



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105074543 B

(45)授权公告日 2018.10.23

(21)申请号 201480014468.4

(22)申请日 2014.03.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105074543 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据

61/778,995 2013.03.13 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/021538 2014.03.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/164257 EN 2014.10.09

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 埃文·L·施瓦茨

马克·J·佩莱里蒂 郝恩才

迈克尔·L·斯坦纳

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 王静 丁业平

(51)Int.Cl.

G02F 1/01(2006.01)

G02B 26/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102947742 A, 2013.02.27,

CN 101903809 A, 2010.12.01,

CN 1474950 A, 2004.02.11,

CN 1651981 A, 2005.08.10,

WO 2012033583 A1, 2012.03.15,

审查员 孙明璇

权利要求书2页 说明书24页 附图10页

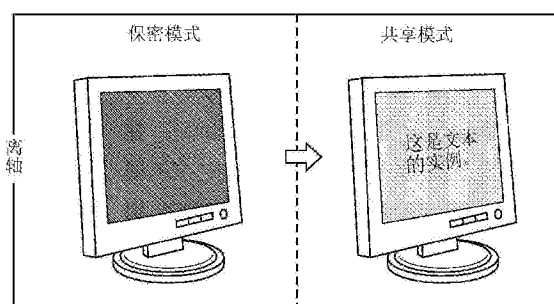
(54)发明名称

电子可切换的保密装置

(57)摘要

本发明描述了一种适合在显示装置中使用的电子可切换的保密装置。电子可切换的保密装置包括第一透明电极层、邻近第一透明电极层设置的电子可切换层、和邻近电子可切换层并与第一透明电极层对置设置的第二透明电极层。第二透明电极层包括具有多个微结构化的肋的透明基板层,该多个微结构化的肋横跨透明基板层的主表面延伸,使得微结构化的肋形成一系列交替的肋和通道,每个通道具有由相邻肋限定的通道壁。包括透明电极材料的多个透明电极构件设置在对应的多个通道中的至少一个通道壁上;并且总线构件提供跨越多个透明电极构件的电连通性。设置在电子可切换层中的间隔元件保持第一透明电极层与第二透明电极层间隔开。电子可切换层的一部分至少部分地填充多个通道并与多个透明电极构件电接触。电子可切换层包括在将直流电压施加在第一透明电极层和第二透明电

极层上时,能够在高光吸收状态和低光吸收状态之间调制的电子可切换材料。



1. 一种电子可切换的保密装置,所述保密装置包括:

第一透明电极层,所述第一透明电极层包括:

第一透明基板层、和设置在所述第一透明基板层的主表面上的第一透明导电层,其中所述第一透明基板层为柔性的;

电子可切换层,所述电子可切换层邻近所述第一透明导电层设置;

第二透明电极层,所述第二透明电极层邻近所述电子可切换层并与所述第一透明导电层对置设置,所述第二透明电极层包括:

第二透明基板层;

多个微结构化的肋,所述多个微结构化的肋横跨所述第二透明基板层的主表面延伸,使得所述微结构化的肋形成一系列交替的肋和通道,每个通道具有由相邻肋限定的通道壁;

多个透明电极构件,所述多个透明电极构件包括设置在对应的多个所述通道中的至少一个通道壁上的透明电极材料;以及

总线构件,所述总线构件提供跨越所述多个第二透明电极构件的电连通性;以及

间隔元件,所述间隔元件设置在所述电子可切换层中,使得所述第一透明电极层与所述第二透明电极层通过所述间隔元件间隔开;

其中所述电子可切换层的一部分至少部分地填充所述多个通道并与所述多个透明电极构件电接触;

其中所述电子可切换层包括在将直流电压施加在所述第一透明电极层和所述第二透明电极层上时,能够在高光吸收状态和低光吸收状态之间调制的电子可切换材料;并且

其中:

当施加第一直流电压时,所述膜处于保密模式下,使得在 30° 的视角处所述膜具有小于约10%的透光率;

当施加第二直流电压时,所述膜处于共享模式下,使得其透光率增加,且对于约 30° 至约 45° 的视角而言,所述保密模式和所述共享模式之间的透射率差为至少5%,并且在 0° 至约 15° 的视角处在共享模式和保密模式下所述膜具有至少约25%的透光率。

2. 根据权利要求1所述的保密装置,其特征在于所述电子可切换材料包含有机电致变色材料。

3. 根据权利要求2所述的保密装置,其特征在于所述有机电致变色材料为表面结合紫精染料、吩噻嗪、二芳基乙烯、或导电聚合物中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的保密装置,其特征在于所述导电聚合物为聚苯胺、聚吡咯、聚对苯撑乙烯、聚苯撑乙炔撑、聚烷氧基噻吩或聚芴中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的保密装置,其特征在于所述电致变色材料包含导电聚合物,所述导电聚合物包含聚亚乙基二氧基噻吩。

6. 根据权利要求1所述的保密装置,其特征在于所述电子可切换层包含导电聚合物和凝胶电解质材料的互穿网络。

7. 根据权利要求6所述的保密装置,其特征在于所述电子可切换层包含交联单元,并且其中所述交联单元为乙二醇二丙烯酸酯。

8. 根据权利要求1所述的保密装置,其特征在于所述间隔元件为多个间隔珠。

9.一种制品,所述制品包括:

根据权利要求1所述的保密装置;以及
用于提供直流电压的电路。

10.一种显示装置,所述显示装置包括:

显示器像素阵列;

邻近所述显示器像素阵列的显示器盖表面,所述显示器盖表面包括与所述显示器像素阵列对置的观察表面;以及

设置在所述观察表面上的权利要求1所述的保密装置。

电子可切换的保密装置

技术领域

[0001] 本公开涉及光学膜和包括该光学膜的电子可切换的保密装置。电子可切换的保密装置可与电子显示装置一起使用。

背景技术

[0002] 保密膜在电子显示装置的领域中是已知的。观察者可将保密膜施加到电子显示装置的观察表面,使得图像可被选择性地看到。通常,当观察者相对于该保密膜的表面法线位于小视角范围内时,可透过该膜看到所显示的图像。随着观察者的位置改变使得视角相对法线增大,则透射过保密膜的相干光的量不断减少,直到达到最大视角时为止,并且不再能观看到所显示的图像。

发明内容

[0003] 本发明公开了一种电子可切换的保密装置。当用户想要限制观看正由电子显示装置显示的信息时,可在保密模式下使用该装置。当用户想要共享正在显示的信息时,可将电子可切换的保密装置切换到公共模式以便进行共享。观察者可在各模式之间来回切换,而无需从电子显示装置的观察表面物理地移除该保密装置。

[0004] 可以不同方式使用该电子可切换的保密装置。例如,可将该保密装置施加到显示装置的观察表面,并通过通用串行总线(“USB”)适配器使用内置的变压器电路来为该保密装置供电。该电子可切换的保密装置还可以在显示装置的制造期间被结合到该显示装置中,例如在该显示装置的显示面板和外部观察表面(诸如,触摸屏)之间。在内置于显示装置中时,用于保密装置的电力可来自电池或电源插座。此类显示装置将内置有公共模式和保密模式,并且消费者将无需购买和安装单独的保密装置。

[0005] 在第一方面,本公开提供一种电子可切换的保密装置,该保密装置具有第一透明电极层、邻近第一透明导电层设置的电子可切换层、和邻近电子可切换层并与第一透明导电层对置设置的第二透明电极层。第一透明电极层包括第一透明基板层、和设置在第一透明基板层的主表面上的第一透明导电层,其中第一透明基板层为柔性的。第二透明电极层具有多个微结构化的肋,该多个微结构化的肋横跨第二透明基板层的主表面延伸,使得微结构化的肋形成一系列交替的肋和通道,每个通道具有由相邻肋限定的通道壁。具有透明电极材料的多个透明电极构件被设置在对应的多个通道中的至少一个通道壁上。总线构件提供跨越多个第二透明电极构件的电连通性。设置在电子可切换层中的间隔元件保持第一透明电极层与第二透明电极层间隔开。

[0006] 电子可切换层的一部分至少部分地填充多个通道并与多个透明电极构件电接触。电子可切换层包括在将直流电压施加在第一透明电极层和第二透明电极层上时,能够在高光吸收状态和低光吸收状态之间调制的电子可切换材料。当施加第一直流电压时,膜处于保密模式下,使得在30°的视角处膜具有小于约10%的透光率。当施加第二直流电压时,膜处于共享模式下,使得其透光率增加,且对于约30°至约45°的视角而言,保密模式和共享模

式之间的透射率差为至少5%。在0°至约15°的视角处,膜在共享模式和保密模式下具有至少约25%的透光率。

[0007] 在第二方面,本公开提供一种制品,该制品包括第一方面的保密装置,和用于为在公共/共享模式和保密模式之间进行切换提供必要电压的电路。

[0008] 在第三方面,本公开提供一种显示装置,该显示装置包括显示器像素阵列;邻近显示器像素阵列的显示器盖表面,该显示器盖表面包括与显示器像素阵列对置的观察表面;以及设置在观察表面上的第一方面的保密装置。

附图说明

[0009] 图1A和图1B分别示出了示例性微结构化的透明电极膜的示意性剖视图和透视图,该微结构化的透明电极膜可制成电子可切换的保密装置。

[0010] 图2A和图2B分别示出了示例性微结构化的透明电极膜的另一实施例的示意性剖视图和透视图,该微结构化的透明电极膜可制成电子可切换的保密装置。

[0011] 图3示出了本公开的示例性电子可切换的保密装置的示意性侧视图。

[0012] 图4A和图4B分别示出了示例性电子可切换的保密装置的示意性剖视图,示出了该膜在保密模式和共享模式之间的电子可切换性。

[0013] 图5A和图5B示出了示例性微结构化的阴极膜的示意性剖视图,该微结构化的阴极膜可制成电子可切换的保密装置。图中示出所选几何参数,这些几何参数示出通过该膜的视角。

[0014] 图6A和图6B示出了与示例性电子显示装置一起使用的示例性电子可切换的保密装置的示意性表示。

[0015] 图7A、图7B、图7C和图7D示出了在名片尺寸的含磁文本前使用的示例性电子可切换的保密装置的图像。

[0016] 图8A和图8B示出了在含页面文本前使用的示例性电子可切换的保密装置的图像。

[0017] 图9示出了作为用于示例性电子可切换的保密装置的视角的连续函数的亮度。

[0018] 图10示出了包括电子可切换的保密装置的电子显示装置的分解等角视图。

具体实施方式

[0019] 保密膜是已知的,并且通常将其作为二级市场物品来购买以与电子显示器件一起使用,尤其是在人们不希望别人看到屏幕的内容时。用户将保密膜物理地施加到其显示装置的观察表面上,且在观察表面上显示的信息可仅在一定的角度范围内被观看到,该角度范围在本文中称为“视角”。通常,视角是以垂直于保密膜的轴为中心的一些角度范围,例如0°+/-30°。许多类型的保密膜的特征可为具有单一保密模式的“静态”保密膜。如果观察表面覆盖有静态保密膜,并且用户想要让别人看到屏幕的内容,则需要从表面物理地移除该保密膜、并将该保密膜储存在不会对其造成损坏的位置中。

[0020] 一种类型的静态保密膜包括设置在聚合物基板上的透明百叶窗膜,其中将吸光材料设置在该百叶窗之间所形成的通道中,使得形成交替的透明区域和吸光区域。透明区域和吸光区域相对地定位以提供受限制的视角。在美国专利6,398,370 (Chiu等人) 中描述了这种类型的示例性保密膜。

[0021] 本文中公开的电子可切换的保密装置不同于常规的保密膜(诸如,静态保密膜),因为用户可在共享模式和保密模式之间切换而不必从其显示装置的观察表面移除该膜。可通过电耦合到该膜的由外部硬件或软件控制的开关来实施切换。在一些实施例中,在“导通”状态下,其中一个极性的电压被施加至该装置,电子可切换的保密装置处于共享模式,而在“断开”状态下,通过施加相反极性的电压来访问,保密装置处于保密模式。因此,用户可通过改变直流电压的特性来在两种模式之间来回切换。通常,第一直流电压与第二直流电压在符号上相反(例如,第一直流电压可为“正的”,而第二直流电压可为“负的”)。另外,当不施加电压时,该装置通常随时间推移返回至保密模式。

[0022] 图1A示出了示例性光学膜102的示意性剖视图,该光学膜可制成电子可切换的保密装置。光学膜102为透明电极层,其包括透明基板层110和设置在透明基板层110上的光学透明的微结构化层120。透明基板层110通常为柔性层,如由将基板层110包裹围绕2.5cm直径的圆柱芯轴而不破坏所述层的完整性的能力所限定的。光学透明的微结构化层120包括横跨该光学透明的微结构化层120的表面130延伸的多个微结构化的肋140。图1B示出了光学膜102的另一视图,其中微结构化的肋140横跨该光学透明的微结构化层120的主表面130延伸,使得形成一系列交替的肋140和通道150。每个通道150具有由相邻肋(例如,141、142)限定的通道壁(例如,151、152)。

[0023] 光学膜102包括多个透明电极构件160,该多个透明电极构件160包括设置在对应的多个通道150中的至少一个通道壁上的透明电极材料。在一些实施例中,例如在图1A和图1B所示的实施例中,透明电极材料设置在对应的多个通道中的两个通道壁上。

[0024] 图2A示出了示例性光学膜202的示意性剖视图,该光学膜202可制成电子可切换的保密装置。类似于光学膜102,光学膜202为透明电极层,其包括透明基板层210和设置在透明基板层210上的光学透明的微结构化层220。透明基板层210通常为柔性层,如由将基板层210包裹围绕2.5cm直径的圆柱芯轴而不使所述层断裂或破裂的完整性的能力所限定的。光学透明的微结构化层220包括横跨该光学透明的微结构化层220的表面230延伸的多个微结构化的肋240。图2B示出了光学膜202的另一视图,其中微结构化的肋240横跨该光学透明的微结构化层220的主表面230延伸,使得形成一系列交替的肋240和通道250。每个通道250具有由相邻肋(例如,241、242)限定的通道壁(例如,251、252)。

[0025] 光学膜202包括多个透明电极构件260,该多个透明电极构件260包括设置在对应的多个通道250中的透明电极材料。透明电极构件260各自具有一体化构造,该一体化构造包括在两个通道壁(例如,251、252)上以及横跨由在相邻肋之间延伸的透明基板层210的一部分限定的通道底板(例如,265)上连续设置的透明电极材料。外侧壁270被包括在内供稍后参考(在图3中)。

[0026] 在图2B中,“总线构件”(或“汇流条”)290被示出为沿光学膜202的边缘横跨肋和通道设置,并且重要地提供跨越多个透明电极构件260的电连通性,使得多个透明电极构件260可一起用作光学膜202中的单个电极。类似的汇流条也可提供在图1A和图1B所示的光学膜102中。光学膜202(或光学膜102)可用作电子可切换的保密装置中的微结构化的透明电极层。

[0027] 图3示出了示例性电子可切换的保密装置302的示意性侧视图,该电子可切换的保密装置302包括光学膜202'(与图2A和图2B中的202相同,但从对应于图2B中的270的侧面

270' 观察)。电子可切换的保密装置302还包括“第一”透明电极层301,该“第一”透明电极层301包括第一透明基板层310和设置在第一透明基板层的主表面上的第一透明导电层320。第一透明电极层301通常为平坦的,不包含工程化微观结构,并且通常也为柔性的。第一透明电极通常可用作电子可切换的保密装置中的阳极电极。导电条带390被示出为沿第一透明电极301的边缘设置,该第一透明电极301允许对这个电极进行欧姆接触。第一电极层301的导电层320相对光学膜202'设置,该光学膜202'也被称为“第二”透明电极层。

[0028] 图4A和图4B示出了示例性电子可切换的保密装置的示意性剖视图,示出了该膜在保密模式和共享模式之间的电子可切换性。电子可切换的保密装置400包括一对相互对置的透明电极401和402,以及设置在这些电极之间的电子可切换材料420。透明电极402包括光学透明的微结构化层220,该光学透明的微结构化层220包括横跨微结构化层220的表面230延伸的多个微结构化的肋240,使得形成包括多个电极构件260的一系列交替的肋240和通道250。多个电极构件260通过汇流条290(未示出,见图2B)进行电连接。电子可切换材料421被示出为设置在通道250中,电子可切换材料420被设置成在相互对置的透明电极401与402之间的层。提供间隔元件300以防止对置的透明电极层401和402彼此进行直接电接触,直接电接触可导致不期望的电路短路和电子切换特性的不良控制。在一些实施例中,间隔元件300为设置在电子可切换材料420的层中的珠,但也可使用间隔元件的其它实施例,如本文中同样描述的。优选地,该间隔元件为刚性的,以便确保对置的电极层401和402彼此不进行直接电接触。

[0029] 电子可切换材料420和421通常都具有相同的电子可切换原料,但由于电子可切换的保密装置400中共轭聚合物的不同聚合程度而可不同地作用。具体地,在透明电极401和402上施加负电流或正电流时,设置在通道250内的电子可切换材料421可在高透光率状态和低透光率状态之间调制。对于图4A和4B中所示的实施例,电子可切换材料421被示意性地示出为,当施加第一直流(“DC”)电压时,其在较低透射状态(浓阴影,图4A),而当施加第二直流DC电压时,其高透射状态(淡阴影,图4B)。第一DC电压和第二DC电压是相对于电接地的。对于保密模式,第一DC电压可为0伏,或具有(-) 1.5伏、(-) 1伏、或甚至(-) 0.5伏的最小负值的负DC电压,或具有(-) 2伏、(-) 3伏、或甚至(-) 4伏的最大负值的负DC电压。在一些实施例中,对于保密模式,第一DC电压可具有在(-) 0.5伏至(-) 4伏、或(-) 1伏至(-) 3伏、或甚至(-) 1.5伏至(-) 2伏的范围内的值。对于共享模式,施加第二正DC电压,并且第二DC电压可具有(+) 1.5伏、或(+) 1伏、或甚至(+) 0.5伏的最小正值,或(+) 2伏、或(+) 3伏、或甚至(+) 4伏的最大正值。在一些实施例中,对于共享模式,第二DC电压可具有在(+) 0.5伏至(+) 4伏、或(+) 1伏至(+) 3伏、或甚至(+) 1.5伏至(+) 2伏的范围内的值。在一个优选的实施例中,第一DC电压和第二DC电压分别为约(-2)伏和(+2)伏。DC电压功率源452可提供所述DC电压,该DC电压可在极性上切换(例如,通过双刀双掷开关450),以便实现在透明电极401和402上施加第一DC电压和第二DC电压。

[0030] 已在例如以引用方式并入本文的U.S. 8,133,572 (Gaides等人)中描述影响保密装置的光学性能的几何参数。因此,仅以保密装置性能为背景提供对这些参数的简要解释。在图5A和图5B中示出本文所述的几何参数。图5A示出了示例性保密装置530的简化示意性剖视图,该示例性保密装置530包括设置在透明基板层532和对置的“第一”透明电极层531(透明电极层未示出)上的光学透明的微结构化电极层533。光学透明的微结构化层533包括横

跨该层的表面延伸的多个微结构化的肋534(例如,同样如针对图1B中的光学膜102)。通道535在相邻肋之间形成,并且包括透明电极材料(未示出),以及实现电子可切换的吸光度的电致变色材料(未示出)。每个肋/通道具有高度H,每个肋具有宽度W,并且节距P指示通道的周期性间距,如由肋宽度W与通道宽度之和所限定的。通道的宽度Y为 $P-W$ 。层533的肋纵横比被定义为 H/W ,并且通道纵横比为 H/Y 。光学透明的微结构化层533还包括具有高度L的基体536,使得层533的厚度为 $H+L$ 。假定通道535填充有吸光度相对高的材料,这些几何参数确定在保密模式下的保密视角(θ_{vp})。

[0031] 假定通道535填充有吸光度相对低的材料,图5B示出在共享模式下的扩展的共享视角(θ_{vs})。理论上,共享视角应延伸至 180° ,但在实施过程中,共享视角因被认为是从多个通道壁弹射的光线所引起的光学效应和畸变而受到损害。保密视角 θ_{vp} 应实质上小于共享视角 θ_{vs} (例如,小于至少 20°)。

[0032] 光学透明的微结构化层的参数H、W、P、Y和L可具有任何适合的值,只要该电子可切换的保密装置可根据需要起作用即可。通常,微结构的尺寸被选择为使得由保密模式下的膜来提供期望的视角。同时,期望的是参数被选择为使得足够数量的光可穿过该膜并且朝向处于与该装置的观察表面正交的观察者。给定设置在通道内的在保密模式下的电致变色材料的光学吸收度的固定水平,更小的通道深度和宽度结合更大的节距可引起增加的轴向光透射率,但可能无法吸收足够的离轴光以供充分保密。更大的通道深度和宽度结合更小的节距可实现足够的保密,但也可能对于处于与该装置的观察表面正交的观察者离轴引起减少的轴向光透射率。

[0033] 在一些实施例中,每个肋具有的高度H为约10微米、15微米、20微米或25微米至约150微米,并且宽度W为约25微米至约50微米。在一些实施例中,肋纵横比 H/W 大于约1.5,例如大于约2.0,或大于约3.0。例如,每个肋具有的高度H可为约 $25\mu\text{m}$ 至约 $150\mu\text{m}$,并且宽度W为约 $25\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$,使得肋纵横比 H/W 大于约1.5。

[0034] 在一些实施例中,每个通道具有的高度H为约25微米至约150微米,并且宽度Y为约1微米至约50微米。在一些实施例中,通道纵横比 H/Y 大于3、4或5。在一些实施例中,通道纵横比可为至少6、7、8、9或10。通道纵横比通常不大于50。当通道纵横比足够高并且通道包括吸光材料诸如切换至保密模式的电致变色材料时,当施加负DC电压时,该装置在 30° 的视角处表现出低透射率(例如,小于约10%)。在保密模式下,透射率通常随着视角从 30° 增加到 90° 而减小。因此,当保密装置在 30° 的视角处表现出低透射率(例如,小于约10%)时,该膜在大于 30° 的视角处也表现出低透射率。

[0035] 基体的高度(L)通常被最小化,但前提条件是基体的厚度足以机械支撑大量的肋,且足够薄以使得其不会干扰保密装置的光学性能。

[0036] 微结构化的肋可具有大致彼此平行的侧面或壁,或者这些侧面或壁可成角度。在图5A和图5B所示的保密装置中,肋的侧面大致彼此平行。在其它实施例(未示出)中,每个微结构化的肋具有成角度的壁,并且每个壁具有壁角度 θ_w 。壁角度可用于使视角发生变化,例如,如U.S.8,133,572(Gaides等人)中所述。在一些实施例中,壁角度通常小于或等于 6° 。

[0037] 光学透明的微结构化层通常为在一定范围的角度和波长上具有所需的透光率的光学透明层。沿与基板正交的方向测量,光学透明的微结构化层在至少一部分可见光谱上(约400nm至约700nm)可具有约80%至约100%的透光率。在一些实施例中,光学透明的微结

构化层具有约0.1%至小于约5%的雾度值。在一些实施例中,光学透明的微结构化层表现出约80%至约100%的透光率和约0.1%至小于约5%的雾度值。

[0038] 在一些实施例中,光学透明的微结构化层具有约1.48至约1.75、或甚至约1.48至约1.51的折射率(钠D线)。

[0039] 基板层(例如,110或210)为支撑基板,该支撑基板为设置在其上的微复制结构提供机械支撑。透明基板可以包括任何可用的材料,诸如(例如)聚合物、玻璃、陶瓷、金属、金属氧化物、或它们的组合。根据特定应用,基板层可为刚性的、半刚性的、或柔性的/可适形的。用于基板层的合适材料可为刚性的、半刚性的、或柔性的聚合物材料,诸如热塑性材料(例如聚烯烃和聚对苯二甲酸乙二醇酯)。可用作透明基板的聚合物的示例包括热塑性聚合物,诸如聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、双酚A聚碳酸酯、聚(氯乙烯)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)、乙酸纤维素和聚(偏二氟乙烯)。这些聚合物中的一些还具有使得它们特别好地适合于某些显示器应用的光学特性(例如,透明性),其中它们将支撑有图案的导体(诸如聚碳酸酯),尤其合适的材料包括作为薄层的柔性的且光学透明的热塑性材料,当使用柔性基板时,该膜可被卷起并且作为卷提供,从而使得能够使用连续的卷对卷工艺来生产。透明基板可具有任何可用的厚度,范围为约5微米至约1000微米。另外,基板可被涂底漆或处理以便提升对可聚合前体材料的粘附性(例如,丙烯酸涂底漆、等离子体处理和电晕处理)。

[0040] 尽管基板层(例如,110或210)被示出为单个层,但这个层可为包括许多不同层的统一叠层。不同的层可提供多种光学增强特性,诸如抗炫光、抗雾、光偏振、抗反射、反射以及它们的任何组合。

[0041] 光学透明的微结构化层(例如,120或220)可包含任何材料,只要能获得该光学透明的层的期望特性即可。通常,光学透明的微结构化层一般由可聚合的组合物制成,该组合物包含具有约1000或更小的数均分子量的聚合物(例如,低聚物和大分子单体)。尤其合适的聚合物或低聚物具有约500或更小的分子量,并且甚至更尤其合适的可聚合分子具有约200或更小的分子量。通常可以使用光化辐射例如可见光、紫外线辐射、电子束辐射、热和它们的组合,或者可以通过光化学或热来引发的各种常规阴离子、阳离子、自由基或其它聚合技术中的任一种来固化所述可聚合组合物。

[0042] 可用的可聚合组合物包含本领域中已知的可固化官能团,诸如环氧基团、烯丙氧基基团、(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、环氧化物、环硫化物、乙烯基、羟基、氰基酯、乙酰氧基、硫醇、硅烷醇、羧酸、氨基、酚类、乙醛、烷基卤、肉桂酸、叠氮化物、氮杂环丙烷、烯烃、氨基甲酸酯、酰亚胺、酰胺、炔烃、烯键式不饱和基团、乙烯基醚基团、以及它们的任何衍生物和任何化学相容的组合。

[0043] 用于制备光学透明的微结构化层的可聚合组合物根据辐射可固化部分可为一官能的或多官能的(例如,二官能、三官能、和四官能)。合适的一官能可聚合前体的示例包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、壬基酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、 β -羧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、脂环族环氧树脂、 α -环氧化物、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯腈、马来

酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、N-乙基己内酰胺、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、羟基官能化己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、以及它们的任何组合。

[0044] 合适的多官能可聚合前体的示例包括二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、以及它们的任何组合。

[0045] 其它分子种类也可参与网络形成,诸如包含本领域中已知的有待与先前提及的分子种类反应的两个或更多个官能团的交联剂分子。除可聚合前体之外,交联基质也可包括一种或多种非可固化材料,诸如非可固化的聚氨酯、丙烯酸类材料、聚酯、聚酰亚胺、聚酰胺、环氧化物、聚苯乙烯(例如,含有取代的聚苯乙烯的材料)、含有有机硅的材料、氟化材料、以及它们的任何组合。

[0046] 用于可聚合组合物的合适辐射可固化低聚物的示例包括基于聚氨酯和聚酯化学成分的低聚物,如例如在美国专利6,398,370 (Chiu等人)、美国公布的专利申请2010/0201242 (Liu等人)、美国专利8,133,572 (Gaides等人)和美国专利8,012,567 (Gaides等人)中描述的。可商购获得的(甲基)丙烯酸酯改性聚氨酯和聚酯的示例包括以商品名“PHOTOMER”从宾夕法尼亚州安布勒的科宁化工(Cognis (Ambler, PA))可商购获得的低聚物;以商品名“EBECRYL”从乔治亚州士麦那的UCB Radcure公司(UCB Radcure Inc., Smyrna, GA)可商购获得的低聚物;以及以商品名“SARTOMER CN”从宾夕法尼亚州艾克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co, Exton, PA)可商购获得的低聚物。

[0047] 聚合反应一般导致三维的“交联”大分子网络的形成,并且在本领域中已知为负性光致抗蚀剂,如由Shaw等人,“用于光学平板印刷的负性光致抗蚀剂(Negative photoresists for optical lithography)”,IBM Journal of Research and Development (1997) 41,81-94所评论的。网络的形成可通过共价键合、离子键合、或氢键合,或通过物理交联机构(诸如链缠结)来发生。也可通过一种或多种中间体种类(诸如,生成自由基的光引发剂、光敏剂、光生酸剂、光生碱剂、或热生酸剂)来引发反应。使用的固化剂的类型取决于所使用的可聚合前体,以及用于固化可聚合前体的辐射的波长。合适的可商购获得的生成自由基的光引发剂的示例包括二苯酮、安息香醚、和酰基氧化膦光引发剂,诸如以商品名“IRGACUR E”和“DAROCUR”从纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司(Ciba Specialty Chemicals)出售的那些。其它示例性光引发剂包括二苯酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPAP)、2,2-二甲氧基苯乙酮(DMAP)、氧杂蒽酮、和噻吨酮。

[0048] 共同引发剂和胺增效剂也可被包括在内以便改善固化速率。基于可聚合前体的总重量计,在交联基质中的固化剂的合适浓度在约1重量%至约10重量%的范围内,并且尤其合适的浓度在约1重量%至约5重量%的范围内。可聚合前体还可包括任选的添加剂,诸如稳定剂、紫外光稳定剂、自由基清除剂、以及它们的组合。合适的可商购获得的紫外光稳定剂的示例包括二苯酮类型的紫外线吸收剂,该紫外线吸收剂以商品名“UVINOL 400”从新泽

西州帕西帕尼的巴斯夫公司 (BASF Corp., Parsippany, NJ) 获得; 以商品名“CYASORB UV-1164”从新泽西州西帕特森的Cytec工业公司 (Cytec Industries, West Patterson, NJ) 获得; 以及以商品名“TINUVIN 900”、“TINUVIN 123”和“TINUVIN 1130”从纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司 (Ciba Specialty chemicals, Tarrytown, NY) 获得。相对于可聚合前体的总重量计, 在可聚合前体中的紫外光稳定剂的合适浓度的示例在约0.1重量%至约10重量%的范围内, 并且尤其合适的总浓度在约1重量%至约5重量%的范围内。

[0049] 合适的自由基清除剂的示例包括受阻胺光稳定剂 (HALS) 化合物、羟胺、位阻酚、以及它们的组合。合适的可商购获得的HALS化合物的示例包括可得自纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司的商品名“TINUVIN 292”, 和可得自新泽西州西帕特森的氰特工业公司 (Cytec Industries) 的商品名“CYASORB UV-24”。可聚合前体中的自由基清除剂的合适浓度的示例范围为约0.05重量%至约0.25重量%。

[0050] 图2A中示出的光学膜可使用如(例如)美国专利4,766,023 (Lu等人) 中所述的涂布工艺来制作。在这种工艺中, 用丙烯酸单体组合物涂布透明基板层, 例如, 在美国专利8,012,567 (Gaides等人) 中所述。组合物通过高强度紫外线辐射来聚合, 同时被压贴在压印有微结构化的图案的圆柱形铜工具辊上, 该微结构图案与图1A和图2A中示出的期望的微结构化图案(见层120和220) 相反。将微结构化层形式的固化组合物与工具分离。可通过使用涂布在产生低表面能表面的铜工具表面上的隔离剂来促成分离。合适的隔离剂可包括聚四氟乙烯 (PTFE) 或其它半氟化涂料、有机硅涂料等等。可通过对金属工具进行溶液或气相处理来施加隔离剂。还可以通过合适的通道设计来促成分离, 例如, 如美国专利6,398,370 (Chiu等人) 中所述, 其中通道壁相对于表面法线成几度的角度。

[0051] 用于形成固化聚合物层的单体的特定组合可被选择为使得该层的模量足够低以实现与工具分离, 但具有足够的粘合强度以免在卷对卷处理期间破裂。如果固化聚合物层太软, 则其将粘合失效, 但如果该固化聚合物层太易碎, 则其将断裂或不能与工具分开。单体的组合可被选择为使得固化聚合物层充分地附着到基板, 其中该固化聚合物层形成在该基板上。

[0052] 实现本文公开的保密膜的切换的电子刺激源于一对对置的透明电极。透明电极是大致光学透明的, 使得在透过该透明电极观看物体时, 观察到物体有极少的失真或者没有失真, 或者观察到某个可接受程度的失真。在一些实施例中, 合适的透明电极表现出极小的雾度或者没有雾度, 这意味着, 它可能具有不大于约10%、不大于约5%或不大于约2%的雾度值。在一些实施例中, 透明基板在至少一部分可见光谱(约400nm至约700nm) 内具有约80%至约100%的高透光率。

[0053] 为在高纵横比微结构化的树脂的顶部上形成透明电极, 需要合适的透明导电材料。透明导电材料可通过涂布方法沉积到微结构化的树脂上, 该涂布方法将与使用卷对卷处理的连续工艺兼容, 诸如气相沉积方法。在一个优选的实施例中, 使用溶液涂布方法来涂布透明电极。

[0054] 导电聚合物的气相涂布为在高纵横比微复制树脂上共形涂布导电聚合物的一种方式。物理气相沉积方法包括蒸发方法或溅射方法, 并且其中沉积透明导电氧化物的方法在本领域中是已知的。使用物理气相沉积方法, 由于源自微复制肋结构物的遮蔽效应, 难以在高纵横比微结构上产生连续涂层。通常, 这些方法优先在通道顶部上形成材料堆积, 但这

可阻塞在通道底部处的材料沉积。仅被引导垂直于通道底部的种类可沉积在通道底部上,并且这个发生的可能性在较高的纵横比结构下降低。在通过光刻进行图案化的高纵横比结构上使用溅射的氧化铟锡的示例在国际(PCT)公布的专利申请WO 2011/132992(Kim等人)中描述,其中溅射的ITO层作为用于无机电致变色系统的电极,并且其用途被描述为保密滤波器。在气相沉积的另一个实例中,美国专利7,618,680(Gleason等人)据称描述了通过化学气相沉积技术实现的聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)到高表面积基板上的沉积,其中描述的技术需要将3,4-亚乙基二氧基噻吩单体蒸发成蒸汽,并且通过氩惰性载体气体与汽化的氧化剂物质诸如氯化铁(Fe(III)Cl_3)受控混合。

[0055] 对于基于溶液的涂布方法,溶液还必须能够润湿树脂的表面,并且在干燥后在树脂上留下一层连续的透明导体层。金属纳米线在这些实施例中是不可取的,因为高纵横比纳米线不能穿透到微结构化的树脂的小裂缝中。此外,它们将在几乎竖直的通道壁上形成导电网络的可能性为小的。优选地,使用在其光学特性或导电性特性上未示出各向异性的一致的导电聚合物分散体。优选的导电聚合物已知为聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩),并且从现在开始将被称为“PEDOT”。类似于其它导电聚合物,PEDOT由于其高度刚性的分子结构而在自然态下不可溶,这种高度刚性的分子结构是维持沿聚合物链的主链的电子轨道重叠所需要的。研究者已经发现将PEDOT分散到水中的方式,即将它与水溶性多阴离子聚(苯乙烯磺酸) (“PSS”) (其作为用于PEDOT的电荷平衡掺杂物) 共混。PEDOT:PSS (在水中PEDOT:PSS通常在1重量%-2重量%之间) 的水性制剂可从若干公司获得,公司除其它之外诸如贺利氏贵金属公司(Heraeus Precious Metals) (德国勒沃库森(Leverkusen, Germany), 商品名“CLEVIOS PH1000”), 和爱克发-吉华集团(Agfa-Gevaert NV) (比利时莫尔特塞尔(Mortsel, Belgium), 商品名为“ORGACON”), 等等。当这些分散体被涂布并干燥时,其可提供电导率范围为从10S/cm直到1000S/cm的涂层。已知更厚的涂层(具有若干微米)比更薄的涂层(在1微米内)表现出更高的电导率。在本领域中已知的是,掺杂物诸如二甲基亚砷或乙二醇可被添加至这些制剂中以便增强它们的电导率,但此现象背后的确切机制还未被确认。

[0056] 其它方式有可能使得导电聚合物能够在有机溶剂中分散或溶解,诸如用侧基来官能化导电聚合物。描述导电聚合物的化学官能化的许多记录在文献中,例如在Amb等人, Adv. Mater. 2010, 22, 724中可获得。已显示导电聚合物的化学官能化导致材料的吸收特性偏移,所以当设计光学材料时必须将此考虑在内。

[0057] 一旦导电聚合物被溶解或分散,它可通过常规方法沉积到微复制树脂上,常规方法诸如,浸涂、旋涂、刮涂、喷墨印刷、柔性版印刷、凹版印刷、屏幕印刷、喷涂、刷涂、帘流流延、液滴流延等等。

[0058] 可通过使用与基板键合的化学底漆,或用在树脂表面上引入附加化学官能团的反应性等离子体或电晕处理基板来增强导电聚合物的粘附性。反应性等离子体气体诸如氧气、氮气、空气或碳氟化合物气体在本领域中是已知的并且可被使用。

[0059] 可通过溶液涂布方法沉积到高纵横比的微结构上的其它可溶性导体包括导电聚合物,诸如聚(噻吩)、聚(苯胺)、聚(吡咯)、聚(呋喃)、聚(乙炔)、聚(亚苯基)、聚(亚苯基-亚乙烯基)、聚(芴)、聚(吡啶)、聚(对亚苯基硫醚)、聚(萘)、聚(蒽)、聚(吡啶)、聚(咪唑)、以及它们的许多衍生物或组合。同样可以使用其它导电材料,包括包含透明导电氧化物的纳米粒子的制剂。透明导电氧化物包括但不限于氧化铟锡(ITO)、掺杂铟的氧化锌和掺杂氟的

氧化锡。银的胶态分散体、纳米碳(例如,碳纳米管、炭黑或石墨烯)、或它们的任何组合也可能是可以的。

[0060] 在一些实施例中,导电层以一些不连续形式横跨透明基板的微结构化表面设置,从而形成包括透明导电区域和透明非导电区域的图案。本领域中已知的图案化技术可用于产生所述图案,技术诸如光刻法、微接触印刷、电子束平版印刷等等。这些图案化技术可与或不与蚀刻技术诸如反应离子蚀刻结合使用来去除暴露的导电材料。优选地,等离子体蚀刻可用于去除在图1A和图2A中所示的通道的顶部水平表面和底部水平表面上形成的透明导体。在一个优选的实施例中,将PEDOT:PSS分散体涂布到微复制结构物上,并且允许其通过毛细管作用芯吸到微通道中。随后,通过刮粉刀或吸收洁净室擦拭物将多余材料从通道的顶部清除。在优选高于水沸点的温度下干燥后,干燥的PEDOT:PSS层共形地且连续地涂布微通道表面的内侧(如图2所示包括两个通道壁和底部表面),从而形成微结构化的电极表面。在一些实施例中,如此形成的微结构化电极表面可具有在50欧姆/平方至400欧姆/平方范围内的片材电阻值。片材电阻值可用非接触类型的装置来测量,例如,以商品名“707 BENCH-TOP MONITOR”从明尼苏达州明尼阿波利斯的Delcom仪器公司(Delcom Instruments, Inc. (Minneapolis, MN))可获得的电导监视器。

[0061] 制造电致变色装置的传统方法涉及在电解质浴内给对置电极通电,该电解质浴还包含溶解的电活性单体。电活性单体在电极表面上电化学聚合以便形成连续层。然后,必须处置电解质浴。制备电致变色单元的另一方法在美国公布的专利申请US2011/0233532 (Sotzing等人)中提出。这个方法涉及电致变色聚合物物质和辐射可固化电解质组合物的半互穿网络的形成。电致变色沉积的这种原位方法不涉及电解质的去除,因为一旦交联,电解质就变成装置构造的整体部分。电荷可在对置电极之间通过交联的电解质连续流动,以便电化学地聚合电活性单体以形成电致变色聚合物。施加足够的电压导致电活性单体朝向工作电极的表面扩散迁移,从而形成包括凝胶电解质和共轭电致变色聚合物的复合结构。就PEDOT而言,工作电极为阴极,所以将正电压施加在形成于微结构化的树脂上的透明电极上,以便充分利用先前讨论的光学效应。一旦形成,这些电致变色单元类似于其它电致变色系统起作用,类似之处在于相反极性的电荷可导致适光对比度出奇地高的颜色切换。使用利用平坦电极的类似电致变色单元制造方法,在Ding等人(J. Mater. Chem., 2011, 21, 11873)中的作者描述了约45%的适光对比度,这与通过以上描述的传统方法(使用电解质浴)制造的装置的适光对比度类似。

[0062] 在这个方法中使用的电活性组合物含有类似于电致变色固态装置领域中已知的那些的组分。在优选的实施例中,电活性组合物包含可聚合前体材料、离子盐化合物、增塑溶剂、电活性单体和刚性间隔元件。本领域的技术人员将认识到变化数量和变化类型的这些组分将产生不同的装置性能,并且这些将在本文中简略讨论。这些组分应彼此相容,使得它们的组合不导致显著的相分离。本领域的技术人员可认识到可使用各种形式的混合,诸如磁搅动、超声处理,或机械方法来保持此混合物均一地分散。此电活性组合物将被散布在先前讨论的微结构化透明电极上,使得组合物完全填充微结构,并且与透明电极紧密接触。因此,电活性组合物中的组分应附着到第二透明电极和微结构化的树脂组分,但基本上不影响第二透明电极和微结构化的树脂组分的正常功能。

[0063] 通常,用于凝胶电解质的可聚合前体一般由可聚合组合物制成,该组合物包含具

有大约1000或更小的数均分子量的聚合物(例如,低聚物和大分子单体)。尤其合适的预聚物或低聚物具有约500或更小的数均分子量,并且甚至更尤其合适的可聚合预聚物或低聚物具有约200或更小的分子量。通常可以使用光化辐射例如可见光、紫外线辐射、电子束辐射、热和它们的组合,或者可以通过光化学或热来引发的各种常规阴离子、阳离子、自由基或其它聚合技术中的任一种来固化所述可聚合组合物。

[0064] 凝胶电解质中可用的可聚合组合物可包含本领域中已知的可固化官能团,诸如环氧基团、烯丙氧基基团、(甲基)丙烯酸酯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、环硫化物、乙烯基、羟基、氰基酯、乙酰氧基、硫醇、硅烷醇、羧酸、氨基、酚类、乙醛、烷基卤、肉桂酸、叠氮化物、氮杂环丙烷、烯炔、氨基甲酸酯、酰亚胺、酰胺、炔炔、烯键式不饱和基团、乙烯基醚基团、以及它们的任何衍生物和任何组合。可使用诸如聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(丙烯酸)、聚(乙烯醇)的聚合物。优选地,可聚合前体含有已知与电解质的上述离子盐组分络合的官能团。示例性聚合物包括聚(醚)品种,诸如包含乙烯氧基亚丙氧基、和丁烯氧基重复单元的聚(亚烷基醚)聚(烷撑二醇)。优选的具体聚合物为聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚(丙二醇)二丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、以及它们的组合。可交联的聚合物也可可为无规共聚物、星形共聚物或嵌段共聚物。

[0065] 在凝胶电解质中的可聚合前体具有可聚合分子,这些可聚合分子具有不同官能度,诸如一官能官能度、双官能官能度、三官能官能度、四官能官能度和五官能官能度。凝胶电解质可能或也可能不具有可交联至网络中的单体组分。在一个实施例中,凝胶电解质的总重量的1重量%和10重量%之间为单体组分。在另一实施例中,使用在2.5重量%和7.5重量%之间的单体组分。在一个优选的实施例中,将乙二醇二丙烯酸酯用作凝胶的单体组分。在一些实施例中,据发现添加少量的EGDA(例如,相对于凝胶电解质的总重量的5重量%)有利于制造平板计算机尺寸的原型装置。为制造小(例如,名片)尺寸的装置,可以不利用EGDA交联剂制造装置,如图7A至图7D所示。

[0066] 交联的聚合物也可具有不参与交联反应的稀释的聚合物,只要这些组分不会对材料的期望特性造成不利影响。所述特性可包括例如,凝胶电解质的离子电导率、电致变色响应的切换速度、电致变色响应的颜色对比度、凝胶电解质对基板的粘附、或装置的柔韧性。示例性稀释剂聚合物可包括聚(环氧乙烷)、聚(乙二醇)、聚(乙烯醇)、聚(丙烯酸)或它们的任何组合。在另一实施例中,可交联的聚合物可不包括稀释的聚合物。

[0067] 凝胶电解质的可聚合前体还可能或可能不包括任选的添加剂,诸如热稳定剂、紫外光稳定剂、自由基清除剂、以及它们的组合。合适的可商购获得的紫外光稳定剂的示例包括二苯酮类型的紫外线吸收剂,该紫外线吸收剂以商品名“UVINOL 400”从新泽西州帕西帕尼的BASF公司获得;以商品名“CYASORB UV-1164”从新泽西州西帕特森的Cytec工业公司获得;以及以商品名“TINUVIN 900”、“TINUVIN 123”和“TINUVIN 1130”从纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司获得。相对于可聚合前体的总重量计,在可聚合前体中的紫外光稳定剂的合适浓度的示例在约0.1重量%至约10重量%的范围内,并且尤其合适的总浓度在约1重量%至约5重量%的范围内。

[0068] 合适的自由基清除剂的示例包括受阻胺光稳定剂(HALS)化合物、羟胺、位阻酚、以及它们的组合。合适的可商购获得的HALS化合物的示例包括可得自纽约州塔里敦的汽巴精化有限公司的商品名“TINUVIN 292”,和可得自新泽西州西帕特森的氰特工业公司(Cytec

Industries)的商品名“CYASORB UV-24”。可聚合前体中的自由基清除剂的合适浓度的示例范围为前体溶液的约0.05重量%至约0.25重量%。

[0069] 电活性组合物还可包括溶剂或增塑剂,以便增强包含在其内的凝胶电解质的离子电导率。这种增塑剂必须不溶胀、溶解、或以其它方式损坏微复制树脂基板或设置在所述基板顶部上的透明电极的结构。这些可为高沸点有机液体,如二甲基甲酰胺(DMF)、或三甘醇二甲醚。具体地,溶剂可为碳酸酯,例如亚烷基碳酸酯和亚炔基碳酸酯,诸如二甲基碳酸酯、乙基甲基碳酸酯、甲基丙基碳酸酯、甲基丁基碳酸酯、甲基戊基碳酸酯、二甲基碳酸酯、乙基丙基碳酸酯、乙基丁基碳酸酯、二丙基碳酸酯、丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯、以及它们的组合。添加至凝胶电解质前体混合物中的溶剂和/或增塑剂的数量范围可为凝胶前体混合物的约0重量%至约50重量%,具体地为凝胶电解质前体混合物的约10重量%至约40重量%,并且更具体地为凝胶电解质前体混合物的约20重量%至30重量%。

[0070] 电解质组合物可包含碱金属离子Li、Na或K。示例性电解质,其中M表示碱金属离子,包括 MC10_4 、 MPF_6 、 MBF_4 、 MASF_6 、 MSbF_6 、 MCF_3SO_3 、 MCF_3CO_2 、 $\text{M}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{MN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{MN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{MC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{MN}(\text{R}_f\text{OSO}_2)_2$ (其中, R_f 为氟代烷基基团)、 MOH 、或前述电解质的组合。具体地,电解质组合物包含锂盐。更具体地,锂盐为三氟甲基磺酸锂(三氟甲磺酸锂)。其它合适的盐包括四正丁基铵四氟硼酸盐(TBABF_4) ;四正丁基铵六氟磷酸盐(TBAPF_6) ;以及它们的组合。当使用凝胶电解质时,电解质盐的浓度可为凝胶电解质前体的约0.01重量%至约30重量%,更具体地为凝胶电解质前体的约5重量%至约20重量%,并且还更具体地为凝胶电解质前体的约10重量%至约15重量%。

[0071] 电解质组合物可通过光化学方法或热方法来固化。在一个优选的实施例中,使用光引发剂通过光化照射来固化电解质组合物。示例性光引发剂包括二苯酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(DMPAP)、二甲氧基苯乙酮、氧杂蒽酮和噻吨酮。在一个优选的实施例中,引发剂包括2,2-二甲氧基-2-苯基-苯乙酮(DMPAP),并且使用365nm辐射来执行照射。也可使用加热来进行交联。使用热引发剂,可使用在40℃和70℃之间的加热温度。示例性热引发剂包括过氧化物引发剂,诸如过氧化苯甲酰或过氧化二异丙苯。另选地,偶氮二异丁腈(AIBN)及其衍生物可被用作热引发剂。使用光引发剂和热引发剂的组合,热辐射和光化辐射源也可结合使用。

[0072] 其它示例性凝胶聚合物电解质包括在美国专利7,586,663(Radmard等人)和美国专利7,626,748(Radmard等人),以及Abbrent等人的“由寡(乙二醇)二甲基丙烯酸酯制备的凝胶电解质:玻璃转化、电导率和 Li^+ 配位(Gel electrolytes prepared from oligo(ethylene glycol)dimethacrylate:glass transition,conductivity and Li^+ coordination)”,*Electrochimica Acta*,第43卷,(1998)第10-11期,第1185-1191页中描述的那些。

[0073] 如先前所提及的,电活性单体也为电活性组合物的一种组分。这种材料理想地应为在可聚合前体制剂中可溶的,以便产生均一化溶液。在一个优选的实施例中,电活性单体为可电化学聚合成共轭聚合物的有机分子。“共轭”意味着聚合物包括一系列交替的双键和单键,这些双键和单键形成具有不定域电子的一系列重叠的p轨道。这些电子不受限于单键或原子,相反它们可在一组原子上自由移动。这样,这些系统表现出与金属类似并且遵循熟知的电子传导理论的行为。电子的最高占据分子轨道(价带)与电子的最低占据分子轨

道(导带)之间的能量差值限定这些材料的光学能带隙(E_g)。根据这个能带隙的量值,电致变色材料的吸收特性可显著改变。阴极着色材料在中和状态下具有小于或等于2.0eV的能带隙。阴极着色材料当被氧化(p-掺杂的)时改变颜色。可见颜色的改变可从中和状态下的着色变化至氧化状态下的无色,或从中和状态下的一种颜色变化至氧化状态下的另一不同颜色。本文中,“着色”意味着材料在可见区域内吸收一个或多个辐射波长(400nm至700nm),其量是足够的使得由材料反射或透射的可见光由人眼在视觉上检测为一种颜色(红、绿、蓝,或它们的组合)。阴极着色材料包括但不限于,衍生自3,4-亚烷基二氧基杂环的聚合物,诸如亚烷基二氧基吡咯、亚烷基二氧基噻吩或亚烷基二氧基呋喃。这些还包括衍生自3,4-亚烷基二氧基杂环的聚合物,包括桥-烷基取代的3,4-亚烷基二氧基噻吩,诸如3,4-(2,2-二甲基亚丙基)二氧基噻吩(ProDOT-(Me)₂)、3,4-(2,2-二己基亚丙基)二氧基噻吩(ProDOT-(己基)₂)、或3,4-(2,2-双(2-乙基己基)亚丙基)二氧基噻吩(ProDOT-(乙基己基)₂)。

[0074] 阳极着色材料在其中和状态下具有大于3.0eV的能带隙。阳极着色材料当被还原(n-掺杂的)时改变颜色。该材料在中和状态下可为着色的并且在还原状态下可为无色的,或在中和状态下具有一种颜色并且在还原状态下具有不同的颜色。阳极着色材料也可包括衍生自3,4-亚烷基二氧基杂环的聚合物或衍生自亚烷基二氧基杂环的聚合物,诸如亚烷基二氧基吡咯、亚烷基二氧基噻吩或亚烷基二氧基呋喃。用于制备阳极着色聚合物的示例性3,4-亚烷基二氧基杂环单体包括N-烷基取代的3,4-亚烷基二氧基吡咯,诸如N-丙基-3,4-亚丙基二氧基吡咯(N-Pr Pro-DOP)、N-Gly-3,4-亚丙基二氧基吡咯(N-Gly ProDOP),其中N-Gly指示吡咯基团的甘氨酸加合物、或N-丙烷磺化的ProDOP(ProDOP-NPrS)。在氧化和还原时,具有中间能带隙($2 < E_g < 3$)的聚合物可在可见辐射波长内的不同颜色之间切换。

[0075] 选择用于结合至可固化凝胶电解质中的电活性单体可包括一种或多种阴极着色材料、一种或多种阳极着色材料、或它们的组合。通常,0.1重量%和50重量%之间的组合物包括电活性单体。通常,电活性组合物中电活性单体的更高浓度导致切换系统的更高适光对比度。

[0076] 有机电活性单体的其它示例为本领域中已知的当聚合时表现出电活性的那些,包括但不限于,表面结合的紫精染料、吩噻嗪、二芳基乙烯和导电聚合物,诸如噻吩、3,4-乙炔二氧基噻吩、苯胺、吡咯、呋喃、茚、芘、甘菊环、咪唑、咔唑、乙炔、苯撑、苯乙炔、对亚苯基硫醚、吡啶、喹啉、联苯、三联苯以及它们的许多取代的衍生物或组合。在一个优选的实施例中,使用3,4-亚乙基二氧基噻吩(EDOT),其在聚合时产生聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)。

[0077] 还已知也响应于某些光波长的电致变色系统,其中在暴露于紫外线辐射时材料可在澄清状态和高着色状态之间切换,然后通过施加电场而切换回到澄清状态,诸如在美国公布的专利申请2010/0315693 (Lam等人)中所述的。其它合适的电致变色系统在美国公布的专利2011/0233532 (Sotzing等人)中描述。

[0078] 电活性单体组合物中包括的是分散的刚性间隔元件。间隔元件的作用是阻止两个电极表面彼此接触,彼此接触将形成电路短路。当使用柔性基板时,刚性间隔元件特别有用,不然柔性基板可能不能够维持对置的第一电极和第二电极之间的均匀分离。间隔元件的直径需要足够大,以便在整个装置有效区域上阻止该装置的短路。为此,在层合电活性组合物期间将间隔件加载到电解质制剂中,并且在装置有效区域上均匀散布。在一个优选的实施例中,间隔元件包括球形珠(例如,“MICROPEARL”,从日本东京的积水化成工业公司

(Sekisui Plastics Co., Tokyo, Japan) 可获得的50微米直径的PMMA珠), 但也可包括其它几何形状以及光学透明的聚合物或陶瓷诸如二氧化硅或氧化铝。该珠应在直径上大于通道宽度, 使得该珠可停留在通道顶部上。优选地, 间隔元件为光学透明的。珠浓度相对于电解质/EDOT制剂中的总固体可低至1重量%以及高达10重量%, 并且优选相对于电解质/EDOT制剂中的固体在1重量%和5重量%之间。珠可与间隔“窗”结合使用, 该间隔窗构造装置的有效区域, 并且还在边缘处分离对置电极。为此可使用任何惰性塑料, 包括作为适当基板材料列出的那些。在一个优选的实施例中, 切割5密尔的聚(对苯二甲酸乙二酯)矩形框架, 并将其附着到微结构化电极以构造该装置。

[0079] 第一透明导电层可包含导电金属氧化物, 例如氧化铟锡(ITO)、掺铟的氧化锌、掺氟的氧化锡、导电聚合物(例如聚苯胺或聚(亚乙基二氧基噻吩)/聚磺苯乙烯、纳米碳(例如碳纳米管或石墨烯)、印刷金属网格或自组装金属网格、金属纳米线、或它们的组合。优选地, 使用溅射涂布到PET膜基板上的氧化铟锡, 这些可以商品名“PF-85IN-1502”从科罗拉多州拉夫兰的Delta Technologies公司(Delta Technologies, Loveland, CO) 商购获得。导电层的厚度可小于约500nm, 优选小于200nm。在一些实施例中, 导电层以一些不连续形式横跨透明基板的表面设置, 从而形成包括透明导电区域和透明非导电区域的图案。表面电导率可表现出50-300 Ω /平方的片材电阻, 但优选在50-150 Ω /平方之间。

[0080] 在一些实施例中, 第一透明电极的第一透明导电层包括设置在透明基板上的金属纳米线, 并且聚合物保护层设置在与透明基板对置的金属纳米线上。此类透明电极在2011年4月15日提交的国际(PCT) 公布的专利申请WO 2012/145157(Pellerite等人) 中描述。例如, 透明电极可包括表现出50至150 Ω /平方的片材电阻的银纳米线层, 该银纳米线层外覆有聚合物层以保护银免受氧化, 并且增强电解质/EDOT制剂的粘附。另外, 与其它导电材料相比, 基于银纳米线的透明电极可在较低的片材电阻下提供高的透射水平。如国际(PCT) 公布的专利申请WO 2012/145157中所述, 聚合物的保护层可包括选自锑锡氧化物、氧化锌和铟锡氧化物的纳米粒子; 并且在透明基板上不带有导电层的位置处设置的聚合物型保护层的片材电阻大于约107 Ω /sq。为在本发明的可切换保密装置中使用, 可能必须调整施加至银纳米线导电层的保护性聚合物型保护层的厚度, 以便实现电极和电致变色活性层之间的必要电流。

[0081] 基板层(见图3中的310) 为提供机械支撑的支撑基板。基板可以包括任何可用的材料, 诸如(例如) 聚合物、玻璃、陶瓷、金属、金属氧化物、或它们的组合。根据特定应用, 基板层可为刚性的、半刚性的、或柔性的/可适形的。用于基板层的合适材料可为刚性的、半刚性的、或柔性的聚合物材料, 诸如热塑性材料(例如聚烯烃和聚对苯二甲酸乙二酯)。可用作透明基板的聚合物的示例包括热塑性聚合物, 诸如聚烯烃、聚(甲基) 丙烯酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、双酚A聚碳酸酯、聚(氯乙烯)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)、乙酸纤维素和聚(偏二氟乙烯)。这些聚合物中的一些还具有光学特性(例如, 透明性), 这样的光学特性使得它们特别适合于某些显示器应用, 其中, 它们将会支撑图案化导体, 诸如聚碳酸酯, 尤其合适的材料包括作为薄层的柔性的且光学透明的热塑性材料。柔性由包裹围绕直径2.5cm的圆柱芯轴而不破坏层的完整性的能力限定。当使用柔性基板时, 膜可被卷起并且作为卷提供, 从而使得能够使用连续的卷对卷工艺来生产。透明基板可具有任何可用的厚度, 范围为约5微米至约1000微米。另外, 基板可被

涂底漆或被处理以提升对可聚合前体材料的粘附性(例如,丙烯酸涂底漆、等离子体处理和电晕处理)。

[0082] 尽管基板层(例如,图3中的310)被示出为单个层,但这个层可为包括许多不同层的统一叠层。不同的层可提供多种光学增强特性,诸如抗炫光、抗雾、光偏振、不透明度、抗反射、反射以及它们的任何组合。

[0083] 如先前所提及的,将电活性组合物散布在第二(微结构化的)电极的顶部上,并且随后层合抵靠第一(平坦的)电极。设置两个电极,使得电子活性表面面向彼此。允许电活性液体组合物短暂通过毛细管作用芯吸至微通道中。任选地,可将粘合密封剂施加在装置的边缘周围,以便确保处理期间装置的机械完整性。通常,施加密封剂以粘结第一电极基板和第二电极基板的界面。粘合密封剂还可阻止水、湿气或氧气溢出进入到装置中,这样的溢出进入随时间推移可破坏或以其它方式降低电活性单体的特性。用于粘合密封剂的示例性材料包括得字自新泽西州克兰伯里的诺兰产品有限公司(Norland Products Inc. (Cranbury, NJ))的“Norland Optical Adhesive 68”、得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Corp (St. Paul, MN))的“Scotch-Weld CA9 Instant Adhesive”、或得自康涅狄格罗基希尔的乐泰公司(Loctite Corp. (Rocky Hill, CT))“Superflex Clear RTV Silicone Adhesive Sealant 30562”。在一个优选的实施例中,使用Norland 68。粘合密封剂可在室温下的空气中,使用加热或在紫外线照射下固化。粘合密封剂可在电活性组合物中的凝胶电解质材料之前、之后或(与其)同时固化。

[0084] 电子可切换的保密装置被构造成故意留出第一电极和第二电极的暴露区域,以使得能够通过银膏或另一种合适导体材料实现电欧姆接触。优选地,首先用刷或通过屏幕印刷方法将胶态银膏“TED PELLA 187”散布在暴露的电极区域上。随后,将铜电气胶带(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Co, St. Paul, MN))施加在银膏的顶部上。另选地,仅可使用铜电气胶带。使用足够的电气胶带在边缘上形成“凸块”悬突,使得电引线(诸如鳄鱼夹钳)可附接至电气胶带而非该装置。这阻止装置在操作期间意外损坏。暴露的导电材料通常沿各自电极的边缘设置(例如见图3中的290'和390)。将正偏压施加到一个电极上,同时将负偏压(或接地端子)施加到另一电极上,或者反之亦然。两个透明电极之间的电势差实现了电流通路,该电流通路用于电改变可切换材料的特性以便在保密模式和共享模式之间切换。

[0085] 在装置被完全构造后,可在装配的装置中通过在该装置上施加电压(氧化电势)使电活性单体原位聚合。电活性单体不可逆地转化成共轭聚合物,并且可使用相反极性的电压,通过电解质中的离子电荷被氧化或还原。在另一实施例中,可在聚合凝胶电解质之前,聚合电活性单体。在另一实施例中,可同时聚合凝胶电解质和电活性单体。

[0086] 当电致变色材料在它的电化学氧化状态和还原状态之间切换时,针对相对于法线成大于 30° 的角度处的透射率的更大变化,优化第二电极下的微结构化树脂表面。在示例性装置中,电致变色材料包括聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)与聚(乙二醇二丙烯酸酯)和三氟甲磺酸锂的共混物的半互穿网络,以充当微通道内的可固化电解质。在施加合适的直流电压($\pm 2.0V$)时,该装置可分别为保密模式和共享模式,在黑暗状态至透射状态之间重复切换。

[0087] 当使用电致变色材料作为电子可切换材料时,电子可切换材料响应的电压可通过电致变色材料和给它供应离子的电解质介质的电化学特性来确定。改变电致变色材料的吸

收特性所必要的时间取决于离子移进和移出所述电致变色材料的速度有多快,并且这取决于凝胶电解质的特性。高交联密度的凝胶将具有与低交联密度的凝胶相比相对较小的离子移动性。装置的典型响应时间范围为1秒至最多6分钟,以便完全实现通道内的PEDOT电化学氧化或还原。本领域的技术人员将认识到交联密度可通过优化光引发剂或增塑剂浓度、固化时间、聚合物官能度等等来调整。

[0088] 当施加第一DC电压时,膜处于保密模式下,使得在30°的视角处膜具有小于约10%的透光率。当施加第二DC电压时,膜处于共享模式下,使得其透光率增加,且对于约30°至约45°的视角而言,保密模式和共享模式之间的透射率差为至少5%。在0°至约15°的视角处,膜在共享模式和保密模式下具有至少约25%的透光率。

[0089] 电子可切换材料可被选择为使得当施加第二DC电压时,电子可切换保密膜处在共享模式下,使得其透光率增加,且对于约30°至约45°的视角而言,保密模式与共享模式之间的透射率差为至少5%。对于一些实施例而言,该差为至少6%、7%、8%、9%或10%或更大。当处在共享模式下时,对于范围为30度至45度的角度而言,透射率通常为至少10%至15%。在一些实施例中,对于范围为30°至45°的角度而言,保密膜在共享模式下的透射率不大于40%、或35%、或30%、或25%。可使用在第一电压和第二电压之间的任何电压,以便实现变化的光学响应。在某些应用中,诸如用于机动车的可调光窗户等,这可能为有利的。

[0090] 较小的1.5V DC硬币电池可向保密滤波器提供电压。保密滤波器需要非常小的电流来操作,所以硬币电池可提供操作滤波器所需要的电流,同时持续数周直到需要被替换掉(这取决于切换滤波器的频繁程度)。双刀双掷(DTDP)开关允许用户通过提供相反极性的电压来使保密滤波器澄清或变暗。在一个位置中,开关在滤波器上施加正电压。在另一位置中,开关在滤波器上施加负电压。图4A和图4B中示出简单接线图。

[0091] 硬币电池和开关可安装在触摸屏显示装置的背部上,以允许用户更换电池(如果需要)或操作开关。通过被引导通过显示装置的两个柔性铜胶带,电力被传送至电子可切换的保密装置。可切换的保密装置被定位在显示装置的显示器和触摸屏之间。显示装置的电容触摸屏仅对施加至触摸屏组件前面的电容变化敏感。所记录的触摸屏后面的电容变化不如屏幕前面的变化那么明显(如果这被允许,触摸传感器将感测来自显示器的噪音),这使得屏幕之后显示器之前的区域成为适合于安装可切换保密装置的地方。通过用乙烯基电气胶带使电极绝缘,来将可切换保密装置上的电极与装置内的其它部件隔离。图10示出将可切换保密装置安装到示例性触摸屏显示装置(电池组未示出)中。安装的部件中没有一个影响装置的正常操作。

[0092] 另一优选的实施例使用装置自身的功率源来给保密装置提供电力,从而去除对外部电池组和开关的需要。显示装置一般具有经调整的DC电源,该DC电源用于为其微处理器和其它IC提供电力。此DC电源可用于给保密装置直接提供电力,或如果保密装置与二极管串联供电,提供合适修改的电压。H桥或驱动器IC可用于切换滤波器上的电压,方式与DTDP开关切换演示模型上的电压的方式相同。对保密装置状态的控制可通过编程到装置中的屏幕上控制来控制。用户将仅需要通过触发触摸按钮来选择保密装置的状态。

[0093] 本文还公开了一种电子可切换的保密装置,该电子可切换的保密装置包括电子可切换的保密装置和用于提供电场的电路。电路可包括变压器、放大器、整流器、二极管、电阻、电容器、晶体管等。

[0094] 本文还公开了一种显示装置,该显示装置包括如本文所述的基于电子可切换保密膜的装置。通常,显示装置包括一些类型的透光性显示面板,诸如液晶显示器(LCD)面板。LCD装置通常包括与透光性显示面板相邻并提供观察表面的外部基板或光输出基板。

[0095] 图6A和图6B示出了与电子显示装置一起使用的示例性电子可切换的保密装置的示意性表示。在这个表示中,本公开的保密膜被设置在电子显示装置的观察表面上,或者其被容纳在电子显示装置内,例如在液晶显示面板和形成外部观察表面的基板之间。在保密模式下,如图6A中表示的左手侧中所示,相对于观察表面的法线以一定的离轴角度定位的观察者不能观看到所显示的内容。电子显示装置的用户触发电子切换,使得将保密装置电子切换到图6A的右侧示出的共享模式,并且观察者能够在无需重新定位其自身的情况下观看到所显示的内容。用户是轴向定位的,或相对于观察表面的法线以零度角定位,并且无论保密装置是否已被电子切换,在保密模式和共享模式下都可以观看到由电子显示装置显示的内容,如图6B所示。

[0096] 图7A-7D和图8A-8B示出了与文本背景一起使用的示例性电子可切换的保密装置的图像。对于图7A-7D中所示的装置,在装置保密模式(例如,图7A和图8A)下,相对于保密装置的法线以一定的离轴角定位的观察者不能观看到保密装置后面的文本。触发电子切换以使得将保密装置电子切换到共享模式,并且(如图7B和图8B所示),可看到保密装置后面的文本。从轴向位置(相对于保密装置的法线为零度角),无论保密装置是否已被电子切换,在保密模式和共享模式下都可以看到装置后面的文本(例如,如图7C和图7D所示)。

[0097] 本发明的精选实施例

[0098] 本公开提供了以下项目作为精选实施例:

[0099] 项目1.一种电子可切换的保密装置,该保密装置包括:

[0100] 第一透明电极层,该第一透明电极层包括:

[0101] 第一透明基板层、和设置在第一透明基板层的主表面上的第一透明导电层,其中第一透明基板层为柔性的;

[0102] 电子可切换层,该电子可切换层邻近第一透明导电层设置;

[0103] 第二透明电极层,该第二透明电极层邻近电子可切换层并与第一透明导电层对置设置,该第二透明电极层包括:

[0104] 第二透明基板层;

[0105] 多个微结构化的肋,该多个微结构化的肋横跨第二透明基板层的主表面延伸,使得微结构化的肋形成一系列交替的肋和通道,每个通道具有由相邻肋限定的通道壁;

[0106] 多个透明电极构件,该多个透明电极构件包括设置在对应的多个通道中的至少一个通道壁上的透明电极材料;以及

[0107] 总线构件,该总线构件提供跨越多个第二透明电极构件的电连通性;以及

[0108] 间隔元件,该间隔元件设置在电子可切换层中,使得第一透明电极层与第二透明电极层通过间隔元件间隔开;

[0109] 其中电子可切换层的一部分至少部分地填充多个通道并与多个透明电极构件电接触;

[0110] 其中电子可切换层包括在将直流电压施加在第一透明电极层和第二透明电极层上时能够在高光吸收状态和低光吸收状态之间调制的电子可切换材料;并且

[0111] 其中：

[0112] 当施加第一直流电压时，膜处于保密模式下，使得在 30° 的视角处膜具有小于约10%的透光率；

[0113] 当施加第二直流电压时，膜处于共享模式下，使得其透光率增加，且对于约 30° 至约 45° 的视角而言，保密模式和共享模式之间的透射率差为至少5%，并且在 0° 至约 15° 的视角处、在共享模式和保密模式下膜具有至少约25%的透光率。

[0114] 项目2.根据项目1所述的保密装置，其中电子可切换材料包含有机电致变色材料。

[0115] 项目3.根据项目2所述的保密装置，其中有机电致变色材料为表面结合紫精染料、吩噻嗪、二芳基乙烯、或导电聚合物中的至少一种。

[0116] 项目4.根据项目3所述的保密装置，其中导电聚合物为聚苯胺、聚吡咯、聚对苯撑乙烯、聚苯撑乙炔撑、聚烷氧基噻吩或聚芴中的至少一种。

[0117] 项目5.根据项目4所述的保密装置，其中电致变色材料包含导电聚合物，该导电聚合物包含聚亚乙基二氧基噻吩。

[0118] 项目6.根据项目1至5中任一项所述的保密装置，其中电子可切换层包含导电聚合物和凝胶电解质材料的互穿网络。

[0119] 项目7.根据项目6所述的保密装置，其中电子可切换层包含交联单元，并且其中交联单元为乙二醇二丙烯酸酯。

[0120] 项目8.根据项目1至7中任一项所述的保密装置，其中间隔元件为多个间隔珠。

[0121] 项目9.根据项目1至8中任一项所述的保密装置，其中设置在至少一个通道壁上的透明电极材料是设置在对应的多个通道中的两个通道壁上。

[0122] 项目10.根据项目1至9中任一项所述的保密装置，其中多个透明电极构件中的至少一些透明电极构件各自具有一体化构造，该一体化构造包括在两个通道壁上以及横跨由在相邻肋之间延伸的第二基板的一部分限定的通道底板上连续设置的透明电极材料。

[0123] 项目11.根据项目1至10中任一项所述的保密装置，其中第二透明电极层的每个肋具有约25微米至约150微米的高度和约25微米至约50微米的宽度。

[0124] 项目12.根据项目1至11中任一项所述的保密装置，其中每个肋具有高度H、宽度W以及大于约1.5的肋纵横比H/W。

[0125] 项目13.根据项目1至12中任一项所述的保密装置，其中第二透明电极层的每个通道具有约25微米至约150微米的高度和约 $1\mu\text{m}$ 至约 $50\mu\text{m}$ 的宽度。

[0126] 项目14.根据项目1至13中任一项所述的保密装置，其中每个通道具有高度H、宽度Y以及大于5的通道纵横比H/Y。

[0127] 项目15.根据项目1至14中任一项所述的保密装置，其中第一透明电极层与第二透明电极层以约25微米至约150微米的最小距离间隔开。

[0128] 项目16.一种制品，该制品包括：根据项目1至15中任一项所述的保密装置，和用于提供直流电压的电路。

[0129] 项目17.一种显示装置，该显示装置包括：显示器像素阵列；邻近显示器像素阵列的显示器盖表面，该显示器盖表面包括与显示器像素阵列对置的观察表面；以及设置在观察表面上的根据项目1至15中任一项所述的保密装置。

[0130] 项目18.根据项目17所述的显示装置，其中根据项目1至15中任一项所述的保密装

置设置在显示器像素阵列和显示器盖表面之间。

[0131] 项目19.根据项目18所述的显示装置,其中显示器盖表面包括触摸传感器。

[0132] 实例

[0133] 将参照下面的详细实例进一步描述本公开的操作。提供这些实例以进一步说明各种具体的和优选的实施例和技术。然而,应当理解,可以在不脱离本公开范围的前提下进行多种改变和变型。

[0134] 本文所用的所有的百分比或份数,除非另外指明,均以重量计。术语“重量%”为“重量百分比”的缩写。

[0135] 透射率测试

[0136] 除非另外指明,使用雾度计(以商品名“HAZE-GARD PLUS”可购自马里兰州哥伦比亚的美国毕克化学加特纳(BYK-Gardner USA)来测量透射率值。

[0137] 在实例中使用的材料列于表1中。

[0138] 表1

[0139]

3M 铜胶带	铜胶带, 约 0.75 英寸 (约 19mm) 宽和 2 密耳 (51 微米) 厚 (以商品名 “3M 1181 ELECTRICAL TAPE” 购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN))
丙烯酸酯树脂	丙烯酸酯树脂在美国专利 8,012,567 (Gaides 等人) 中有所描述。
DMPA	2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (购自宾夕法尼亚州蒙哥马利维尔的 TCI 化学品公司)
EDOT	3,4-亚乙基二氧基噻吩 (购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO))
乙二醇	乙二醇 (购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)
EGDA	乙二醇二丙烯酸酯 (购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)
涂 ITO 的 PET 膜	涂布有氧化铟锡层的聚对苯二甲酸乙二酯膜, 100Ω/□ (以商品名 “PF-85IN-1502” 购自科罗拉多州拉夫兰的 Delta Technologies 公司(Delta Technologies, Loveland, CO))
LiOTf	三氟甲基磺酸锂 (购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA))
NOA 61	光学质量粘合剂 (以商品名 “NORLAND OPTICAL ADHESIVE 61” 购自新泽西州克兰伯里的诺兰产品公司 (Norland Products, Inc., Cranbury, NJ))
NOA 68	光学质量粘合剂 (以商品名 “NORLAND OPTICAL ADHESIVE 68” 购自新泽西州克兰伯里的诺兰产品公司)
PC	碳酸亚丙酯 (购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)
PEDOT/PSS 含水分散体	聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚苯乙烯磺酸, 1-2 重量%的固体, 含水分散体 (以商品名 “CLEVIOS PH1000” 购自德国勒沃库森的贺利氏贵金属公司(Heraeus, Leverkusen, Germany))
PEGDA	聚乙二醇二丙烯酸酯, Mn=700 克/摩尔 (购自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)
PET 膜	光学级别聚对苯二甲酸乙二酯膜, 5 密耳 (127 微米) 厚 (以商品名 “MELINEX 618” 可购自特拉华州威明顿市的杜邦帝人膜公司(DuPont Teijin Films, Wilmington, DE))
PMMA 珠	聚(甲基丙烯酸甲酯)珠, 50 微米直径 (以商品名 “MICROPEARL” 可购自日本东京的积水化成成品工业公司 (Sekisui Plastics Co., Tokyo, Japan))

[0140]

涂底漆的 PET 膜	涂底漆的聚对苯二甲酸乙二酯膜, 5 密耳 (大约 125 微米) 厚 (以商品名 “MELINEX 618” 购自特拉华州威明顿市的杜邦帝人膜公司)。
胶态银膏	胶态银膏 (以商品名 “PELCO CONDUCTIVE SILVER 187” 购自加利福尼亚州雷丁的泰德佩拉公司(Pella, Inc., Redding, CA))

[0141] 实例1

[0142] 实例1的微结构化膜层的制备

[0143] 根据以下细节, 使用卷对卷网幅涂布工艺, 通过将丙烯酸酯树脂制剂模制并紫外线固化在涂底漆的PET膜上来制备微结构化的膜。在涂布前将丙烯酸酯树脂制剂 (在美国专利 8,012,567 (Gaides 等人) 中描述) 加热至 80℃, 并且随后倾倒入移动网幅上。使用的网幅速度是 10ft/min (约 3 米/分), 并且将涂布的网幅压贴在 110°F (43℃) 下运行的微结构化的

圆柱形压印工具。随后使用设置在600瓦/2.5厘米(100%设置功率)的两组FUSION高强度UV D灯泡(可购自马里兰州罗克维尔的Fusion Systems公司)来固化微结构化的树脂。随后使固化的、微结构化的树脂经过设置在200°F(93℃)的退火烘箱,持续4英寸(1.2米)的长度。所得微结构化的膜具有均匀间隔的肋和通道,其中通道壁和通道底板彼此标称地成直角。膜的微结构化表面的特征汇总在表2中。

[0144] 表2

[0145]	肋, 通道 高度(H), 微米	节距(P), 微米	肋 宽度(W), 微米	通道 宽度 (P - W), 微米	肋 纵横比 (H/W)	通道 纵横比 H/(P - W)
	74	31.7	24	7.7	3.08	9.61

[0146] 通过在 10^{-2} 托的真空下暴露于空气等离子体中持续3分钟来清洁膜的微结构化表面,并且用加压的清洁氮将任何残留的粉尘从微结构化表面去除,从而提供清洁的微结构化膜(约15cm乘23cm)。

[0147] 实例1的导电微结构化阴极的制备

[0148] 将包含95重量份的PEDOT/PSS含水分散体和5重量份的乙二醇的透明导电聚合物的含水制剂施加至以上制备的清洁的微结构化膜的层合前缘。将PET膜的覆盖片材布置在所涂布的区域上,并且将层合辊隙降低至膜的夹心上。在微结构化膜中的微通道的方向上(以使得溶液被推动到微通道中),以20psi(140kPa)的压力和10英寸每分钟(约3米每分钟)的速度来进行层合。在溶液流出后缘前停止层合,并且允许层合体静置10分钟,使得溶液可沉降并且通过毛细管作用填充到通道中。去除PET片材,并且随后用清洁室擦拭物擦拭在微结构顶部上的多余溶液。将涂布的样本胶粘到玻璃板并且放置在再循环热空气箱中在120℃下持续3分钟。接下来,使用所述相同程序,将上述PEDOT/PSS含水分散体和乙二醇混合物的第二涂层施加在第一涂层顶部上,并且如上进行干燥。然后将1cm宽的胶态银膏带在涂透明导体的膜上沿膜的一个边缘垂直于微通道方向进行散布,以便提供电连接填充有透明导体的每个通道的“汇流条”。将样本置于烘箱中在80℃温度下持续10分钟,以干燥来自胶态银膏的溶剂。使用标准欧姆计(2点探针)在10cm×10cm的区域上执行电阻测量,产生约85欧姆的电阻值。

[0149] 构造实例1的装置

[0150] 为控制可固化液体电解质在微结构化阴极上的散布,并且为帮助避免阴极和阳极之间的短路,从2密耳(51微米)未涂底漆的PET膜上切割至少4英寸乘4英寸(约10cm乘10cm)的“窗口框架”。使用细小尖端的移液管(以商品名“SAMCO”购自加利福尼亚州圣费尔南多的Samco Scientific公司),将NOA 61粘合剂围绕微结构化阴极的边界布置。将2密耳(51微米)PET的薄型矩形框架布置在粘合剂的顶部,形成叠层。叠层用隔离衬件(以商品名“T50CLEARFIL”购自弗吉尼亚州菲尔代尔的CP Films公司)覆盖,并使用手持辊来平滑,并且将叠层布置在一堆365nm的紫外线灯泡(2.0mW/cm²)下在空气中持续15分钟以固化粘合剂。随后在下一步骤前,移除隔离衬件。

[0151] 实例1的可固化电解质制剂的制备

[0152] 通过将表3中列出的组分装入到清洁且干燥的琥珀色小瓶中来制备可固化电解质

制剂。

[0153] 表3

[0154]

组分名称	质量,克
PEGDA	1.56
PC	0.26
LiOTf	0.18
DMPA	0.003
EDOT	2.0
EGDA	0.02
PMMA珠	0.01

[0155] 将小瓶中的混合物以3000rpm涡旋1分钟,并且随后在35℃至45℃的水浴中进行超声波处理持续30分钟,以完全溶解所有可溶组分并且均一地分散PMMA珠。

[0156] 实例1的聚合物电解质层的阳极应用和第一固化

[0157] 通过切割稍微大于阴极装置的窗口框架的涂ITO的PET膜来制备阳极层,使得围绕阴极的三个侧面存在约1英寸(约2.5cm)的阳极悬垂。在层合前,在氧气环境中持续1分钟等离子体清洁ITO表面,随后使用塑料移液管将2毫升的可固化电解质/EDOT制剂(见表3)分散到微结构化的阴极膜的框架区域上,小心以避免气泡形成。将阳极层定位在可固化电解质层的顶部上,ITO侧面向下,并且使用手持辊轻轻地但稳固地向下按压至少阴极装置的宽度,确保维持不包含银膏汇流条的阴极的三个侧面上的1英寸悬垂。向外流动经过后缘的多余材料用洁净室擦拭物去除。在涂布可固化电解质后,围绕阳极/阴极界面的所有4个侧面施加NOA 68粘合剂以密封装置。将此膜叠层布置在一堆2.0mW/cm²的UV灯泡下持续15分钟,以同时固化可固化的电解质层和NOA 68粘合剂,同时保留EDOT材料基本上未聚合。然后将一条约0.125”(约3mm)宽的3M铜胶带放置在围绕装置的3个侧面的ITO阳极悬垂区域上。

[0158] 用以形成实例1的保密装置的电聚合

[0159] 使用附接至微结构化膜的侧面上的银膏的正端子(即阴极)和附接至顶部电极上的铜胶带的负端子(即阳极),将该装置附接至DC电压源(以商品名“BK1672TRIPLE OUTLET DC VOLTAGE POWER SUPPLY”购自加利福尼亚州约巴林达的BK精密有限公司(BK Precision Inc.))。施加+4.0V DC电压持续大约10分钟,以便在固化的聚合物电解质的基质内电聚合EDOT单体。然后,通过施加+2.0V DC电压,将样本重复切换至透射光蓝色(氧化状态)(共享模式),并且通过施加-2.0V DC电压,将样本重复切换至深度着色的蓝色(还原状态)(保密模式)。在0°和45°的视角处进行保密模式下和共享模式下的保密装置的透射率测试,结果汇总在表4中。

[0160] 表4

视角, 度	透射率, 百分比		
	保密模式	共享模式	Δ
0	26.7	37.3	10.6
45	5.4	24.1	18.7

[0162] 对于每个对应的视角,在表4中列出的“ Δ ”值(以及以下在表6和表8中列出的那些

值)是通过从共享模式下的透射率值减去保密模式下的透射率值来计算。

[0163] 对于实例1的保密装置,使用锥光镜(以商品名“ELDIM 80 CONOSCOPE”购自法国的Eldim公司(Eldim Corp.,France))测量随视角变化的透光率。将膜布置在显示白屏的显示装置(以商品名“APPLE IPAD”购自加利福尼亚州库比蒂诺的苹果公司(Apple Inc.,Cupertino,CA))的显示屏的顶部上。测量有无保密装置的显示装置的明亮度(Cd/m^2 、或“尼特”,即亮度)分布。在保密模式和共享模式下测量保密装置。使用ELDIM 80锥光镜测量有无控光滤波器的漫射光源的明亮度(亮度)分布。沿着锥光镜图像的经线的一部分示出了随着视角连续变化的亮度(尼特),并且在图9中示出此数据。在图9中,901为保密模式数据,902为共享模式数据,903为3M标准静态保密滤波器的数据,并且904为来自显示白屏的APPLE IPAD显示装置的背景信号,其为参考。

[0164] 实例2

[0165] 以与实例1相同的方式来生产第二保密装置,不同的是可固化电解质制剂使用表5中列出的材料来制备。

[0166] 表5

[0167]

组分名称	质量,克
PEGDA	1.56
PC	0.26

[0168]

LiOTf	0.18
DMPA	0.003
EDOT	2.00
EGDA	0.20
PMMA间隔珠	0.10

[0169] 在保密模式下和共享模式下进行实例2的装置的透射率测试,并且结果汇总在表6中。

[0170] 表6

视角, 度	透射率, 百分比		
	保密模式	共享模式	Δ
0	33.1	38.5	5.4
45	13.1	24.8	11.7

[0172] 实例3

[0173] 以与实例1相同的方式来生产第三保密装置,不同的是可固化电解质制剂使用表7中列出的材料来制备。

[0174] 表7

[0175]

组分名称	质量,克
PGDA	1.56
PC	0.26

LiOTf	0.18
DMPA	0.003
EDOT	2.0
EGDA	无
PMMA间隔珠	0.10

[0176] 在保密模式下和共享模式下,在平板尺寸的原型上进行实例3的装置的透射率测试,并且结果汇总在表8中。图7A-7D示出在名片尺寸的保密装置中的实例3保密装置的性能。

[0177] 表8

视角, 度	透射率, 百分比		
	保密模式	共享模式	Δ
0	18.4	23	4.6
45	4.9	13.1	8.2

[0179] 尽管本文已示出并描述了具体实施例,但本领域的技术人员将能够了解,可将各种替代和/或等效实施方案作为替代,而不脱离本发明的实质和范围。

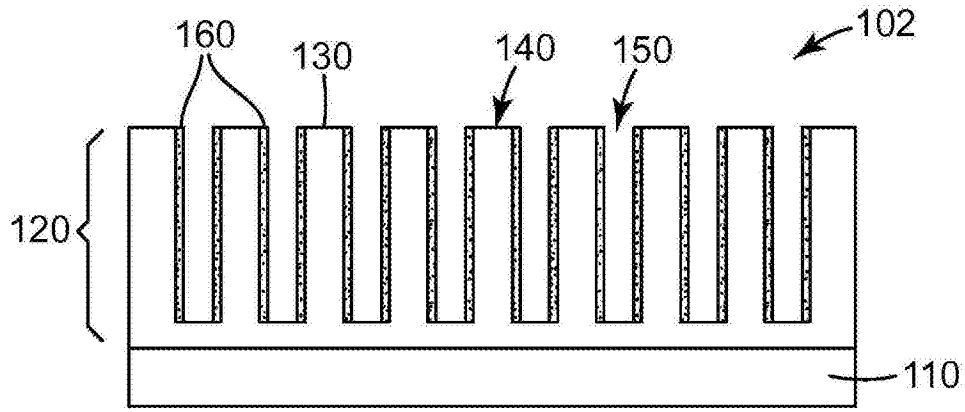


图1A

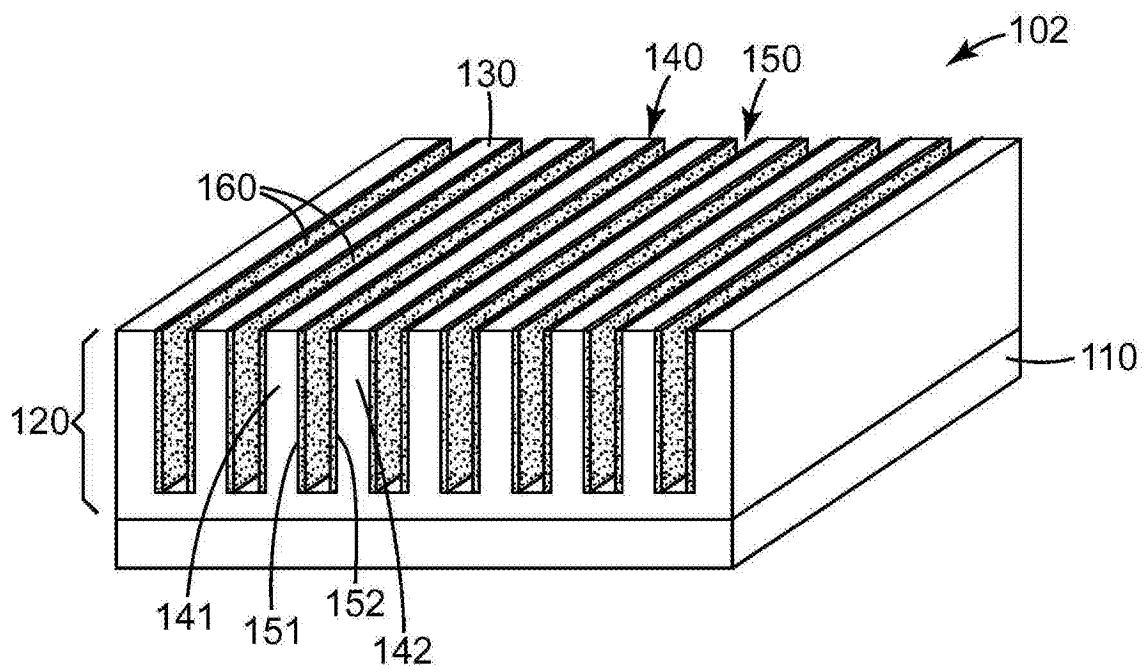


图1B

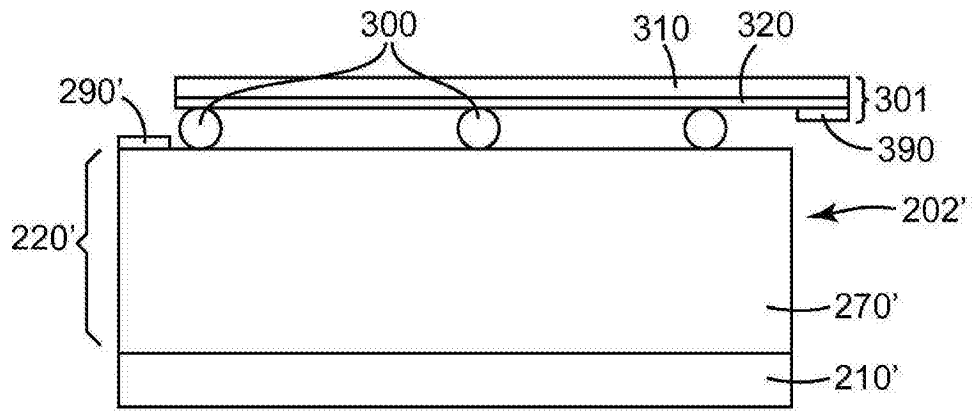


图3

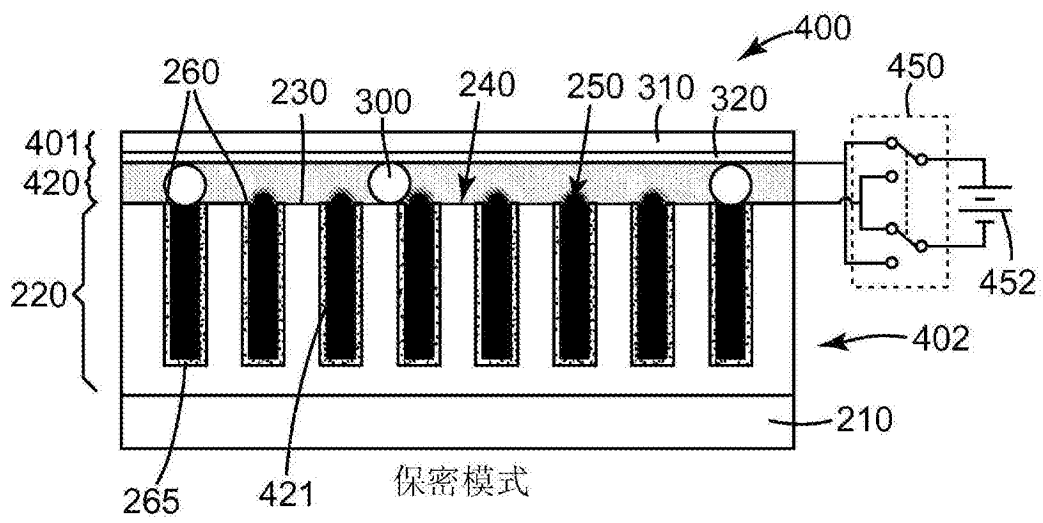


图4A

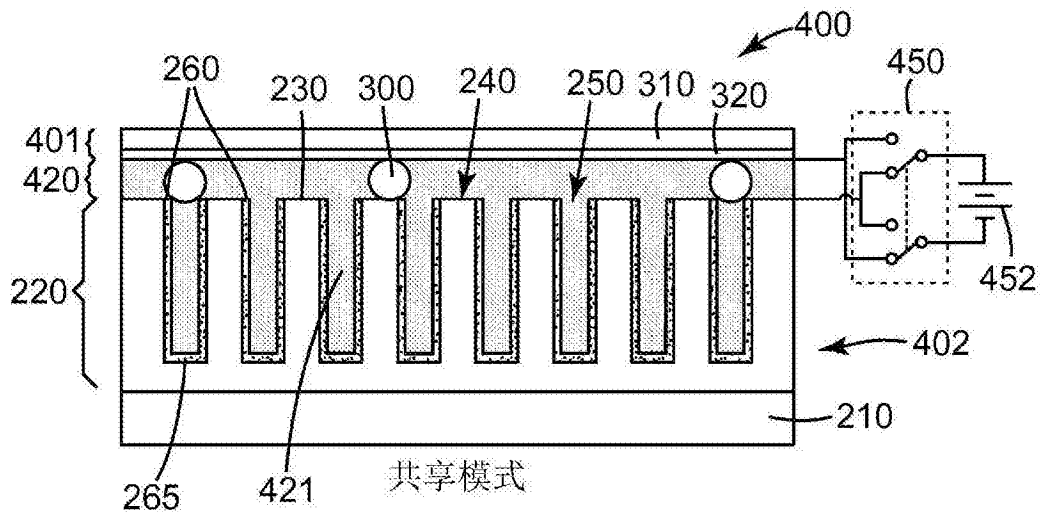


图4B

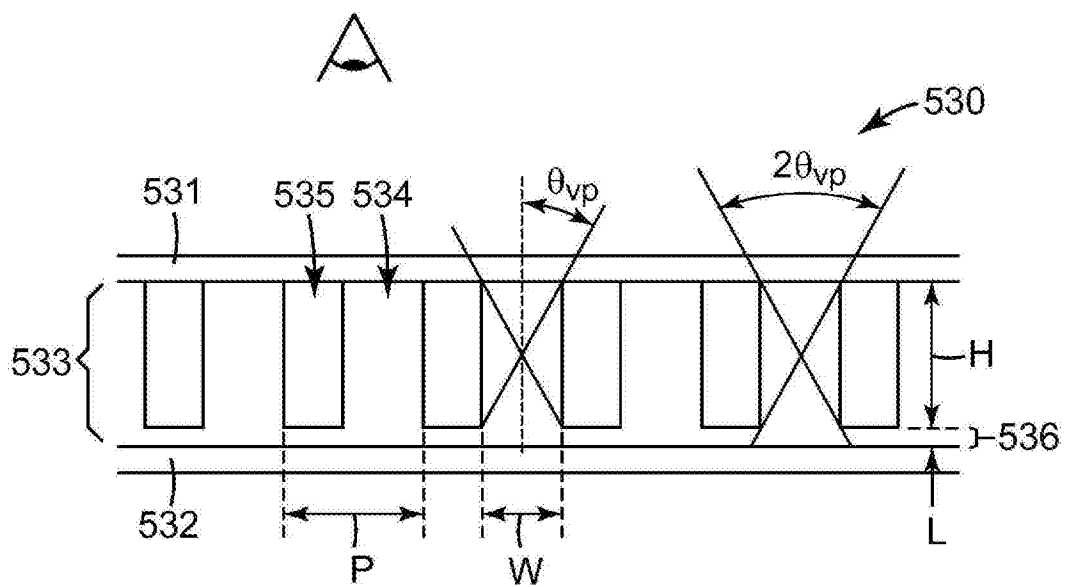


图5A

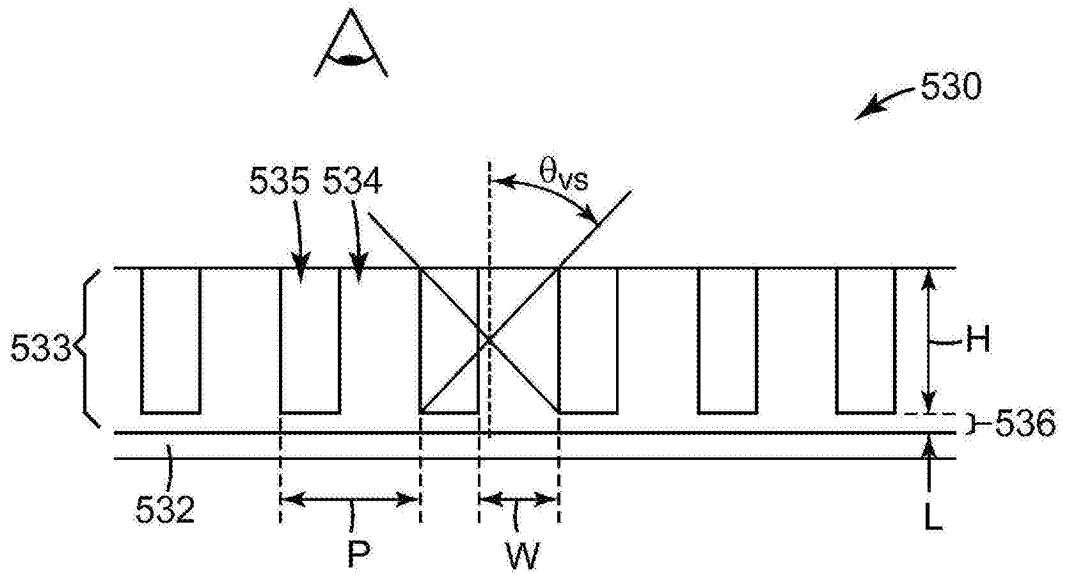


图5B

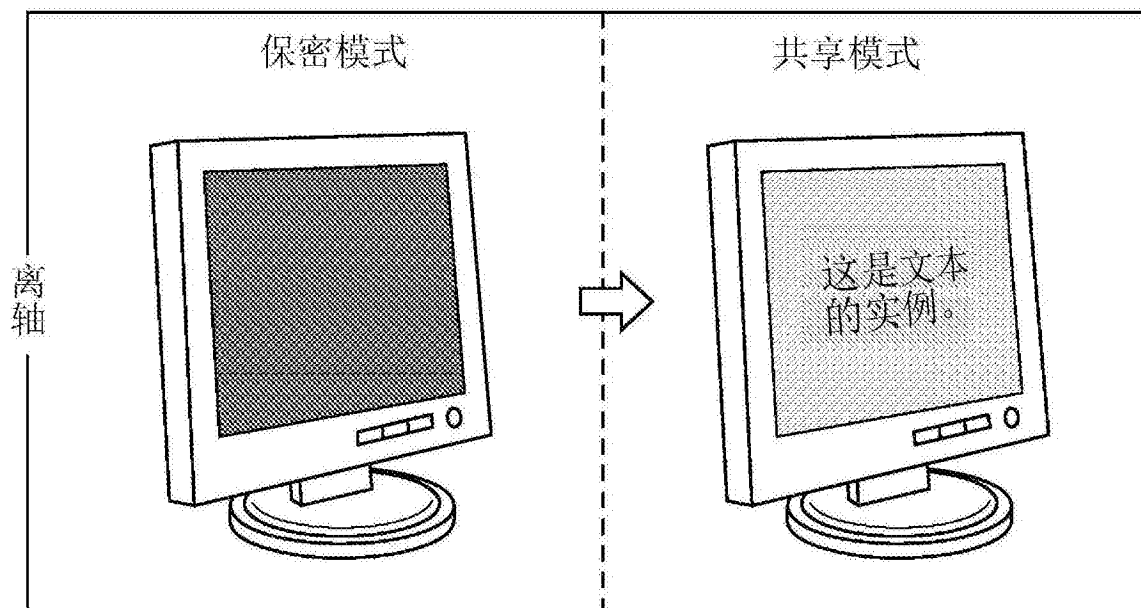


图6A

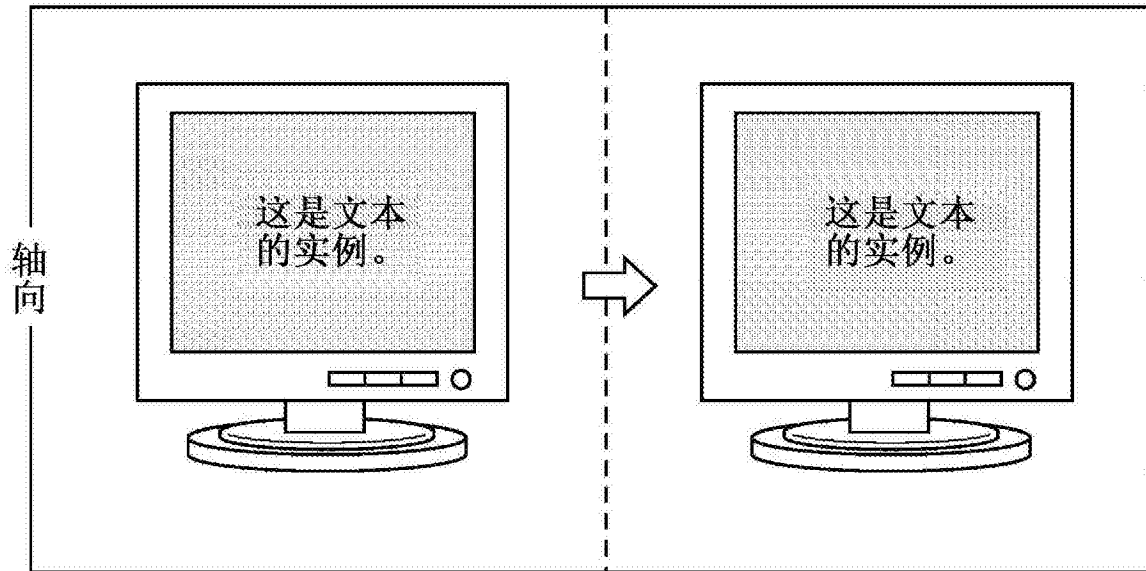


图6B

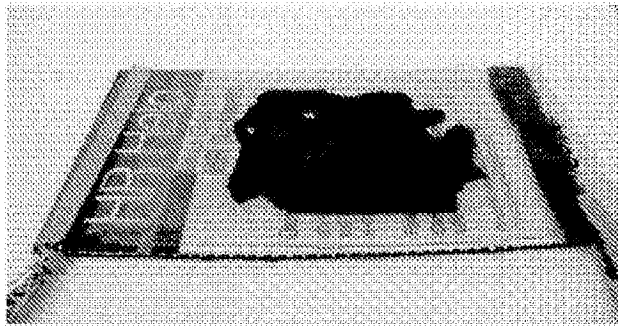


图7A

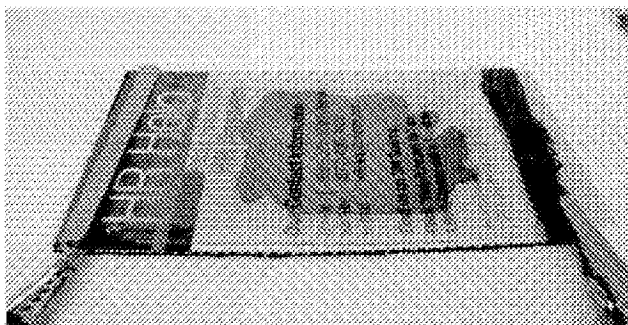


图7B

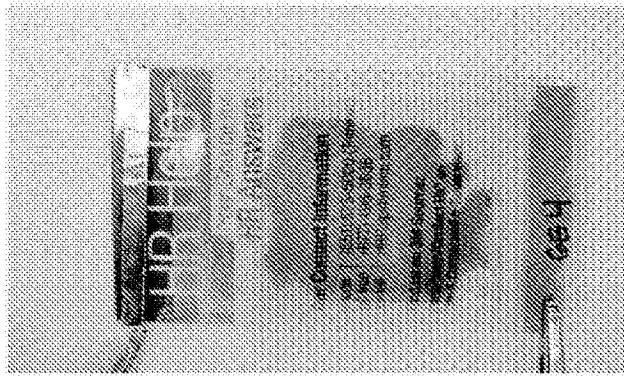


图7C

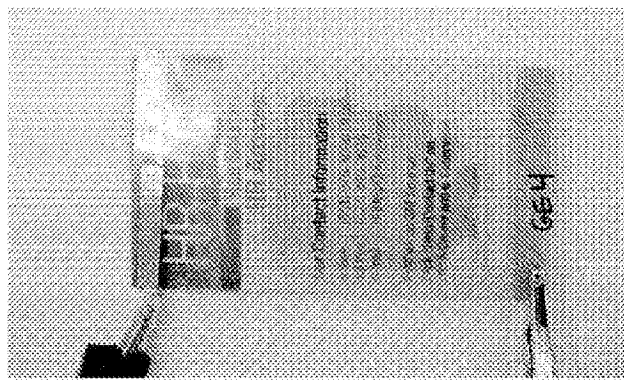


图7D

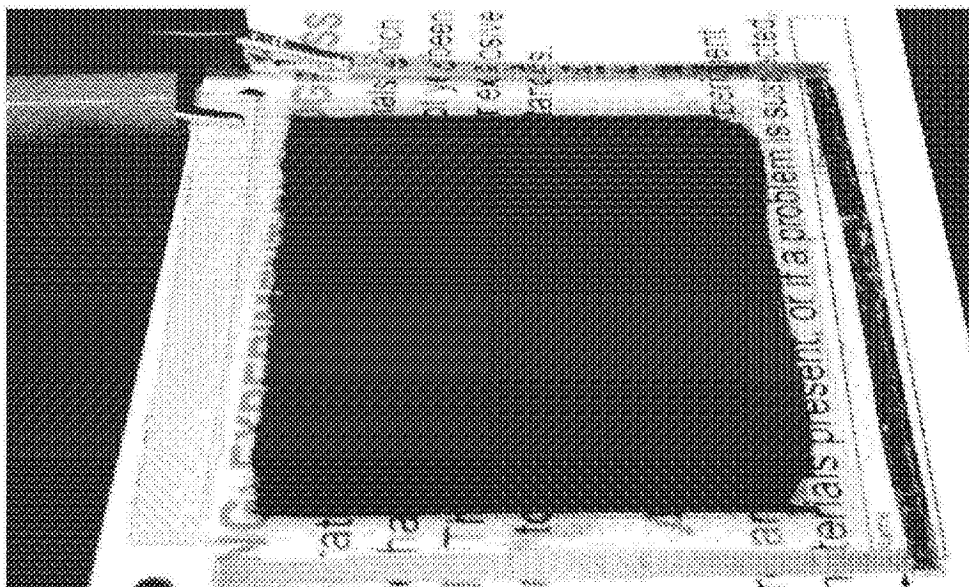


图8A

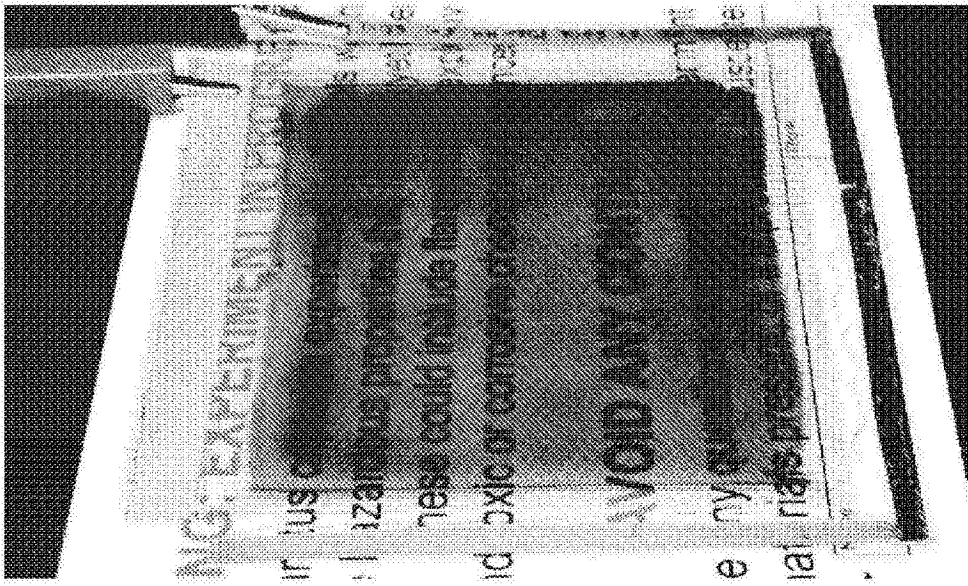


图8B

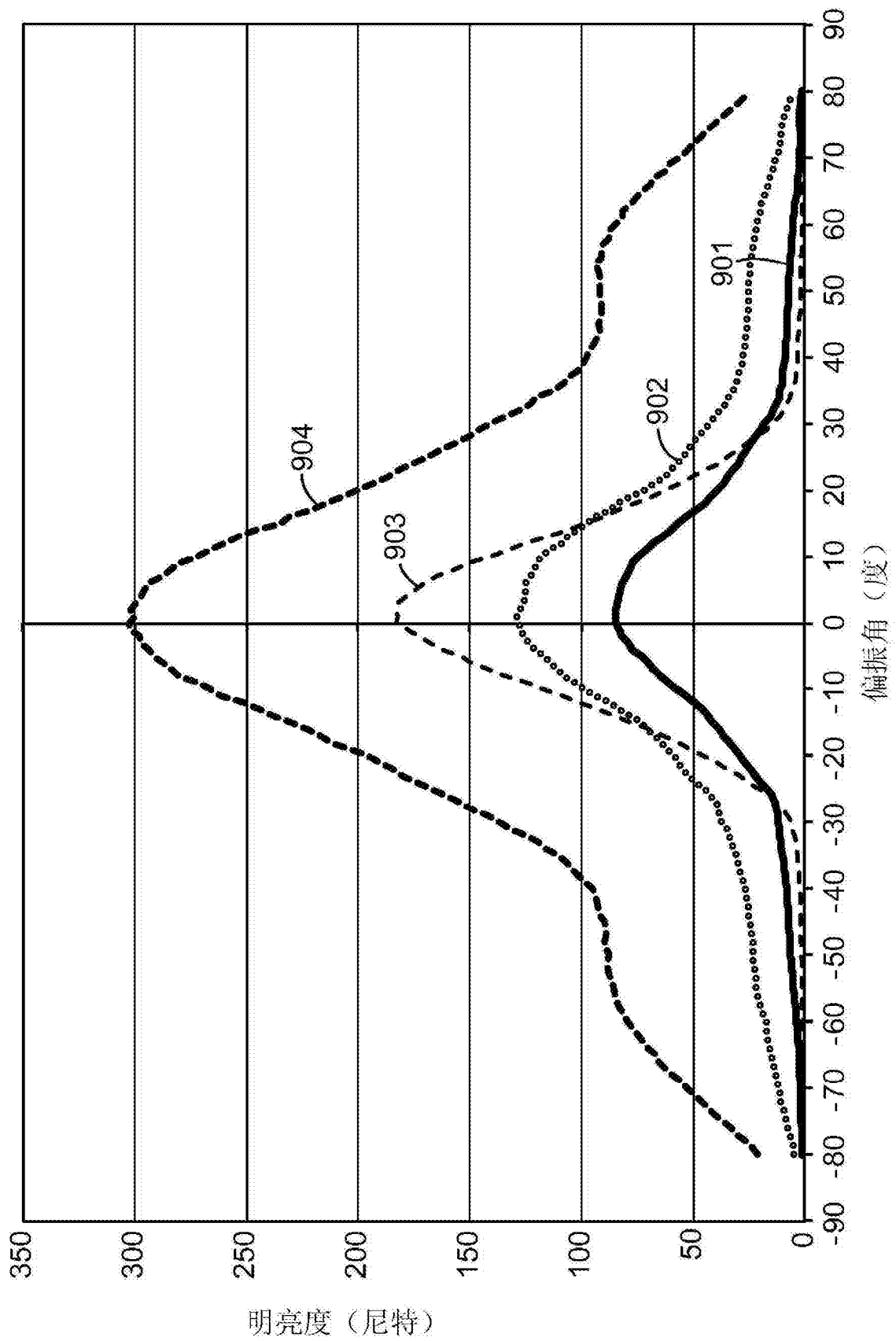


图9

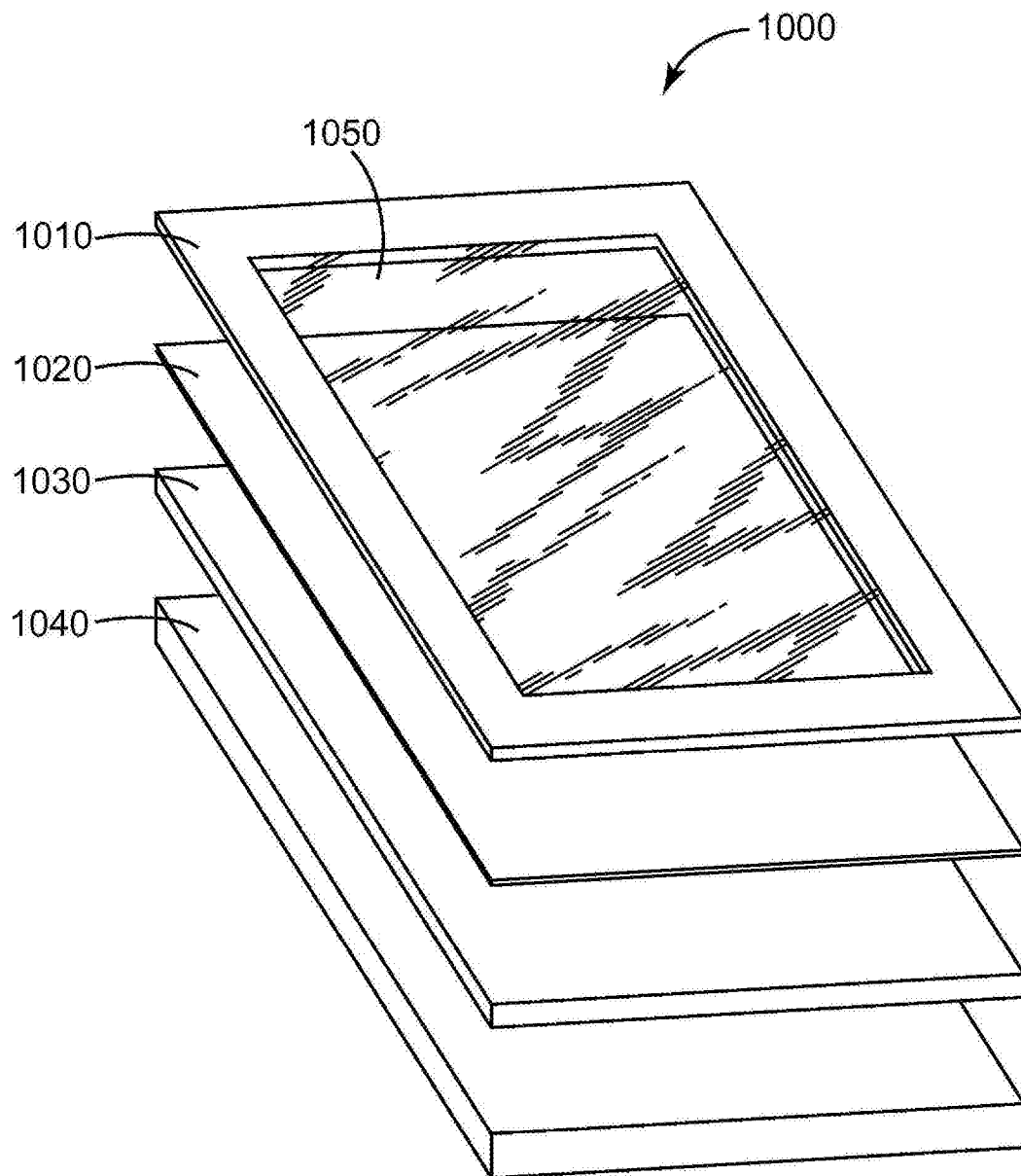


图10