



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102474999 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201080034438.1

(22)申请日 2010.07.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102474999 A

(43)申请公布日 2012.05.23

(30)优先权数据

61/230,829 2009.08.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.02.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/043180 2010.07.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/017037 EN 2011.02.10

(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 克拉克·I·布莱特

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

H05K 9/00(2006.01)

B32B 15/01(2006.01)

(56)对比文件

US 5521765 A, 1996.05.28, 全文.

WO 2008083308 A1, 2008.07.10, 权利要求
1-25, 图1A, 图1B, 图1C, 图1D, 图4, 表1, 说明书5-
18页.

审查员 姚宗妮

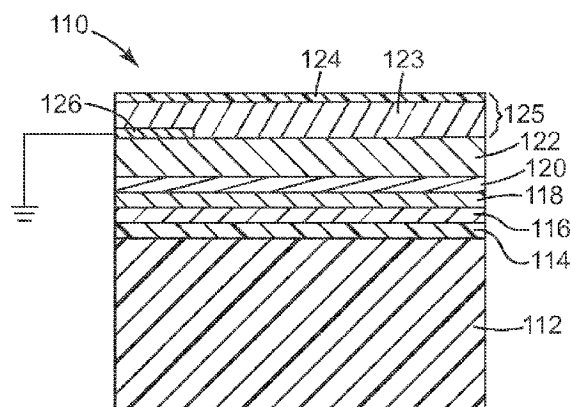
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54)发明名称

用于形成光学透明的导电金属或金属合金
薄膜的方法以及由其制成的膜

(57)摘要

本发明提供了形成光学透明的导电金属或
金属合金薄膜的工艺,所述工艺包括:在多晶晶
种层上沉积所述导电金属或金属合金薄膜,所述
多晶晶种层已直接沉积在金属氧化物成核层上,
所述金属氧化物成核层包含氧化锌。本发明还提
供了通过所述工艺制成的导电膜。在一些实施例
中,所述金属合金薄膜包含银/金合金。



1. 一种用于在载体上形成光学透明的导电薄膜的方法,该方法包括:
与透明载体相邻地提供金属氧化物层;
直接在所述金属氧化物层上形成包含氧化锌和氧化铝的多晶晶种层;
直接在所述多晶晶种层上沉积第一导电金属或金属合金层;
直接在所述第一导电金属或金属合金层上沉积阻挡层,
其中所述多晶晶种层的厚度是1nm至5nm。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述透明载体包括柔性热塑性膜。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属氧化物包括氧化锡。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一导电金属或金属合金包括银或金。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述膜的可见光的光学透射率在550nm处为至少80%。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述膜的薄层电阻为小于100欧姆/平方电阻。
7. 根据权利要求1所述的方法,该方法还包括:
与所述阻挡层相邻地沉积第二金属氧化物层;
在所述第二金属氧化物层上形成包含氧化锌的第二多晶晶种层;
在所述第二多晶晶种层上沉积第二导电金属或金属合金层;
直接在所述第二导电金属或金属合金层上沉积阻挡层。
8. 根据权利要求7所述的方法,该方法包括在所述第一导电金属或金属合金层和所述第二导电金属或金属合金层之间沉积聚合物间隔层,从而得到阻红外法布里-珀罗叠堆。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述聚合物间隔层的厚度为1nm至5nm。
10. 一种光学透明的导电膜,其包括:
透明载体;
金属氧化物层,所述金属氧化物层与所述载体相邻;
多晶晶种层,所述多晶晶种层包含氧化锌和氧化铝并且直接设置在所述金属氧化物层上;
导电金属或金属合金层,所述导电金属或金属合金层直接设置在所述多晶晶种层上;
阻挡层,所述阻挡层直接设置在所述金属或金属合金层上,
其中所述多晶晶种层的厚度是1nm至5nm。
11. 根据权利要求10所述的导电膜,其中所述透明载体包括柔性热塑性膜。
12. 根据权利要求11所述的导电膜,其中所述柔性热塑性膜包括丙烯酸酯聚合物。
13. 根据权利要求10所述的导电膜,其中所述金属氧化物包括氧化锡。
14. 根据权利要求10所述的导电膜,其中所述导电金属或金属合金层包括银。
15. 根据权利要求10所述的导电膜,其还包括第二多晶晶种层和第二金属或金属合金层,所述第二多晶晶种层设置在所述导电金属或金属合金层上,所述第二金属或金属合金层设置在所述第二多晶晶种层上。
16. 根据权利要求10所述的导电膜,其中所述金属或金属合金层通过聚合物间隔层分隔,并提供阻红外法布里-珀罗叠堆。
17. 一种电子装置,其包括根据权利要求10所述的膜。
18. 一种用于制备玻璃窗制品的方法,该方法包括:

组装玻璃窗材料层和光学透明的膜,其中所述膜包括:
透明载体;
第一聚合物材料的层,该层与所述载体相邻;
金属氧化物层,所述金属氧化物层直接在所述第一聚合物材料上;
多晶晶种层,所述多晶晶种层包含氧化锌和氧化铝并且直接设置在所述金属氧化物层上;
导电金属或金属合金层,所述导电金属或金属合金层直接设置在所述多晶晶种层上;
阻挡层,所述阻挡层直接设置在所述导电金属或金属合金层上;以及
将所述玻璃窗材料和所述膜粘合在一起成为一体的制品,
其中所述多晶晶种层的厚度是1nm至5nm。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述玻璃窗材料包括玻璃,和所述制品包括在所述膜和所述玻璃之间的粘合剂层。

用于形成光学透明的导电金属或金属合金薄膜的方法以及由其制成的膜

技术领域

[0001] 提供具有高可见光透射率和低电阻的导电金属或金属合金膜。这些膜适用于例如电磁干扰(EMI)屏蔽和汽车应用中。

背景技术

[0002] 光学膜可用在多种应用中。这些膜有时可采用薄金属层,如银。光学膜可以各种构造用在诸如玻璃或柔性基底的载体上以用于多种目的,例如阳光控制膜、EMI屏蔽膜、窗膜和导体膜。这些膜可具有高可见光透射率,并且在被金属化的情况下具有低电阻率。

[0003] 介于金属(如银)的光学透射率与电阻率之间存在比例关系。这一关系使得形成具有高可见光透射率和低电阻率两者的膜的典型目标形成微秒的平衡,因为改变任一性质的性能均会不利地影响另一性质。在形成金属层时,金属会在其沉积时凝聚。这会导致膜不均匀,并且会需要施加相对厚的金属层,从而得到有效的屏蔽膜。这种凝聚或孤岛的形成使得光学透射率减弱,并导致电阻率增加。

发明内容

[0004] 需要在透明载体上制备的光学膜,该光学膜具有高光学透射率、低电阻率,并且对由于诸如高温、高湿度的环境因素引起的腐蚀或劣化、或由于暴露于大气环境而引起的氧化具有抗性。还需要制备此类膜的方法。此外,由于手持式电子装置变得越来越小,需要可具有高可见光透射率、低电阻率并用少很多材料制成的导电光学膜。

[0005] 在一个方面,提供在载体上形成光学透明的导电膜的方法,该方法包括:与透明载体相邻地提供金属氧化物层;直接在所述金属氧化物层上形成包含氧化锌的多晶晶种层;直接在所述多晶晶种层上沉积导电金属或金属合金层;直接在所述金属或金属合金层上沉积阻挡层。

[0006] 在第二方面,提供光学透明的导电膜,该导电膜包括:透明载体;金属氧化物层,所述金属氧化物层设置在所述载体上;多晶晶种层,所述多晶晶种层在所述金属氧化物层上并且包含氧化锌;导电金属或金属合金层,所述导电金属或金属合金层设置在所述多晶晶种层上;阻挡层,所述阻挡层直接设置在所述金属或金属合金层上。

[0007] 在第三方面,提供用于制备玻璃窗制品的方法,该方法包括组装玻璃窗材料层和光学透明的膜以及将所述玻璃窗材料和所述膜粘合在一起成为一体的制品,其中所述膜包括:透明载体;金属氧化物层,所述金属氧化物层设置在第一聚合物材料上;多晶晶种层,所述多晶晶种层在所述金属氧化物层上并且包含氧化锌;导电金属或金属合金层,所述导电金属或金属合金层设置在所述多晶晶种层上;阻挡层,所述阻挡层设置在所述导电金属或金属合金层上。玻璃窗材料和膜可粘合在一起成为一体的制品。所述制品可具有高可见光透射率、低电阻率和耐腐蚀性。

[0008] 如本文所用:

[0009] 术语“聚合物”是指均聚物和共聚物,以及(如通过共挤出或通过(如)酯交换反应在内的反应)可以在可混溶的共混物中形成的均聚物和共聚物。术语“共聚物”包括无规聚合物和嵌段共聚物两者;

[0010] 术语“阻挡层”是指直接与导电金属或金属合金层接触的一层或多层(金属或金属氧化物层沉积于其上),并且是耐潮湿和透氧的一层或多层;

[0011] 术语“交联聚合物”是指这样的聚合物,在这种聚合物中,通过共价化学键(通常通过使分子或基团交联)将聚合物链连接在一起,以形成网状聚合物。交联聚合物的特征通常在于其不溶性,但在存在适当溶剂的情况下可以是溶胀性的;

[0012] 术语“光”是指太阳辐射。当相对于载体、层、膜或制品使用时,术语“可见光透射率”或“能透射可见光”是指在550nm处具有至少约70%的可见光透射率的载体、层、膜或制品;

[0013] 当相对于载体、层、膜或制品使用时,术语“能反射红外线”是指以接近正常的角度(如以约6°的入射角)测量时,反射从约700nm至约2000nm的波长区域中的至少100nm宽的谱带内的光的至少约50%的载体、层、膜或制品;

[0014] 术语“不平坦”表面或制品(如玻璃或其它窗材料)是指具有连续的、间歇的、单向的或空间弯曲的表面或制品;

[0015] 术语“空间弯曲”是指具有从单个点沿两个不同的非线性方向的弯曲的表面或制品;

[0016] 术语“金属”包括纯金属或金属合金。当相对于金属层使用时,术语“可延展”是指这样的层,当合并到能透射可见光的膜中时,该层可沿面内方向伸展至少约3%,而不会损失电连续性,并且在用肉眼在约0.25米的距离处检测时,在金属或金属合金层的表面中没有形成可见的不连续;

[0017] 术语“无明显开裂或折痕”是指已层合到制品中的膜,并且其中在用肉眼在约1米(优选地,约0.5米)的距离处检测时,在膜或金属或金属合金层的表面中不存在可见的不连续;

[0018] 术语“无明显褶皱”是指已层合到制品中的膜,并且其中在约1米(优选地,约0.5米)的距离处用肉眼检测时,不存在由于光滑膜表面的收缩导致的小脊或皱纹;

[0019] 术语“多晶”是指由许多不同尺寸和取向的晶粒构成的材料;

[0020] 术语“光学透明的”是指这样的层合制品,在约1米(优选地,约0.5米)的距离处用肉眼检测时,该层合制品中不存在目视可见的失真、雾度或缺陷;

[0021] 术语“基本上连续的”是指已沉积的片材电阻率为小于约300欧姆/平方的薄金属或金属合金膜;

[0022] 当相对于层使用时,术语“光学厚度”是指所述层的物理厚度乘以其面内折射率。优选的光学厚度为所需透射光通带中心波长的约1/4。

[0023] 本发明所提供的膜和制品对形成时或经受弯曲、挠曲、拉伸、变形操作或腐蚀性环境时的分层、断裂或腐蚀的抗性可增强,同时仍保持足够的电导率和良好的EMI屏蔽性能。在一个实施例中,金属或金属合金层在膜的基本区域上(如在膜的需要EMI屏蔽、加热或类似功能的部分上)基本上连续。在其他实施例中,金属或金属合金层可在整个膜上完全连续;在其他实施例中,金属或金属合金层可被图案化,以限定用于所需功能的有限数量的空

隙、洞或槽(如,提供一个或多个频率选择表面或不同的导电通道)。

[0024] 上述发明内容并非旨在描述本发明的每种实施方式的每一个公开的实施例。以下的附图说明和具体实施方式更具体地举例说明示例性实施例。在附图中,层并非按比例绘制。

附图说明

[0025] 图1A和图1B是本发明所提供的导电膜的两个实施例的示意图。

[0026] 图2是可用于实践本发明所提供方法的实施例并制备本发明所提供导电膜的实施例的生产线的示意图。

[0027] 图3是两个比较例的膜以及本发明所提供导电膜的电阻和光学透射率(在550nm处)的曲线图。

[0028] 图4A和图4B以图表方式示出本发明所提供导电膜的实施例的电学(EMI屏蔽效能)和光学(透射率)性质。

[0029] 图5是另一实施例的EMI屏蔽效能的曲线图。

具体实施方式

[0030] 在以下说明中,参照形成本说明书的一部分的附图集,附图中以图示方式示出了若干具体实施例。应当理解,在不偏离本发明的范围或精神的前提下,可以设想并制备其他实施例。因此,以下的具体实施方式不应被理解成具有限制性意义。

[0031] 除非另外指明,否则在所有情况下,说明书和权利要求书中用来表述特征尺寸、量和物理特性的所有数字均应理解为由术语“约”来修饰。因此,除非有相反的说明,否则在上述说明书和所附权利要求中列出的数值参数均为近似值,利用本发明所公开的教导内容,本领域技术人员根据所需获得的特性,这些近似值可有所不同。通过端值表示的数值范围包括该范围内的所有数字(如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5)以及该范围内的任何范围。

[0032] 提供用于在载体上形成光学透明的导电薄膜的方法。所述方法包括:与透明载体相邻地提供金属氧化物层;直接在所述金属氧化物层上形成包含氧化锌的多晶晶种层;直接在所述多晶晶种层上沉积第一导电金属或金属合金层;直接在所述导电金属或金属氧化物层上沉积阻挡层。常规来讲,薄膜导电层已沉积于透明载体上。包含氧化锌的晶种层已用在柔性聚合物载体上,以在载体上方施加可延展银或银合金层,从而得到具有高可见光透射率和低电阻的膜,例如,如PCT专利公布No. WO 2008/083308(Stoss等人)中所公开的。

[0033] 参见图1A,该图示出了(如)用作EMI屏蔽的示例性膜110。膜110包括:载体112,其由能透射可见光的材料制成,例如玻璃或聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”);表面增强层114,其通过将PET暴露于等离子体来形成;交联聚合物层116,其由气相沉积的丙烯酸酯聚合物构成;金属氧化物层118,其可为氧化锡;晶种层,其可为在载体112顶部上的掺杂的氧化锌120。由银合金制成的能透射可见光的金属层122位于晶种层120顶部上。阻挡层125位于金属层122顶部上,并且在此实施例中,包括金属氧化物封堵层123和保护性聚合物层124。金属层122可根据需要经由可选的电极126接地。在图1B中为另一示例性膜120。膜120类似于膜110,但包括法布里-珀罗(Fabry-Perot)叠堆128,该叠堆包括晶种层120、聚合物层121

(由交联聚丙烯酸酯制成,在一些实施例中,其可为与保护层123所用材料相同的材料)、和透射性金属层122。

[0034] 可以采用多种能透射可见光的载体。在一个实施例中,载体在550nm处的可见光透射率可为至少约80%。示例性的载体包括(但不限于)玻璃和柔性塑料材料,柔性塑料材料包括热塑性膜,例如聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘二甲酸乙二醇酯)、聚丙烯酸酯(如聚甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯、聚丙烯、高密度聚乙烯或低密度聚乙烯、聚砜、聚醚砜、聚氨酯、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯和聚乙烯硫化物;以及热固性膜,例如纤维素衍生物、聚酰亚胺、聚酰亚胺苯并噁唑和聚苯并噁唑。载体还可为多层光学膜(“MOF”),例如美国专利No.7,215,473(Fleming)中所述的那些。

[0035] 在一个实施例中,可以在包括PET的载体上制备本发明所提供的膜。载体的厚度可为约0.01mm至约1mm。然而,例如当需要自支承制品时,所述载体可以是相当厚的。此类膜或制品还可便利地通过在柔性载体顶部上形成晶种层和金属或金属合金层并将柔性载体层合或以其他方式接合到更厚、不可挠曲或柔性较小的补充载体来制成,如下文更详细描述。出人意外地发现当金属或金属合金层沉积于氧化锌晶种层上,该晶种层继而沉积于金属氧化物层上时,制备具有增强的光学和电学性质的膜。金属氧化物层可包括ZnO、ZnSnO₃、Zn₂SnO₄、In₂O₃、氧化铋和铟锡氧化物中的一种或多种。

[0036] 当金属导电层包括银或银合金时,氧化锌(ZnO)可为有效的金属氧化物层-即使其为非连续时亦是如此。还设想了只要金属氧化物层能保持光学滤光器的透明性,则它可比晶种层厚,甚至可比晶种层厚得多。然而,涂覆更厚的氧化锌层可增加制造成本,并且降低高透射性材料的产率。金属氧化物层和晶种层的组合使用可像相对更厚的氧化锌单层一样有效地屏蔽环境劣化。因此,与以300厘米/分钟的线速度溅射的氧化锌单个涂层相比,以1500厘米/分钟的线速度溅射的氧化锡(金属氧化物层)和氧化锌(晶种层)的组合帮助提供类似的防腐保护。

[0037] 可通过载体的适当预处理来提高导电金属或金属合金膜的光滑度和连续性以及随后施加的层对载体的粘附力。在一个实施例中,预处理方案包括在存在反应性或非反应性气氛的情况下所述载体的放电预处理(如,等离子体、辉光放电、电晕放电、介电阻挡放电或大气压放电);化学预处理;或火焰预处理。这些预处理可有助于确保载体的表面将能接受随后施加的层。具体的实施例涉及等离子体预处理。另一具体的预处理方案包括用无机或有机底涂层涂覆载体,任选地随后使用等离子体或上述其他预处理之一进行进一步预处理。在另一个实施例中,使用了有机底涂层,特别是基于交联丙烯酸酯聚合物的底涂层。底涂层可通过可辐射交联的单体(如,丙烯酸酯单体)的闪蒸和气相沉积、然后就地交联(利用(例如)电子束设备、UV光源、放电设备或其它合适的装置)来形成,如美国专利No.4,696,719(Bischoff)、No.4,722,515(Ham)、No.4,842,893(Yializis等人)、No.4,954,371(Yializis)、No.5,018,048(Shaw等人)、No.5,032,461(Shaw)、No.5,097,800(Shaw等人)、No.5,125,138(Shaw等人)、No.5,440,446(Shaw等人)、No.5,547,908(Furuzawa等人)、No.6,045,864(Lyons等人)、No.6,231,939(Shaw等人)、No.6,214,422(Yializis);7,186,465(Bright);以及J.Affinito,P.Martin,M.Gross,C.Coronado和E.Greenwell,“Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application”,Thin Solid Films,270,43-48(1995)(“光学应用中真空沉积聚合物/金属多层膜”,固体薄膜,第270卷,

第43至48页(1995年))中所述。如果需要,还可使用诸如辊涂(如凹版辊涂)或喷涂(如静电喷涂)之类的常规涂覆方法来施加底涂层,然后用例如UV辐射来交联。底涂层的所需化学组成和厚度部分取决于载体的性质。例如,对于PET载体来说,由丙烯酸酯单体形成底涂层并且底涂层的厚度通常为仅几纳米至最多约2微米。

[0038] 晶种层可由氧化锌制成。在一些实施例中,晶种层可掺杂有掺杂物。例如,氧化锌可掺杂有氧化铝。掺杂物可占5重量百分比(重量%)或更小、2重量%或更小、或甚至1重量%或更小。晶种层可在沉积金属或金属合金层之前形成在金属氧化物层上。晶种层可利用膜金属化领域中所采用的技术通过在氧化气氛中在载体上沉积锌来形成,所述技术例如溅射(如,阴极或平面磁控溅射)、蒸镀(如,电阻或电子束蒸镀)、化学气相沉积、电镀等等。在一个实施例中,晶种层足够厚,以便提供可有利于形成凝聚最少的均匀金属层的表面,并且足够薄,以便确保所得膜以及采用该膜的制品将具有所需程度的可见光透射率。在一个实施例中,晶种层的物理厚度可以是从约1nm至约5nm。在第二实施例中,晶种层的厚度为从约1nm至约4nm。在第三实施例中,晶种层的厚度为从约2nm至约3nm。

[0039] 可通过将金属氧化物层置于交联的聚合物底层顶部上来提高金属氧化物层对载体的粘附力。还可通过在交联的聚合物底层中包含助粘添加剂或抗腐蚀添加剂来提高粘附力。合适的助粘添加剂或抗腐蚀添加剂包括硫醇、酸(例如羧酸或有机磷酸)、三唑、染料和润湿剂。美国专利No.4,645,714(Roche等人)中描述了具体的助粘添加剂,即双巯基乙酸乙二醇酯。添加剂存在的量足以获得所需的粘附力增强程度,而不会导致金属氧化物层不当氧化或出现其他劣化。

[0040] 导电金属或金属氧化物层可由多种材料制成。在一个实施例中,合适的金属包括元素银、金、铜、镍和铬。也可采用合金。在具体的实施例中,85/15(wt./wt.)银-金合金可用于金属导电层。还可以想到银合金,包括银-金、银-钯、银-金-钯,或这些金属彼此混合而成或这些金属与其他金属混合而成的分散体。采用附加金属层时,它们可以彼此相同或不同,并且无需厚度相同。金属层足够厚,以便为连续的,并且足够薄,以便确保膜和采用该膜的制品将具有所需程度的可见光透射率。在一个实施例中,金属层的物理厚度(相对于光学厚度)为约5nm至约20nm。在另一实施例中,金属层的厚度为约7nm至约15nm。在第三实施例中,金属层的厚度为约10nm至约12nm。金属层可利用膜金属化领域中所采用的技术通过沉积于上述载体上来形成,所述技术例如溅射(如,阴极或平面磁控溅射)、蒸镀(如,电阻或电子束蒸镀)、化学气相沉积、电镀等等。

[0041] 本发明所提供的膜以及包括本发明所提供的膜的制品的透射率可为至少约65%(沿着法向轴测量)。通常,透射率以550nm的波长测量。在另一实施例中,膜的可见光透射率可为至少约70%。在另一实施例中,膜的可见光透射率可为至少约80%。

[0042] 本发明所提供的膜以及包括本发明所提供的膜的制品可具有低电阻。所述膜的薄层电阻可为小于约300欧姆/平方、小于约200欧姆/平方、小于约100欧姆/平方或甚至小于约50欧姆/平方。例如,所述膜的薄层电阻可为约5欧姆/平方至约100欧姆/平方、或约20欧姆/平方至约75欧姆/平方、或约30欧姆/平方至约50欧姆/平方。

[0043] 除了其光学功能之外,本发明所提供的膜还可用于诸如天线、电磁干扰(EMI)屏蔽的用途,以及用于诸如玻璃窗和显示器的扫雾、除雾、除霜或除冰的电热膜。电热膜应用会要求基本的载流能力,但当要求可见光的透射率时必须采用很薄的(并且相应地非常易碎

的)金属或金属合金层。美国专利No.3,529,074(Lewis)、No.4,782,216和No.4,786,783(均授予Woodard)、No.5,324,374(Harmand等人)和No.5,332,888(Tausch等人)中公开了电热膜应用。电热膜在车辆安全玻璃窗中尤其受到关注。常规的车辆安全玻璃窗是两个刚性层的层合物,这两个刚性层通常为玻璃和防碎机械能吸收夹层(通常为增塑聚乙烯缩丁醛(“PVB”))。通过以下方式制备电热玻璃窗:在玻璃层之间设置PVB层、电热膜层和合适的电极;从接合表面除去空气;然后使组件处于高压釜中的高温高压条件下,以将PVB、电热膜层和玻璃熔合粘合成光学透明的结构。所得电热安全玻璃窗可用于例如汽车、飞机、火车或其它交通工具的挡风玻璃、背光源以及天窗或侧窗。

[0044] 可任选地是,可在第一金属层顶部上施加附加交联聚合物间隔层和附加导电金属层。例如,对于一些应用而言,包含3个金属层或4个金属层的叠堆(法布里-珀罗叠堆)可提供期望的特性。在具体的实施例中,膜可具有包含2至4个导电金属层的叠堆,其中导电层中的每一层都具有设置在金属层之间的交联聚合物间隔层。可选的交联聚合物间隔层可由多种有机材料形成。间隔层可在施加之后就地交联。在一个实施例中,如上所述,交联聚合物层可通过单体的闪蒸、气相沉积和交联来形成。在该方法中使用的示例性单体包括可挥发的(甲基)丙烯酸酯单体。在具体的实施例中,使用了可挥发的丙烯酸酯单体。合适的(甲基)丙烯酸酯将具有这样的分子量,该分子量足够低,以允许闪蒸,并且足够高,以允许在载体上凝结。如果需要,还可使用诸如辊涂(如凹版辊涂)或喷涂(如静电喷涂)之类的常规的涂覆方法来施加间隔层,然后用例如UV辐射来交联。间隔层的所需化学组成和厚度将部分地取决于载体的性质以及膜的所需用途。可通过冷却载体来提高涂覆效率。

[0045] 适用于形成间隔层或底涂层的示例性单体包括:单独使用或结合其它多官能或单官能(甲基)丙烯酸酯使用的多官能(甲基)丙烯酸酯,例如二丙烯酸己二醇酯、乙氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸苯氧乙酯、氰乙基(单)丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、异冰片基甲基丙烯酸酯、丙烯酸十八烷基酯、异癸基丙烯酸酯、丙烯酸月桂酯、 β -羧乙基丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠基酯、二腈丙烯酸酯、五氟苯基丙烯酸酯、硝基苯基丙烯酸酯、2-丙烯酸苯氧乙酯、2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、2,2,2-三氟甲基(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸三乙二醇酯、三亚乙基乙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、新戊乙二醇二丙烯酸酯、丙氧化新戊乙二醇二丙烯酸酯、聚乙烯乙二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸四乙二醇酯、双酚A环氧丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)-异氰脲酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、苯硫基乙醇丙烯酸酯、萘甲酰基丙烯酸酯、IRR-214环丙烯酸酯(得自UCBChemicals)、环氧丙烯酸酯RDX80095(得自Rad-Cure Corporation)及其混合物。交联聚合物层中可包含多种其他可固化材料,如乙烯基醚、乙烯基萘、丙烯腈和它们的混合物。交联聚合物间隔层的物理厚度部分地取决于其折射率,也部分地取决于膜叠堆的所需光学特性。例如,为了在阻红外法布里-珀罗干涉叠堆中用作有机间隔层,交联聚合物间隔层的折射率通常将为约1.3至约1.7、光学厚度为约75nm至约200nm或约100nm至约150nm以及对应物理厚度为约50nm至约130nm或约65nm至约100nm。

[0046] 附加金属层的光滑度和连续性及其对基础层(如,对交联聚合物间隔层)的粘附力可通过以下方法提高:在施加第二金属层之前对基础层进行适当预处理,或通过在基础层中添加合适的添加剂。示例性预处理包括上述载体预处理,例如间隔层的等离子体预处理。

[0047] 膜的最上层为合适的阻挡层。阻挡层可直接设置在导电或金属合金层上。阻挡层可包括金属氧化物,例如氧化锌或氧化锡。如上所述,阻挡层也可作为蒸气透过率低的交联聚合物。出人意料地是,由金属氧化物薄层构成的阻挡层(化学性质和应用可类似于晶种层)在施加于导电金属或金属合金层的与晶种层相对的一侧时可充当提供防腐保护的阻挡层。在一些实施例中,阻挡层包括设置在金属或金属合金层上的金属氧化物层以及直接设置在金属合金层上的交联聚合物层(通常为丙烯酸酯聚合物)。如果需要,可使用诸如辊涂(如凹版辊涂)或喷涂(如静电喷涂)之类的常规的涂覆方法来施加阻挡层,然后用例如UV辐射来交联。如上所述,形成阻挡层的示例性方法包括单体的闪蒸、气相沉积和交联。该阻挡层中使用的示例性单体包括可挥发的(甲基)丙烯酸酯单体。在一个实施例中,可使用可挥发的丙烯酸酯单体。当膜包括阻挡层或其它表面层并且层合在机械能吸收材料(例如PVB)片材之间时,阻挡层或其它表面层的折射率可被选择为将由介于PVB和膜之间的折射率的任何差异在界面处引起的反射降至最低。阻挡层还可被后处理,以提高阻挡层对机械能吸收材料(例如,PVB)的粘附力。示例性的后处理包括上述载体的预处理。在一个实施例中,膜的两侧均可采用等离子体后处理。阻挡层的示例性添加剂包括上述交联聚合物层添加剂。

[0048] 图2示出便利地用于制造本发明的膜的设备280。带动力的卷轴281a和281b使支承幅材282穿过设备280来回移动。温度受控的转筒283a和283b以及惰轮284a、284b、284c、284d和284e使幅材282经过金属溅射涂敷器285、等离子体预处理器286、单体蒸镀器287和电子束交联设备288。从贮存器290向蒸镀器287供应液态单体289。可通过多次穿过设备280来将连续的层施加于幅材282。可将设备280封闭在合适的室内(图2中未示出),并且保持在真空状态下或供有合适的惰性气体,以便阻止氧气、水蒸气、粉尘和其它大气污染物干扰各种预处理、单体涂覆、交联和溅射步骤。有关本发明所公开膜的金属层和交联聚合物层的形成的进一步的细节可见于美国专利No.6,929,864(Fleming等人)。

[0049] 可将各种官能层添加到本发明所公开的膜中,尤其是在膜表面之一处,以改变或改善其物理性质或化学性质。此类层或涂层可包括(例如):低摩擦涂层或防滑颗粒,其使膜在制造工艺过程中更容易处理;颗粒,当膜邻接另一膜或表面设置时,其增加膜的漫射性质或防止光耦合或牛顿环;粘合剂,例如压敏粘合剂或热熔粘合剂;底漆,其提高对相邻层的粘附力;低粘附力背胶材料,其在膜以胶带卷的形式使用时使用。官能层或涂层还可包括耐碎、抗侵入或耐刺-撕的膜和涂层,例如在美国专利No.7,238,401(Dietz)中描述的官能层。附加官能层或涂层可包括减振膜层,例如美国专利No.6,132,882(Landin等人)和No.5,773,102(Rehfeld)中所描述的那些,并且还可包括阻挡层,从而得到保护或改变膜朝着液体(例如,水或有机溶剂)或朝着气体(例如,氧气、水蒸气或二氧化碳)的透射性质。这些官能组分可掺入到膜最外层中的一个或多个中,或它们可作为单独的膜或涂层来涂覆。

[0050] 对于某些应用,可能有利的是改变导电膜的外观或性能,例如通过将染色的膜层层合到导电膜,着色的涂层涂布到导电膜的表面,或在用于制备导电膜的材料中的一种或多种中包括染料或颜料来改变。染料或颜料可在光谱的一个或多个所选区域中具有吸收性,包括红外光谱、紫外光谱或可见光谱的部分。尤其在导电膜透射某些频率而反射其它频率的情况下,可将染料或颜料用于补充导电膜的性质。本发明所公开的膜中可采用的尤其有效的着色层在公布的美国专利No.6,811,867(McGurran等人)中有所描述。该层可被压合、挤出涂覆或共挤出,作为膜上的表皮层。颜料装填量在约0.01重量%至约1.0重量%之

间可有差别,以根据需要改变可见光透射率。添加UV吸收型包覆层也是理想的,以便保护暴露于UV辐射时可能不稳定的膜的任何内层。

[0051] 可添加到导电膜的附加官能层或涂层包括(例如)防静电涂层或膜、阻燃剂、UV稳定剂、耐磨或硬涂层材料、光学涂层、防雾材料、磁或磁光涂层或膜、液晶面板、电致变色或电致发光板、感光乳剂、棱镜膜和全息膜或图像。附加官能层或涂层在例如美国专利No.6,368,699(Hebrink等人)、No.6,352,761和No.6,830,713(两者均授予Hebrink等人)中有所描述。

[0052] 可使用例如油墨或其他印刷标记来处理导电膜,诸如用于显示产品识别信息、取向信息、广告、警告、装饰或其他信息的那些印刷标记。可使用多种技术在导电膜上进行印刷,例如为网版印刷、喷墨印刷、热转印印刷、凸版印刷、橡皮版印刷、柔性版印刷、打点印刷、激光印刷等,并且可使用多种类型的油墨,包括一种和两种组分的油墨、氧化干燥型和UV干燥型油墨、溶解型油墨、分散型油墨和100%油墨的系统。

[0053] 本发明所提供的膜可接合或层合到各种各样的基底。通常的基底包括玻璃窗材料,例如玻璃(其可以是绝缘玻璃、钢化玻璃、层合玻璃、退火玻璃或热强化玻璃)和塑料(例如聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯)。这种膜尤其可用于与非平面基底连接,特别是与具有复杂弯曲的基底连接。膜在层合和除气的过程中能够适形于这种非平面基底,而基本上没有开裂或褶皱。

[0054] 在足够有助于膜对于非平面基底适形而基本没有褶皱的条件下,本发明所提供的膜可被取向并可选地被热定型。当要与膜层合的非平面基底具有已知的形状或曲率时,尤其是当基底具有已知的严重空间弯曲时,这是特别可用的。通过在每一个面内方向都单独地控制膜回缩,可在层合期间(尤其是在压料辊层合期间)以可控的方式引起膜回缩。例如,如果要与膜层合的非平面基底具有空间弯曲,那么可修整在每一个面内方向的膜回缩,以在这些方向与基底的具体曲率特性匹配。可以将回缩最大的面内膜方向与曲率最小(即曲率半径最大)的基底维度对齐。除了或取代根据曲率半径表征曲率,如果需要,也可使用其它测量方法(例如从由基底主表面限定的几何表面测量的凸起区域或凹陷区域的深度)。为了层合到通常的非平面基底,膜回缩可在两个面内方向均为大于约0.4%、在至少一个面内方向为大于约0.7%或在至少一个面内方向为大于约1%。在一个实施例中,整个膜回缩被限制为减少边缘分层或“拉进”。因此,膜在每一个面内方向的回缩均可小于约3%或在每一个面内方向的回缩均可小于约2.5%。回缩行为将主要受以下因素的控制:例如所采用的膜或载体材料、膜或载体拉伸率、热固温度、停留时间和内束(相对于最大导轨定型测量的在拉幅机热固区域中的导轨间距的减小)。涂层也可改变膜的回缩性质。例如,引物涂层可以将横向(“TD”)回缩减少约0.2%至约0.4%,并且将纵向(“MD”)回缩增加约0.1%至约0.3%。取向设备和热定形设备可有广泛的差别,并且通常在每一种情况下都通过实验来确定理想的处理设置。有关用于制造具有载体(所述载体具有目标回缩性质)的制品的技术的进一步细节在美国专利No.6,797,396(Liu等人)中有所描述。

[0055] 本发明所提供的光学透明的导电薄膜可合并到光学滤光器中,所述光学滤光器继而可用作(例如)IR反射膜、玻璃窗,或用在大幅面或手持式电子装置的显示面板中,例如移动电话、膝上型计算机或紧凑型娱乐装置。本发明所提供的导电薄膜及其制备方法的示例性使用公开于随本发明提交的共同所有的专利申请【代理人案卷号65572US002】中。

[0056] 下面的实例进一步说明本发明的目的和优点,但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。

[0057] 实例

[0058] 表1

[0059] 用于实例的材料

[0060]

识别	说明
BPDA-1	2,2'-二乙氧基-联苯二丙烯酸酯,公开于PCT专利公布No. WO 2008/112451 (Invie 等人) 第 26-27 页的制备实例 1 和 2 中。
CN147	酸性丙烯酸酯低聚物,其可以商品名“CN147”得自 Sartomer Company, Inc. (Exton, Pennsylvania)。
PTEA	苯硫基乙醇丙烯酸酯,其可以商品名“PTEA”得自 Bimax Chemicals Ltd. (Cockeysville, Maryland)。
IRGACURE2022	光引发剂,其可以商品名“CIBA IRGACURE 1022”得自 Ciba Holding Inc. (Tarrytown, New York)。
DAROCUR1173	光引发剂,其可以商品名“DAROCUR 1173”得自 Ciba Holding Inc. (Tarrytown, New York)。
DAROCUR TPO	光引发剂,其可以商品名“DAROCUR TPO”得自 Ciba Holding Inc. (Tarrytown, New York)。
配方 1	丙烯酸酯单体溶液,其具有 83.5 份(以重量计) BPDA-1、6 份 CN147、8 份 PTEA 和 2.5 份 IRGACURE 2022
配方 2	丙烯酸酯单体溶液,其具有 83.5 份(以重量计) BPDA-1、6 份 CN147、8 份 PTEA、2.0 份 DAROCUR 1173 和 0.5 份 DAROCUR TPO。

[0061] 使用包括滚筒式幅材处理系统的多区域真空室来制备所有实例和比较例,其允许顺序涂覆和/或处理工艺,包括等离子体处理、电子束处理、溅射涂覆和蒸气涂覆。通常,在单次通过室的过程中使用顺序涂覆来沉积最多达三种不同的材料。除非另外指明,否则幅材正向运行。涂覆系统的示意图示出于图2,其基本上与(例如)美国专利No. 7,351,479 (Fleming等人)的图6A中所公开的涂覆系统相同。

[0062] 测试方法1A:光学分析

[0063] 根据ASTM D 1003,E308,CIE 15.2在BYK Gardner TCS PLUS Spectrophotometer Model 8870(BYK Gardner Inc.,USA)上进行测量。利用d/8°几何从380nm至720nm测量百分比透射率。同样地测量了反射率,包括镜面反射在内。

[0064] 测试方法1B:光学分析

[0065] 使用得自Varian,Inc.(Palo Alto,California)的Cary 100UV-Vis分光光度计来测量光学透射率。

[0066] 测试方法1C:在线光学分析

[0067] 利用使用光纤输入的在线分光光度计(可以商品名“OPTIVISION”型号20000427-02得自MKS Instruments(Andover,Massachusetts))来在沉积进行的同时测量膜样品上的光学透射率。

[0068] 测试方法2A:电学分析

[0069] 使用得自Delcom Instruments Inc.(Prescott,WI)的Model 717B Benchtop Conductance Monitor,通过涡电流方法测量表面电阻率。

[0070] 测试方法2B:在线电学分析

[0071] 使用得自Delcom Instruments Inc.(Prescott,WI)的Model 727R Dual Head Conductance Monitor,通过涡电流方法在线测量表面电阻率

[0072] 测试方法3:屏蔽效能

[0073] 根据ASTM D-4935表征100MHz至1.5GHz范围内的屏蔽效能。

[0074] 测试方法4A:可靠性分析

[0075] 将大约5.1cm×5.1cm的膜样品设置在温度和湿度受控的室中。一组样品设置在设定为65℃和90%相对湿度(RH)下的室中3天。另一组样品设置在设定为85℃和85%RH下的室中3天。在视觉上检查样品的缺陷。

[0076] 测试方法4B:可靠性分析

[0077] 将大约5.1cm×5.1cm的膜样品设置在温度和湿度受控的室中。一组样品设置在设定为65℃和90%RH下的室中14天。另一组样品设置在设定为85℃和85%RH下的室中5天。在视觉上检查样品的缺陷。

[0078] 比较例1A-具有SnO₂晶种层的Ag/Au导电层

[0079] 将厚度为5密耳(0.13mm)、宽度为508mm的聚酯(PET)幅材(可以商品名“ST505”得自Dupont Teijin Films Ltd.(Hopewell,Virginia))加载到滚筒式真空室中。在以约50fpm(15m/min)的幅材速度通过真空室一次的过程中,聚酯幅材顺序溅射涂覆第一SnO₂层,然后涂覆丙烯酸酯溶液(配方I),聚酯幅材被电子束固化,从而制备第一丙烯酸酯层。溅射涂覆如下进行。真空室的压力降低到小于 5×10^{-5} 托。将60标准立方厘米/分钟(sccm)流速的氩气和8sccm流速的氧气通过SnO₂源引入真空室,从而产生 4.9×10^{-4} 托的压力。以2000瓦特的功率(342.6伏特和6.0安培)溅射涂覆略微还原(非化学计量)的SnO₂源。第一丙烯酸酯层的形成如下进行。在将丙烯酸酯溶液涂覆到聚酯幅材上之前,在真空钟形罩中将约120ml的丙烯酸酯溶液(配方I)脱气,直到达到60豪托的压力。将丙烯酸酯溶液加载到直径为38mm、容量为120-125mL的压力缸中。使用导螺杆驱动的单体泵来将溶液以约1.05mL/min的速率从压力缸抽吸率通过超声喷雾器。雾化后,将丙烯酸酯溶液在约275℃的温度下闪蒸,随后将该溶液的蒸气冷凝到PET幅材上。通过将未涂布的PET幅材表面与温度维持在 ≤ -17 ℃下的转筒周边接触来促进冷凝。以8.5KV的电压和51mA的电流对冷凝溶液进行电子束固化。

[0080] 将聚酯幅材回卷,以50fpm(15m/min)的线速度将第二SnO₂层和第一Ag/Au金属合金层与第一丙烯酸酯层相邻地顺序沉积到幅材表面上。使用与第一SnO₂层基本上相同的材料和工艺条件溅射涂覆SnO₂。通过将120sccm流速的氩气穿过85/15(wt./wt.)Ag/Au源引入真空室和DC磁控管中来进行Ag/Au金属合金层的沉积。为了形成不同厚度的金属合金层,运行2000瓦特、2300瓦特、2500瓦特和4000瓦特这四个不同的功率水平。在每一个功率水平下的运行时间都为接近1分钟,以每一个样品都制备50英尺(15m)。

[0081] 使幅材反向运行,将第三SnO₂层与第一金属合金层相邻地沉积到幅材表面上。利用与第一SnO₂层基本上相同的材料和工艺条件溅射涂覆SnO₂。将第二丙烯酸酯层与第三SnO₂层相邻地沉积到幅材表面上,从而制备比较例1A。用于沉积第二丙烯酸酯层所用的材

料和工艺条件基本上与用于制备第一丙烯酸酯层所用的那些相同,不同的是单体抽吸流速为0.55mL/min、线速度为65fpm(19.8m/min)。

[0082] 比较例1B-具有Ag/Au合金层和ZnO晶种层的膜

[0083] 使用比较例1A中所述的聚酯幅材。利用与制备比较例1A的第一SnO₂层和第一丙烯酸酯层所述基本上相同的材料和工艺条件,对聚酯幅材顺序溅射涂覆第一SnO₂层以及涂覆丙烯酸酯溶液,聚酯幅材被电子束固化,从而制备第一丙烯酸酯层。

[0084] 聚酯幅材被回卷,将第一ZnO/Al₂O₃(98重量%的ZnO)层和第一Ag/Au金属合金层与第一丙烯酸酯层相邻地顺序沉积到幅材表面上。第一ZnO/Al₂O₃层的溅射涂覆如下进行。真空室的压力降低到小于 5×10^{-5} 托。将36sccm流速的氩气穿过ZnO/Al₂O₃98/2(wt./wt.)磁控源的气体传输管引入真空室中,从而产生 4.9×10^{-3} 托的压力。以2000瓦特的功率(342.6伏特和6.0安培)、50fpm(15m/min)的线速度溅射涂覆略微还原(非化学计量)的ZnO/Al₂O₃源。利用与涂覆比较例1A的第一Ag/Au层所述基本上相同的材料和工序来进行第一Ag/Au金属合金层的溅射涂覆。

[0085] 使聚酯幅材反向运行,将第二ZnO/Al₂O₃层与第一Ag/Au金属合金层相邻地沉积到幅材表面上。使用与制备第一ZnO/Al₂O₃层所用那些基本上相同的材料和工艺条件来溅射涂覆第二ZnO/Al₂O₃层。

[0086] 将第二丙烯酸酯层与第二ZnO/Al₂O₃层相邻地沉积在幅材表面上,从而制备比较例1B。用于沉积第二丙烯酸酯层所用的材料和工艺条件与用于制备比较例1A的第二丙烯酸酯层所用那些基本上相同。

[0087] 实例1-具有SnO₂层和ZnO晶种层的Ag/Au导电层

[0088] 使用比较例1A中所述的聚酯幅材。如下对幅材进行等离子体处理。真空室的压力降低到 5×10^{-5} 托。将流速为65sccm的氮气穿过SnO₂源引入真空室中,从而产生 3.7×10^{-3} 托的压力,SnO₂源在比较例1A中有所描述。以1000瓦特的功率和50fpm(15m/min)的线速度进行等离子体处理。使用与制备比较例1A的第一丙烯酸酯层所述基本上相同的材料和工艺条件在经等离子体处理的幅材上沉积第一丙烯酸酯层。使聚酯幅材反向运行,并使用与制备比较例1A的第一SnO₂层所述基本上相同的材料和工艺条件溅射涂覆第一SnO₂层。

[0089] 在幅材表面上与第一SnO₂层相邻地顺序沉积第一ZnO/Al₂O₃层和第一Ag/Au金属合金层。使用与制备比较例1B的第一ZnO/Al₂O₃层和第一Ag/Au金属合金层所述基本上相同的材料和工艺条件来沉积第一ZnO/Al₂O₃层和第一Ag/Au金属合金层。

[0090] 使聚酯幅材反向运行,将第二ZnO/Al₂O₃层与第一Ag/Au金属合金层相邻地沉积到幅材表面上。使用与制备比较例1B的第二ZnO/Al₂O₃层所述基本上相同的材料和工艺条件来溅射涂覆第二ZnO/Al₂O₃层。

[0091] 将第二SnO₂层与第二ZnO/Al₂O₃层相邻地沉积在幅材表面上。使用与制备比较例1A的第一SnO₂层所述基本上相同的材料和工艺条件来溅射涂覆第二SnO₂层,不同的是线速度增加到65fpm(19.8m/min),溅射功率从2600瓦特增加,以补偿速度的增加。

[0092] 将第二丙烯酸酯层与第二SnO₂层相邻地顺序沉积在幅材上,从而制备实例1。用于沉积第二丙烯酸酯层所用的材料和工艺条件与用于制备比较例1A的第二丙烯酸酯层所用的那些基本上相同。

[0093] 实例2-具有SnO₂垫层和ZnO晶种层的Ag/Au导电层

[0094] 实例2利用与实例1中所述基本上相同的材料、工艺次序和工艺条件来制备,修改之处如下。将厚度为2密耳(0.05mm)、宽度为508mm的未涂底漆的聚酯幅材(可以商品名“TEIJIN TETORON HB3”得自DuPont Teijin Films Ltd.)加载到滚筒式真空室中。没有沉积第二SnO₂层。第二丙烯酸酯层与第二ZnO/Al₂O₃层相邻地顺序沉积。另外,当沉积第一Ag/Au金属合金层时,采用2200瓦特的功率水平。

[0095] 比较例3-具有ZnO垫层和ZnO晶种层的Ag导电层

[0096] 将厚度为3密耳(0.08mm)、宽度为508mm的聚酯幅材(可以商品名“SKC SKYROL AH81L”得自SKC Inc.(Covington,Georgia))加载到滚筒式真空室中。如实例1所述对幅材进行等离子体处理。使幅材反向运行,如下将第一ZnO/Al₂O₃层沉积在等离子体层上。真空室的压力降低到小于 5×10^{-5} 托。将流速为75sccm的氩气穿过ZnO/Al₂O₃98/2(wt./wt.)磁控源的气体传输管引入真空室中,从而产生 4.9×10^{-3} 托的压力。以2000瓦特的功率(342.6伏特和6.0安培)、10fpm(3m/min)的线速度溅射涂覆略微还原(非化学计量)的ZnO/Al₂O₃源。用于此比较例的所有后续ZnO/Al₂O₃层均使用此源。

[0097] 使用与制备比较例1A的第一丙烯酸酯层所述基本上相同的材料和工艺条件在ZnO/Al₂O₃层上沉积第一丙烯酸酯层,不同的是丙烯酸酯单体溶液为配方2。使聚酯幅材反向运行,并利用与制备比较例1B的第一ZnO/Al₂O₃层基本上相同的工艺条件溅射涂覆第二ZnO/Al₂O₃层,不同的是氩气流速为75sccm。使幅材正向运行,第三ZnO/Al₂O₃层、第一Ag金属层和第四ZnO/Al₂O₃层以50fpm(15m/min)的幅材速度与第二ZnO/Al₂O₃层相邻地顺序沉积在幅材表面上。第三ZnO/Al₂O₃层以60sccm流速的氩气、10sccm流速的氧气和2000瓦特的功率沉积。利用120sccm流速的氩气、4000瓦特的功率水平从银靶溅射银层。使用与制备第二ZnO/Al₂O₃层所述基本上相同的工艺条件来沉积第四ZnO/Al₂O₃层。

[0098] 使聚酯幅材反向运行,将第五ZnO/Al₂O₃层与第四ZnO/Al₂O₃层相邻地沉积到幅材表面上。利用75sccm流速的氩气、2000瓦特的功率和5fpm(1.5m/min)的幅材速度溅射涂覆第五ZnO/Al₂O₃层。

[0099] 使幅材正向运行,将第二丙烯酸酯层(阻挡层)与第五ZnO/Al₂O₃层相邻地沉积在幅材上,从而制备比较例3。用于沉积第二丙烯酸酯层所用的材料和工艺条件与用于制备比较例1A的第二丙烯酸酯层所用那些基本上相同,不同的是使用配方2。

[0100] 实例3-具有SnO₂垫层和ZnO晶种层的Ag导电层

[0101] 使用比较例3中所述的聚酯幅材。用于所有SnO₂和ZnO/Al₂O₃层的沉积的SnO₂源和ZnO/Al₂O₃源都分别与比较例1A和比较例1B中所述的相同。以40fpm的幅材速度对幅材顺序进行等离子体处理,溅射涂覆第一SnO₂层,并溅射涂覆第一ZnO/Al₂O₃层。等离子体处理如下进行。真空室的压力降低到 3×10^{-5} 托。流速为65sccm的氮气穿过SnO₂源引入真空室中,从而产生 3.7×10^{-3} 托的压力。等离子体处理以800瓦特的功率进行。利用50sccm流速的氩气、10sccm流速的氧气和2000瓦特的功率沉积第一SnO₂层。利用75sccm流速的氩气和2000瓦特的功率沉积第一ZnO/Al₂O₃层。使幅材反向运行,将第二ZnO/Al₂O₃层和第二SnO₂层与第一ZnO/Al₂O₃层相邻地顺序沉积。使用与针对第一ZnO/Al₂O₃层所述相同的工艺条件来沉积第二ZnO/Al₂O₃层,不同的是线速度为100fpm(30m/min)。第二SnO₂层使用与针对第一SnO₂层所述相同的工艺条件来沉积,不同的是线速度为100fpm(30m/min)。

[0102] 通过使幅材正向运行,将第一丙烯酸酯层以100fpm(30m/min)的幅材速度与第二

SnO₂层相邻地沉积在幅材表面上。第一丙烯酸酯层利用与针对比较例1A的第一丙烯酸酯层所述类似的工艺来沉积,不同的是使用配方2,单体泵被调节至2.1mL/min。在反向运行幅材的同时,将第三ZnO/Al₂O₃层和第三SnO₂层以100fpm(30m/min)的幅材速度与第一丙烯酸酯层相邻地顺序沉积在幅材表面上。利用75sccm流速的氩气和2000瓦特的功率沉积第三ZnO/Al₂O₃层。利用50sccm流速的氩气、10sccm流速的氧气和2000瓦特的功率来沉积第三SnO₂层。

[0103] 通过使幅材正向运行,将第四ZnO/Al₂O₃层、第一Ag金属层和第五ZnO/Al₂O₃层以50fpm(15m/min)的幅材速度与第三SnO₂层相邻地顺序沉积在幅材表面上。利用60sccm流速的氩气、10sccm流速的氧气和2000瓦特的功率来沉积第四ZnO/Al₂O₃层。利用120sccm流速的氩气和4000瓦特的功率从银靶溅射第一Ag层。利用75sccm流速的氩气和2000瓦特的功率来沉积第五ZnO/Al₂O₃层。

[0104] 通过使幅材反向运行,将第六ZnO/Al₂O₃层和第四SnO₂层以10fpm(3m/min)的幅材速度与第五ZnO/Al₂O₃层相邻地顺序沉积在幅材表面上。利用75sccm流速的氩气和2000瓦特的功率来沉积第六ZnO/Al₂O₃层。利用50sccm流速的氩气、10sccm流速的氧气和2000瓦特的功率来沉积第四SnO₂层。通过使幅材正向运行,将第二丙烯酸酯层与第四SnO₂层相邻地沉积在幅材表面上,从而制备实例3。第二丙烯酸酯层利用与针对比较例1A的第一丙烯酸酯层所述类似的工艺来沉积,不同的是使用配方2,单体泵被调节为1.1mL/min,幅材速度为130fpm(39m/min)。

[0105] 表2

[0106] 光学和表面电阻率测试结果*

[0107]

样品	Ag/Au 沉积过程 中的功率(瓦特)	550nm 处的透射率 (%) (测试方法 1C)	表面电阻率 (欧姆/平方) (测试方法 2B)
比较例 1A:	2,000	76.9	47.9
比较例 1A:	2,300	75.5	37.9
比较例 1A:	2,500	74.2	33.0
比较例 1A:	4,000	64.8	16.4
比较例 1B:	2,000	76.7	47.6
比较例 1B:	2,300	75.7	35.1
比较例 1B:	2,500	74.8	30.3
比较例 1B:	4,000	64.7	15.8
实例 1	2,000	78.0	35.2
实例 1	2,300	76.7	28.8
实例 1	2,500	75.0	25.6
实例 1	4,000	65.9	14.0

[0108] *表2中的透射率数据和表面电阻测试结果是针对每一个实例和比较例在幅材被处理的同时采集的,即,沉积金属合金层之后立即在线测量。

[0109] 图3是表2中所示数据的图形表示。该曲线图示出比较例1A、1B和实例1的样品在各种Ag/Au合金厚度(各种溅射功率水平)下的表面电阻率和550nm处的可见光透射率。比较例1A示出真空沉积(溅射)在单个SnO₂成核层上的导电膜的性质。比较例1B示出真空沉积(溅射)在单个ZnO多晶晶种层上的导电膜的性质。实例1示出真空沉积(溅射)在ZnO多晶晶种层上的导电膜的性质,所述多晶晶种层直接沉积在SnO₂成核层上。该曲线图示出,出人意外地,相比于沉积在单独的每一层上的类似厚度的膜,沉积在ZnO多晶晶种层和SnO₂成核层的组合上的导电膜都具有较小的薄层电阻和类似或更好的光学透射率。

[0110] 图4A和图4B示出实例2的电学和光学性质。图4A是来自实例2的样品的EMI屏蔽效能的曲线图。图4B示出同一膜在约400nm至约700nm下的透射率和反射率。实例2具有大波长范围内的高透射率和非常低的反射率。图5示出实例3(仅Ag)的EMI屏蔽曲线。

[0111] 表3

[0112] 可靠性分析测试结果

[0113]

样品	测试方法	金属沉积过程中的功率(瓦特)	室条件 65℃/90%RH	室条件 85℃/85%RH
比较例 1A:	4A	2,000	可见缺陷	可见缺陷
比较例 1B:	4A	2,000	没有可见缺陷	可见缺陷
实例 1	4A	2,000	没有可见缺陷	没有可见缺陷
实例 2	4A	2,200	没有可见缺陷	没有可见缺陷
比较例 3	4B	4,000	可见缺陷	可见缺陷
实例 3	4B	4,000	没有可见缺陷	没有可见缺陷

[0114] 表4

[0115] 光学分析测试结果

[0116]

样品	测试方法	金属沉积过程中的功率(瓦特)	透射率数据(%)	测试方法 4B 之后的透射率数据(%)65℃/90%RH	测试方法 4B 之后的透射率数据(%): 85℃/85%RH
比较例 1A:	1A	2,000	87.0	-	-
比较例 1B:	1A	2,000	86.2	-	-
实例 1	1A	2,000	87.7	-	-
实例 2	1B	2,200	88.8	-	-
比较例 3	1B	4,000	86.6	83.7	86.1
实例 3	1B	4,000	86.4	86.2	86.1

[0117] 表5

[0118] 电学分析测试结果

[0119]

样品	测试方法	金属沉积过程中的功率 (瓦特)	表面电阻率 (欧姆/平方)	测试方法 4B 之后的表面电阻率 (欧姆/平方) : 65℃ /90%RH	测试方法 4B 之后的表面电阻率 (欧姆/平方) : 85℃ /85%RH	测试方法 4A 之后的表面电阻率 (欧姆/平方) : 65℃ /90%RH	测试方法 4A 之后的表面电阻率 (欧姆/平方) : 85℃ /85%RH
比较例 1A	2A	2,000	39.8	-	-	-	-
比较例 1A	2a	2,000	36.2	-	-	-	-
实例 1	2A	2,000	30.6	-	-	-	-
实例 2	2A	2,200	32.2	-	-	32.8	36.6
比较例 3	2A	4,000	11.6	12.5	11.6	-	-
实例 3	2A	4,000	11.0	10.8	11.0	-	-

[0120] 在不脱离本发明的范围和精神的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员而言将是显而易见的。应当理解,本发明并非意图受本文提出的示例性实施例和实例的不当限制,并且这种实例和实施例仅以举例的方式提出,本发明的范围旨在仅受下文提出的权利要求书的限制。在本公开中引用的所有参考文献的全文都以引用的方式并入本文。

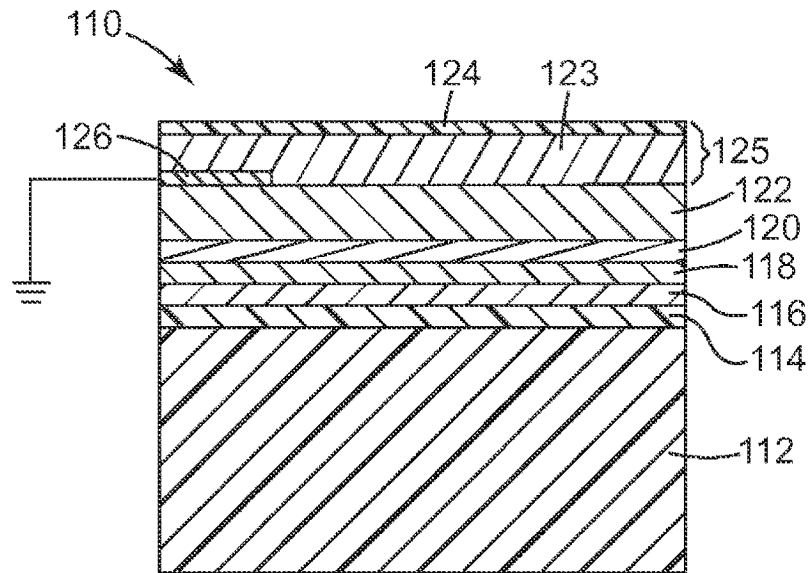


图1A

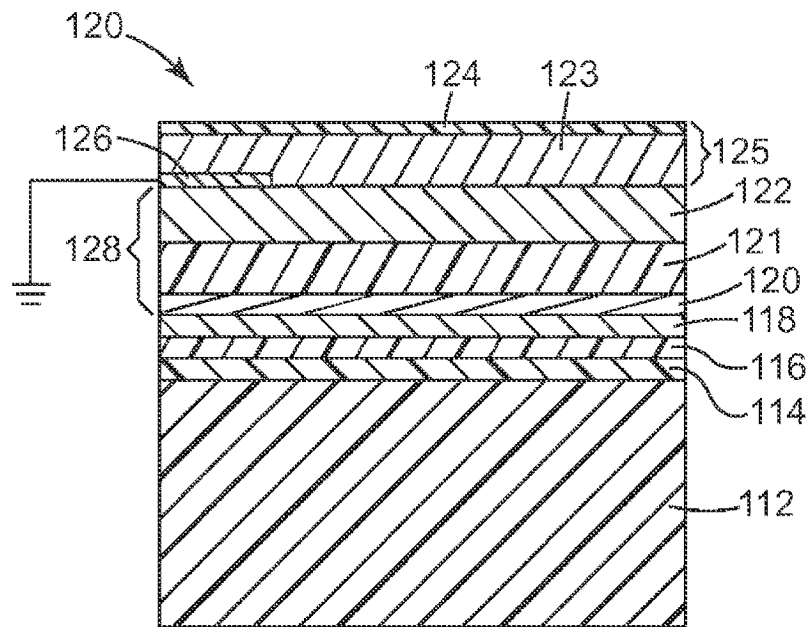


图1B

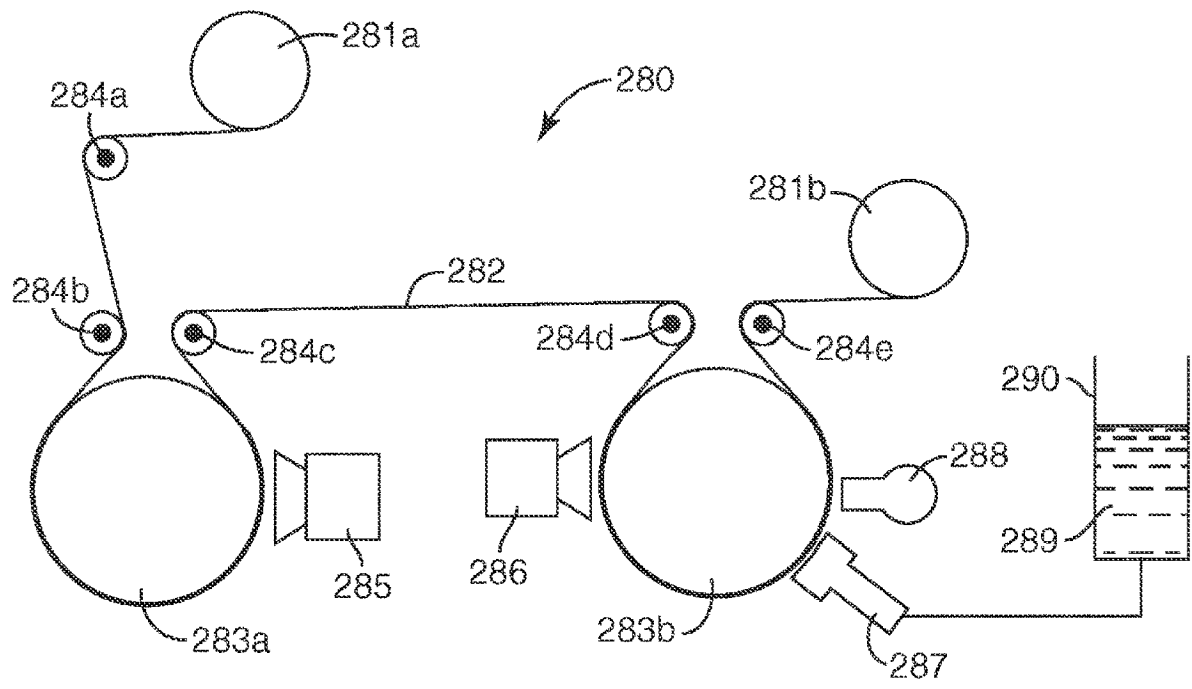


图2

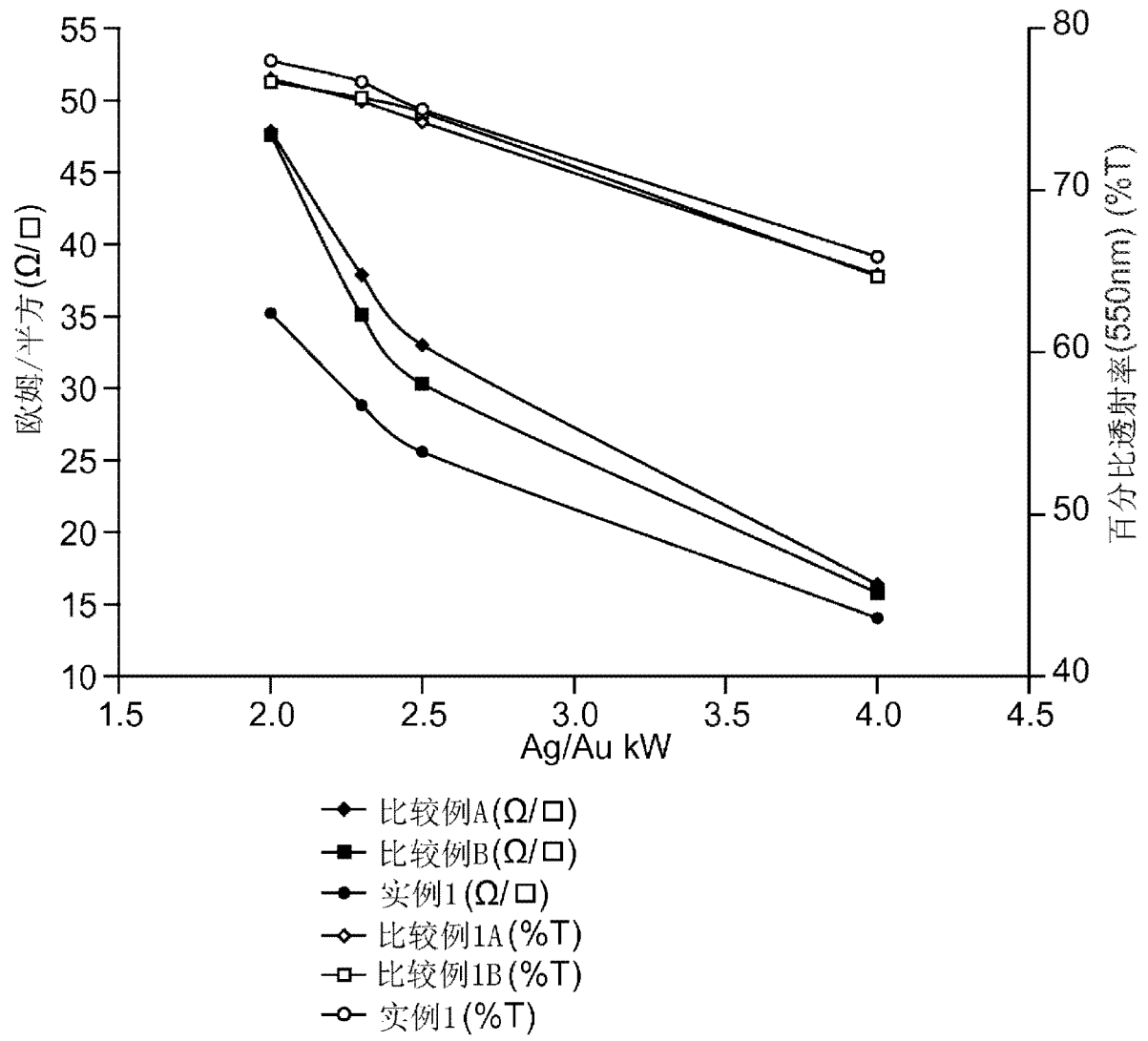


图3

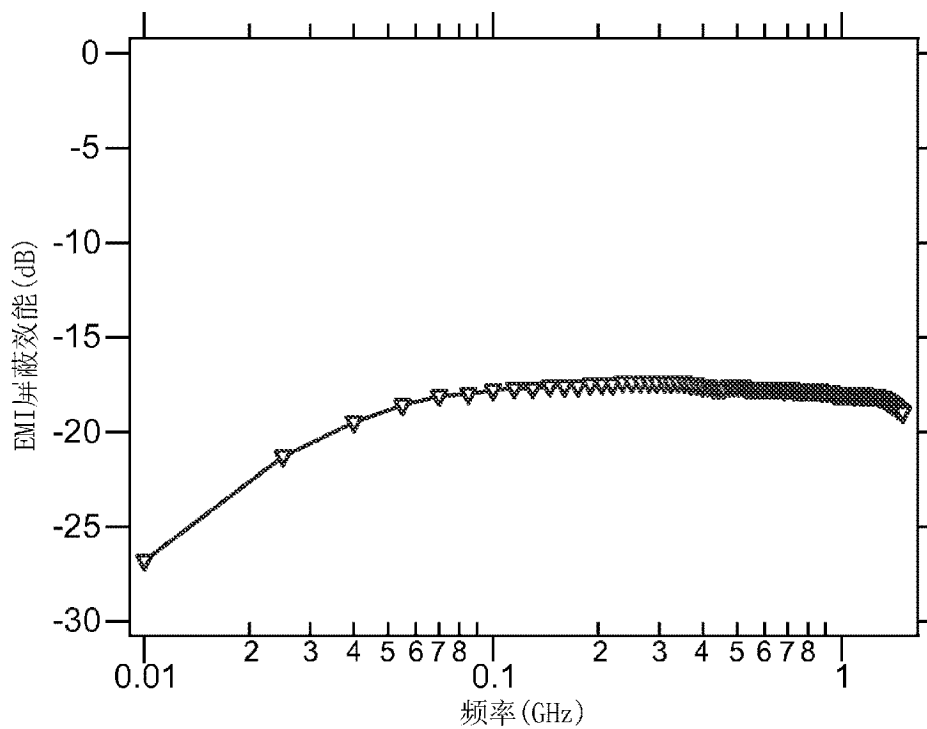


图4A

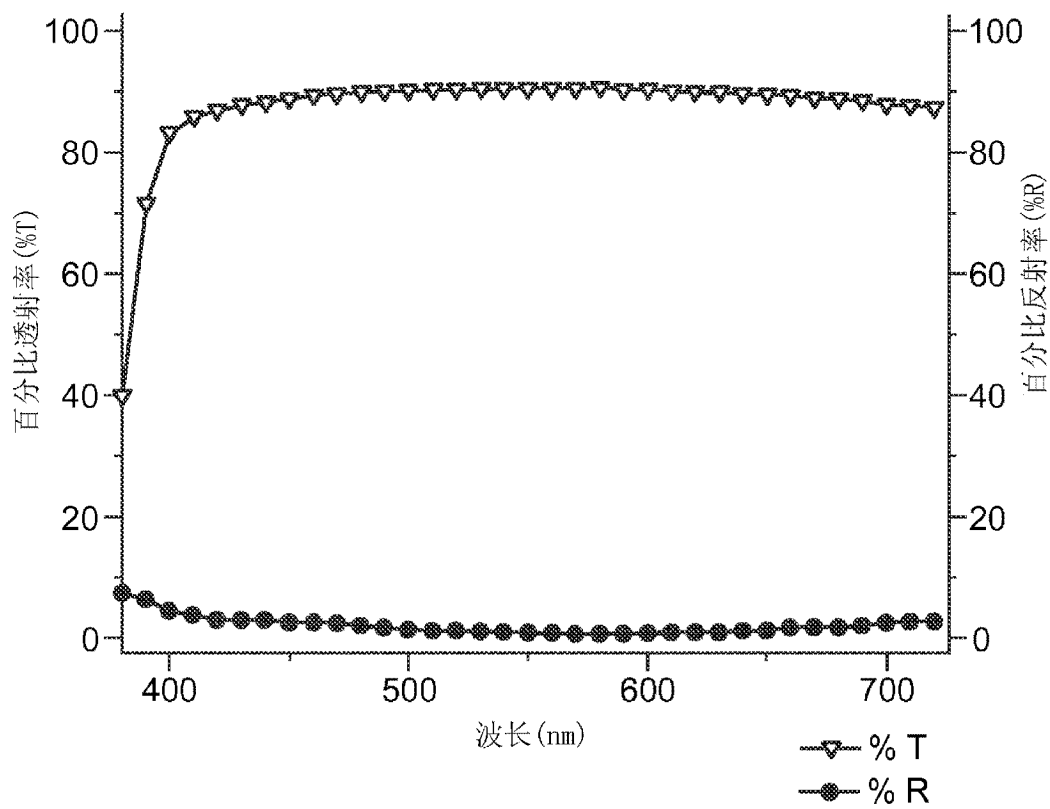


图4B

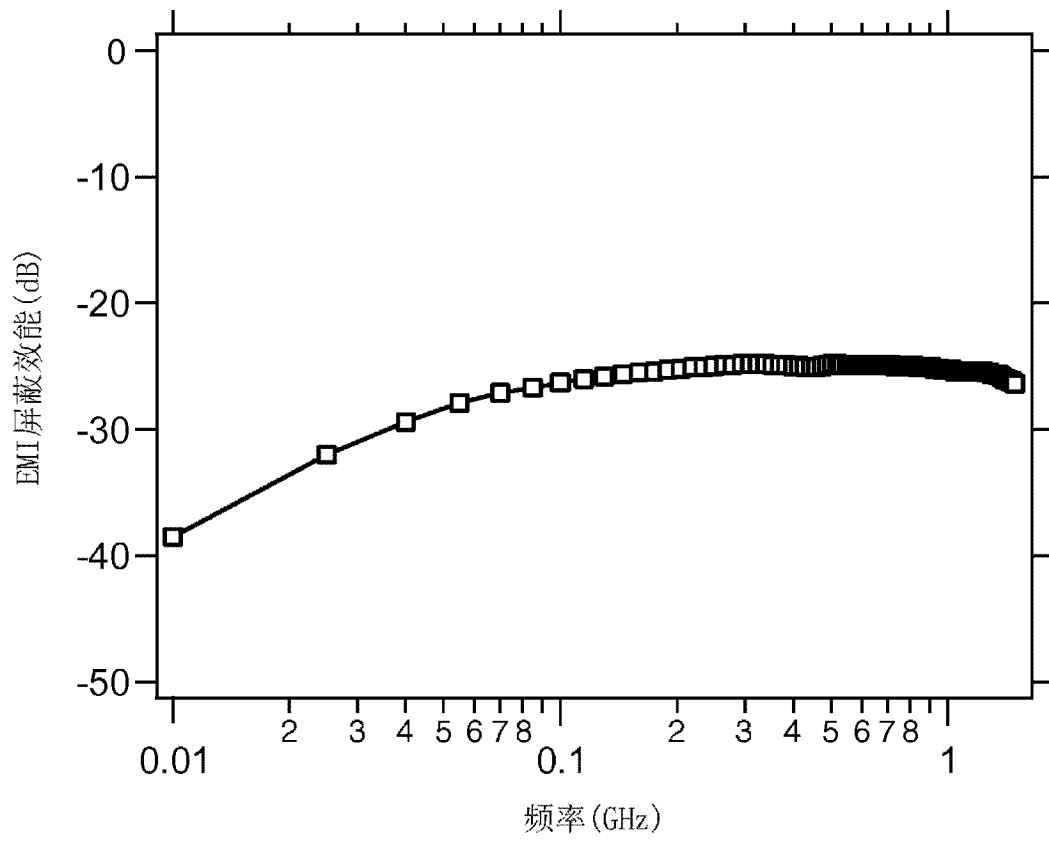


图5