필름 층을 전도성 필름에 라미네이팅하거나, 착색된 코팅을 전도성 필름의 표면에 적용하거나, 또는 전도성 필름을 제조하는데 사용되는 재료 중의 하나 이상에 염료 또는 안료를 포함시키는 것에 의한 것과 같이, 전도성 필름의 외관 또는 성능을 변경시키는 것이 바람직할 수 있다. 염료 또는 안료는, 적외선, 자외선 또는 가시광선 스펙트럼의 부분을 포함하여, 스펙트럼의 하나 이상의 선택 영역에서 흡수할 수 있다. 염료 또는 안료는, 특히 전도성 필름이 일부 주파수는 투과시키면서 다른 주파수는 반사시키는 경우에, 전도성 필름의 특성을 보완하는데 사용할 수 있다. 개시된 필름에 사용될 수 있는 특히 유용한 착색 층은 공개된 미국 특허 제6,811,867호(맥거란(McGurran) 등)에 기재되어 있다. 이러한 층은 필름 상에 스키н 층으로서 라미네이팅, 압출 코팅 또는 공압출될 수 있다. 안료 로딩 수준은 필요에 따라 가시광 투과율을 변화시키도록 약 0.01 중량% 내지 약 1.0 중량% 사이에서 변화될 수 있다. UV 방사선에 노출될 때 불안정할 수 있는 물품의 임의의 내부 층을 보호하기 위해 UV 흡수 커버 층의 추가가 또한 바람직할 수 있다.

[0047] 전도성 필름에 추가될 수 있는 추가의 기능성 층 또는 코팅에는, 예를 들어, 정전기 방지 코팅 또는 필름; 난연제; UV 안정제; 내마모성 재료 또는 하드코트 재료; 광학 코팅; 김서림 방지(anti-fogging) 재료; 자기 또는 광자기 코팅 또는 필름; 액정 패널; 전기변색 또는 전계발광 패널; 사진 유제; 프리즘 필름; 및 홀로그래픽 필름 또는 이미지가 포함된다. 추가의 기능성 층 또는 코팅이, 예를 들어, 미국 특허 제6,368,699호(헤브링크(Hebrink) 등), 제6,352,761호 및 제6,830,713호(모두 헤브링크 등)에 기재되어 있다.

[0048] 전도성 필름은 예를 들어, 제품 식별, 배향 정보, 광고, 경고, 장식 또는 다른 정보를 표시하는데 사용되는 것과 같은 잉크 또는 다른 인쇄된 표지로 처리될 수 있다. 전도성 필름 상에 인쇄하기 위해서는 예를 들어 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 열전사 인쇄, 활판 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄, 스티플 인쇄(stipple printing), 레이저 인쇄 등과 같은 다양한 기술을 사용할 수 있으며, 1성분 또는 2성분 잉크, 산화 건조 및 자외선 건조 잉크, 용해 잉크, 분산 잉크 및 100% 잉크 시스템을 포함하는 다양한 유형의 잉크를 사용할 수 있다.

[0049] 제공된 필름은 매우 다양한 기재에 접합 또는 라미네이팅될 수 있다. 전형적인 기재 재료에는 (절연, 템퍼링, 라미네이팅, 어닐링 또는 열 강화될 수 있는) 유리 및 (폴리카르보네이트 및 폴리메틸메타크릴레이트와 같은) 플라스틱과 같은 글레이징 재료가 포함된다. 이 필름은 비평면 기재, 특히 복합 만곡부를 갖는 것과 관련하여 유용하다. 이 필름은 실질적인 균열 또는 구김 없이 라미네이션 및 탈기 공정 중에 그러한 비평면 기재에 합치될 수 있다.

[0050] 제공된 필름은 실질적인 주름 없이 필름이 비평면 기재에 합치되는 데 도움을 주기에 충분한 조건 하에서 배향

되고 선택적으로 열경화될 수 있다. 이는 특히 필름이 라미네이팅될 비평면 기재가 기지의 형상 또는 만곡부를 갖는 경우, 그리고 특히 기재가 기지의 심각한 복합 만곡부를 갖는 경우에 유용할 수 있다. 각 평면내 방향으로의 필름의 수축을 개별적으로 제어함으로써, 필름은 라미네이션 중에, 특히, 딥 롤 라미네이션 중에, 제어된 방식으로 수축될 수 있다. 예를 들어, 필름이 라미네이팅될 비평면 기재가 복합 만곡부를 갖는다면, 각각의 평면내 방향에서 필름의 수축률을 조정하여 그 방향에서의 기재의 특정 만곡부 특성에 일치시킬 수 있다. 최대의 수축률을 갖는 평면내 방향은 최소의 만곡부, 즉 최대 곡률 반경을 갖는 기재의 치수에 맞게 조정될 수 있다. 곡률 반경에 따라서 만곡부를 특성화하는 것에 추가하거나 또는 그 대신에, 그 외의 측정치(기재의 주요면에 의해 정해지는 기하학적 표면으로부터 측정된 돌출 영역 또는 오목 영역의 깊이 등)도 필요에 따라서 사용될 수 있다. 전형적인 비평면 기재에 대한 라미네이션에 있어서, 필름 수축률은 양 평면내 방향으로 약 0.4%보다 크게, 적어도 하나의 평면내 방향으로 약 0.7%보다 크게, 또는 적어도 하나의 평면내 방향으로 약 1%보다 크게 될 수 있다. 일 실시 형태에서, 전체 필름 수축률은 단부 박리(edge delamination) 또는 "풀인"(pull-in)을 감소시키도록 제한된다. 따라서 필름 수축률은 각 평면내 방향으로 약 3% 미만, 또는 각 평면내 방향으로 약 2.5% 미만일 수 있다. 수축 거동은 이용되는 필름 또는 지지체 재료, 필름 또는 지지체 신장비(들), 열경화 온도, 체류 시간 및 토-인(toe-in)(최대 레일 설정에 비교하여 측정된 텐터 열경화 구역에서의 레일 간격의 감소)과 같은 인자들에 의해 주로 제어될 것이다. 코팅이 또한 필름의 수축 특성을 변화시킬 수 있다. 예를 들어, 프라이머 코팅은 횡방향("TD") 수축을 약 0.2% 내지 약 0.4%만큼 감소시킬 수 있으며, 기계 방향("MD") 수축을 약 0.1 내지 약 0.3%만큼 증가시킬 수 있다. 배향 및 열경화 기기는 매우 다양할 수 있으며, 이상적인 처리 설정은 전형적으로 각 경우에 경험적으로 결정된다. 목표로 하는 수축 특성을 갖는 지지체를 갖는 물품을 제조하는 기술에 대한 추가의 상세 사항은 미국 특허 제6,797,396호(류(Liu) 등)에 기재되어 있다.

[0051]

제공된 광학적으로 투명한, 얇은 전도성 필름은 광학 필터에 포함될 수 있으며, 광학 필름은 예를 들어, IR 반사 필름으로서, 원도우용 글레이징으로서, 또는 대형 또는 핸드헬드 전자 장치, 예를 들어, 휴대폰, 랩탑 컴퓨터, 또는 소형 엔터테인먼트 장치를 위한 디스플레이 패널에 이용될 수 있다. 제공된 얇은 전도성 필름의 예시적인 용도 및 그의 제조 방법이 본 출원과 함께 출원된 공동 소유의 미국 특허 출원 [대리인 서류 번호 65572US002]에 개시되어 있다.

[0052]

본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0053]

실시예

[0054]

[표 1]

실시예를 위한 재료

식별	설명
BPDA-1	국제 특허 공개 WO 2008/112451호(인비(Invie) 등)의 26 내지 27 페이지의 제조에 1 및 제조에 2에 개시된, 2,2'-나이아크릴레이트
CN147	미국 웬실베이니아주 액스턴 소재의 사토머 컴퍼니, Inc.(Sartomer Company, Inc.)로부터 상표명 "CN147"로 입수 가능한 산성 아크릴레이트 올리고머
PTEA	미국 매릴랜드주 룩키스빌 소재의 바이맥스 케미칼스 리미티드(Bimax Chemicals Ltd.)로부터 상표명 "PTEA"로 입수 가능한 페닐티오에틸 아크릴레이트
이르가큐어(IRGACURE) 2022	미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 홀딩스 인크.(Ciba Holding Inc.)로부터 상표명 "시바 이르가큐어 2022"로 입수 가능한 광개시제.
다로큐르(DAROCUR) 1173	미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 홀딩스 인크.로부터 상표명 "다로큐르 1173"으로 입수 가능한 광개시제.
다로큐르 TPO	미국 뉴욕주 태리타운 소재의 시바 홀딩스 인크.로부터 상표명 "다로큐르 TPO"로 입수 가능한 광개시제.
재형 1	83.5 중량부의 BPDA-1, 6 중량부의 CN147, 8 중량부의 PTEA 및 2.5 중량부의 이르가큐어 2022를 갖는 아크릴레이트 단량체 용액
재형 2	83.5 중량부의 BPDA-1, 6 중량부의 CN147, 8 중량부의 PTEA, 2.0 중량부의 다로큐르 1173 및 0.5 중량부의 다로큐르 TPO를 갖는 아크릴레이트 단량체 용액.

[0055]

플라즈마 처리, e-빔 처리, 스퍼터 코팅 및 증기 코팅을 포함하는 순차적인 코팅 및/또는 처리 공정을 가능하게 하는 룰 투 룰(roll to roll) 웨브 취급 시스템을 포함하는 다중 구역 진공 챔버를 사용하여 모든 실시예 및 비교예를 제조하였다. 일반적으로, 순차적인 코팅을 사용하여 챔버에 1회 통과시키는 동안 최대 3가지의 상이한

재료를 침착하였다. 달리 언급되지 않는다면, 웨브는 순방향으로 진행시켰다. 코팅 시스템의 개략도가 도 2에 나타나있으며, 예를 들어, 미국 특허 제7,351,479호(플레이밍 등)의 도 6a에 개시된 것과 본질적으로 동일하다.

[0057] 시험 방법 1A: 광학 분석

비와이케이 가드너(BYK Gardner) TCS PLUS 분광광도계 모델 8870(미국 소재의 비와이케이 가드너 인크(BYK Gardner Inc.))에서 ASTM D1003, E308, CIE 15.2에 따라 측정을 행하였다. $d/8^\circ$ 지오메트리를 사용하여 380 nm 내지 720 nm에서 퍼센트 투과율을 측정하였다. 경면 반사를 포함하여 반사율을 유사하게 측정하였다.

[0059] 시험 방법 1B: 광학 분석

미국 캘리포니아주 팔로 알토 소재의 배리언, 인크.(Varian, Inc.)로부터의 캐리(Cary) 100 UV-Vis 분광광도계를 사용하여 광학 투과율을 측정하였다.

[0062] *시험 방법 1C: 인-라인(In-line) 광학 분석

미국 매사추세츠주 앤도버 소재의 엠케이에스 인스트루먼츠(MKS Instruments)로부터 상표명 "옵티비전"(OPTIVISION) 모델 번호 20000427-02로 입수 가능한, 광섬유 입력을 사용하는 인-라인 분광광도계를 사용하여 침착이 일어나는 동안 필름 샘플에 대해 광학 투과율을 측정하였다.

[0064] 시험 방법 2A: 전기적 분석

미국 위스콘신주 프리스콧 소재의 델콤 인스투르먼츠 인크.(Delcom Instruments Inc.)로부터 입수 가능한 모델 717B 벤치탑 컨덕턴스 모니터(Benchtop Conductance Monitor)를 사용하여 와상 전류 방법(Eddy current method)으로 표면 저항을 측정하였다.

[0066] 시험 방법 2B: 인-라인 전기적 분석

미국 위스콘신주 프리스콧 소재의 델콤 인스투르먼츠 인크.로부터 입수 가능한 모델 727R 듀얼 헤드 컨덕턴스 모니터(Dual Head Conductance Monitor)를 사용하여 인-라인 와상 전류 방법으로 표면 저항을 측정하였다.

[0068] 시험 방법 3: 차폐 효율

100 MHz 내지 1.5 GHz의 주파수 범위에 대한 차폐 효율을 ASTM D-4935에 따라 특성화하였다.

[0070] 시험 방법 4A: 신뢰도 분석

대략 5.1 cm × 5.1 cm의 필름 샘플들을 온도 및 습도 제어 챔버에 넣었다. 한 세트의 샘플들은 65°C 및 90% 상대 습도(RH)로 설정된 챔버에 3일간 넣어 두었다. 다른 세트의 샘플들은 85°C 및 85% RH로 설정된 챔버에 3 일간 넣어 두었다. 샘플을 결함에 대해 시각적으로 조사하였다.

[0072] 시험 방법 4B: 신뢰도 분석

대략 5.1 cm × 5.1 cm의 필름 샘플들을 온도 및 습도 제어 챔버에 넣었다. 한 세트의 샘플들은 65°C 및 90% RH로 설정된 챔버에 14일간 넣어 두었다. 다른 세트의 샘플들은 85°C 및 85% RH로 설정된 챔버에 5일간 넣어 두었다. 샘플을 결함에 대해 시각적으로 조사하였다.

[0074] 비교예 1A - SnO₂ 층을 갖는 Ag/Au 전도성 층

미국 버지니아주 호프웰 소재의 듀폰 테이진 필름스 리미티드(Dupont Teijin Films Ltd.)로부터 상표명 "ST50 5"로 입수 가능한, 두께가 0.13 mm(5 밀)이고 폭이 508 mm인 폴리에스테르(PET) 웨브를 롤 투 롤 진공 챔버에 로딩하였다. 약 15 m/min(50 fpm)의 웨브 속도로 진공 챔버에 1회 통과시키는 동안, 폴리에스테르 웨브를 제1 SnO₂ 층으로 순차적으로 스퍼터 코팅하고, 이어서 아크릴레이트 용액(제형 1)으로 코팅하고 이것을 e-빔 경화시켜 제1 아크릴레이트 층을 생성하였다. 스퍼터 코팅은 다음과 같이 행하였다. 진공 챔버 압력을 6.7×10^{-6} kPa(5×10^{-5} 토르) 미만으로 감소시켰다. 60 sccm(standard cubic centimeter per minute)의 유량의 아르곤 기체 및 8 sccm의 유량의 산소를 SnO₂ 공급원을 통해 진공 챔버에 도입하여, 6.5×10^{-5} kPa(4.9×10^{-4} 토르)의 압력을 제공하였다. 다소 환원된 (비-화학량론적) SnO₂ 공급원을 2,000 와트 출력(342.6 볼트 및 6.0 암페어)에서 스퍼터 코팅하였다. 제1 아크릴레이트 층의 형성은 다음과 같이 행하였다. 아크릴레이트 용액을 폴리에스테르 웨브 상에 코팅하기 전에, 약 120 mL의 아크릴레이트 용액(제형 1)을, 7.9×10^{-3} kPa(60 mTorr)의

압력에 도달할 때까지 진공 벨 자(bell jar)에서 탈가스시켰다. 아크릴레이트 용액을, 38 mm 직경 및 120 - 125 ml 용량을 갖는 압력 실린더에 로딩하였다. 리드 스크루(lead-screw) 구동 단량체 펌프를 사용하여 초음파 분무기(ultrasonic atomizer)를 통해 실린더로부터 용액을 약 1.05 ml/min의 속도로 펌핑하였다. 분무 후, 아크릴레이트 용액을 약 275°C의 온도에서 순간 증발시키고, 이어서 PET 웨브 상에 용액 증기를 응축시켰다. 코팅되지 않은 PET 웨브 표면을 ≤-17°C의 온도에서 유지된 드럼의 둘레에 접촉시킴으로써 응축을 촉진시켰다. 응축된 용액을 8.5 KV의 전압 및 51 mA의 전류에서 e-빔 경화시켰다.

[0076] 폴리에스테르 웨브를 되감고 SnO₂의 제2 층 및 제1 Ag/Au 금속 합금 층을 15 m/min(50 fpm)의 라인 속도로 제1 아크릴레이트 층에 인접한 웨브의 표면 상에 순차적으로 침착시켰다. SnO₂는 제1 SnO₂ 층과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여 스퍼터 코팅하였다. Ag/Au 금속 합금 층의 침착은, 85/15(wt./wt.) Ag/Au 공급 원을 통해 진공 챔버 및 DC 마그네트론에 120 sccm의 유량으로 아르곤을 도입하여 행하였다. 상이한 두께의 금 속 합금 층을 형성하기 위하여, 2,000 와트, 2,300 와트, 2,500 와트 및 4,000 와트의 4가지 상이한 출력 수준으로 진행하였다. 각각의 출력 수준에서의 진행 시간은 15 m(50 피트)의 각 샘플을 생성하는 데 대략 1분이었다.

[0077] 웨브를 역방향으로 진행시키고 SnO₂의 제3 층을 제1 금속 합금 층에 인접한 웨브의 표면 상에 침착하였다. SnO₂는 제1 SnO₂ 층과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여 스퍼터 코팅하였다. 제2 아크릴레이트 층을, 제3 SnO₂ 층에 인접한 웨브 표면 상에 침착하여 비교예 1A를 생성하였다. 제2 아크릴레이트 층을 침착하는 데 사용된 재료 및 공정 조건은, 단량체 펌프 유량이 0.55 ml/min이고 라인 속도가 19.8 m/min(65 fpm)인 점을 제외하고는, 제1 아크릴레이트 층을 생성하는 데 사용된 것과 본질적으로 동일하였다.

비교예 1B - Ag/Au 합금 층 및 ZnO 시드 층을 갖는 필름

[0079] 비교예 1A에 기재된 폴리에스테르 웨브를 사용하였다. 비교예 1A의 제1 SnO₂ 층 및 제1 아크릴레이트 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여, 폴리에스테르 웨브를 제1 SnO₂ 층으로 순차적으로 스퍼터 코팅하였고, 아크릴레이트 용액으로 코팅하고 이것을 e-빔 경화시켜 제1 아크릴레이트 층을 생성하였다.

[0080] 폴리에스테르 웨브를 되감고 제1 ZnO/Al₂O₃(98 wt% ZnO) 층 및 제1 Ag/Au 금속 합금 층을 제1 아크릴레이트 층에 인접한 웨브의 표면 상에 순차적으로 침착하였다. 제1 ZnO/Al₂O₃ 층의 스퍼터 코팅은 다음과 같이 행하였다. 진공 챔버 압력을 6.7×10^{-6} kPa(5×10^{-5} 토르) 미만으로 감소시켰다. 36 sccm의 유량의 아르곤 기체를 ZnO/Al₂O₃ 98/2(wt%/wt%) 마그네트론 공급원의 가스 전달관을 통해 진공 챔버에 도입하여, 6.5×10^{-4} kPa(4.9×10^{-3} 토르)의 압력을 제공하였다. 다소 환원된 (비-화학량론적) ZnO/Al₂O₃ 공급원을 2,000 와트 출력(342.6 볼트 및 6.0 암페어)에서 15 m/min(50 fpm)의 라인 속도로 스퍼터 코팅하였다. 제1 Ag/Au 금속 합금 층의 스퍼터 코팅은 비교예 1A의 제1 Ag/Au 층을 코팅하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 절차를 사용하여 행하였다.

[0081] 폴리에스테르 웨브를 역방향으로 진행시키고 제2 ZnO/Al₂O₃ 층을 제1 Ag/Au 금속 합금 층에 인접한 웨브의 표면 상에 침착하였다. 제1 ZnO/Al₂O₃ 층을 제조하는 데 사용된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여 제2 ZnO/Al₂O₃ 층을 스퍼터 코팅하였다.

[0082] 제2 아크릴레이트 층을, 제2 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접한 웨브 표면 상에 침착하여 비교예 1B를 생성하였다. 제2 아크릴레이트 층을 침착하는 데 사용된 재료 및 공정 조건은 비교예 1A의 제2 아크릴레이트 층을 생성하는 데 사용된 것과 본질적으로 동일하였다.

실시예 1 - SnO₂ 하부층 및 ZnO 시드 층을 갖는 Ag/Au 전도성 층

[0084] 비교예 1A에 기재된 폴리에스테르 웨브를 사용하였다. 웨브를 다음과 같이 플라즈마 처리하였다. 진공 챔버 압력을 6.7×10^{-6} kPa(5×10^{-5} 토르)로 감소시켰다. 65 sccm의 유량의 질소 기체를 SnO₂ 공급원을 통해 진공

챔버에 도입하여 4.9×10^{-4} kPa(3.7×10^{-3} 토르)의 압력을 제공하였으며, SnO₂ 공급원은 비교예 1A에 기재되어 있다. 1,000 와트의 출력 및 15 m/min(50 fpm)의 라인 속도에서 플라즈마 처리를 행하였다. 비교예 1A의 제1 아크릴레이트 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여, 플라즈마 처리된 웨브 상에 제1 아크릴레이트 층을 침착하였다. 폴리에스테르 웨브를 역방향으로 진행시켰고, 비교예 1A의 제1 SnO₂ 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여 제1 SnO₂ 층으로 스퍼터 코팅하였다.

[0085] 제1 ZnO/Al₂O₃ 층 및 제1 Ag/Au 금속 합금 층을, 제1 SnO₂ 층에 인접한 웨브의 표면 상에 순차적으로 침착하였다. 비교예 1B의 제1 ZnO/Al₂O₃ 층 및 제1 Ag/Au 금속 합금 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여, 제1 ZnO/Al₂O₃ 층 및 제1 Ag/Au 금속 합금 층을 침착하였다.

[0086] 폴리에스테르 웨브를 역방향으로 진행시키고 제2 ZnO/Al₂O₃ 층을 제1 Ag/Au 금속 합금 층에 인접한 웨브의 표면 상에 침착하였다. 비교예 1B의 제2 ZnO/Al₂O₃ 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여, 제2 ZnO/Al₂O₃ 층을 스퍼터 코팅하였다.

[0087] 제2 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접한 웨브 표면 상에 제2 SnO₂ 층을 침착하였다. 라인 속도를 19.8 m/min(65 fpm)로 증가시키고 속도 증가를 보상하도록 스퍼터링 출력을 2,600 와트로부터 증가시킨 점을 제외하고는, 비교예 1A의 제1 SnO₂ 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여, 제2 SnO₂ 층을 스퍼터 코팅하였다.

[0088] 제2 아크릴레이트 층을, 제2 SnO₂ 층에 인접한 웨브 상에 순차적으로 침착하여, 실시예 1을 생성하였다. 제2 아크릴레이트 층을 침착하는 데 사용된 재료 및 공정 조건은 비교예 1A의 제2 아크릴레이트 층을 생성하는 데 사용된 것과 본질적으로 동일하였다.

실시예 2 - SnO₂ 하부층 및 ZnO 시드 층을 갖는 Ag/Au 전도성 층

[0089] 하기의 변경을 가지고, 실시예 1에 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료, 공정 순서 및 공정 조건을 사용하여 실시예 2를 제조하였다. 듀폰 테이진 필름스 리미티드로부터 상표명 "테이진 테토론(TEIJIN TETORON) HB3"으로 입수가능한, 0.05 mm(2 밀)의 두께 및 508 mm의 폭을 갖는, 프라이밍되지 않은 폴리에스테르 웨브를 룰 투 룰 진공 챔버에 로딩하였다. SnO₂의 제2 층은 침착하지 않았다. 제2 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접하여 제2 아크릴레이트 층을 후속해 침착하였다. 추가로, 제1 Ag/Au 금속 합금 층을 침착할 때, 2,200 와트의 출력 수준을 사용하였다.

비교예 3 - ZnO 하부층 및 ZnO 시드 층을 갖는 Ag 전도성 층

[0090] 미국 조지아주 코빙턴 소재의 에스케이씨 인크.(SKC Inc.)로부터 상표명 "에스케이씨 스카이롤(SKC SKYROL) AH81L"로 입수가능한, 0.08 mm(3 밀)의 두께 및 508 mm의 폭을 갖는 폴리에스테르 웨브를 룰 투 룰 진공 챔버에 로딩하였다. 웨브를 실시예 1에 기재된 바와 같이 플라즈마 처리하였다. 웨브를 역방향으로 진행시키고 제1 ZnO/Al₂O₃ 층을 다음과 같이 플라즈마 층 상에 침착하였다. 진공 챔버 압력을 6.7×10^{-6} kPa(5×10^{-5} 토르) 미만으로 감소시켰다. 75 sccm의 유량의 아르곤 기체를 ZnO/Al₂O₃ 98/2(wt%/wt%) 마그네트론 공급원의 가스 전달관을 통해 진공 챔버에 도입하여, 6.5×10^{-4} kPa(4.9×10^{-3} 토르)의 압력을 제공하였다. 다소 환원된 (비-화학량론적) ZnO/Al₂O₃ 공급원을 2,000 와트 출력 (342.6 볼트 및 6.0 암페어)에서 3 m/min(10 fpm)의 라인 속도로 스퍼터 코팅하였다. 본 비교예를 위한 모든 후속 ZnO/Al₂O₃ 층은 이 공급원을 사용하였다.

[0091] 아크릴레이트 단량체 용액이 제형 2인 점을 제외하고는, 비교예 1A의 제1 아크릴레이트 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 재료 및 공정 조건을 사용하여, ZnO/Al₂O₃ 층 상에 제1 아크릴레이트 층을 침착하였다. 폴리에스테르 웨브를 역방향으로 진행시켰고, 아르곤 기체 유량이 75 sccm인 점을 제외하고는 비교예 1B의 제1 ZnO/Al₂O₃ 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 공정 조건을 사용하여, 제2 ZnO/Al₂O₃ 층으로 스퍼터 코팅하였다. 웨브를 순방향으로 진행시켰고, 제3 ZnO/Al₂O₃ 층, 제1 Ag 금속 층 및 제4 ZnO/Al₂O₃

층을 15 m/min(50 fpm)의 웨브 속도에서 제2 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접한 웨브의 표면 상에 순차적으로 침착하였다. 제3 ZnO/Al₂O₃ 층은 60 sccm의 유량의 아르곤, 10 sccm의 유량의 산소 및 2,000 와트의 출력을 사용하여 침착하였다. 4,000 와트의 출력 수준에서 120 sccm의 아르곤 유량을 사용하여 은 층을 은 타킷으로부터 스퍼터링하였다. 제2 ZnO/Al₂O₃ 층을 생성하기 위해 기재된 것과 본질적으로 동일한 공정 조건을 사용하여 제4 ZnO/Al₂O₃ 층을 침착하였다.

[0094] 폴리에스테르 웨브를 역방향으로 진행시키고 제5 ZnO/Al₂O₃ 층을 제4 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접한 웨브의 표면 상에 침착하였다. 75 sccm의 아르곤 유량, 2000 와트 출력 및 1.5 m/min(5 fpm)의 웨브 속도를 사용하여 제5 ZnO/Al₂O₃ 층을 스퍼터 코팅하였다.

[0095] 웨브를 순방향으로 진행시키고 제2 아크릴레이트 층(장벽)을 제5 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접한 웨브 상에 침착하여, 비교예 3을 생성하였다. 제2 아크릴레이트 층을 침착하는 데 사용된 재료 및 공정 조건은, 제형 2를 사용한 점을 제외하고는, 비교예 1A의 제2 아크릴레이트 층을 생성하는 데 사용된 것과 본질적으로 동일하였다.

실시예 3 - SnO₂ 하부층 및 ZnO 시드 층을 갖는 Ag 전도성 층

[0097] 비교예 3에 기재된 폴리에스테르 웨브를 사용하였다. 모든 SnO₂ 및 ZnO/Al₂O₃ 층들의 침착을 위해 사용된 SnO₂ 공급원 및 ZnO/Al₂O₃ 공급원은 각각 비교예 1A 및 비교예 1B에 기재된 것과 동일하였다. 12 m/min(40 fpm)의 웨브 속도에서, 웨브를 순차적으로 플라즈마 처리하고, 제1 SnO₂ 층으로 스퍼터 코팅하고, 제1 ZnO/Al₂O₃ 층으로 스퍼터 코팅하였다. 플라즈마 처리는 다음과 같았다. 진공 챔버 압력을 3.9×10^{-6} kPa(3×10^{-5} 토르)로 감소시켰다. 65 sccm의 유량의 질소 기체를 SnO₂ 공급원을 통해 진공 챔버에 도입하여 4.9×10^{-4} kPa(3.7×10^{-3} 토르)의 압력을 제공하였다. 플라즈마 처리는 800 와트의 출력에서 행하였다. 50 sccm의 아르곤 유량, 10 sccm의 산소 유량 및 2,000 와트 출력을 사용하여 제1 SnO₂ 층을 침착하였다. 75 sccm의 아르곤 유량 및 2000 와트 출력을 사용하여 제1 ZnO/Al₂O₃ 층을 침착하였다. 웨브를 역방향으로 진행시키고, 제2 ZnO/Al₂O₃ 층 및 제2 SnO₂ 층을 제1 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접하여 순차적으로 침착하였다. 라인 속도가 30 m/min(100 fpm)인 점을 제외하고는 제1 ZnO/Al₂O₃ 층에 대해 기재된 것과 동일한 공정 조건을 사용하여 제2 ZnO/Al₂O₃ 층을 침착하였다.. 라인 속도가 30 m/min(100 fpm)인 점을 제외하고는 제1 SnO₂ 층에 대해 기재된 것과 동일한 공정 조건을 사용하여 제2 SnO₂ 층을 침착하였다.

[0098] 웨브를 순방향으로 진행시키면서, 30 m/min(100 fpm)의 웨브 속도에서 제2 SnO₂ 층에 인접한 웨브 표면 상에 제1 아크릴레이트 층을 침착하였다. 제형 2를 사용하고 단량체 펌프를 2.1 mL/min으로 조절한 점을 제외하고는 비교예 1A의 제1 아크릴레이트 층에 대해 기재된 것과 유사한 공정을 사용하여 제1 아크릴레이트 층을 침착하였다. 웨브를 역방향으로 진행시키면서, 제3 ZnO/Al₂O₃ 층 및 제3 SnO₂ 층을 30 m/min(100 fpm)의 웨브 속도에서 제1 아크릴레이트 층에 인접한 웨브 표면 상에 순차적으로 침착하였다. 75 sccm의 아르곤 유량 및 2,000 와트 출력을 사용하여 제3 ZnO/Al₂O₃ 층을 침착하였다. 50 sccm의 아르곤 유량, 10 sccm의 산소 유량 및 2,000 와트 출력을 사용하여 제3 SnO₂ 층을 침착하였다.

[0099] 웨브를 순방향으로 진행시키면서, 제4 ZnO/Al₂O₃ 층, 제1 Ag 금속 층 및 제5 ZnO/Al₂O₃ 층을 15 m/min(50 fpm)의 웨브 속도에서 제3 SnO₂ 층에 인접한 웨브 표면 상에 순차적으로 침착시켰다. 제4 ZnO/Al₂O₃ 층은 60 sccm의 아르곤 유량, 10 sccm의 산소 유량 및 2,000 와트 출력을 사용하여 침착하였다. 제1 Ag 층은 120 sccm의 아르곤 유량 및 4,000 와트의 출력을 사용하여 은 타킷으로부터 스퍼터링하였다. 제5 ZnO/Al₂O₃ 층은 75 sccm의 아르곤 유량 및 2,000 와트 출력을 사용하여 침착하였다.

[0100] 웨브를 역방향으로 진행시키면서, 제6 ZnO/Al₂O₃ 층 및 제4 SnO₂ 층을 3 m/min(10 fpm)의 웨브 속도에서 제5 ZnO/Al₂O₃ 층에 인접한 웨브 표면 상에 순차적으로 침착하였다. 제6 ZnO/Al₂O₃ 층은 75 sccm의 아르곤 유량 및 2,000 와트 출력을 사용하여 침착하였다. 제4 SnO₂ 층은 50 sccm의 아르곤 유량, 10 sccm의 산소 유량 및 2,000 와트 출력을 사용하여 침착하였다. 웨브를 순방향으로 진행시키면서, 제4 SnO₂ 층에 인접한 웨브 표면

상에 제2 아크릴레이트 층을 침착하여 실시예 3을 생성하였다. 제형 2를 사용하고 단량체 펌프를 1.1 mL/min으로 조절하고 웨브 속도가 39 m/min(130 fpm)인 점을 제외하고는 비교예 1A의 제1 아크릴레이트 층에 대해 기재된 것과 유사한 공정을 사용하여 제2 아크릴레이트 층을 침착하였다.

[표 2]

광학 시험 및 표면 저항 시험 결과*

샘플	Ag/Au 침착 중 출력 (와트)	550 nm에서의 투과율 (%) (시험 방법 1C)	표면 저항 (Ω/sq) (시험 방법 2B)
비교예 1A	2,000	76.9	47.9
비교예 1A	2,300	75.5	37.9
비교예 1A	2,500	74.2	33.0
비교예 1A	4,000	64.8	16.4
비교예 1B	2,000	76.7	47.6
비교예 1B	2,300	75.7	35.1
비교예 1B	2,500	74.8	30.3
비교예 1B	4,000	64.7	15.8
실시예 1	2,000	78.0	35.2
실시예 1	2,300	76.7	28.8
실시예 1	2,500	75.0	25.6
실시예 1	4,000	65.9	14.0

* 표 2의 투과율 데이터 및 표면 저항 시험 결과는 웨브를 처리하는 동안, 즉, 인라인 측정으로, 금속 합금 층을 침착한 직후에 각각의 실시예 및 비교예에 대해 취하였다.

[0102]

도 3은 표 2에 나타낸 데이터를 그래프로 표현한 것이다. 그래프는 다양한 Ag/Au 합금 두께(다양한 스퍼터링 출력 수준)에서의 비교예 1A, 비교예 1B, 및 실시예 1의 샘플에 대한 전기 표면 저항 및 550 nm에서의 가시광 투과율을 나타낸다. 비교예 1A는 단일 SnO₂ 핵형성 층 상에 진공 침착된(스퍼터링된) 전도성 필름의 특성을 나타낸다. 비교예 1B는 단일 ZnO 다결정질 시드 층 상에 진공 침착된(스퍼터링된) 전도성 필름의 특성을 나타낸다. 실시예 1은 SnO₂의 핵형성 층 상에 직접 침착된 ZnO의 다결정질 시드 층 상에 진공 침착된(스퍼터링된) 전도성 필름의 특성을 나타낸다. 그래프는, 놀랍게도, ZnO 다결정질 시드 층과 SnO₂ 핵형성 층의 조합 상에 침착된 전도성 필름이, 개별적으로 각각의 층 상에 침착된 필적하는 두께의 필름보다 더 낮은 시트 저항 및 필적하거나 더 우수한 광학 투과율을 갖는다는 것을 보여준다.

[0104]

도 4a 및 도 4b는 실시예 2의 전기적 특성 및 광학 특성을 나타낸다. 도 4a는 실시예 2의 샘플의 EMI 차폐 효율의 그래프이다. 도 4b는 약 400 nm 내지 약 700 nm에서의 동일 필름의 투과율 및 반사율을 나타낸다. 실시예 2는 넓은 범위의 파장에 걸쳐 높은 투과율을 가지며 매우 낮은 반사율을 갖는다. 도 5는 실시예 3(Ag 단독)에 대한 EMI 차폐 곡선을 나타낸다.

[0105]

[표 3]

신뢰도 분석 시험 결과

샘플	시험 방법	금속 침착 중 출력 (와트)	캡버 조건 65°C/90% RH	캡버 조건 85°C/85% RH
비교예 1A	4A	2,000	가시적 결함	가시적 결함
비교예 1B	4A	2,000	가시적 결함 없음	가시적 결함
실시예 1	4A	2,000	가시적 결함 없음	가시적 결함 없음
실시예 2	4A	2,200	가시적 결함 없음	가시적 결함 없음
비교예 3	4B	4,000	가시적 결함	가시적 결함
실시예 3	4B	4,000	가시적 결함 없음	가시적 결함 없음

[0106]

[표 4]

광학 분석 시험 결과

샘플	시험 방법	금속 침착 중 출력 (와트)	투과율 데이터 (%)	시험 방법 4B: 65°C/90% RH 후의 투과율 데이터 (%)	시험 방법 4B: 85°C/85% RH 후의 투과율 데이터 (%)
비교예 1A	1A	2,000	87.0	-	-
비교예 1B	1A	2,000	86.2	-	-
실시예 1	1A	2,000	87.7	-	-
실시예 2	1B	2,200	88.8	-	-
비교예 3	1B	4,000	86.6	83.7	86.1
실시예 3	1B	4,000	86.4	86.2	86.1

[0108]

[0109]

[표 5]

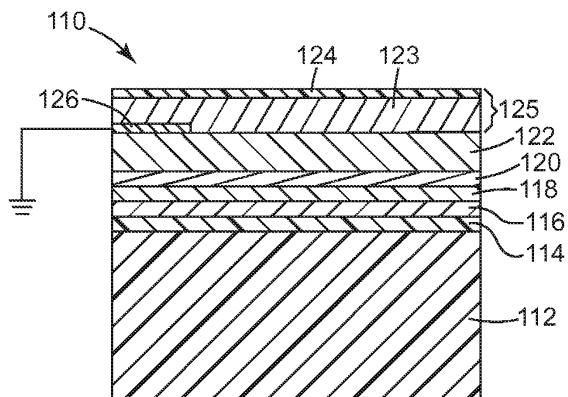
샘플	시험 방법	금속 침착 중 층 율력 (와트)	표면저항 (Ω/sq)	시험 방법		시험 방법		시험 방법	
				4B: 65°C/ 90% RH	4B: 85°C/ 85% RH	4A: 65°C/ 90% RH	4A: 85°C/ 85% RH	후의 표면 저항 (옴/스퀘어)	후의 표면 저항 (옴/스퀘어)
비교 예 1A	2A	2,000	39.8	-	-	-	-	-	-
비교 예 1a	2a	2,000	36.2	-	-	-	-	-	-
실시 예 1	2A	2,000	30.6	-	-	-	-	-	-
실시 예 2	2A	2,200	32.2	-	-	32.8	36.6	-	-
비교 예 3	2A	4,000	11.6	12.5	11.6	-	-	-	-
실시 예 3	2A	4,000	11.0	10.8	11.0	-	-	-	-

[0110]

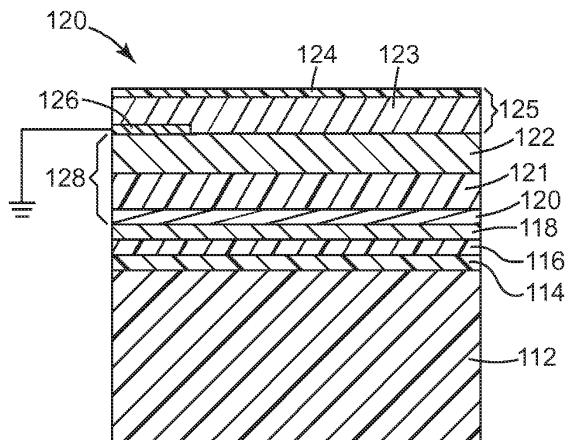
[0111] 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다. 본 발명에 인용된 모든 참고문헌은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

도면

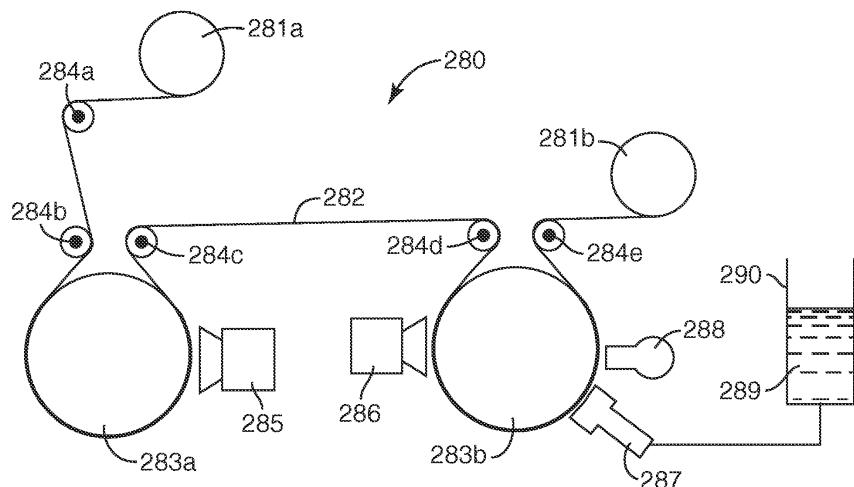
도면1a



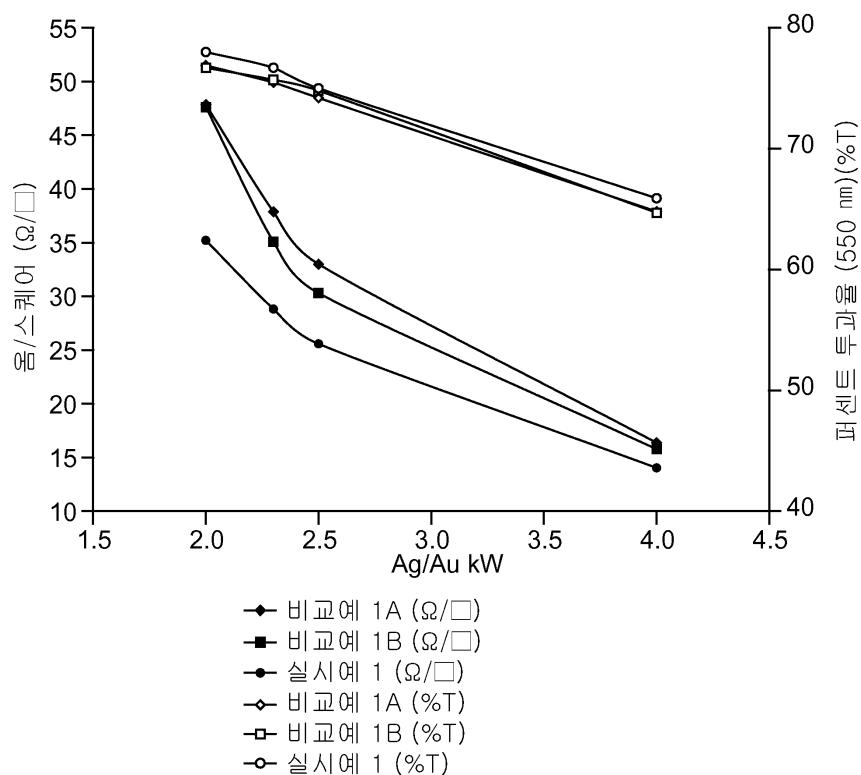
도면1b



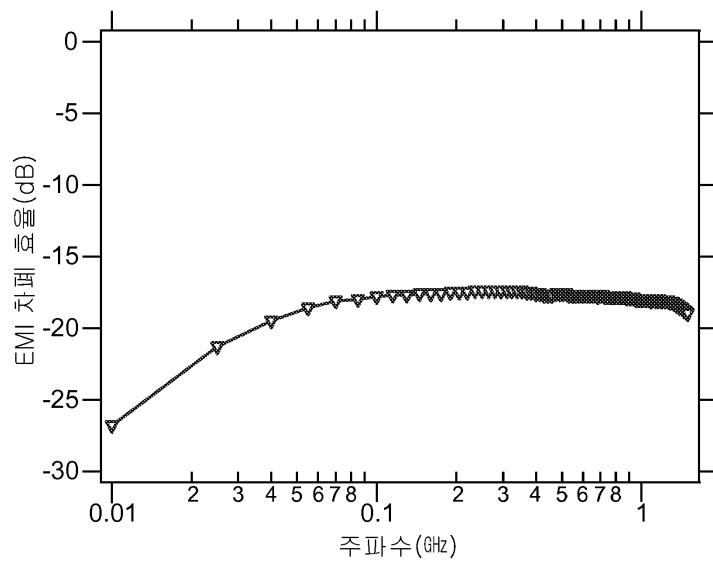
도면2



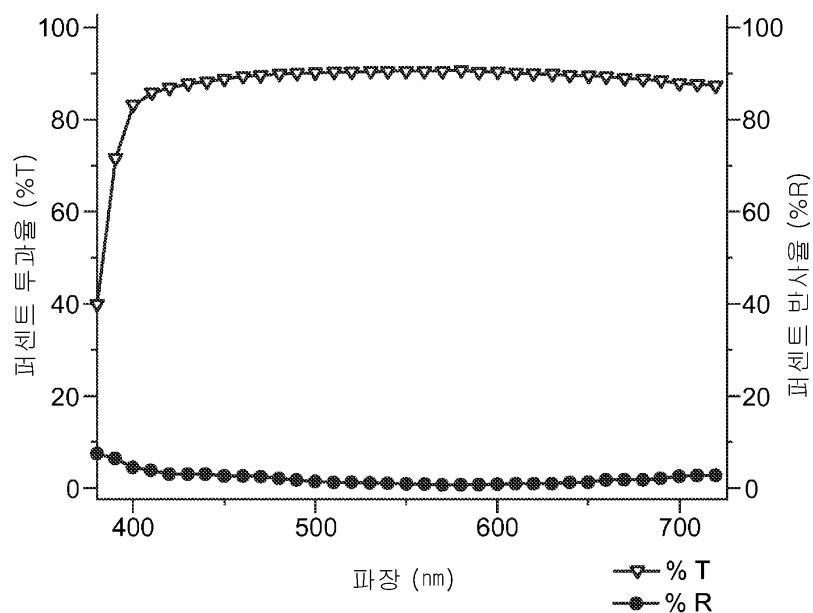
도면3



도면4a



도면4b



도면5

