



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410035204.5

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100570539C

[22] 申请日 2004.3.11

[21] 申请号 200410035204.5

[30] 优先权

[32] 2003.3.12 [33] EP [31] 03005615.4

[73] 专利权人 阿苏拉布股份有限公司

地址 瑞士马林

[72] 发明人 J·格鲁普 G·-C·波利  
 P·-Y·巴罗尼 P·霍夫曼  
 E·瓦纳

[56] 参考文献

EP0789295A 1997.8.13

WO0188958A 2001.11.22

EP1087286A 2001.3.28

US6414728B1 2002.7.2

审查员 舒 畅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张雪梅 梁 永

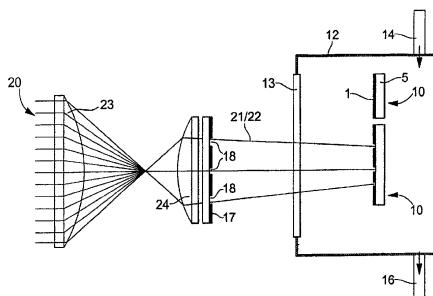
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有透明电极的基底和含有该基底的器件

[57] 摘要

具有电极的基底由透明材料形成，其上沉积有厚度  $e_1$ 、折射率  $n_1$  的透明导电材料的膜(1)，所述膜构造形成一组电极(1a)，其轮廓(8)界定绝缘空间(3)，其中绝缘空间(3)填充有折射率  $n_2$ 、厚度  $e_2$  的透明电介质材料，使得导电材料和电介质材料各自的厚度与所述材料的折射率值成反比，并且所述电介质材料在电极的轮廓(8)处既不会形成凹陷也不会形成珠形凸起。硬涂层(7)可以沉积在基底(5)和电极之间，并加入一保护膜(9)。具有电极的基底由 UV 辐射通过单个掩模获得。



1、一种具有透明电极并由透明材料构成的基底，在其上沉积有厚度  $e_1$ 、折射率  $n_1$  的透明导电材料膜（1），所述膜（1）构造形成一组电极（1a），该电极的轮廓（8）界定了绝缘空间（3），所述电极（1a）具有靠近基底（5）边缘的、与电子设备连接的触点区域（11），该基底的特征在于，绝缘空间（3）填充有厚度  $e_2$ 、折射率  $n_2$  的透明电介质材料，使得导电材料和电介质材料的相应厚度与所述材料的折射率值成反比，并且所述电介质材料在电极的轮廓（8）处既不会形成凹陷也不会形成珠形凸起。

2、如权利要求 1 所述的基底，其特征在于由具有附加硬度、透明、非导电材料构成的均匀厚度的层（7）沉积在基底（5）和电极（1a）之间。

3、如权利要求 2 所述的基底，其特征在于硬中间层（7）包括含有  $\text{SiO}_2$  的树脂，并且其厚度至少为  $20\mu\text{m}$ 。

4、如权利要求 2 所述的基底，其特征在于基底（5）由选自聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）和聚碳酸酯（PC）的塑料材料制成。

5、如权利要求 1 所述的基底，其特征在于电极（1a）和填充绝缘空间的电介质材料上还覆盖有一保护膜（9）。

6、如权利要求 5 所述的基底，其特征在于保护膜（9）具有抗反射特性。

7、如权利要求 5 或 6 所述的基底，其特征在于保护膜（9）不覆盖电极（1a）的触点区域（11）。

8、如权利要求 1 所述的基底，其特征在于构成电极（1a）的透明导电材料是透明导电氧化物（TCO），该氧化物选自铟锡氧化物（ITO），掺杂有 Sb 的  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{SnO}_2$ 。

9、如权利要求 1 所述的基底，其特征在于填充电极（1a）之间的空间（3）的电介质材料是选自  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的非导电透明氧化物（NCTO）。

10、如权利要求 1 所述的基底，其特征在于透明导电材料的厚度  $e_1$  为  $50\sim100\text{nm}$ 。

11、如权利要求 10 所述的基底，其特征在于透明导电材料的厚度  $e_1$  为  $65\sim75\text{nm}$ 。12、如权利要求 1 所述的基底，其特征在于其构成用来控制相关的电子设备的一电容性或电阻性触敏屏。

13、如权利要求 1 所述的基底，其特征在于其构成与电子设备相关的液晶电池或光生伏打电池的至少一个外壳板。

14、一种制作透明基底 (5) 的方法，该基底上构成有厚度  $e_1$  和折射率  $n_1$  的透明导电氧化物 (TCO) 的电极 (1a)，电极 (1a) 之间的电介质空间 (3) 填充有厚度  $e_2$  和折射率  $n_2$  的非导电透明氧化物 (NCTO)，该方法的特征在于包括以下步骤：

- 用厚度  $e_2$  和折射率  $n_2$  的透明电介质材料填充电介质空间 (3)，使得导电材料和电介质材料的相应厚度与所述材料的折射率值成反比，并且所述电介质材料在电极的轮廓 (8) 处既不会形成凹陷也不会形成珠形凸起；

- 将预先涂覆有连续 TCO 膜 (1) 的透明基底 (5) 放置在具有对 UV 照射透明的窗口的箱 12 中，该箱具有气体进口 (14) 和供气体抽吸的出口 (15)；

- 通过箱 (12) 的窗口 (13)，并且通过具有与电介质空间 (3) 相对应的对 UV 辐射透明的部分 (18) 的掩模 (17)，由 UV 源实现第一次照射，UV 辐射的特性被调整作为 TCO 的性质和厚度的函数，以在照射区域中将 TCO 除去，并形成电介质空间 (3)；

- 将一 NCTO 的前体气体引入到箱 (12) 内，并使用相同的 UV 源和相同的掩模 (17)，用具有适合 NCTO 性质的 UV 辐射特性实现第二次照射，以在电介质空间 (3) 中产生厚度为  $e_2$  的沉积；和

- 抽空前体气体，并从箱 (12) 内移出具有透明电极的基底。

15、如权利要求 14 所述的方法，其特征在于连续 TCO 膜(1)沉积在硬材料的中间层 (7) 上。

16、如权利要求 14 所述的方法，其特征在于调整第一和第二次照射的能量密度和频率以使 TCO 和 NCTO 的厚度与它们的折射率成反比。

17、如权利要求 14 所述的方法，其特征在于将前体气体引入箱 (12) 的同时引入引导气体。

18、如权利要求 14 所述的方法，其特征在于其包括从另一前体气体沉积保护膜 (9) 的附加步骤，该步骤使用相同的 UV 源但是用与具有透明电极的基底的所需活性表面相对应的掩模代替用于构造电极的掩模，露出电极 (1a) 的触点区域。

19、如权利要求 18 所述的方法，其特征在于保护膜 (9) 具有抗反射特性。

20、如权利要求 14 所述的方法，其特征在于 UV 源是波长为 248nm 的发射短脉冲的受激准分子激光器或波长为 308nm 的发射长脉冲的受激准分子激光器。

21、如权利要求 14 所述的方法，其特征在于 TCO 选自铟锡氧化物 (ITO)，和掺杂有 Sb 的  $In_2O_3$  和  $SnO_2$ 。

22、如权利要求 14 所述的方法，其特征在于 NCTO 选自  $TiO_2$  和  $SiO_2$ 。

23、如权利要求 22 所述的方法，其特征在于  $TiO_2$  从四异丙烷氧化钛 (TIPP) 前体气体中获得。

## 具有透明电极的基底和含有该基底的器件

### 技术领域

本发明涉及至少一面具有透明电极的透明基底，该透明电极的结构和排列在可见光波长范围内不会被使用者察觉。

本发明还涉及包括一个或多个具有透明电极的基底的器件，其中该电极具有控制或能量收集器功能，更具体而言这种器件设置在电子设备的显示器上面，当使用者必须读取所述显示器上的信息时不会被电极的结构和排列妨碍。

本发明还涉及精确地在任何透明基底上构造电极的方法，以及实现电极之间的光学补偿以使电极几乎不可见的方法。

### 背景技术

现已提出多种解决方案，使工艺界面包括尽可能分散的电极，从而不影响电子设备特别是钟表的美观。例如现有技术中的手表，玻璃的内表面具有触敏电极，用于通过电容或电阻效应来控制时间功能或其它功能，如在专利 US4228534, EP0674247 和 EP1207439 中以非限定性方式所描述的。可以用两个具有透明电极的基底中间夹有活性材料形成的电池代替玻璃或者将其加入玻璃中，例如在文件 WO93/19479 中所描述的形成一个由光生伏打电池组成的电源，或者例如在文件 WO99/32945 中所描述的形成一个具有透明状态或用于显示与下层刻度盘互补或者不同的请求信息的状态的液晶电池。

在现有技术中用于制造电极的透明导电氧化物 (TCO)，例如铟锡氧化物 (ITO)，掺杂锑的  $In_2O_3$  和  $SnO_2$  具有导电特性和在可见光范围内的透明特性。这些材料以 50 至 100nm 的厚度直接沉积在透明基底或中间层上，使用现有技术中已知的大量技术中的任一种来沉积上述材料，例如喷涂、蒸镀、溶胶-凝胶技术和化学气相沉积 (CVD) 技术，特别是光诱导 (激光辅助) 化学气相沉积 (LICVD) 技术。考虑到电极的结构，各种用于现有技术中的方法采用了至少一个相应于电极轮廓的掩模，不是在由 UV 激光照射下溶胶-凝胶膜局部结晶的 TCO 的沉积过程中，就是通过化学蚀刻法或者通过由足够能量密度 UV 辐射照射的局部烧蚀而应用于连续的 TCO 膜。从技术和经济角度考虑而选择将被使

用的制作方法，透明基底（玻璃或塑料材料）的性质显然至关重要。例如，采用 UV 激光的溶胶-凝胶膜的局部结晶不能运用到塑料材料（例如 PMMA）的基底，因为其涉及了光致发热的过程。

垂直入射时，通过折射率为  $n_1$  的 TCO 和折射率为  $n_0$  的基底或者只通过基底的光线不发生偏转，并且因此电极是不可见的。另一方面在倾斜入射时，由于  $n_0$  和  $n_1$  数值的不同光路发生改变，导致电极的轮廓变为可见的。显然，可以用与  $n_1$  相近的折射率为  $n_2$  的非导电填充材料填充到这个空隙中。这些材料通常是非导电透明氧化物 (NCTO)，例如  $\text{SiO}_2$  或  $\text{TiO}_2$ 。已采用不同的方法达到这个目的。然而这样做并不能达到满意的效果，如下面所描述的，由于填充材料可能在填充区域外形成珠形凸起或易于改变光线路径的凹陷，使得电极的轮廓甚至更加明显。

#### 发明内容

本发明提供了一种带有电极的透明基底，在任意入射角情况下使用者观察所述基底，电极的轮廓都是不可见的。

为了达到这个目的，本发明的要点是具有透明电极的基底，该基底由折射率为  $n_0$  的透明材料形成，其上沉积厚度为  $e_1$ 、折射率为  $n_1$  的透明导电材料膜。该膜构造形成一组电极，该电极的轮廓界定的绝缘空间适合于填充厚度为  $e_2$ 、折射率为  $n_2$  的透明电介质材料。该基底的特征在于导电材料和电介质材料相应的厚度与所述材料折射率的值成反比，这样在它们的结合处既不会形成凹陷也不会形成珠形凸起。

该透明导电材料优选透明导电氧化物 (TCO)，例如铟锡氧化物 (ITO)，掺杂 Sb 的  $\text{In}_2\text{O}_3$  或  $\text{SnO}_2$ 。电介质材料优选非导电透明氧化物 (NCTO)，例如  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ 。

作为基底基础的透明材料可以是玻璃或透明塑料材料例如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 或聚碳酸酯 (PC)。在采用塑料材料的情况下，在基底和 TCO 膜之间优选设置例如含有  $\text{SiO}_2$  的树脂的硬透明材料的中间层。

如上所述的基底还可以涂覆一层膜以保护基底抵御机械冲击，例如在将基底安装到电子设备的过程中，或在基底构成液晶电池或光生伏打电池的外壳板时防止化学腐蚀。获得所述具有透明电极的基底的方法必不可少地包括：

- 将预先涂覆有一层连续 TCO 膜的基底放置在一箱内，该箱具有对于 UV

辐射透明的窗口，气体进口和用于所述气体抽吸的出口；

- 用通过箱的窗口并且通过具有与要在 TCO 内形成的绝缘空间相对应的对 UV 辐射透明的部分的掩模，由 UV 光源进行第一次照射，可以调整 UV 辐射的特性，使其作为 TCO 的性质和厚度的函数，以除去被照射区域中的 TCO，并且形成所述的绝缘空间；

- 将一 NCTO 的前体气体引入到箱内，并使用相同的 UV 源和相同的掩模，用具有适合 NCTO 性质的辐射特性进行第二次照射，以在绝缘空间内产生厚度为  $e_2$  的沉积；和

- 抽空前体气体并从箱内移出具有透明电极的基底。

该 UV 辐射源是激光器，例如发射短脉冲的波长为 248nm 的受激准分子激光器或发射长脉冲的波长为 308nm 的受激准分子激光器，UV 辐射的特性包括能量密度、频率和脉冲数量，对于在不退化基底的情况下除去 TCO 和控制 NCTO 的沉积厚度的情况，所有的这些参数都是非常重要的，如在下面的详细描述中将体现的。

#### 附图说明

在下面以说明性和非限定性的方式并且参照附图给出的描述中，本发明的其他特征和优点将会更明显，其中：

图 1A, 1B 和 1C 示出了现有技术的方法和所获得的带有电极的基底；

图 2 示出由另一现有技术的方法获得的另一带有电极的基底；

图 3 示出依据本发明用于制造带有透明电极的基底的装置图；

图 4A, 4B 和 4C 示出依据本发明的带有透明电极的基底的制作步骤；和

图 5A 至 5E 示出依据本发明的另一带有透明电极的基底的制作步骤。

#### 具体实施方式

图 1A 和 1B 概略地示出例如，由 Wagner E. (STI, Micro-engineering 2003, EPFL:Lausanne) 所描述的使用光诱导化学气相沉积技术 (LICVD) 的现有技术的方法。第一步，如图 1A 所示将透明基底放置到一密封箱（未示出）中，在该密封箱内导入例如  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  或  $\text{SnCl}_4$  的前体气体，以便沉积一层  $\text{SnO}_2$  膜，该膜是透明导电氧化物 (TCO)。这一沉积受 LICVD 工艺的影响，其包括通过第一掩模 15 的照射，该掩模在与要获得的电极结构相对应的区域对 UV 辐射是透明的，这些区域被绝缘空间 3 分开。

第二步，如图 1B 所示，用第二掩模 17 代替第一掩模 15，第二掩模具有与第一掩模互补的对 UV 辐射透明的窗口。图 1C 示出如果两个掩模不是以精确互补的方式重叠时所产生的缺陷。这样 NCTO 的珠形凸起或凹陷就会导致光路的局部改变，从而致使部分电极轮廓变得可见。

相同类型的缺陷也可能在使用公知的垂直剥离技术 (lift-off) 用 NCTO 填充隔离空间 3 时出现。这样，如图 2 所示就可能在绝缘空间 3 的两边都产生珠形凸起 4。

下面参照图 3, 4A, 4B 和 4C 描述了本发明如何提供理想的光学补偿以使电极在肉眼的观察下几乎不可见。

图 3 概略性地示出的设备主要包括：UV 辐射光源 20，包括会聚透镜 23 和发散透镜 24 的光学系统，该光学系统可以减小激光束的尺寸以增加其能量密度，具有对 UV 辐射透明的区域 18 的掩模 17，和箱 12。箱 12 具有对 UV 辐射透明的窗口 13，用于前体气体的进口 14 和抽吸所述前体气体出口 16。箱 12 还包括用于前体气体的引导气体的附加入口（未示出）。该实例中放置在箱 12 中的基底 10 包括已经涂覆有 TCO 膜 1 的透明底层 5。如序言所述，显然可以使用 LICVD 工艺直接在箱 12 内形成 TCO 膜，但是这样做很不经济。

UV 辐射光源是受激准分子激光器，例如 XeCl (308nm) 激光器，该激光器以每脉冲 150mJ 的最大能量发射具有  $1.9 \times 2.4\text{cm}^2$ [sic] 的矩形光束的长脉冲 (250ns)，或者 KrF (248nm) 激光器，该激光器以每脉冲 180mJ 的最大能量发射具有  $1.5 \times 4\text{cm}^3$ [sic] 的矩形光束的短脉冲 (20ns)。

图 4A 以实例的方式示出玻璃基底 5，在该玻璃基底上沉积了厚度  $e_1 = 70\text{nm}$  的连续 ITO 膜 5。基底放置在箱 12 内并通过掩模 17 暴露在由发射长脉冲的 308nm 受激准分子激光器发出的 UV 辐射中。如图 4B 所示的第一步中，调整激光器 20 发出的光束 21 的特性，以获得能量密度大于等于  $300\text{ mJ/cm}^2$   $140\text{mJ/cm}^2$ [sic] 的并且频率为 5Hz 的 500 次脉冲的光束，从而除去与掩模 17 中的透明空间 18 相应的绝缘空间 3 中的 ITO。如图 4C 所述的第二步中，精确保持相同的掩模 17 和基底 10 的位置不变，向箱 12 中引入浓度为 97% 的四异丙烷氧化钛 (TTIP)，组成用于在 Wagner E. (已引用的) 指定条件下沉积  $\text{TiO}_2$  的前体气体，并用频率为 20Hz 的 4000 次脉冲将能量密度调整到  $60\text{mJ/cm}^2$ ，以获得与 ITO 的厚度  $e_1$  基本相等的厚度为  $e_2$  的  $\text{TiO}_2$ 。在规定的沉积条件下，测

量到的  $TiO_2$  的折射率  $n_2$  为 2.05，与 ITO 的折射率  $n_1$  基本相同， $n_1$  的值为 2。在沉积阶段相优选还向箱 12 中引入例如氧气、氮气或氧气氮气混合气体的引导气体，以调整前体气体的分压，并且产生更加均匀的沉积。在该实例中，可以用例如 PMMA 的塑料材料基底代替玻璃基底，只要不超过由 ITO 的烧蚀或  $TiO_2$  的沉积导致退化所述材料的阈值能量密度即可。

但是，参照图 5A 至 5E 的说明，如图 5A 所示，已经发现最好在 PMMA 载体上沉积一厚度至少为  $20\mu m$  的硬透明中间层 7（硬覆盖层），并在其上沉积一厚度大约为  $70\mu m$  的 ITO 膜，其中各层的厚度是不成比例的。必须具有比 PMMA 的退化阈值能量密度更大的退化阈值能量密度的该中间层，例如基于  $SiO_2$  的树脂构成。该中间层还具有机械功能，即能够提高 ITO 层的粘附力，并且该粘附力在由于温度的升高导致 PMMA 变形的情况下也不会退化。图 5B 示出基底 5 在被绝缘空间 3 分开的电极 1a 构成后的情形。在该实例中使用发射短脉冲的  $248nm$  的受激准分子激光器具有  $80mJ/cm^2$  的能量密度和频率为  $5Hz$  10 次脉冲的光束来实现 ITO 膜的烧蚀。在图 5C 所示出的步骤中，在与第一个实例相同的条件下开始  $TiO_2$  的沉积，但是改变了激光的特性以获得具有能量密度为  $6mJ/cm^2$  和频率为  $5Hz$  10000 次脉冲的光束。图 5D 示出沉积了  $TiO_2$  结束时的同一基底。可以看出，该方法，既不需要移动掩模 17 也不需要移动基底 10，产生不会形成珠形凸起 4 或凹陷 6 的  $TiO_2$  沉积，从而使得电极 1a 基本上不可见。

图 5C 示出一任选步骤，其中基底 10 保持在箱 12 中并且不移动基底 10，但是用与具有透明电极的基底的所需轮廓相应的掩模代替掩模 17。将用于沉积例如  $SiO_2$  和  $TiO_2$  膜的保护膜 9 的前体气体引入到箱中，并再次改变激光束的特性，该保护膜将使基底具有抗反射特性。膜 9 还选择性地界定了电极 1a 的触点 11 的区域。

很明显在第二个实例中，可以用其它的透明塑料材料代替 PMMA，例如聚碳酸酯 (PC)，如果必要，可以调整激光束的特性。

如上所述的具有透明电极的基底有多方面的应用，不仅可以应用于触敏屏，液晶电池或光生伏打电池，而且还可以应用于不脱离本发明范围和对本领域技术人员显而易见的领域。

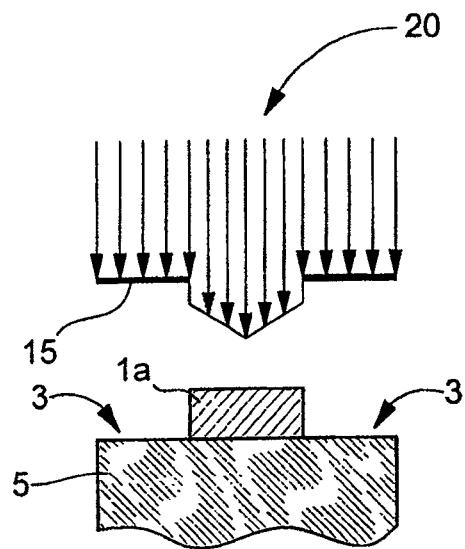


图 1A

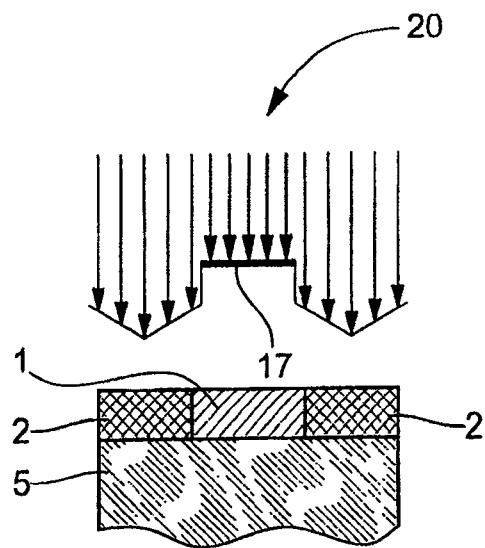


图 1B

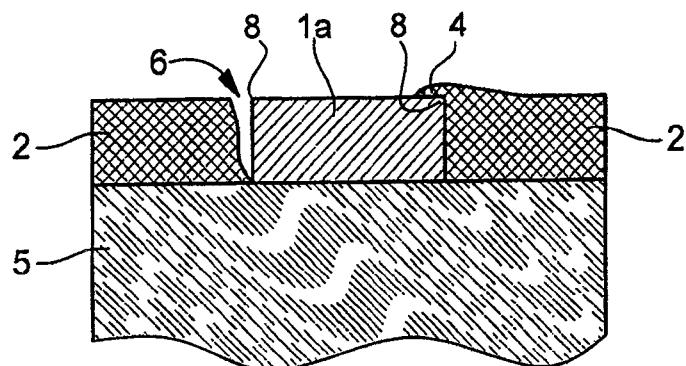


图 1C

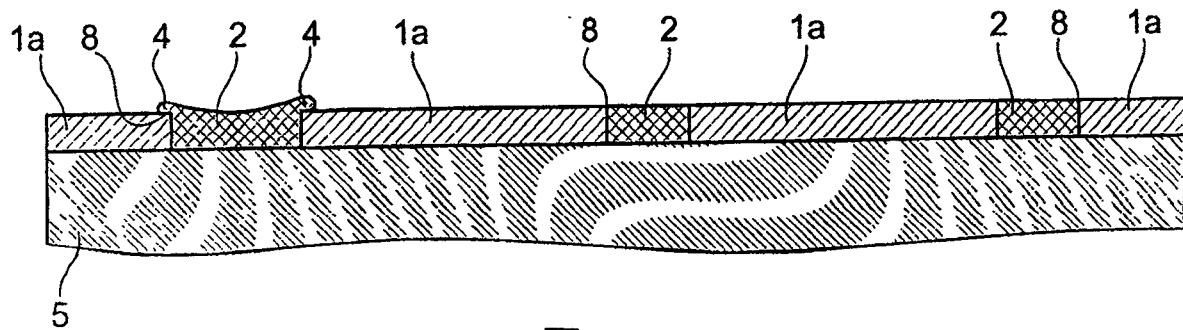


图 2

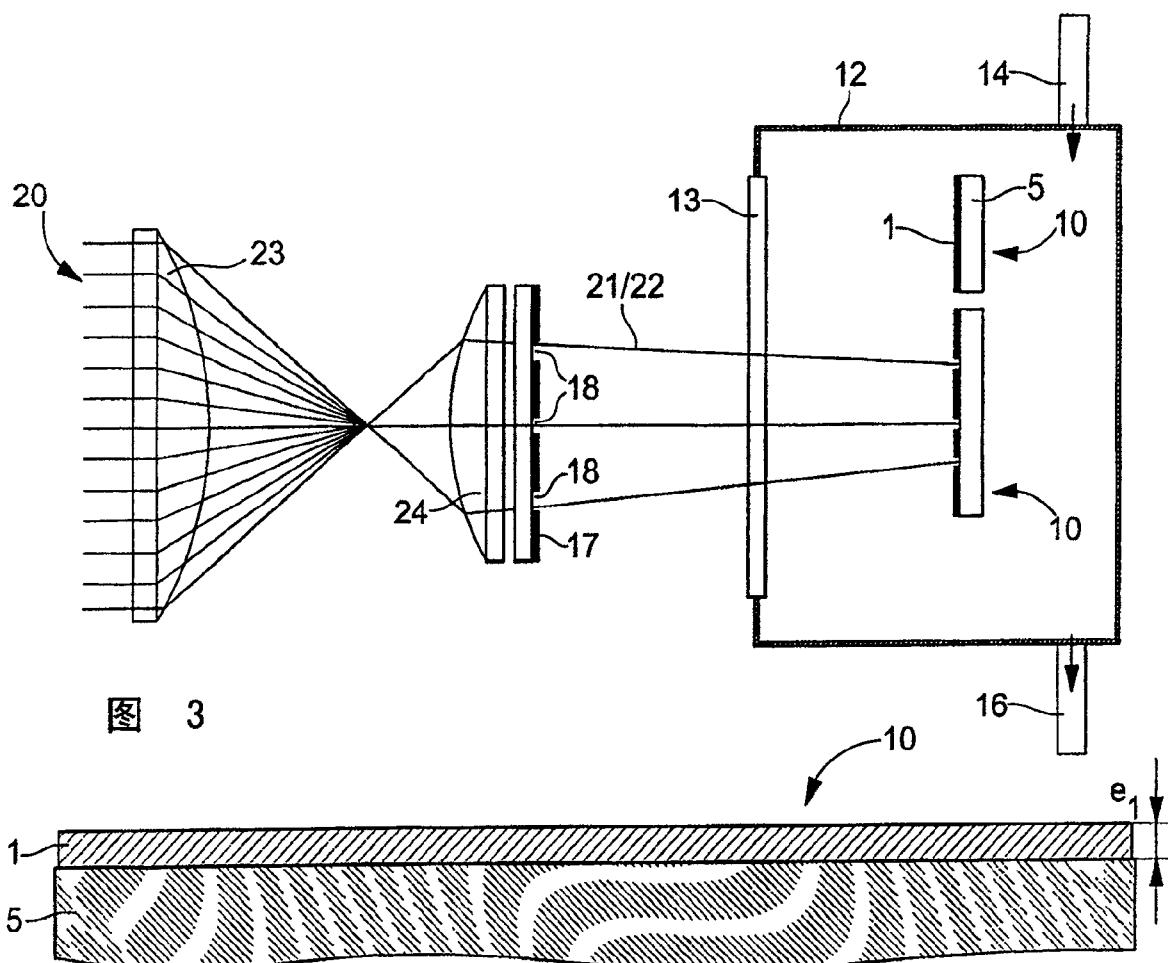


图 3

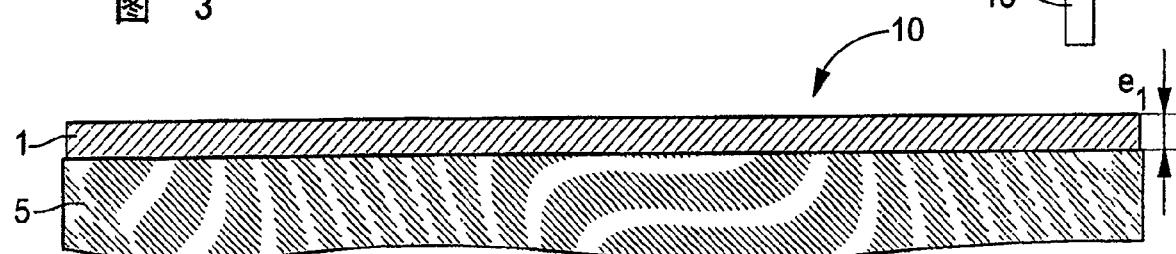


图 4A

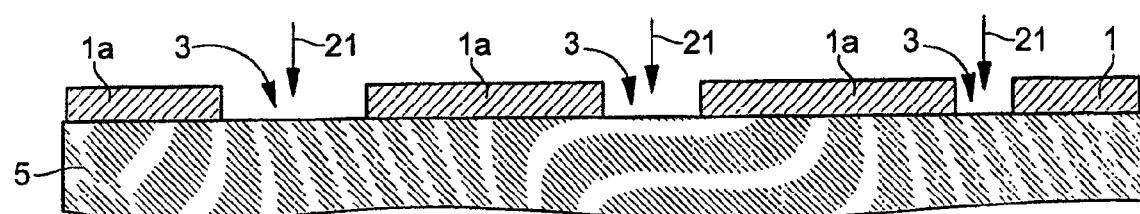


图 4B

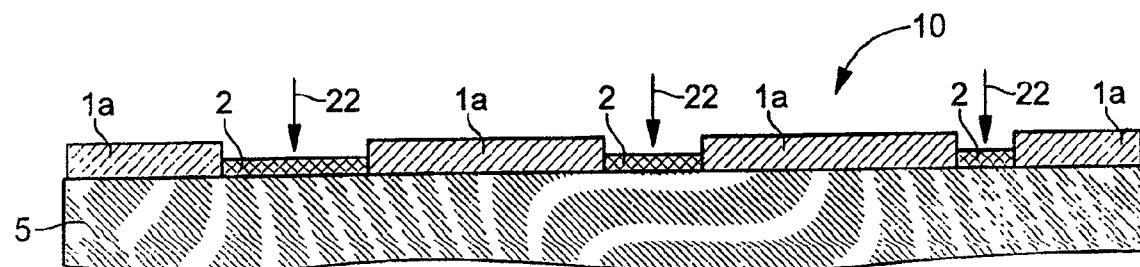


图 4C

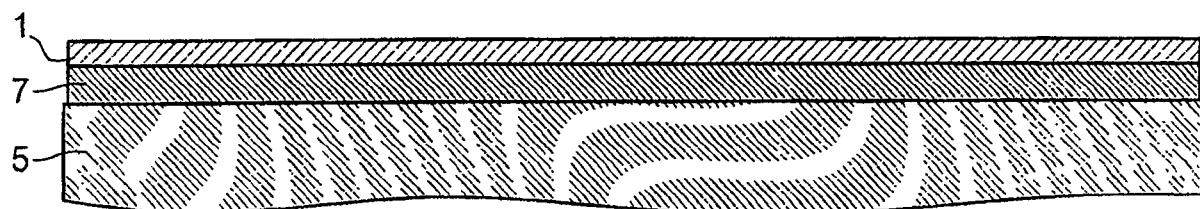


图 5A

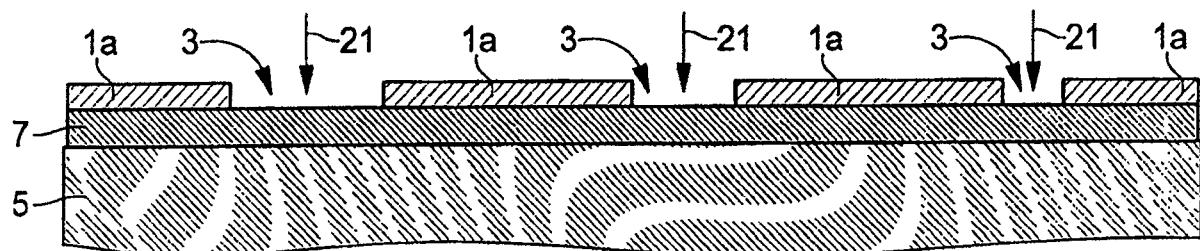


图 5B

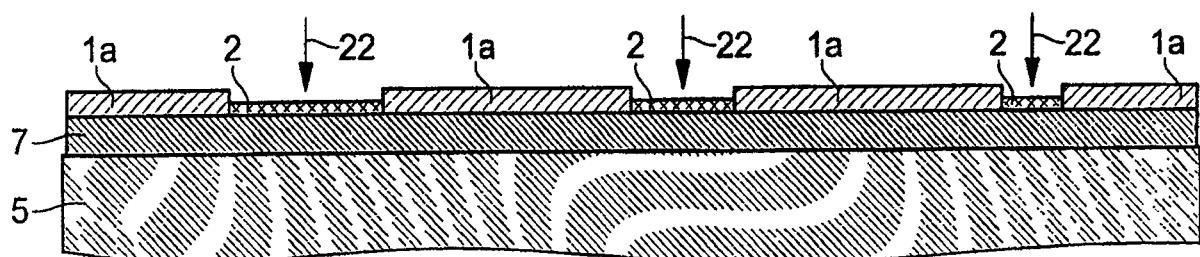


图 5C

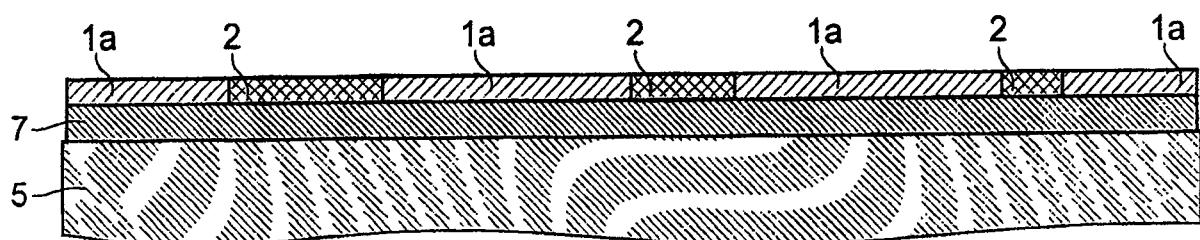


图 5D

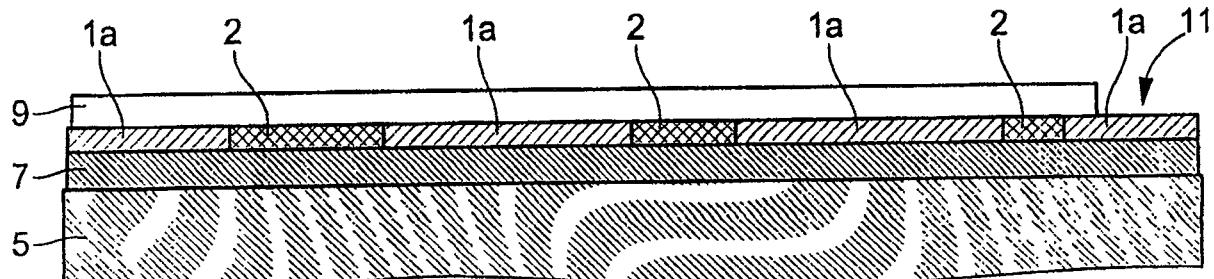


图 5E