[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B32B 15/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03816075.7

[43] 公开日 2005 年 9 月 7 日

[11] 公开号 CN 1665678A

[22] 申请日 2003.5.8 [21] 申请号 03816075.7
[30] 优先权
[32] 2002. 5. 8 [33] US [31] 60/378,884
[86] 国际申请 PCT/US2003/014599 2003.5.8
[87] 国际公布 WO2003/096080 英 2003.11.20
[85] 进入国家阶段日期 2005.1.7
[71] 申请人 目标技术有限公司
地址 美国加利福尼亚州
[72] 发明人 H·H·尼

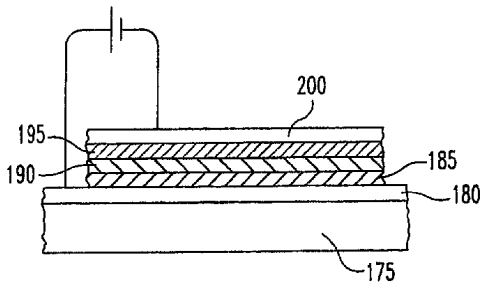
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 3 页

[54] 发明名称 银合金薄膜反射器和透明导电体

[57] 摘要

本发明提供一种银基合金薄膜，这种薄膜适合用作用于各种光电器件的反射和/或透明导电体，这些光电器件例如是液晶显示器、平面显示器、等离子体显示器、太阳能电池、有机发光二极管和电致变色或节能窗。 与银形成合金的元素包括铜、钯、铂、金、锌、硅、镉、锡、锂、镍、铟、铬、锑、镓、硼、钼、锗、锆、铍、铝、镁、锰、钴和钛。厚度为 3 – 20nm 时，这些银合金薄膜可以用作透明的导电体。 厚度大于 20nm 时，它们可以用作反射器。 这些合金具有中至高的反射率和导电率，以及在环境条件下的适当的耐腐蚀性。



ISSN1008-4274

1. 一种光电堆叠，它包括：

透明基质；和

靠近所述透明基质的透明导电体，其中所述的透明导电体是金属合金，它含有：

90-99.9 a/o%银，

0.1-10.0 a/o%第二种金属，其中所述的第二种金属选自金、钯、铂、铜、锌、镉、铝、钛、锂、镁、锰、硅、锗、铍、锡、铟、镍、钴、铬、锑、镓、硼、钼和锆。

2. 根据权利要求 1 所述的光电堆叠，其中所述金属合金是银合金，它含有：

银；

0.1-10.0 a/o%铜；以及

0.1-5.0 a/o%第三种金属，它选自金、钯、铂、锌、铝、钛、镁、镉、锂、锰、硅、锗、铍、锡、铟、镍、铬、钴、锑、镓、钼、硼和锆。

3. 一种光电堆叠，它包括：

透明基质；和

透明导电堆叠，所述的堆叠包括：

多个透明氧化物层；以及

至少一个银合金薄膜，所述银合金含有：

银，和

0.1-10 a/o%第二种元素，它选自铜、钯、铂、金、镉、锂、锌、镍、钴、铬、锑、镓、硼、钼、铝、钛、镁、锰、硅、锗、铍、锡、铟和锆，其中所述透明导电堆叠的每个银合金薄膜是在至少两个所述透明氧化物层之间。

4. 根据权利要求 3 所述的光电堆叠，所述的金属合金含有：

银；

0.1-5.0 a/o%铜；以及

0.1-5.0 a/o%第三种合金元素，它选自金、钯、铂、镉、锂、锡、铟、镍、铬、钴、锑、硼、锆、锌、钛、镁、铝、锰、硅、锗和铍。

5. 根据权利要求 1、2、3 或 4 所述的光电堆叠，它还包括：

第二透明基质；以及

有机液体，其中所述的有机液体包含在第一与第二透明基质之间，以使所述的显示单元是透射型液晶显示器。

6. 根据权利要求 5 所述的光-电单元或堆叠，其中所述的光-电单元或堆叠是在电致变色窗中。

7. 一种显示器器件，它包括：

第一基质，其包括一排象素电极；

第二基质，其包括对电极；以及

置于所述第一基质与所述第二基质之间的有机流体层，其中所述第一基质含有高反射层，所述的高反射层是金属合金，它含有：

银，和

0.1-10.0 a/o%第二种元素，它选自铜、锰、镁、铍、锌、镉、锂、锆、硅、铝、铟、钛、镍、铬、钴、锑、镓、硼、锡、钼和锗。

8. 根据权利要求 7 所述的显示器件，其中所述的金属合金含有：

银；

0.1-5.0 a/o%铜；以及

0.1-5.0 a/o%第三种元素，它选自锆、镉、锂、锌、硅、锗、铝、钛、铟、锡、铍、锰、镍、铬、钴、锑、镓、钼、硼和镁。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的显示器件，其中所述的显示单元是反射型液晶显示器。

10. 一种窗涂层，它包括：

透明基质；以及

膜堆叠，它含有：

银合金薄膜，它含有：

银，以及

0.1-10.0 a/o%第二种元素，它选自金、钯、铂、铜、锌、镉、铝、钛、锂、镁、锰、硅、锗、铍、锡、铟、镍、钴、铬、锑、镓、硼、钼和锆。

11. 根据权利要求 10 所述的窗涂层，它含有：

所述的银合金薄膜；

介电层；以及

氧化物层，其中所述的银合金薄膜是在所述介电层与所述氧化物

层之间。

12. 一种光电堆叠，它含有：

透明基质；和

透明导电堆叠，所述的堆叠包括：

透明导电氧化物层；以及

金属合金层，所述金属合金含有：

银，和

0.1-10.0 a/o%第二种元素，它选自铜、钯、铂、金、镉、锂、锌、镍、钴、铬、锑、镓、硼、钼、铝、钛、镁、锰、硅、锗、铍、锡、铟和锆。

13. 根据权利要求 1、2、3、4 或 12 所述的光电单元或堆叠，其中所述的光电单元是在太阳能电池中。

14. 根据权利要求 1、2、3、4 或 12 所述的光电单元或堆叠，其中所述的光电单元是在聚合物发光二极管中。

15. 根据权利要求 1、2、3、4 或 12 所述的光电单元或堆叠，其中所述的光电单元或堆叠是在平面显示器中。

16. 根据权利要求 1、2、3、4 或 12 所述的光电单元或堆叠，其中所述的光电单元或堆叠是在电致变色窗中。

银合金薄膜反射器和透明导电体

交叉参照的相关申请

本申请要求保护2002年5月8日提出的US申请号60/378 884的利益，本文把该申请作为参考文献加以引用。

本发明的技术领域

本发明涉及一种银合金薄膜，这种薄膜可在光电器件的应用中用作透明的导电体、透明层或高反射层，所述的光电器件例如是平面显示器、液晶显示器、等离子体显示器、阴极射线管、有机发光二极管、太阳能电池和电致变色或节能窗等。

本发明的背景技术

对于用于光电器件，在需要大面积导电性和在可见光谱区的光学透明性的技术中，透明导电体构成了一个基本类别的材料。目前，少数几类透明导电氧化物（TCO）支配着透明导电体市场。两个最大的TCO市场是建筑玻璃和平面显示器(FPD)。在建筑应用中，使用TCO构造节能窗，其中通常采用热解法将掺杂氟的锡氧化物沉积在玻璃基质上。由于TCO在红外光谱区的发射率低，所以有锡氧化物涂层的窗可有效地降低辐射热的损失。

美国年消耗涂TCO的建筑玻璃是约1亿平方米，一个非常庞大的市场。在FPD应用中，最广泛使用的TCO是氧化铟锡（ITO）。随着FPD生产量的持续增长，ITO涂层的生产量也持续增长。

最近，“移动办公室”设备中的电子设备正不断增多，所述的设备例如是个人数字助理、移动电话、笔记本电脑和数码相机。在这些设备中大多数都使用FPD。估计美国的FPD市场在2000年已达到约150亿美元，并预计在2005年增长到超过300亿美元。随着FPD市场的持续膨胀，对提高性能，降低FPD成本的要求也持续增加。在过去的几年里，已出现了传统使用的TCO（例如氧化锌和氧化锡铟）不能充分满足当前和未来设备的更苛刻要求。随着FPD屏幕尺寸增加以及要求笔记本电脑日益加快地处理图形，降低TCO层的电阻率而又不显

著降低这些层的光学透明性正日益变得重要。本发明的银合金薄膜用作代替 ITO 的独立层，或者与 ITO 结合可以有效地满足这种需要。

此外，因为本发明银合金薄膜的导电性本来远高于 TCO 的导电性，所以银合金薄膜可以比代表性的 TCO 薄 10-50 倍，并且在这些应用中仍能达到令人满意。另外，采用通常的直流磁控管溅射法把银合金薄膜涂布到表面上的沉积速率，可比把 TCO 涂布到同样表面上的沉积速率快 10 倍。纯银是高导电的，也是反射的，但它一般不如 ITO 耐腐蚀，因此，本发明的一个目的是将银与各种特定元素制成银合金，以使这种银合金比现有技术提到的那些合金更耐腐蚀，更有用。

公开的日本专利申请 JP-A-63-187399 和 JP-A-7-114841 公开了一种在两个 ITO 层之间夹有银层的三层结构透明电极，它具有低的电阻率和改善的透明性，可以用于液晶显示屏。但是，由于纯银耐腐蚀性相对低些，所以这些发明不是非常有用的。

近来，US 6 014 196 和 6 040 056 描述了银与金、钯或铂的结合。欧洲专利申请 EP 0 999 536 A1 公开了类似的透明分层材料，加入贵金属的银合金层交替地被 3-5 层 ITO 夹住。虽然加入贵金属可提高银的耐腐蚀性，它的制造成本也显著增加，从而降低了这些合金的整个实用性。本发明的一个目的是将银用低成本合金元素合金化，从而生产出具有较低成本，令人满意的耐腐蚀性以及可接受的光学性能和电性能的银合金，以满足较便宜与改进的透明导电体的要求。

US 6 122 027 公开了反射类型的液晶显示器器件，它有铝反射器。由于银合金的反射率一般高于铝的反射率，本发明对这个现有技术作了功能性改进。US 6 081 310 公开了在反射型液晶显示器中使用的银或银合金层反射器。但是，采用电镀法涂敷这些合金，而这种涂敷银合金的方法严重地制约了有用合金元素的选择。在一个本发明的优选实施方式中，采用真空涂布法涂敷银合金层。这种形成银合金层的方法能使银与多种元素形成多种银合金，它们可用于多种应用中。

发明简述

用作各种光-电叠层（stack）的透明导电体的厚度 3-20 nm 的银合金薄膜可用于各种器件中。银与约 0.1 a/o%至约 10.0 a/o%元素形成合金，所述元素例如是金、钯、铂、铜、锌、镉、铟、硼、硅、锆、锑、

钛、钼、铍、铝、锂、镍、铬、镓、锗、镁、锰、钴和锡。本发明的银合金薄膜可透过50-95%可见光谱区的光，也是导电体。采用真空涂布技术沉积其组成与透明应用中使用的相同的银合金以形成厚度约20-约200 nm的层，其可用作光-电堆叠（optico-elctric stack）的高反射层，从而用于与红外光、可见光或紫外光相互作用的器件中。

附图简述

图 1 是透明导电堆叠的横截面图，透明导电薄膜附着在透明基质上。

图 2 是附着在透明基质上的透明导电薄膜堆叠横截面图，其中透明导电堆叠包括夹在透明导电氧化物之间的薄银合金薄膜。

图 3 是附着在透明基质上的透明导电薄膜堆叠横截面图，其中透明导电堆叠包括夹在氧化物之间的多层薄银合金薄膜层。取决于使用的层，这也可以是电致变色窗的横截面图。

图 4 是发射型液晶显示器的横截面图。这种显示器例如使用包括本发明银合金薄膜的导电薄膜堆叠。

图 5 是反射型液晶显示器的横截面图。这种显示器例如使用包括本发明银合金薄膜的本发明导电薄膜堆叠。

图 6 是用于有机发光二极管的元件横截面图。本发明的银合金薄膜例如可以在该器件中起到透明导电层的作用。

图 7 是太阳能电池的横截面图。本发明的银合金薄膜例如可以在太阳能电池中起到透明导电体的作用。

图 8 是在基质上的导电透明层或反射层上透明的有机或无机薄膜涂层的横截面图。该导电透明层或反射层例如可以是本发明的银合金薄膜。

发明详述

在下面说明书和实施例中使用特定的语言向公众公开本发明，并且向其他人说明其原理。不打算只是基于使用特定语言对专利权范围作任何限制。还包括该技术领域一般技术人员正常应该想到的对说明书所作的任何选择或修改。

本说明书中使用的术语“原子百分数”或“a/o百分数”系指特定

元素或元素组的原子与在特定合金中已确定存在原子总数的比。例如15原子百分数“A”和85原子百分数“B”的合金也可以用该特定合金的式$A_{0.15}B_{0.85}$表示。

本说明书中使用的术语“银存在量的”用于说明在该合金中含有的特定添加物的量。以这种方式使用的术语表示银的存在量（不考虑添加物的量）减去存在的添加物的量，计算出以比率表示的添加物存在量。例如，如果Ag与元素“X”的关系是$Ag_{0.85}X_{0.15}$（分别85 a/o%和15 a/o%）而不考虑已有的添加物量，并且如果添加物“B”的含量是“银存在量的”5原子百分数；那么可以从银原子百分数减去5原子百分数可求得Ag、X和B之间的关系，即Ag、X和B之间的关系是$Ag_{0.80}X_{0.15}B_{0.05}$（分别为80 a/o%银、15 a/o%“X”和5 a/o%“B”）。

如对于本技术领域的普通技术人员是显而易见的，透明的导电银合金薄膜，其中包括含有本发明的银合金薄膜和其它材料的薄膜堆叠，在各种器件中都有广泛的实用性。下面包括的具体实施方式和实施例仅仅用于说明目的，不应该看作以任何方式限制本发明。

在本发明的一个具体实施方式中，银合金层是非常薄的，但还是连续的，且与基质粘着在一起，并且在可见光谱区其透明性很高，典型地高于60%。银合金固有地具有非常高的导电率，只要该银合金是连续的，它就具有高导电率。因此，非常薄的银合金层应是非常透明的，但还是导电的。现在参看图1，厚度约3-20纳米（nm）的银合金薄膜10沉积在透明基质5上，该基质由例如玻璃、PMMA、PET或聚碳酸酯等材料组成。沉积这种透明薄膜导电体的代表性方法是真空热蒸发法或在分压1-5微乇的氩气气氛中直流磁控溅射法。在本发明的一个具体实施方式中，银与各种元素形成合金，这些元素例如是金、钯、铂、锡、锌、硅、镉、钛、锂、镍、铟、铬、锑、镓、硼、钼、锗、锆、铍、铝、镁、锰和铜。

表I列出了厚度约5 nm的不同二元银合金层在两个波长650 nm和450 nm的透光率（%T）。以原子百分数给出合金元素的浓度。表I还列出银合金在厚度约80 nm银合金层时在两个波长650 nm和450 nm的反射率（%R）。在本发明的一个优选具体实施方式中，加到银中的合金元素量是约0.1 a/o%至约10.0 a/o%，更优选地约0.2 a/o%至约5.0 a/o%，最优选地0.3 a/o%至约3.0 a/o%。在本发明的一个优选具体实

施方式中，银与铜形成合金，其铜含量是约 0.01 原子（a/o）%至约 10.0 a/o%。

在本发明的另一个优选具体实施方式中，铜含量是约 0.01 原子（a/o）%至约 10.0 a/o%的银铜合金进一步与 Au、Pd 或 Pt 形成合金，其含量是银的约 0.01 a/o%至约 10.0 a/o%，优选地 0.1 a/o%至约 5.0 a/o%。

在本发明的另一个优选具体实施方式中，银铜合金还可与例如下述元素 Sn、Zn、Si、Cd、Ti、Li、Ni、Co、Cr、In、Sb、Ga、B、Mo、Ge、Zr、Be、Al、Mg 和 Mn 进一步成合金。这些第三种合金元素在该合金中的量是约 0.01 a/o%至约 10.0 a/o%，优选地约 0.1 a/o%至约 5.0 a/o%。

表 I

	% T @ 650 nm	% T @ 450 nm	% R @ 650 nm	% R @ 450 nm
Ag- 1.0 % Sn	0.748	0.845	0.92	0.90
Ag- 2.5 % In	0.750	0.849	0.91	0.89
Ag- 0.4 % Ti	0.745	0.843	0.88	0.85
Ag- 10.3%Cd	0.745	0.830	0.91	0.88
Ag- 0.8 % Cu	0.795	0.870	0.97	0.96
Ag- 0.8% Mo	0.758	0.858	0.92	0.90
Ag- 1.5 % Mn	0.770	0.870	0.94	0.93
Ag-11.0% Li	0.765	0.854	0.93	0.90
Ag- 0.5 % Pt	0.760	0.867	0.96	0.95
Ag- 1.0 % Zr	0.780	0.870	0.93	0.90
Ag- 1.5 % Al	0.795	0.872	0.93	0.91
Ag- 1.5 % Si	0.745	0.860	0.90	0.87
Ag- 4.0 % Zn	0.765	0.851	0.93	0.91
Ag- 1.2 % Pd	0.780	0.875	0.96	0.95

与表 I 列出的二元银合金测定结果类似，表 II 列出本发明各种三元银合金的百分反射率（%R）和透光率（%T）。

表 II

	% T @ 650 nm	% T @ 450 nm	% R @650 nm	% R @ 450 nm
Ag-1.2%Pd-1.4% Zn	0.77	0.86	0.95	0.93
Ag-0.8%Cu-1.5% Mn	0.763	0.855	0.94	0.92
Ag-1.5% Al-1.0% Mn	0.75	0.85	0.91	0.88
Ag-1.0% Cu-0.3% Ti	0.748	0.848	0.90	0.89
Ag-1.2%Al-1.3% Zn	0.76	0.859	0.93	0.92
Ag-1.0% Ge-0.7% Al	0.74	0.84	0.89	0.85
Ag-1.2% Sb-0.3% Li	0.733	0.83	0.83	0.80

在本发明的另一个具体实施方式中，被 ITO 层夹住的银合金薄膜附着在基质上。现在参看图 2，采用真空涂布法将透明导电氧化物层 20 沉积在透明基质 15 上，该基质由例如玻璃、PMMA、PET 或聚碳酸酯等材料组成，采用另外的真空涂布法，优选地采用直流磁控溅射法，将厚度约 5-约 15 nm 的银合金薄膜 25 沉积在层 20 上面，而另外的透明导电氧化物层 30，例如氧化锡铟或氧化铟锌，沉积在银合金薄膜 25 上。

如图 2 说明的薄膜堆叠构成了透明的导电堆叠，这种堆叠比图 1 说明的薄膜结构对环境更稳定。图 2 说明的银合金 ITO 薄膜堆叠的优选银合金组成与图 1 公开的银合金组成基本相同。例如，在本发明的一个优选具体实施方式中，加到银中的合金元素量是约 0.1 a/o%至约 10.0 a/o%，更优选地约 0.2 a/o%至约 5.0 a/o%，最优选地 0.3 a/o%至约 3.0 a/o%。在本发明的一个优选具体实施方式中，银与约 0.01 原子（a/o）%至约 10.0 a/o%的铜形成合金。

在本发明的另一个具体实施方式中，含铜量是约 0.01 原子（a/o）%至约 10.0 a/o%的银铜合金进一步与 Au、Pd 或 Pt 形成合金，这些元素的含量是银的约 0.01 a/o%至约 10.0 a/o%，优选地 0.1 a/o%至约 5.0 a/o%。

在本发明的又一个具体实施方式中，银铜合金进一步与下述元素如 Sn、Zn、Si、Cd、Ti、Li、Ni、Co、Cr、In、Sb、Ga、B、Mo、Ge、Zr、Be、Al、Mg 和 Mn 形成合金。这些第三种合金元素在该合金中的量是表 I 和 II 列出的约 0.01 a/o%至约 10.0 a/o%，优选地其量为约 0.1 a/o%至约 5.0 a/o%。

在本发明的另一个具体实施方式中，该银合金薄膜可以夹在介电层或高折射指数层之间，它们例如是氧化锡、氧化铟、氧化铋、二氧化钛、氧化锌、氧化铝、硫化锌等及其混合氧化物。现在参看图 2，任何的本发明银合金薄膜组成都可在 3-20 nm 厚度涂敷以形成薄膜 25；并且可夹在介电层 20 和 30 或高折射指数层 20 和 30 或其混合物之间。可以在许多应用中使用其组合，例如在构造节能窗时使用其组合。

这个具体实施方式使用的银合金在可见光谱区的透光率百分数（%T）值与表 I 和 II 中列出的银合金值相近。但是，在波长为 700 nm 到 3 微米的红外光反射率%（%R）高于表 I 和 II 中列出的银合金反射率%值。因此，约一半或一半以上的撞击该堆叠的红外辐射被反射回到辐射源。通过适当选择介电材料、银合金薄膜及其厚度可以使透射的可见光区的光%与反射的红外和近红外光辐射%达到最大。本发明的这个具体实施方式例如可以用于生产节能窗。

在本发明的另一个具体实施方式，多种透明氧化物和本发明的银合金薄膜可以一层层堆叠，以使该银合金薄膜处于这些透明氧化物之间。现在参见图 3，35 是透明基质，45 和 55 是本发明的银合金薄膜，40、50 和 60 是通常的透明氧化物导电体，例如 ITO 等。这个具体实施方式的银合金薄膜可以与表 I 和 II 中列出的以及图 1 和 2 说明的具体实施方式使用的银合金薄膜组成相同或相近。例如，在本发明的一个优选具体实施方式中，加到银中的合金元素量是约 0.1 a/o%至约 10.0 a/o%，更优选地约 0.2 a/o%至约 5.0 a/o%，最优选地 0.3 a/o%至约 3.0 a/o%。在本发明的一个优选具体实施方式中，银与以约 0.01 原子（a/o）%至约 10.0 a/o%的量存在的铜形成合金。

在本发明的另一个具体实施方式，含铜约 0.01 原子（a/o）%至约 10.0 a/o%的银铜合金进一步与 Au、Pd 或 Pt 形成合金，Au、Pd 或 Pt 的量是银的约 0.01 a/o%至约 10.0 a/o%，优选地 0.1 a/o%至约 5.0 a/o%。

在本发明的又另一个具体实施方式，银铜合金进一步与例如下述元素形成合金：Sn、Zn、Si、Cd、Ti、Li、Ni、Co、Cr、In、Sb、Ga、B、Mo、Ge、Zr、Be、Al、Mg 和 Mn。在该合金中，这些第三种合金元素的量是约 0.01 a/o%至约 10.0 a/o%，优选地约 0.1 a/o%至约 5.0 a/o%。

在本发明的另一个具体实施方式，银合金薄膜可用于构建液晶显示（LCD）器器件。现在参看图 4，LCD 100 包括附着在透明基质 80 和 120 上的起偏振器 130 和 75，光源 70 靠近起偏振器 75，透明导电体 85 沉积在基质 80 与起偏振器 75 相反的一侧，液晶校准层 82 在透明导电体 85 上面；液晶密封件 90 包住液晶 86，并且靠近液晶校准层 82；第二液晶校准层 95 是在液晶密封件之上，并且靠近第二透明导电体 105；钝化层 110 是在透明导电体 105 之上，并靠近基质 120 上的颜色元件。透明导电体 85 和 105 是本发明的银合金。光源 70 受激发时放出可见光，该可见光可从起偏振器 75 到起偏振器 130 通过整个器件。在图 4 的 85 和 105 中，可以使用如图 1 和 2 公开的本发明的银合金薄膜。

对于更详细描述 LCD 的操作，人们可以参看 US 6 122 027、6 040 056、6 087 680 或 6 014 196，本文将这些专利作为参考文献加以引用。

在本发明的另一个具体实施方式，本文公开的银合金组成可以用于如图 5 说明的反射型液晶显示器中，135 是基质，150 是本发明的银合金反射器，140 是电绝缘层，145 是导电体（例如 ITO），或本发明的厚度为 3-20 nm 的薄银合金薄膜，155 是液晶，170 是透明导电体（例如 ITO），160 是透明基质，而 165 是起偏振器。为了提供可见光区的高反射率，该薄银合金反射层的厚度是 40-200 nm，优选地是 50-100 nm。这里，图 1 和 2 中提到的银合金组成在这里可以用于银合金反射器 150 或银合金透明导电体 145。若要详细了解反射 LCD 工艺，人们可以参看 US 6 081 310，本文将该专利作为参考文献加以引用。

在本发明的另一个具体实施方式，本发明的银合金薄膜层可以在有机发光二极管（OLED）中用作透明导电体和用作阳极。在 OLED

中，电压施加到半导电的聚合物上，产生可见光。这种现象称之电致发光效应。近来的 OLED 工艺进展证明了有机电致发光在各种应用中是一种可行的显示器选择。发光聚合物可以是分子量几百的小分子，或分子量从一万到几百万的大分子，例如聚亚苯基亚乙烯基。使用聚亚苯基亚乙烯基的 OLED 有时称为 PLED。

现在参看图 6，通常的 OLED 包括在透明导电体 180（例如采用溅射技术涂敷的铟-锡-氧化物即 ITO 涂层）上的透明基质 175（例如玻璃或塑料），和发光聚合物 190，对于小分子类器件采用真空蒸发法添加该发光聚合物，而对于大分子类器件采用旋涂法添加该发光聚合物。为了提高器件的效率，通常地用空穴导电体 185 和电子导电体 195 夹住发光聚合物 190。在电子导电体 195 上有金属阴极 200。电压施加到该器件时，该发光聚合物 190 发光。

尽管数年来 ITO 已用作 OLED 的透明导电体材料，但它有至少三个缺陷。第一，ITO 层厚度需要达到 100-150 nm 或者更厚，以提供足够的导电率。第二，ITO 的溅射速率非常低（氧化物通常如此），因此，要花几分钟至一小时沉积的 ITO 层厚度才足以在这些应用中得到正常功能。生成的 ITO 表面在正常运行所需要的厚度时是比较粗糙的，这样会导致短路，从而降低器件的寿命，还降低有用器件的生产量。第三，沉积温度约 200℃时，许多透明塑料基质都不能涂敷 ITO，因为它们不能承受沉积 ITO 所需要的温度。这严重地制约在有机械柔软性显示器的器件中使用 ITO。

本发明的银合金薄膜能出色取代 OLED 和 PLED 应用中的 ITO。沉积厚度为 4-15 mm 时，本发明的银合金在 OLED 和 PLED 应用中是功能性的，并且其厚度是 ITO 厚度的十分之一至二十五分之一。OLED 和 PLED 应用中使用本发明的银合金时，它的沉积速率可以比 ITO 沉积速率快 10-100 倍。另外，有许多透明的塑料基质适合于像 OLED 和 PLED 之类的应用，而在这些基质上可以形成本发明的银合金薄膜。

在本发明的一个具体实施方式，银可与适当合金元素形成合金，这些元素例如是 Cu、Pd、Pt、Au、Zn、Si、Cd、Sn、Li、Ni、In、Cr、Sb、Ga、B、Mo、Ge、Zr、Be、Al、Mn、Mg、Co 和 Ti，它们可以单独加入或与另外元素一起加入，它们的量是约 0.01 原子%至约 10.0 原子%，该合金适合于用作显示器器件中的透明阳极。选择性地，

图 1、2 或 3 说明的结构可以用于构造图 6 说明的单元。现在参看图 6，银合金薄膜作连续附着层 180 沉积在透明基质 175 上。透明阳极 180 是厚度约 5 nm 的银合金薄膜，与例如厚度约 30 nm 的 ITO 层一起使用，然后用空穴导电体 185 覆盖；而空穴导电体 185 又被发光聚合物 190 覆盖。在某些 OLED 和 PLED 的应用中，人们需要或要求有图案结构的银合金透明导电体时，可以采用照相平版印刷法，接着使用适当的蚀刻剂（例如像硝酸溶液）采用湿-蚀刻法制作。选择性地，采用喷墨印刷法代替旋涂法，涂敷适当的发光聚合物 190 可以制作这种图案结构。

在本发明的另一个具体实施方式，在用于 OLED 和 PLED 应用时所述的银合金薄膜组成用作太阳能电池的透明导电体。现在参看图 7，在 p 型半导体 215 与 n 型半导体 220 的界面形成 p-n 结。在 n-p 对的一侧是透明导电体 225，在 n-p 对的相反侧是欧姆接触 210。欧姆导体 210 还附着在金属基质 205 上。金属基质 205 通常是硬的，用例如不锈钢的材料制成；导电金属电极 210 通常用例如铝的材料制成，并且典型地通过溅射涂敷到金属基质 205 上。整个器件可以封装在透明涂层 237 中，这种涂层一般是 UV 固化树脂、环氧树脂等，以提供适合户外使用的抵御天气的表面。

正常操作时，太阳光通过透明涂层 237 和透明的导电体银合金薄膜 225 并到达 p-n 结以产生电子和空穴对。电子移动到上面，使其变成带负电的，而空穴移动到下面，使其变成带正电的。因此，太阳光通过其器件产生了电动势（电压梯度）。厚度约 4-约 20 nm 的银合金薄膜被用作透明导电体 225，它允许太阳光到达电流产生层。在透明导电体 225 与透明聚合物 237 之间添加一层厚度约 10-20 nm 的 ITO 层，可以进一步提高银合金薄膜 225 的耐腐蚀性。

在本发明的另一个具体实施方式，构建了高透光率堆叠，该堆叠包括沉积在基质上的银合金薄膜，该薄膜被有机或无机层覆盖。有机或无机涂层为该堆叠提供了附加的耐腐蚀性。实施本发明的合适银合金包括具有需要的透光率的任何本发明银合金。实施本发明的合适有机涂层包括丙烯酸基 UV 树脂、环氧树脂、环氧化物等。实施本发明的合适无机涂层材料包括介电材料、金属氧化物或氧化物，例如二氧化硅、二氧化钛、氧化铟、氧化锌、氧化锡、氧化铝等，这种氧化物的

混合物，氮化物或碳化物，例如氮化硅、氮化铝、碳化硅等，这些氧化物、氮化物、碳化物的混合物及其混合物。

现在参看图 8，在只是需要或渴求光学透明度的应用中，涂层 255 的选择性要求是光学透明度。如果透明基质 245 是柔软基质（例如聚酯薄膜等），如上述的金属氧化物、氮化物或碳化物防潮层可以加到在基质 245 与银合金薄膜 250 之间的薄膜堆叠中。如果该薄膜堆叠用作导电体，那么银合金薄膜 250 上的外壳 255 可以是透明导电氧化物，例如 ITO、氧化铟、氧化锡、氧化锌、其它金属氧化物及其混合物。

在本发明的又另一个具体实施方式，该薄膜堆叠可以类似图 2 或 3 说明的那些结构，其中本发明的银合金薄膜 25、45 或 55 可以夹在 ITO 和其它导电金属氧化物之间。

实施例 1

用于包括本发明的银合金的透射型液晶显示器的堆叠的生产方法如下。准备操作是彻底清洗与冲洗玻璃基质。如图 2 中所说明的，使用直流磁控溅射设备溅射沉积连续的 ITO 层 20、银合金层 25 和 ITO 30 层，它们的厚度分别是 40、10 和 80 nm，在玻璃基质 15 形成透明的导电体堆叠。这个实施例使用的银合金溅射靶由银、2.0 a/o% Zn 和 1.2 a/o% Al 组成。然后，采用溅射照相平版印刷法沉积光致抗蚀剂，用含有盐酸的溶液蚀刻该表面使特定的图案显影。蚀刻结果是宽度为 40 微米，导电体之间间隔 20 微米的导电体图案。可以使用这种图案的透明导电体构成例如液晶显示器组件的一部分。

实施例 2

描述了包括本发明银合金薄膜的反射型液晶显示器的生产方法。现在参看图 5。使用直流磁控溅射设备和含有银、1.0 a/o% Cu 和 0.3 a/o% Ti 的银合金溅射靶，在透明玻璃基质 135 上沉积厚度约 60-80 nm 的银合金薄膜 150。在透明玻璃基质上沉积的银合金薄膜起作反射薄膜的作用。在反射薄膜 150 上形成电绝缘层或有机材料层 140，采用溅射方法在层 140 上沉积 ITO 层 145。在基质 160 上沉积的 ITO 层 170 可以被刻蚀形成电极图案。液晶层 155 夹在 ITO 层 140 和 170 之间，形成显示单元元件。

实施例 3

含有本发明银合金薄膜的堆叠进行了耐腐蚀试验。现在参看图 3，采用直流溅射法在基质 35 上沉积了银合金薄膜 40，它含有铝 0.6 重量%、铜 1.0 重量%和银 98.4 重量%，其薄膜厚度为约 50 nm，然后，在层 40 上沉积 n-型半导体 45，其厚度为 50 nm，然后在 n-型半导体 45 上沉积 p-型半导体 50，其厚度为约 50 nm，再采用直流溅射法在 p-型半导体 50 上沉积银合金薄膜 55，其厚度为约 6 nm，它含有钯 1.0 重量%、铜 1.0 重量%和银 98.0 重量%；最后，往整个组件喷涂透明有机涂料 60，再 UV 固化形成适合户外使用的气象致密的层状堆叠。通过加速老化试验检测了该堆叠的稳定性，其中该器件在 80℃、85%相对湿度（RH）条件下保持 10 天。在这个时间间隔内，没有观察到器件性能的任何显著降低。

实施例 4

进行了本发明银合金薄膜用于节能窗涂层构造的试验。例如聚对苯二甲酸乙二酯（PET）之类的塑料薄膜用作透明基质。采用溅射法在基质上沉积了连续的厚约 50 nm 氧化铟薄膜、厚约 6 nm 银合金薄膜和厚约 50 nm 氧化铟层。采用活性离子溅射法和纯铟靶形成氧化铟膜。采用直流磁控溅射法，使用含有银、铜 1.0 a/o%和钛 0.2 a/o%的溅射靶沉积银合金薄膜。该膜堆叠在可见光谱区的总透光率为 70-80%，并且反射 50%以上波长大于 1.5 微米的红外辐射。通过加速老化试验检测了该薄膜堆叠的稳定性，该薄膜堆叠在 70℃、50%相对湿度（RH）下保持 4 天，在这个时间间隔内，该堆叠的性能没有任何显著降低。

实施例 5

本发明的银合金薄膜在聚合物发光二极管（PLED）中用作透明导电体。在玻璃基质上采用直流溅射法沉积厚约 6 nm 的银合金薄膜结构层。用于溅射法的银合金靶组成是约 1.0 a/o%锌、约 0.5 a/o%铝和约 98.5 a/o%银。从水溶液中在银薄膜上沉积厚度约 100 nm 的空穴-导电聚合物 p-型半导体，polyanyline。采用旋涂法或喷墨印刷法将有机溶剂中的发光聚合物，聚亚苯基亚乙烯基涂敷到该堆叠上。采用热蒸发法涂敷厚度约 5 nm 的低功函数金属（例如钙）和厚度约 70 nm 的铝，形成阴极。银合金薄膜在该器件中起阳极作用。器件被施加电压时，电子从阴极注入到发光聚合物中，空穴从阳极注入空穴导电体，然后进入发光聚合物中。在发光聚合物中电子与空穴结合，形成一种激发

态，这种激发态衰减到基态，在其过程中放出稳定的光。

虽然详细地说明与描述了本发明，这可认为是说明性的，而不是限制该专利的权利。读者应该理解到，只是列出了优选的具体实施方式，如果下面的权利要求书或这些权利要求的法律等效物描述了属于本发明精神范围内的任何变化与修改方案，这些变化与修改都包括在其中。

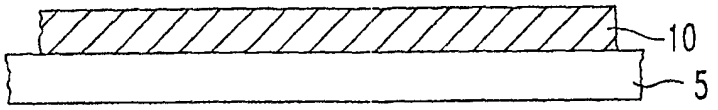


图 1

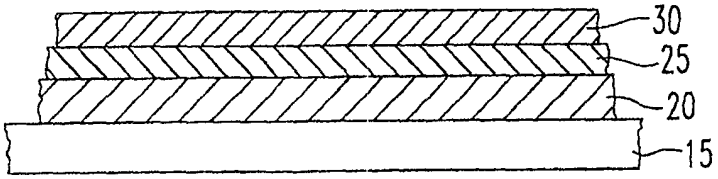


图 2

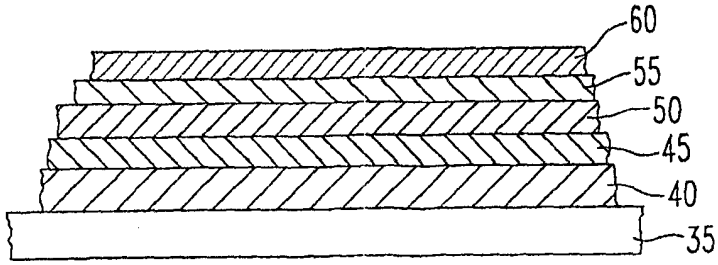


图 3

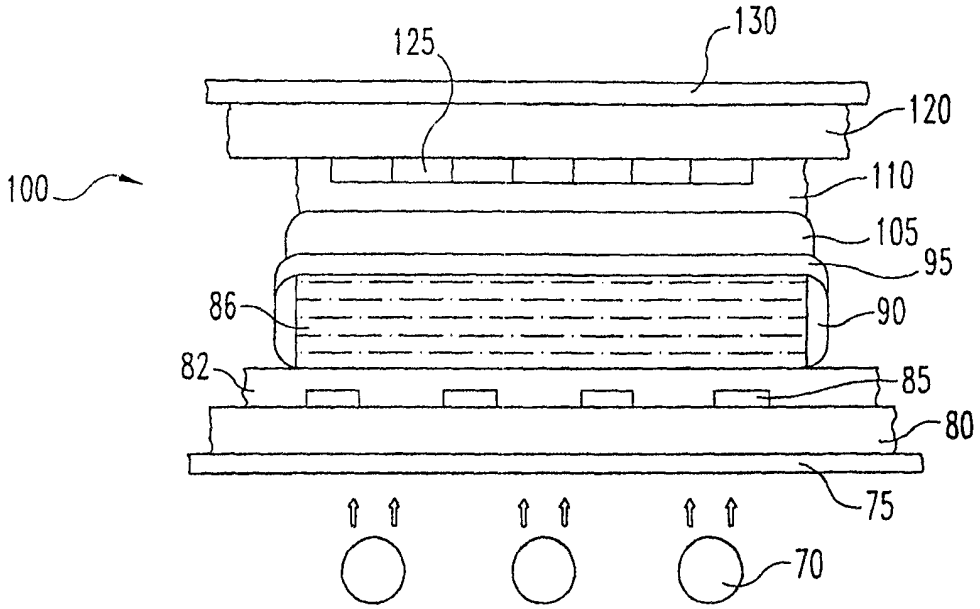

130
125
120
100
110
105
95
86
90
82
85
80
75
70

图 4

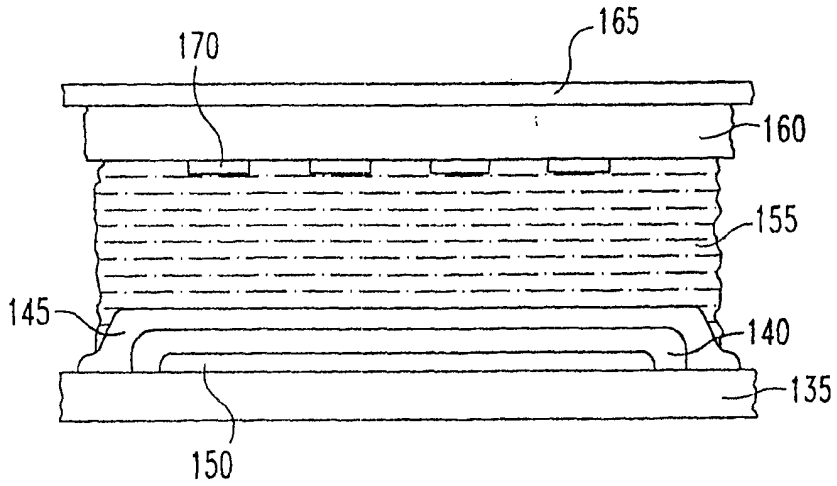

165
170
160
155
145
140
135
150

图 5

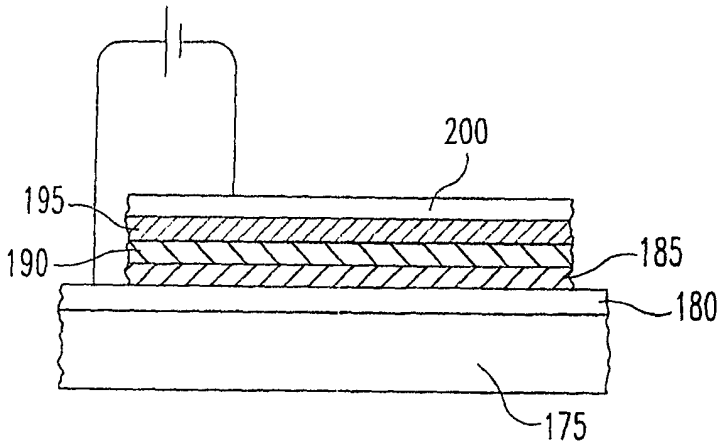

200
195
190
185
180
175

图 6

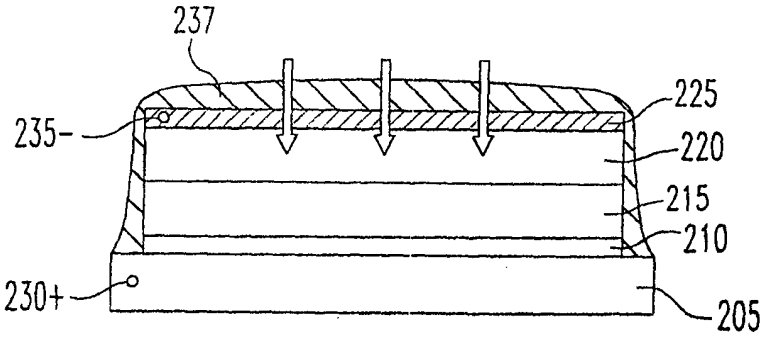

237
225
235-
220
215
210
230+
205

图 7

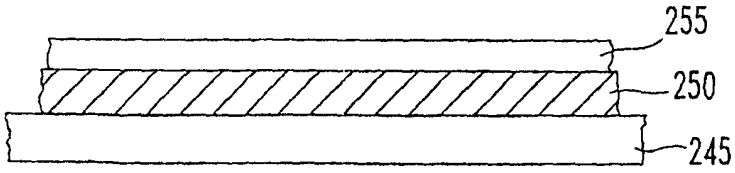

255
250
245

图 8