

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380107174.8

[51] Int. Cl.

C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/18 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

G02F 1/1343 (2006.01)

H01L 51/05 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

[43] 公开日 2006年2月1日

[11] 公开号 CN 1729310A

[51] Int. Cl. (续)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/40 (2006.01)

[22] 申请日 2003.10.31

[21] 申请号 200380107174.8

[30] 优先权

[32] 2002.11.1 [33] US [31] 10/286,205

[86] 国际申请 PCT/US2003/034642 2003.10.31

[87] 国际公布 WO2004/042108 英 2004.5.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.21

[71] 申请人 艾利丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 佐佐木幸彦 贺小明

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 赵蓉民

权利要求书 14 页 说明书 34 页 附图 9 页

[54] 发明名称

用于平板显示器的透明导电膜

[57] 摘要

用于平板显示器的透明导电膜及其制造方法。一般地，根据本发明的方法包括：(1) 提供柔性塑料基底；(2) 以薄膜沉积技术在柔性塑料基底上连续沉积多层导电金属膜，多层导电金属膜包括由选自氧化铟铈 (InCeO) 和氧化铟锡 (ITO) 的合金制成的两层，这两层包围银、钯和铜 (Ag/Pd/Cu [APC]) 的合金的单层；和 (3) 将复合膜收集在连续辊中。典型薄膜沉积技术为直流磁控管溅射。本发明另一方面是用根据本发明的方法制造的复合膜。本发明再一方面是复合膜，包括如上所述在柔性塑料基底上形成的多层膜，其中复合膜具有的综合性质包括：整个可见区的光透射率至少为 80%；电阻率不大于约 10 Ω/平方；均方根粗糙度不大于约 2.5nm；且多层金属膜和复合膜其余部分间的层间粘接力大得足以经受 180℃ 剥落粘结测试。

1. 一种形成复合膜的方法，其包括：
 - (a) 提供柔性塑料基底；
 - (b) 通过薄膜沉积技术在所述柔性塑料基底上连续沉积多层导电金属膜，所述多层导电金属膜包括由选自氧化铟铯(InCeO)和氧化铟锡(5 ITO)的合金制成的两个层，所述两个层包围银、钯和铜(Ag/Pd/Cu)的合金所制成的单层；和
 - (c) 将复合膜收集在连续辊中。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述银、钯和铜的合金包括约 97%至约 99%的银、约 0.3%至约 0.8%的钯、以及约 1.2%至约 1.8%10 的铜。
3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述银、钯和铜的合金包括约 98%的银、约 0.5%的钯、以及约 1.5%的铜。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述两个包围层是氧化铟铯(InCeO)。
- 15 5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述两个包围层是氧化铟锡(ITO)。
6. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述薄膜沉积技术选自以下一组技术：溅射，离子束沉积，化学气相沉积，离子束增强沉积，以及激光消融沉积。
- 20 7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述薄膜沉积技术是溅射。
8. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述薄膜沉积技术是离子束沉积。
9. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述薄膜沉积技术是化学气

相沉积。

10. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中所述薄膜沉积技术是离子束增强沉积。

5 11. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中所述薄膜沉积技术是激光消融沉积。

12. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述溅射是直流磁控管溅射。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中所述直流磁控管溅射是以约 300 瓦至约 2000 瓦的最大溅射功率进行的。

10 14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述溅射的溅射功率为约 60 瓦至约 100 瓦。

15 15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述两个包围层是 InCeO, 所述 InCeO 层是以约 600 瓦至约 800 瓦的溅射功率进行溅射的, 且所述银、钯和铜合金层是以约 70 瓦至约 90 瓦的溅射功率进行溅射的。

16. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述两个包围层是 ITO, 所述 ITO 层是以约 600 瓦至约 800 瓦的溅射功率进行溅射的, 且所述银、钯和铜合金层是以约 70 瓦至约 100 瓦的溅射功率进行溅射的。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其中所述 ITO 层是以约 600 瓦的溅射功率进行溅射的, 且所述银、钯和铜合金层是以约 80 瓦至约 100 瓦的溅射功率进行溅射的。

18. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述直流磁控管溅射的沉积距离为约 2 英寸至约 12 英寸。

19. 根据权利要求 18 所述的方法, 其中所述直流磁控管溅射的沉积距离为约 9 英寸至约 11 英寸。

20. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述直流磁控管溅射是在含有氩以及任选的氧的气氛中进行的。

21. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述气氛含有用于 InCeO 或 ITO 层沉积的氧。

5 22. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中所述包围层是 ITO, 且在所述 ITO 层沉积期间, 所述氧的流速为约 0.2 至约 3.75 标准立方厘米毫升。

23. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中所述包围层是 InCeO, 且所述氧的流速为约 0.2 至约 2.0 标准立方厘米毫升。

10 24. 根据权利要求 20 所述的方法, 其中所述氩的流速为约 5.0 至约 20.0 标准立方厘米毫升。

25. 根据权利要求 24 所述的方法, 其中所述氩的流速为约 10.0 标准立方厘米毫升。

15 26. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中在所述沉积期间的线速度最高为约 4 英尺/分钟。

27. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中所述包围层是 ITO, 且所述 ITO 层在沉积期间的线速度约 0.3 英尺/分钟至约 1.2 英尺/分钟。

28. 根据权利要求 27 所述的方法, 其中所述 ITO 层在沉积期间的线速度约 0.7 英尺/分钟至约 1.0 英尺/分钟。

20 29. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中所述包围层是 InCeO, 且所述 InCeO 层在沉积期间的线速度约 0.3 英尺/分钟至约 1.2 英尺/分钟。

30. 根据权利要求 29 所述的方法, 其中所述 InCeO 层在沉积期间的线速度为约 0.7 英尺/分钟至约 0.8 英尺/分钟。

31. 根据权利要求 26 所述的方法, 其中所述银、钯和铜合金层在沉积期间的线速度为约 0.7 至约 0.8 英尺/分钟。

32. 根据权利要求 5 所述的方法, 其进一步包括下列步骤: 在膜沉积之前清洁所述柔性塑料基底的表面, 以增强所述膜对所述基底的粘
5 结力。

33. 根据权利要求 32 所述的方法, 其中在膜沉积之前清洁所述柔性塑料基底的表面的步骤是利用选自 Ar+O₂, Ar 和 Ar+N₂ 的等离子体来进行的。

34. 根据权利要求 33 所述的方法, 其中在膜沉积之前清洁所述柔
10 性塑料基底的表面的步骤是利用 Ar+O₂ 等离子体来进行的。

35. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述两个包裹合金层的厚度为约 30 nm 至约 60 nm, 所述 Ag/Pd/Cu 层的厚度为约 7 nm 至约 20 nm。

36. 根据权利要求 35 所述的方法, 其中所述两个包围合金层的厚度为约 30 nm 至约 45 nm, 所述 Ag/Pd/Cu 层的厚度为约 12 nm 至约 16
15 nm。

37. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述柔性塑料基底选自以下一组物质: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 萘二甲酸聚乙烯酯(PEN), 聚醚砜 (PES), 聚碳酸酯 (PC), 聚砜, 酚醛树脂, 环氧树脂, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚醚酯, 聚醚酰胺, 乙酸纤维素, 脂肪族聚氨酯, 聚丙烯
20 腈, 聚四氟乙烯, 聚偏二氟乙烯, 聚(α -甲基丙烯酸甲酯)以及脂肪族或环状聚烯烃。

38. 根据权利要求 37 所述的方法, 其中所述柔性塑料基底是环状聚烯烃。

39. 根据权利要求 38 所述的方法, 其中所述环状聚烯烃是聚(二(环
25 戊二烯))。

40. 根据权利要求 37 所述的方法, 其中所述柔性塑料基底是聚酯。
41. 根据权利要求 40 所述的方法, 其中所述聚酯是芳香族聚酯。
42. 根据权利要求 37 所述的方法, 其中所述柔性塑料基底是用硬涂层加强的。
- 5 43. 根据权利要求 42 所述的方法, 其中所述硬涂层是丙烯酸涂层。
44. 根据权利要求 42 所述的方法, 其中所述硬涂层改善所述复合膜对所述柔性塑料基底的粘结力和光滑度。
45. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述方法进一步包括在环境条件下进行的沉积后退火步骤。
- 10 46. 根据权利要求 45 所述的方法, 其中所述沉积后退火步骤包括在介于约 130°C 至约 250°C 之间的温度下, 对所述膜退火约 0.5 小时至约 2 小时。
47. 根据权利要求 45 所述的方法, 其中所述沉积后退火步骤使所述膜表面的粘结力和光滑度提高, 并使所述膜的表面电阻率降低而光透射率和亮度增加。
- 15 48. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜的光透射率为至少约 80%。
49. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜的亮度为至少约 80%。
- 20 50. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜的电阻率不大于约 20 Ω /平方。
51. 根据权利要求 50 所述的方法, 其中所述复合膜的电阻率不大于约 10 Ω /平方。

52. 根据权利要求 51 所述的方法, 其中所述复合膜的电阻率不大于约 $5 \Omega/\text{平方}$ 。

53. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜的均方根粗糙度不大于约 5 nm 。

5 54. 根据权利要求 53 所述的方法, 其中所述复合膜的均方根粗糙度不大于约 2.5 nm 。

55. 根据权利要求 54 所述的方法, 其进一步包括沉积后退火步骤, 且其中所述复合膜的均方根粗糙度不大于约 1.5 nm 。

56. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜可稳定地暴露于
10 60°C 和 90% 相对湿度下达 500 小时。

57. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜的层间粘结力大得足以经受 180° 剥落粘结测试。

58. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜是可进行湿法和干法蚀刻的。

15 59. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜包括硬涂层, 并且是可激光蚀刻的。

60. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述复合膜的亮度 L 至少为约 80.0% , 红绿偏移 a 介于约 0 至约 7.00 之间, 且蓝黄偏移 b 介于约 0 至约 7.00 之间。

20 61. 一种以权利要求 1 所述的方法制造的复合膜。

62. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述银、钯和铜合金包括约 97% 至约 99% 的银、约 0.3% 至约 0.8% 的钯、以及约 1.2% 至约 1.8% 的铜。

63. 根据权利要求 62 所述的复合膜, 其中所述银、钯和铜的合金包括约 98%的银、约 0.5%的钯、及约 1.5%的铜。

64. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述两个包围层是氧化铟铯(InCeO)。

5 65. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述两个包围层是氧化铟锡(ITO)。

66. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述薄膜沉积技术选自: 溅射, 离子束沉积, 化学气相沉积, 离子束增强沉积, 以及激光消融沉积。

10 67. 根据权利要求 66 所述的复合膜, 其中所述薄膜沉积技术是溅射。

68. 根据权利要求 66 所述的复合膜, 其中所述薄膜沉积技术是离子束沉积。

15 69. 根据权利要求 66 所述的复合膜, 其中所述薄膜沉积技术是化学气相沉积。

70. 根据权利要求 66 所述的复合膜, 其中所述薄膜沉积技术是离子束增强沉积。

71. 根据权利要求 66 所述的复合膜, 其中所述薄膜沉积技术是激光消融沉积。

20 72. 根据权利要求 67 所述的复合膜, 其中所述溅射是直流磁控管溅射。

73. 根据权利要求 72 所述的复合膜, 其中所述直流磁控管溅射是以约 300 瓦至约 2000 瓦的最大溅射功率进行的。

74. 根据权利要求 73 所述的复合膜, 其中所述溅射是以约 60 瓦至约 100 瓦的溅射功率进行的。

75. 根据权利要求 74 所述的复合膜, 其中所述两个包围层是 InCeO, 所述 InCeO 层是以约 600 瓦至约 800 瓦的溅射功率进行溅射的, 而银、钇和铜的合金层则是以约 70 瓦至约 90 瓦的溅射功率进行溅射的。

76. 根据权利要求 74 所述的复合膜, 其中所述两个包围层是 ITO, 所述 ITO 层是以约 600 瓦至约 800 瓦的溅射功率进行溅射的, 而银、钇和铜的合金层则是以约 70 瓦至约 100 瓦的溅射功率进行溅射的。

77. 根据权利要求 76 所述的复合膜, 其中所述 ITO 层是以约 600 瓦的溅射功率进行溅射的, 而所述银、钇和铜的合金层则是以约 80 瓦至约 100 瓦的溅射功率进行溅射的。

78. 根据权利要求 72 所述的复合膜, 其中所述直流磁控管溅射的沉积距离是大约 2 英寸至约 12 英寸。

79. 根据权利要求 78 所述的复合膜, 其中所述直流磁控管溅射的沉积距离是约 9 英寸至约 11 英寸。

80. 根据权利要求 79 所述的复合膜, 其中所述直流磁控管溅射的沉积距离是约 10 英寸。

81. 根据权利要求 72 所述的复合膜, 其中所述直流磁控管溅射是在含有氩和任选的氧的气氛中进行的。

82. 根据权利要求 81 所述的复合膜, 其中所述气氛含有用于 InCeO 或 ITO 层沉积的氧。

83. 根据权利要求 82 所述的复合膜, 其中所述包围层是 ITO, 而在所述 ITO 层的沉积期间, 所述氧的流速是约 0.2 至约 3.75 标准立方厘米。

84. 根据权利要求 82 所述的复合膜，其中所述包围层是 InCeO，而所述氧的流速是约 0.2 至约 2.0 标准立方厘毫升。

85. 根据权利要求 81 所述的复合膜，其中所述氩的流速是约 5.0 至约 20.0 标准立方厘毫升。

5 86. 根据权利要求 85 所述的复合膜，其中所述氩的流速是约 10.0 标准立方厘毫升。

87. 根据权利要求 72 所述的复合膜，其中在沉积期间的所述线速度最高是约 4 英尺/分钟。

88. 根据权利要求 87 所述的复合膜，其中所述包围层是 ITO，而
10 所述 ITO 层在沉积期间的线速度是约 0.3 英尺/分钟至约 1.2 英尺/分钟。

89. 根据权利要求 88 所述的复合膜，其中所述 ITO 层在沉积期间的线速度是约 0.7 英尺/分钟至约 1.0 英尺/分钟。

90. 根据权利要求 87 所述的复合膜，其中所述包围层是 InCeO，而所述 InCeO 层在沉积期间的线速度是约 0.3 英尺/分钟至约 1.2 英尺/分钟。
15

91. 根据权利要求 90 所述的复合膜，其中所述 InCeO 层在沉积期间的线速度是约 0.7 英尺/分钟至约 0.8 英尺/分钟。

92. 根据权利要求 87 所述的复合膜，其中所述银、钯和铜的合金层在沉积期间的线速度是约 0.7 至约 0.8 英尺/分钟。

93. 根据权利要求 61 所述的复合膜，其中所述复合膜具有柔性的塑料表面，当在该表面上沉积膜之前，所述表面先进行清洁。
20

94. 根据权利要求 93 所述的复合膜，其中所述柔性塑料基底的所述表面是利用选自 Ar+O₂、Ar 和 Ar+N₂ 的等离子体进行清洁的。

95. 根据权利要求 94 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底的所述表面是利用 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 等离子体进行清洁的。

96. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述两个包围层的厚度为约 30 nm 至约 60 nm, 而所述 Ag/Pd/Cu 层的厚度为约 7 nm 至约 20
5 nm。

97. 根据权利要求 96 所述的复合膜, 其中所述两个包围层的厚度为约 30 nm 至约 45 nm, 而所述 Ag/Pd/Cu 层的厚度为约 12 nm 至约 16 nm。

98. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底选自
10 以下一组物质: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 萘二甲酸聚乙烯酯(PEN), 聚醚砜 (PES), 聚碳酸酯 (PC), 聚砜, 酚醛树脂, 环氧树脂, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚醚酯, 聚醚酰胺, 乙酸纤维素, 脂肪族聚氨酯, 聚丙烯腈, 聚四氟乙烯, 聚偏二氟乙烯, 聚(α -甲基丙烯酸甲酯)以及脂肪族或环状聚烯烃。

99. 根据权利要求 98 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底是环
15 状聚烯烃。

100. 根据权利要求 99 所述的复合膜, 其中所述环状聚烯烃是聚(二(环戊二烯))。

101. 根据权利要求 98 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底是
20 聚酯。

102. 根据权利要求 101 所述的复合膜, 其中所述聚酯是芳香族聚酯。

103. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底是用硬涂层加强的。

104. 根据权利要求 103 所述的复合膜, 其中所述硬涂层是丙烯酸

涂层。

105. 根据权利要求 61 所述的复合膜,其中所述制造复合膜的方法进一步包括在环境条件下的沉积后退火步骤。

5 106. 根据权利要求 105 所述的复合膜,其中所述沉积后退火步骤包括在约 130℃至约 250℃的温度下进行退火处理约 0.5 小时至约 2 小时。

107. 根据权利要求 61 所述的复合膜,其中所述复合膜的光透射率为至少约 80%。

10 108. 根据权利要求 61 所述的复合膜,其中所述复合膜的亮度为至少约 80%。

109. 根据权利要求 61 所述的复合膜,其中所述复合膜的电阻率不大于约 20 Ω /平方。

110. 根据权利要求 109 所述的复合膜,其中所述复合膜的电阻率不大于约 10 Ω /平方。

15 111. 根据权利要求 110 的复合膜,其中所述复合膜的电阻率不大于约 5 Ω /平方。

112. 根据权利要求 61 所述的复合膜,其中所述复合膜的均方根粗糙度不大于约 5 nm。

20 113. 根据权利要求 112 的复合膜,其中所述复合膜的均方根粗糙度不大于约 2.5 nm。

114. 根据权利要求 113 的复合膜,其中所述制造复合膜的方法进一步包括沉积后退火步骤,且其中所述复合膜的均方根粗糙度不大于约 1.5 nm。

115. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述复合膜可稳定地暴露于 60°C 和 90% 相对湿度中达 500 小时。

116. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述复合膜的层间粘接力大得足以承受 180° 剥落粘结测试。

5 117. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述复合膜可进行湿式和干式蚀刻。

118. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述复合膜包括硬涂层, 并且是可激光蚀刻的。

10 119. 根据权利要求 61 所述的复合膜, 其中所述复合膜的亮度 L 为至少约 80.0, 红绿偏移介于约 0 至约 7.00 之间, 且蓝黄偏移介于约 0 至约 7.00 之间。

120. 一种多层电极/基底结构, 其包括权利要求 60 所述的复合膜。

121. 根据权利要求 120 所述的多层电极/基底结构, 其中所述多层电极/基底结构是 OLED。

15 122. 根据权利要求 120 所述的多层电极/基底结构, 其中所述多层电极/基底结构是 PLED。

123. 根据权利要求 120 所述的多层电极/基底结构, 其中所述多层电极/基底结构的表面粗糙度小于约 8 nm。

20 124. 根据权利要求 120 所述的多层电极/基底结构, 其中所述多层电极/基底结构的驱动电压小于约 20 伏特。

125. 根据权利要求 120 所述的多层电极/基底结构, 其中所述多层电极/基底结构包括导电材料, 该导电材料是一种发光聚合物。

126. 根据权利要求 125 所述的多层电极/基底结构, 其中所述发光

聚合物选自以下一组物质：聚(对-苯乙炔)(PPV)，聚(二烷氧基苯乙炔)，聚(噻吩)，聚芴，聚(亚苯基)，聚(苯乙炔)，聚(苯胺)，聚(3-烷基噻吩)，聚(3-辛基噻吩)，以及聚(N-乙烯基吡啶)。

127. 根据权利要求 126 所述的多层电极/基底结构，其中所述发光
5 聚合物是聚(对-苯乙炔)(PPV)。

128. 根据权利要求 126 所述的多层电极/基底结构，其中所述发光
聚合物是聚芴。

129. 根据权利要求 120 所述的多层电极/基底结构，其中所述多层
电极/基底结构包括导电材料，该导电材料是一种发冷光的有机或有机
10 金属材料。

130. 根据权利要求 129 所述的多层电极/基底结构，其中所述发冷
光的有机或有机金属材料选自以下一组物质：8-羟基喹啉化物金属离子
盐，三价金属喹啉化物络合物，三价金属桥接的喹啉化物络合物，Schiff
基的二价金属络合物，锡(IV)金属络合物，金属乙酰丙酮化物络合物，
15 结合选自于 2-皮考基酮，2-喹哪啶基酮(quinaldylketones)和 2-(邻-苯氧
基)吡啶酮的有机配体的金属二齿配体络合物，双膦酸盐
(bisphosphonates)，二价金属二氰基二硫纶(maleonitriledithiolate)络合
物，分子电荷转移络合物，稀土混合的螯合物，(5-羟基)喹啉金属
络合物，以及三喹啉铝。

131. 一种复合膜，其包括一涂覆在或沉积在柔性塑料基底上的三
20 层金属膜，其中所述复合膜满足：(1) 在可见区域内的光透射率为至少
80%；(2) 电阻率不大于约 20 Ω /平方；(3) 均方根粗糙度不大于约 5
nm；以及 (4) 该三层金属膜与所述复合膜的其它部件之间具有一定层
间粘结力，该层间粘结力大得足以经受 180°剥落粘结测试，所述三层
25 金属膜的外层包括选自 InCeO 和 ITO 的合金，而所述三层金属膜的内
层则包括银、钯和铜的合金，所述银、钯和铜的合金包括约 98%的银、
约 0.5%的钯、及约 1.5%的铜。

132. 根据权利要求 131 所述的复合膜, 其中所述可见区域内的光透射率为至少 90%, 所述电阻率不大于约 $10 \Omega/\text{平方}$, 且所述均方根粗糙度不大于约 2.5 nm。

5 133. 根据权利要求 131 所述的复合膜, 其进一步包括加强硬涂层, 该加强硬涂层位于所述三层金属膜和所述柔性塑料基底之间。

134. 根据权利要求 133 所述的复合膜, 其中所述加强的硬涂层是丙烯酸涂层。

10 135. 根据权利要求 131 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底选自以下一组物质: 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 萘二甲酸聚乙烯酯(PEN), 聚醚砜 (PES), 聚碳酸酯 (PC), 聚砜, 酚醛树脂, 环氧树脂, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚醚酯, 聚醚酰胺, 乙酸纤维素, 脂肪族聚氨酯, 聚丙烯腈, 聚四氟乙烯, 聚偏二氟乙烯, 聚 (α -甲基丙烯酸甲酯)以及脂肪族或环状聚烯烃。

15 136. 根据权利要求 135 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底是环状聚烯烃。

137. 根据权利要求 136 所述的复合膜, 其中所述环状聚烯烃是聚(二(环戊二烯))。

138. 根据权利要求 135 所述的复合膜, 其中所述柔性塑料基底是聚酯。

20 139. 根据权利要求 138 所述的复合膜, 其中所述聚酯是芳香族聚酯。

140. 根据权利要求 131 所述的复合膜, 其中所述两个包围层是氧化铟铯 (InCeO)。

25 141. 根据权利要求 131 所述的复合膜, 其中所述两个包围层是氧化铟锡 (ITO)。

用于平板显示器的透明导电膜

发明背景

技术领域:

5 本发明一般涉及用于平板显示器、太阳能电池板、辐射背光
(emissive backlight)结构之类装置的透明导电层(transparent conductive
layer, TCL)。

背景技术

10 液晶显示器 (LCD)是一种用于各种电子装置中的平板显示器。通常,
LCD 包括两块极化材料薄板,这两块极化材料薄板之间具有液晶
溶液。每块极化材料薄板通常包括一玻璃或透明塑料基底;液晶(LC)
被用作光开关。基底上通常制有透明电极,这些透明电极通常是由氧
化铟锡(ITO)或其它导电金属层制成的,在其中耦合电“驱动”信号。
驱动信号所引起的电场能够导致 LC 材料中的相位变化或状态变化,
LC 根据其相位或状态而表现出不同的反光性质。

15 液晶可能是向列型液晶、近晶型液晶或胆甾型液晶,这取决于分子
排列。一个扭曲向列型单元是由两个边界板(通常是玻璃片或者塑料
板)构成的,每个均具有一个用作电极的透明导电涂层(例如 ITO 或其它
导体)、多个控制该单元的间隙的隔离片、两个交叉偏振器(偏振器和检
偏器),以及向列型液晶材料。在扭曲向列型液晶显示器中液晶方向旋
20 转 90°。在超扭曲向列型液晶显示器中则采用高达 270°的旋转。这一额
外旋转使该液晶具有深得多的电压-最高亮度响应,也扩展了在显示器
严重损失对比度之前能够观看该显示器的角度。胆甾型液晶(CLC)显
示器通常是反射型的(意味着不需要背光),并且能够在不使用极化膜或滤
色器的情况下工作。“胆甾型液晶”是指那种孔距比扭曲向列型液晶
25 和超扭曲向列型液晶更细的液晶。由于胆甾型液晶通常是通过将手性
试剂加入主体向列型液晶获得的,因此胆甾型液晶有时也被称为“手
性向列型液晶”。胆甾型液晶可被用于提供双稳态和多稳态显示器,

这些双稳态和多稳态显示器由于具有非易失性“存储”特性，因此不需要连续的驱动电流来保持显示图像，从而显著地降低了功耗。铁电体液晶(FLCs)使用具有以近晶 C 型排列的手性分子的液晶物质，原因是这些分子的螺旋形特性允许微秒开关响应时间，这使得 FLC 特别适
5 合于高级显示器。表面稳定的铁电体液晶(SSFLC)通过使用玻璃板来施加受控压力，这抑制了分子螺旋，而使得开关时间甚至更快。

一些已知的 LCD 装置包括叠置于玻璃基底上的化学蚀刻的透明导电层。例如，参见授予 Fukuyoshi 等人的美国专利第 5,667,853 号，该专利并入此处作为参考。但是，化学蚀刻处理一般很难控制，尤其是对塑料膜而言。这种处理也不能很好地适于以连续的辊到辊方式在塑料基底上制造这些膜。
10

有一些 LCD（例如可用于平板显示器的 LCD）的替代显示技术。一个著名的例子是有机或聚合物发光装置(OLED)或(PLED)，其由几个层构成，其中这些层中的每一个均由一种有机材料制成，通过在该装置上施加电压可使该有机材料电致发光。OLED 装置通常是一个在基底（例如玻璃或塑料聚合物）中形成的层压板。冷光有机固体的发光层以及相邻的半导体层被夹在阳极和阴极之间。半导体层可能是空穴注入和电子注入层。PLED 可被视为 OLED 的一个亚种，其中冷光有机材料为聚合物。发光层可以选自大多数发光有机固体中的任一种，
15 例如，适于发荧光的聚合物或化学发光的有机化合物。这样的化合物和聚合物包括 8-羟基喹啉化物金属离子盐，三价金属喹啉化物络合物，三价金属桥接的喹啉化物络合物，Schiff 基的二价金属络合物，锡(IV)金属络合物，金属乙酰丙酮化物络合物，结合有机配体如 2-皮考基酮，2-喹哪啶基酮(quinaldylketones)，或 2-(邻-苯氧基)吡啶酮的金属二齿配
20 体络合物，双膦酸盐(bisphosphonates)，二价金属二氰基二硫纶(maleonitriledithiolate)络合物，分子电荷转移络合物，稀土混合的螯合物，(5-羟基)喹啉金属络合物，三喹啉铝，以及聚合物，例如聚(对-苯乙炔)，聚(二烷氧基苯乙炔)，聚(噻吩)，聚芴，聚(亚苯基)，聚(苯乙炔)，聚(苯胺)，聚(3-烷基噻吩)，聚(3-辛基噻吩)，以及聚(N-乙烯基
25 吡啶)。当在阴极和阳极之间施加一个电势差时，来自电子注入层的电子和来自空穴注入层的空穴被注入到发光层中；它们重新结合而发出
30

光线。下列美国专利描述了 OLED 和 PLED, 所有这些专利并入此处作为参考: 授予 Forrest 等人的美国专利第 5,707,745 号, 授予 Forrest 等人的美国专利第 5,721,160 号, 授予 Forrest 等人美国专利第 5,757,026 号, 授予 Bulovic 等人的美国专利第 5,834,893 号, 授予 Thompson 等人的美国专利第 5,861,219 号, 授予 Tang 等人的美国专利第 5,904,916 号, 授予 Thompson 等人的美国专利第 5,986,401 号, 授予 Forrest 等人的美国专利第 5,998,803 号, 授予 Burrows 等人的美国专利第 6,013,538 号, 授予 Bulovic 等人的美国专利第 6,046,543 号, 授予 Tang 等人的美国专利第 6,048,573 号, 授予 Burrows 等人的美国专利第 6,048,630 号, 授予 Tang 等人的美国专利第 6,066,357 号, 授予 Forrest 等人的美国专利第 6,125,226 号, 授予 Hung 等人的美国专利第 6,137,223 号, 授予 Thompson 等人的美国专利第 6,242,115 号, 以及授予 Burrows 等人的美国专利第 6,274,980 号。

在一个典型的矩阵地址发光显示装置中, 大量的发光装置形成于单个基底上并以一种规则的网格图形而排列成组。激活可以按照行或列来进行, 或者利用独立的阴极和阳极路径而在一个激活矩阵中进行。OLED 的制造通常是首先在基底上沉积一个透明电极, 并将其图案化而成为多个电极部分。然后, 在上述透明电极上沉积一个或多个有机层。在电极层之上可形成一金属电极。例如, 授予 Forrest 等人的美国专利第 5,703,436 号中, 透明氧化铟锡(ITO)被用作空穴注入电极, 而 Mg-Ag-ITO 电极层则用于电子注入, 此处将该专利并入作为参考。

制造这类膜的现有方法尚不能成功地在柔性基底上以连续的工艺来制造这类膜, 而且不能使所生产的膜具有需要的特性, 例如高光透射率、低电阻以及对温度和湿度的稳定性。

例如, 在 1999 年 7 月 22 日公布、并通过引用而并入本文的 Choi 等人(Polaroid Corp.)的 PCT 公布号 WO 99/36261 描述了在聚合物(Arton 基底)上沉积 ITO/Au/Ag/Au/ITO 多层膜。在这种多层结构中, Ag 层的厚度为 10-15 nm, 两个 ITO 层的厚度为 35-50 nm。与 ITO/Ag/ITO 多层膜相比较, Au/Ag/Au 夹层在多层结构中用作导电层, 并且由于 1-1.5 nm 的 Au 层防止水或氧进入 Au/Ag 界面区域, 从而表现出了增强的耐腐蚀性。据报告, ITO/Au/Ag/Au/ITO 膜的表面电阻率小于 10 Ω /平方

(Ω/square), 光透射率大于 80%。然而, 这些多层膜的沉积方法要比 ITO/Ag/ITO 膜的沉积方法复杂得多。

授予 Fukuyoshi 等人、而在此处并入本文作为参考的美国专利第 5,667,853 号描述了 InCeO/Ag/InCeO 膜的形成, 在 InCeO/Ag/InCeO 膜中, 氧化铟铈(InCeO 或“ICO”)层的厚度为约 35-50 nm, Ag 层的厚度为约 10-15 nm。InCeO 膜的沉积是通过溅射靶来进行的, 该靶则是通过将 10-30% CeO_2 掺杂到 In_2O_3 中来形成的。铈能够有效地阻止氧原子从 InCeO 膜到 InCeO/Ag 界面层的扩散。另一方面, Ag 层实际包含 1 原子百分数的 Au 和 0.5 原子百分数的 Cu, 从而加强了 Ag 层中的 Ag 原子的稳定性。据报告, InCeO 和 Ag 层的化学组成成分的设计有效地改善了 InCeO/Ag/InCeO 膜的结构稳定性。InCeO/Ag/InCeO 膜表现出了 3-5 $\Omega/\text{平方}$ 的低表面电阻率和大于 90% 的高光透射率。InCeO/Ag/InCeO 膜的沉积也被公开于授予 Fulcuyoshi 等人的美国专利第 6,249,082 号中, 通过这一引用将该专利的内容并入本文。然而, 这些膜的沉积仅能在刚性玻璃基底上进行。该发明并未被用于信息显示器的实际制造中。

制造这类膜的其它方法以及所制造的膜在下列文献中有所描述: 授予 Chiba 等人的美国专利第 4,166,876 号, 授予 Teijin 的美国专利第 4,234,654 号, 授予 Kawazoe 等人的美国专利第 4,345,000 号, 授予 Kawazoe 等人的美国专利第 4,451,525 号, 授予 Nakamura 的美国专利第 4,936,964 号, 授予 Kolpe 等人的美国专利第 5,178,957 号, 授予 Hanada 等人的美国专利第 6,171,663 号, Choi 等人的美国公布专利申请第 US 2001/0050222 号, Staral 等人的 PCT 专利公布号 WO 98/12596, Cheung 的欧洲专利公布号 EP 1041644, 欧洲专利公布号 EP 1155818, 上述所有专利或专利申请在此通过这一引用并入本文。

美国专利第 5,667,853 号中所公开的技术采用了夹在两层氧化铟铈(InCeO)之间的银(Ag)或银-金合金(Ag/Au)。当 Ag 或 Ag/Au 合金被暴露在空气中以及存在水和电压的情况下, Ag 或 Ag/Au 合金是对氧化敏感的。在这些条件下, 该金属易于扩散。这能够导致电短路或可视污点, 从而损害显示器的外观。InCeO 层的使用是一种改进, 使得 Ag 或 Ag/Au 构造更加稳定并使整个层透明。然而, 为了用于平板显示器,

电极需要通过蚀刻而被图案化。有边的边缘便会暴露出 Ag 或 Ag/Au 金属。除非使用某种方式来保护这些金属，否则氧化或腐蚀可从这一位置开始。因此，需要一种用于平板显示器的更加稳定的构造。

此外，Furukawa Metal 公司(日本东京)开发了一种银质合金，此合金甚至在浸于盐水中 24 小时之后仍然抗腐蚀。这种合金(APC)是带有少量钯和铜的银(银 98%，钯 0.5%以及铜 1.5%)。这种材料当前被用来对数字视频光盘(DVD)或压缩光盘(CD)进行金属化处理，以改进反射率。这种应用要求在 DVD 或 CD 生命期内抗氧化。使用这种合金与氧化层结合，提供了光学透明性并改善了甚至在湿法蚀刻的恶劣条件下的透明导电膜的稳定性。

因此，对于平板显示器，还需要一种避免氧化和腐蚀的改进结构。

发明内容

本发明一个方面是一种用于形成复合膜的方法。一般地，一种根据本发明的用于形成复合膜的方法包括：

- 15 (1) 提供一个柔性塑料基底；
- (2) 通过薄膜沉积技术，在该柔性塑料基底上连续沉积多层导电金属膜，该多层导电金属膜包括两个合金层，其中合金选自氧化铟铯(InCeO)和氧化铟锡(ITO)，这两个层包围由银、钯和铜(Ag/Pd/Cu [APC])的合金所制成的单层；和
- 20 (3) 将该复合膜收集在连续的辊中。

优选的是，银、钯和铜合金包括约 98%的银、0.5%的钯和 1.5%的铜。

上述薄膜沉积技术可以是溅射、离子束沉积、化学气相沉积、离子束增强沉积和激光消融沉积(laser ablation deposition)。一种优选的薄膜沉积技术是直流磁控管(DC magnetron)溅射。

典型地，直流磁控管溅射是在一种包含氩以及任选的氧的气氛中进行。氧的浓度可被改变，以优化正在被沉积的薄膜的性质。

该方法可进一步包括下列步骤：在膜沉积之前用等离子体来清洁柔性塑料基底的表面。该方法还可进一步包括一个沉积后的退火步骤。

典型地，柔性塑料基底为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，萘二甲酸

聚乙烯酯(PEN), 聚醚砜 (PES), 聚碳酸酯 (PC), 聚砜, 酚醛树脂, 环氧树脂, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚醚酯, 聚醚酰胺, 乙酸纤维素, 脂肪族聚氨基酯, 聚丙烯腈, 聚四氟乙烯, 聚偏二氟乙烯, 聚(α -甲基丙烯酸甲酯)或脂肪族或环状聚烯烃。脂肪族聚烯烃包括但不必限于高密度聚乙烯 (HDPE), 低密度聚乙烯 (LDPE), 和包括取向聚炳烯(OPP)在内的聚丙烯。环状聚烯烃包括但不必限于聚(二(环戊二烯))。一种优选的柔性塑料基底是环状聚烯烃或聚酯。可以利用一种硬涂层来加强该柔性塑料基底。典型地, 该硬涂层是一种丙烯酸涂层。

本发明的另一方面是借助于根据本发明的方法所形成的复合膜。典型地, 根据本发明形成的复合膜具有优异的性质, 包括高光透射率、低电阻、高表面平滑度、暴露于高温高湿中的高稳定性、高层间粘结力以及湿法和干法蚀刻能力。

本发明的另一个方面是一种新颖的复合膜, 其包括一个涂覆或沉积在柔性塑料基底上的三层金属膜, 其中该复合膜的综合性质包括: 在整个可视区域内的光透射率为至少 80%; 电阻率不大于约 20 Ω /平方, 优选不大于约 10 Ω /平方; 均方根粗糙度不大于约 5 nm; 且在所述三层膜和所述复合膜的其余部分之间的层间粘结力大得足以承受 180°剥落粘结测试 (peel adhesion test)。优选的是, 该复合膜在上述的三层金属膜和柔性塑料基底之间进一步包括一个加强硬涂层, 优选为丙烯酸涂层。该三层金属膜的外层是如上所述的氧化铟锡或氧化铟镉; 而内层是如上所述的银、钯和铜合金。

所述复合膜的一个优选实施方式包括下列性质: 光透射率在整个可见区域内为至少 90%; 电阻率不大于约 5 Ω /平方; 且均方根粗糙度不大于约 2.5 nm。

典型地, 所述复合膜的柔性塑料基底是如上所述的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 萘二甲酸聚乙烯酯(PEN), 聚醚砜 (PES), 聚碳酸酯 (PC), 聚砜, 酚醛树脂, 环氧树脂, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚醚酯, 聚醚酰胺, 乙酸纤维素, 脂肪族聚氨基酯, 聚丙烯腈, 聚四氟乙烯, 聚偏二氟乙烯, 聚 (α -甲基丙烯酸甲酯)或脂肪族或环状聚烯烃。一种优选的柔性塑料基底是环状聚烯烃或聚酯。

本发明的又一方面是一种多层电极/基底结构, 其包括一个根据本

发明制得的蚀刻复合膜。该多层电极/基底结构可以是 LCD、OLED 或 PLED。

导电材料可以是一种发光聚合物。该聚合物可以是聚(对-苯乙炔)(PPV)，聚(二烷氧基苯乙炔)，聚(噻吩)，聚芴，聚(亚苯基)，聚(苯乙炔)，聚(苯胺)，聚(3-烷基噻吩)，聚(3-辛基噻吩)，或聚(N-乙烯基吡啶)。

或者，该多层电极/基底结构可包括一导电材料，该导电材料是发冷光的有机或有机金属材料。该发冷光的有机或有机金属材料可从下列物质构成的组中选择：8-羟基喹啉化物金属离子盐，三价金属喹啉化物络合物，三价金属桥接的喹啉化物络合物，Schiff 基的二价金属络合物，锡(IV)金属络合物，金属乙酰丙酮化物络合物，结合选自于 2-皮考基酮，2-喹哪啶基酮(quinaldylketones)和 2-(邻-苯氧基)吡啶酮的有机配体的金属二齿配体络合物，双膦酸盐(bisphosphonates)，二价金属二氰基二硫脲(maleonitriledithiolate)络合物，分子电荷转移络合物，稀土混合的螯合物，(5-羟基)喹啉金属络合物，以及三喹啉铝。

附图简述

参考下列描述、所附权利要求和所述附图，本发明上述的及其它的特征、方面以及优点将会被更好地理解，附图中：

图 1 分别以二维(图 1 (a)、图 1(c))和三维(图 1 (b)、图 1 (d))方式示出了通过原子力显微镜测定的示例 1 的两个 ITO/AgPdCu/ITO 膜的表面形态和粗糙度的测量结果，样品 173-11 (图 1 (a)和图 1 (b))；样品 173-12 (图 1 (c)和图 1 (d))，扫描尺寸 20×20 μm。

图 2 是一个曲线图，示出了沉积在 HC/Arton 上的示例 1 中 ITO/AgPdCu/ITO 膜的光透射率。

图 3 是一个曲线图，示出了在沉积态的示例 1 的 ITO/AgPdCu/ITO 膜的 AgPdCu 层厚度与光透射率和表面电阻率的关系。

图 4 是一个曲线图，示出了老化后的示例 1 的 ITO/AgPdCu/ITO 膜的 O₂/Ar 比率与表面电阻率和光透射率的关系。

图 5 是一个曲线图，示出了以不同的 O₂/Ar 比率制备的老化后 ITO/AgPdCu/ITO 膜的光透射率。

图 6a、图 6b 示出了 ITO/APC/ITO 膜的表面形态。

图 6a 所示为退火和老化处理后的样品 173-2，图 6b 所示为退火处理后的样品 173-3。

图 7 以二维(图 7a)和三维(图 7b)方式示出了通过原子力显微镜测定的示例 2 中 InCeO/AgPdCu/InCeO 膜的表面形态和粗糙度的测量结果(扫描尺寸 20×20 μm)。

图 8 是一个曲线图，示出了沉积在 HC/Arton 上的示例 2 中 InCeO/AgPdCu/InCeO 膜的光透射率。

图 9 是一个曲线图，示出了沉积在 HC/Arton 上的示例 2 中退火后 InCeO/AgPdCu/InCeO 膜的光透射率。

图 10 是一个曲线图，示出了沉积在 HC/Arton 上的示例 2 中另外的样品 InCeO/AgPdCu/InCeO 膜的光透射率。

图 11 是一个曲线图，示出了沉积在 HC/Arton 上的示例 2 中另外的退火后样品 InCeO/AgPdCu/InCeO 膜的光透射率。

图 12 是一个曲线图，示出了沉积在 HC/Arton 上的示例 2 中老化后(a)以及退火和老化后(b)的 InCeO/AgPdCu/InCeO 膜的光透射率。

图 13 是一个曲线图，示出了采用胶带 810 进行的 180°剥落测试结果的平均力：图 13a 所示为老化后样品；图 13b 所示为退火和老化后样品。

图 14 是一显微照片，示出了交叉划线剥落测试之后的 InCeO/AgPdCu/InCeO 膜的表面形态。

具体实施方式

本发明提供了一种例如为了开发柔性显示电极，而在柔性塑料基底上沉积高度导电的透明金属膜的辊到辊沉积(roll-to-roll deposition)方法，以及通过这样的方法制得的膜。这些膜特别适用于平板显示器、太阳能电池板、辐射背光结构以及其它应用中所使用的透明导电层(TCL)。本发明还提供了一种复合膜，该复合膜所具有的平衡性质包括：在整个可见区域内的光透射率为至少 80%；电阻率不大于约 20 Ω/平方，更优选则为不大于约 10 Ω/平方；均方根粗糙度不大于约 5 nm；以及金属膜和该复合膜中其余部分之间的层间粘结力大得足以承受

180°剥落粘结测试。在本专利申请的说明书和权利要求书中所使用的术语“复合膜”指的是柔性薄片，该柔性薄片是由导电金属膜和柔性塑料基底构成的复合体，其中该金属膜沉积或形成于该柔性塑料基底上。优选的高度导电透明金属材料包括一个三层膜，其中两个外层是选自氧化铟铯(InCeO)和氧化铟锡(ITO)的合金，而内层是银、钯和铜(Ag/Pd/Cu)的合金。一种特别优选的银、钯和铜合金包括约 98%的银、约 0.5%的钯和约 1.5%的铜。优选的是，该复合膜在薄导电金属膜和柔性塑料基底之间进一步包括一个加强的硬涂层。

I. 用于辊到辊沉积的方法

10 A. 薄膜沉积方法

(1) 一般地说，用于形成本发明复合膜的方法包括：提供柔性塑料基底；

(2) 通过薄膜沉积技术，将上述的多层导电金属膜连续地沉积在该柔性塑料基底上，从而形成复合膜；以及

15 (3) 将该复合膜收集在连续的辊中。

多层导电金属膜的外层是氧化铟铯(InCeO)或氧化铟锡(ITO)。多层导电金属膜的内层是银、钯和铜(Ag/Pd/Cu)的合金，如上所述。典型地，银、钯和铜的合金包括约 97%至 99%的银，约 0.3%至约 0.8%的钯以及约 1.2%至约 1.8%的铜。优选的是，银、钯和铜的合金包括约 98.5%的银、约 0.5%的钯以及约 1.5%的铜。

20 该薄膜沉积技术可以是溅射、离子束沉积、化学气相沉积、离子束增强沉积或激光消融沉积。优选地，该薄膜沉积技术是直流磁控管溅射。

对于直流磁控管溅射而言，溅射是以约 300 瓦至约 2000 瓦的最大溅射功率进行的。对于 ITO 层的溅射而言，溅射功率优选为约 600 瓦至约 800 瓦；更优选的则是，该溅射功率为约 600 瓦。对于 ICO 层的溅射而言，优选地，该溅射功率为约 600 至 800 瓦。对于 Ag 合金层的溅射而言，该溅射功率通常为约 60 瓦至约 100 瓦。当外部层为 ITO 时，用于溅射 Ag 合金层的溅射功率优选为约 70 瓦至约 100 瓦，更优选地则是约 80 瓦至约 100 瓦。当外部层为 ICO 时，用于溅射 Ag 合金层的

溅射功率优选为约 70 瓦至约 90 瓦。

典型地，直流磁控管溅射的沉积距离为约 2 英寸至约 12 英寸。直流磁控管溅射的沉积距离优选为约 9 英寸至约 11 英寸。更优选的是，直流磁控管溅射的沉积距离为约 10 英寸。可调整该沉积距离，而使之成为对所用的沉积系统来说是最佳的。

典型地，直流磁控管溅射是在一种气氛中进行的，此种气氛包含氩以及可选择的氧，并具有 2-4 mT 的压力或对于所用沉积腔而言为最佳的压力。优选的是，该气氛包含用于 ICO 或 ITO 层溅射的氧，并包含仅用于 Ag 合金层溅射的氩。对于 ITO 层的溅射，更优选的是，氧的流速为从大约 0.2 至大约 3.75 标准立方厘米毫升(standard cubic centimillitor)。对于 ICO 层的溅射，更优选的是，氧的流速为从大约 0.2 至大约 2.0 标准立方厘米毫升。优选地，氩的流速为从大约 5.0 至大约 20.0 标准立方厘米毫升。进一步更优选的则是，氩的流速为约 10 标准立方厘米毫升。也可调整气流，而使其对于所用的腔尺寸和沉积过程的规模来说是最佳的。

典型地，沉积期间的线速度高达 4 英尺/分钟。对于 ITO 层的沉积，该线速度优选为从大约 0.3 英尺/分钟至大约 1.2 英尺/分钟，更优选地为从大约 0.7 英尺/分钟至大约 1.0 英尺/分钟。对于 ICO 层的沉积，该线速度优选为从大约 0.3 英尺/分钟至大约 1.2 英尺/分钟，更优选地为从大约 0.7 英尺/分钟至大约 0.8 英尺/分钟。对于 Ag 合金层的溅射，该线速度优选为 0.7 至 0.8 英尺/分钟。在沉积中，调节该线速度来控制 ICO 或 ITO 以及 Ag/Pd/Cu 层的厚度。也可调整该线速度，而使其对于所用的靶尺寸和沉积工艺的尺度来说是最优的。

在一个优选实施方式中，沉积发生在柔性塑料基底的一个 12 英寸宽的网 (web) 上，有 4 个由冷却水源来冷却的磁控管溅射源，且靶的直径为 6 英寸。其它合适的装置是公知的。

B. 复合膜的结构

所述薄导电金属膜具有 InCeO 或 ITO 外层，以及 Ag/Pd/Cu 合金内层，如上所述。典型的是，InCeO 或 ITO 层的厚度为约 10 nm 至约 60 nm，而 Ag/Pd/Cu 层的厚度为约 5 nm 至约 20 nm。优选的是，InCeO 或 ITO

层的厚度为约 30 nm 至约 45 nm, 而 Ag/Pd/Cu alloy 层的厚度为约 12 nm 至约 16 nm。

典型地, 当外层为 InCeO 时, 该 InCeO 层的组成成分与 InCeO 靶近似, 且具有一种无定形结构(amorphous structure)。退火后, 该 InCeO 膜仍然具有无定形结构。

该柔性塑料基底可以是任何柔性的自支撑式塑料膜, 其支撑薄导电金属膜。“塑料”是指高聚物, 通常由聚合的合成树脂制成, 其可与其它成分, 例如固化剂、填料、增强剂、着色剂以及增塑剂相合并。塑料包括热塑性材料和热固性材料。

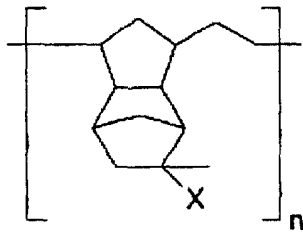
为了成为自支撑式的, 柔性塑料膜必须具有足够的厚度和机械整体性, 但是不应该厚到变成刚性的程度。典型地, 柔性塑料基底是复合膜中最厚的层(例如厚度为 200 μm)。因此, 该基底在很大程度上决定了充分构造后的复合膜的机械和热稳定性。因此, 一种优选的示例性柔性基底是由这样的材料制成的: 该材料可在 130°C 稳定 6 小时, 抗 1"心轴跟踪(mandrel tracking), 且铅笔硬度(pencil hardness)> 2H。

该柔性塑料基底材料的另一个重要属性在于其 Tg 值。Tg 被定义为玻璃转换温度, 塑料材料在此温度下将从玻璃态转变到橡胶态。它可包括在材料能够实际流动之前的一个范围。用于柔性塑料基底的合适材料包括具有相对低的玻璃转换温度 (最高达 150°C) 的热塑性塑料, 以及具有相对高的玻璃转换温度(150°C 以上)的材料。用于该柔性塑料基底的材料的选择因素例如取决于制造工艺条件(例如沉积温度和退火温度), 以及后生产条件(例如在显示器制造商的生产线中)。下面将讨论的某些塑料基底能够经受较高的处理温度, 可达至少 200°C(有些可达 300 至 350°C)而不损坏。

典型地, 该柔性塑料基底是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 萘二甲酸聚乙烯酯 (PEN), 聚醚砜(PES), 聚碳酸酯 (PC), 聚砜, 酚醛树脂, 环氧树脂, 聚酯, 聚酰亚胺, 聚醚酯, 聚醚酰胺, 乙酸纤维素, 脂肪族聚氨酯, 聚丙烯腈, 聚四氟乙烯, 聚偏二氟乙烯, 聚(α -甲基丙烯酸甲酯)或者脂肪族或环状聚烯烃。脂肪族聚烯烃包括但不必限于高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和包括取向聚丙烯(OPP)在内的聚丙烯。环状聚烯烃包括但不必限于聚(二)环戊二烯)。一种优选的柔

性塑料基底是环状聚烯烃或聚酯。

各种环状聚烯烃适合该柔性塑料基底。实施例包括 Japan Synthetic Rubber Co., Tokyo, Japan 制造的 Arton; Zeon Chemicals L.P., Tokyo Japan 制造的 Zeanor™; 以及 Celanese A.G., Kronberg Germany 制造的 Topas™。Arton 是聚(二(环戊二烯))缩聚物, 其是聚合物膜, 并具有如下通式:



其中 X 是极性基团。

或者, 该柔性塑料基底可以是一种聚酯。一种优选的聚酯是芳香族聚酯, 例如 Arylite。

可以利用一硬涂层来加强该柔性塑料基底。这种硬涂层的厚度通常为约 1 μm 至约 15 μm , 优选为约 2 μm 至约 4 μm , 且可以通过适当可聚合材料的自由基聚合(通过热或紫外线辐射引发)而得到。可以根据基底来使用不同的硬涂层。如果基底是聚酯或 Arton, 一种特别优选的硬涂层是被称为“Lintec”的涂层。Lintec 包含紫外线固化的丙烯酸聚酯和硅胶; 当沉积于 Arton 上时, Lintec 的表面组成为: C, 35 %原子; O, 45 %原子; 以及 Si, 20 %原子, 不含 H。另一种特别优选的硬涂层是由 Tekra Corporation, New Berlin, Wisconsin 在商标“Terrapin”下所销售的丙烯酸涂层。

本申请人已经注意到硬涂层在复合膜的某些性质上提供了显著改善, 例如提高了透明导电金属膜与硬涂层之间的层间粘结力, 降低了复合膜的粗糙度。硬涂层的重要影响可包括改善了表面形态(硬涂层起到平面化层的作用, 降低了粗糙度)以及导电金属层和丙烯酸硬涂层间化学结合。如果要对该复合膜进行激光蚀刻从而形成电极, 那么该硬涂层能够有助于蚀刻过程, 如 2001 年 11 月 13 日提交的、同样被转让的美国专利申请序列号 10/008,808 中所论述的。

C. 沉积前清洁步骤

一种根据本发明的方法可进一步包括一沉积前清洁步骤。这一步骤包括在膜沉积之前，利用等离子体来清洁该柔性塑料基底的表面这一步骤。等离子体可以是 Ar + O₂、Ar 或 Ar + N。也可使用其它气体的等离子体。根据本发明，利用沉积前等离子体步骤能够改善复合膜的层间粘结力。

D. 沉积后退火步骤

一种根据本发明的方法可进一步包括一沉积后退火步骤。典型地，该沉积后退火步骤包括在介于约 130°C 和约 250°C 之间的温度下，对该膜进行约 0.5 小时至约 2 小时的退火。沉积后退火是在环境条件下进行的。根据本发明，利用沉积后退火步骤能够改善复合膜的层间粘结力。

与用于玻璃基结构的、授予 Fukuyoshi 的美国专利第 5,667,853 号的退火处理不同的是，本发明的退火处理的温度受到复合膜性质的限制。已经发现这一退火处理在很多情况下显著改善了层间粘结力。在确定合适的退火条件时，也必须考虑复合膜的某些外表性质(appearance properties)、醒目的颜色和亮度。这些影响将在各个实施例中详细讨论。

E. 复合膜的期望性质

典型地，该复合膜所具有的光透射率在可见光波长参考点处为至少 80%。优选的是，该光透射率为至少约 90%。

典型地，该复合膜的电阻率不大于约 20 Ω/平方。优选的是，该复合膜的电阻率不大于约 10 Ω/平方。更优选的则是，该复合膜的电阻率不大于约 5 Ω/平方。

典型地，该复合膜所具有的均方根粗糙度不大于约 5 nm。优选的是，该复合膜的均方根粗糙度不大于约 2.5 nm。更优选则是，该复合膜的均方根粗糙度不大于约 1.3 nm。

典型地，该复合膜是稳定的，可暴露在 60°C、相对湿度 90% 的环境中达 500 小时。

优选的是，该复合膜的层间粘结力足够地大，能经受 180°剥落粘结测试。该测试的进一步的细节将在后文的实施例中给出。层间粘结

力是使用复合膜时的一个关键性质，其中该复合膜老化时或者在处理期间，在该构造的导电金属膜和其它膜之间可能出现分离的倾向。如上所述，利用沉积前等离子体清洁、沉积后退火或者在该复合膜中使用硬涂层，能够改善根据本发明的复合膜的层间粘结力。

- 5 优选的是，该复合膜是可进行湿法和干法蚀刻的；或者，包括硬涂层的复合膜是可激光蚀刻的。蚀刻通常被用来使 TCL 图案化，以使用于平板显示器和其它用途。将 Ag/Pd/Cu 合金用作多层金属膜内层的一个显著优点是提高了蚀刻后抗氧化或抗腐蚀的能力。

10 优选的是，该复合膜的亮度 L 为至少约 80.0%，红绿偏移 a 为约 0 至约 -7.00，且蓝黄偏移 b 为约 0 至约 7.00。关于测量亮度、红绿偏移和蓝黄偏移的进一步的细节将在实施例中给出。

II. 通过本发明的方法制得的复合膜

本发明的另一方面是用上述方法制得的复合膜。优选地，薄膜沉积技术是上面所述的直流磁控管溅射。

- 15 优选地，直流磁控管溅射是在一种包含氩和氧的气氛中进行的。

优选地，该柔性塑料基底是环状聚烯烃。

20 该复合膜优选具有上面所述的期望性质，包括高光透射率、低电阻、低均方根粗糙度、在高相对湿度下的高温稳定性以及高层间粘结力。优选的是，该复合膜可进行湿法和干法蚀刻；或者，如果使用了硬涂层，该膜最好是可激光蚀刻的。

25 本发明的另一方面是一种复合膜，其包括涂覆或沉积在柔性塑料基底上的三层金属膜(如上所述)，其中该复合膜：(1) 在可见区域具有至少 80% 的光透射率；(2) 所具有的电阻率不大于约 $20 \Omega/\text{平方}$ ，优选不大于约 $10 \Omega/\text{平方}$ ，更优选则是不大于约 $5 \Omega/\text{平方}$ ；(3) 所具有的均方根粗糙度不大于约 5 nm，优选不大于约 2.5 nm，更优选则是不大于约 1.3 nm；以及(4)在该复合膜的三层金属膜和其它部件之间的层间粘结力大得足以经受 180° 剥落粘结测试。优选的是，在本发明的这一方面，通过可见区域的光透射率为至少 90%，电阻率不大于约 $5 \Omega/\text{平方}$ ，且均方根粗糙度不大于约 2.5 nm。更优选的是，该复合膜的均方根粗
30 糙度不大于约 1.3 nm。在本发明的这一方面中，该复合膜可进一步包

括一个位于三层金属膜和柔性塑料基底之间的加强硬涂层。典型地，该加强硬涂层是丙烯酸涂层。典型地，该柔性塑料基底如上所述。

III. 多层电极/基底结构

本发明的另一方面是一种多层电极/基底结构，其包括根据本发明的复合膜即根据上述方法而制得的复合膜，该复合膜已经被湿法蚀刻或干法蚀刻而形成电极。于2001年11月13日提交的、被同样转让的美国专利申请序列号10/008,808公开了一种优选的干法蚀刻方法。

该多层电极/基底结构可以是 OLED 或 PLED。优选的是，该多层电极/基底结构的表面粗糙度小于约 8 nm。更优选的是，该多层电极/基底结构的表面粗糙度小于约 5 nm。而更优选的则是，该多层电极/基底结构的表面粗糙度小于 2.5 nm。

优选的是，该多层电极/基底结构的驱动电压小于约 20 伏特。

该多层电极/基底结构可包含导电材料，该导电材料是发光聚合物。

典型地，该发光聚合物选自以下一组物质：聚对苯乙炔 (PPV)，聚(二烷氧基苯乙炔)，聚(噻吩)，聚芴，聚(亚苯基)，聚(苯乙炔)，聚(苯胺)，聚(3-烷基噻吩)，聚(3-辛基噻吩)，和聚(N-乙烯基吡唑)。优选地，该发光聚合物为聚(对-苯乙炔)(PPV)或聚芴。在另一种替换方案中，多层电极/基底结构包含导电材料，该导电材料是发光有机(luminescent organic)或有机金属的金属材料。

该发光有机或有机金属的金属材料通常选自下列物资构成的组中：8-羟基喹啉化物金属离子盐，三价金属喹啉化物络合物，三价金属桥接的喹啉化物络合物，Schiff基的二价金属络合物，锡(IV)金属络合物，金属乙酰丙酮化物络合物，结合选自于2-皮考基酮，2-喹哪啶基酮(quinaldylketones)和2-(邻-苯氧基)吡啶酮的有机配体的金属二齿配体络合物，双膦酸盐(bisphosphonates)，二价金属二氰基二硫纶(maleonitriledithiolate)络合物，分子电荷转移络合物，稀土混合的螯合物，(5-羟基)喹啉金属络合物，以及三喹啉铝。

该多层电极/基底结构可以被结合到装置、如触摸板或柔性电路中，以及其它具有透明导电层(TCL)的装置中。

本发明是通过下列实施例来说明的。这些实施例仅用于解释说明

的目的，并不意味着限制本发明。

示例1

辊到辊方式的沉积以及 ITO/APC/ITO 膜层的表征

I. 沉积和表征

- 5 基底材料是被硬涂层(HC/Arton)所涂覆的 Lintec Arton。表 1 列出了 Lintec Arton 的性质。Lintec Arton 上的硬涂层的表面组分中，有：35%原子的 C，45%原子的 O，以及 20%原子的 Si，不含氢，并且含有紫外线固化的丙烯酸酯和硅胶。

表 1: HC/Arton 板的性质

材料	级别	厚度 (μm)	表面 RMS (nm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	阻挡性 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$) ($^{\circ}\text{C}/\text{RH}$)	表面能 (mN/M)	T % (@ 550 nm)
HC/Arton (Lintec)	CHC-PN188W PFW	188	1.3	171	31.4 (40/100)	36.3	91.4

- 10 以 DC 磁电管溅射模式和辊到辊的基底输送方式，采用艾利溅射系统(Avery Sputtering System)进行沉积实验。

- 沉积腔的基础压力为 1.54×10^{-3} mT，并且工作或沉积压力为 2.4-3.1 mT。在进行膜层沉积之前，用 Ar+O₂ 等离子体来清洁塑料辊，从而对塑料的表面化学进行改性。用于等离子清洁的溅射功率为 1200 W，而
15 O₂/Ar 的气体流速比为 5/50 sccm。

- 为沉积 ITO 膜层，采用 600 至 800 W 的功率来对 In₂O₃-10% SnO₂ 靶进行溅射。在该沉积过程中，O₂/Ar 的气体流速比被控制在(0-3.75)/10 sccm 的范围内，而且塑料辊的线速度被控制在大约 0.3 至 1.2 英尺/分钟。通过用 70 至 100 W 的功率溅射 Ag-0.5% Pd-1.5% 的 Cu 靶，来沉
20 积合金 Ag 层。溅射气体是流速为 10 sccm，而线速度为约 0.7 至 0.8 英尺/分钟的 Ar。线速度受到调节以控制沉积膜层的厚度。对于 ITO 和 AgPdCu 层，塑料和靶之间的距离均为 10 英寸。

- 为达到膜的最佳性能，而使得 ITO/APC/ITO 膜的表征与沉积工艺过程相关。利用偏振光椭圆率测量仪来测量 ITO/APC/ITO 膜的厚度和
25 折射率。化学组成成分是由 XPS 光谱表征的。利用 Digital Instruments 公司的 Nanoscope III 型原子力显微镜(AFM)以及光学显微镜来观察和评价表面形态和粗糙度。表面电阻率是利用 4 探针导电率测试器

(Loresta)来测量的。采用紫外线/可见光光谱仪(UV/VIS)和色度计(Hunter)来测量可见光透射率并表征沉积膜的颜色和亮度。

通过采用 3M 胶带 810 的交叉擦刮和 180°剥落测试方法来评价这些膜的层间粘结力。测量长度为 1 英寸，且十字头的速度为 12 英寸/分钟。在这一测试之前，将该胶带保持在样品表面，停留时间达 20 小时。在该测试期间，叠层压力为 4，并使用 1/2 磅的辊子。

对沉积在不同塑料上的 ITO/APC/ITO 膜进行退火和老化的后处理，以调查对性质、界面粘力和结构稳定性的影响。在温度为 150°C 的空气中进行 120 分钟的退火处理。在 60°C、相对湿度(RH)90%的条件下进行 500 小时的老化处理。

II. 厚度、组成成分和形态

在沉积试验中，除了一个样品中的 ITO 层是在 1000 W 的功率下形成的之外，在 ITO、APC 和 ITO 层的沉积中所使用的溅射功率分别为大约 600、80 至 100 和 600 W。在 ITO 膜的沉积中，线速度为 0.7 至 1.0 英尺/分钟，在 APC 层的沉积中为 0.7 至 0.8 英尺/分钟。调节溅射功率和线速度来控制 ITO 和 APC 层的厚度。表 2 示出了溅射功率、O₂/Ar 气体流速比以及所有沉积态 ITO/APC/ITO 膜的厚度。在 APC 层的沉积中，对于样品 173-1 至 173-7 Ar 流速为 10 sccm，对于其它样品 Ar 流速为 9 sccm。

20

表 2. 沉积条件和膜的厚度

样品 标识卡	功率 (W)			O ₂ /Ar (sccm)	厚度 (nm)		
	ITO _{top}	APC	ITO _{bottom}		顶部	APC	底部
173-1	650	90	650	1.0/10	46.7	13.6	43.6
173-2	600	90	600	0.6/10	45.4	12.5	49.6
173-3	1000	85	1000	0.6/10	53.2	13.6	50.3
173-4	600	80	600	1.0/10	39.7	14.3	38.2
173-5	600	80	600	1.0/10	45.5	14.4	33.0
173-6	600	80	600	1.0/10	45.6	15.0	59.9
173-7	600	90	600	1.0/10	43.7	15.8	55.4
173-8	600	90	600	0.4/10	44.3	15.7	42.1
173-9	600	90	600	1.0/10	45.9	19.4	46.8
173-10	600	90	600	1.2/10	41.5	14.6	49.6
173-11	600	100	600	1.2/10	45.7	15.3	43.1
173-12	600	100	600	3.0/8	42.0	15.5	38.9
173-13	600	100	600	2.0/9	41.7	15.0	42.5
173-14	600	100	600	3.0/8	42.6	16.2	32.5

ITO/APC/ITO 膜的化学组成成分是利用 XPS 技术来表征的。首先通过 Ar^+ 束对顶部 ITO 层进行 2' 分钟的溅射蚀刻，然后收集 XPS 光谱来计算膜的组成成分。为了提高 ITO/APC/ITO 膜的光透射率，在 ITO 层沉积期间将氧的流速从 0.4 sccm 提高到 3 sccm。顶部 ITO 层和退火后的 ITO 层中所获得的物质分别如表 3 和表 4 所示。可看出，无论是 O_2 流速增加到 3.0 sccm 或者是对该膜在 150°C 下进行两小时的退火，O、Sn 和 In 的浓度并未出现明显变化。

表 3. 顶部 ITO 膜的表面组成成分

样品 标识	溅射功率 (w)	O_2 流速 (sccm)	%原子		
			O	Sn	In
173-7	600	1.0	55.7	3.2	41.1
173-11	600	1.2	55.9	3.1	41.0
173-13	600	2.0	55.4	3.5	41.0
173-12	600	3.0	55.7	3.7	40.6

表 4. 退火后的顶部 ITO 膜的表面组成成分

样品 标识	溅射功率 (w)	O_2 流速 (sccm)	%原子		
			O	Sn	In
173-7	600	1.0	55.1	3.1	41.8
173-11	600	1.2	54.9	3.4	41.6
173-13	600	2.0	55.2	3.5	41.3
173-12	600	3.0	55.4	3.6	42.0

10 利用标度为 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 的 AFM 仪来观察 ITO/APC/ITO 膜的表面形态和粗糙度。图 1 示出了在不同沉积气氛中合成的 ITO/APC/ITO 膜的表面形态。可以看出，这些膜的表面非常平滑。

15 表 5 中示出了利用 AFM 技术测定的均方根(RMS)粗糙度。可看出，所有 ITO/APC/ITO 样品非常光滑，RMS 为约 1.2 nm。在 ITO 层沉积期间， O_2 压力或流速的变化对 ITO/APC/ITO 膜的表面形态和粗糙度似乎没有明显影响，如图 1 和表 5 中的数据所示。

表 5. 样品编号、扫描尺寸、RMS 和 R_{max} 值。

样品 标识	O_2 流速 (sccm)	扫描尺寸 (μm)	R_q (nm)	R_{max} (nm)
173-7	1.0	20×20	1.22	20.1
173-11	1.2	20×20	1.19	13.4
173-13	2	20×20	1.22	11.6
173-12	3	20×20	1.17	11.0

III. ITO/APC/ITO膜的性质

在氧化物/金属/氧化物的透明超导(TSC)膜设计中, 金属(例如 Ag 或其合金)层用来提高导电率, 而作为保护层, 顶部和底部氧化膜被选择成具有高折射率以提高 TSC 膜的光透射率。为了达到低于 $5 \Omega/\text{平方}$ 的表面电阻率, TSC 膜中的高度导电率金属层(Ag 或其合金)应该具有足够的厚度。另一方面, 提高氧化层的厚度能够增强光透射率, 但也会影响 TSC 膜的表面电阻率。通常, ITO、 SnO_2 、ICO、非晶 InTiO 等是用作透明氧化膜的良好候选物质。当 ITO 被用作 TSC 电极中的氧化膜时, 对于沉积无色 ITO 膜并由此而提高所形成的 ITO/APC/ITO 膜的光透射率来说, 在沉积中提高 O_2 压力或流速是一种良好的方式。

在这个方案中, ITO/APC/ITO 膜可能是在不同的反应 O_2/Ar 气体比率下和以不同的层厚度来制备的, 为的是实现光学电学性质的最佳组合。对所有沉积样品进行 150°C 下的 2 小时后退火处理, 然后对沉积态的和已退火的样品进行 60°C 、90% RH、500 小时的老化处理。表 6 示出了沉积态的和已退火的 ITO/APC/ITO 样品的表面电阻率、在 550nm 波长处的光透射率和颜色。这些数据是在 $\phi 4$ 英寸的范围内由测量每一样品而得到的平均值。

表 6. 在 HC/Arton 上沉积态的和已退火的 ITO/APC/ITO 膜的性质

样品	沉积态的					退火后的				
	R ($\Omega/\text{平方}$)	T (%)	颜色			R ($\Omega/\text{平方}$)	T (%)	颜色		
标识号			L	a	b			L	a	b
173-1	5.60	79.88	62.06	-4.01	18.53	4.68	80.75	66.17	-5.68	19.01
173-2	6.49	78.72	62.04	-4.29	9.15	5.90	79.27	66.98	-6.24	17.06
173-3	6.51	63.72	58.22	-0.66	21.32	6.57	69.97	62.57	-3.33	21.01
173-4	6.81	79.02	67.62	-5.16	13.18	6.51	84.85	73.65	-7.48	12.14
173-5	6.73	82.09	69.83	-5.17	4.770	7.06	85.87	72.57	-5.86	7.780
173-6	6.52	81.05	68.95	-5.89	14.99	6.94	86.26	77.44	-6.52	17.62
173-7	6.00	76.92	65.84	-6.56	5.370	5.41	81.42	71.21	-6.96	2.740
173-8	5.73	76.18	65.36	-7.07	9.010	5.97	81.32	70.61	-5.70	4.740
173-9	4.75	74.47	64.25	-7.39	3.300	4.26	78.52	69.50	-8.42	2.050
173-10	4.54	73.41	64.90	-7.87	8.600	4.38	81.56	70.80	-8.32	7.020
173-11	3.73	81.15	64.02	-8.92	9.230	3.53	81.15	70.93	-9.65	8.250
173-12	3.65	77.84	68.63	-10.45	8.340	3.10	84.02	73.32	-8.48	3.700
173-13	3.77	75.24	68.08	-9.92	10.85	2.98	80.98	71.67	-9.85	11.75
173-14	3.77	80.95	71.27	-9.38	6.610	3.04	83.10	72.88	-9.37	7.440

表 6 中的数据表明, 沉积态的 ITO/APC/ITO 膜能够达到低于 $5 \Omega /$ 平方的表面电阻率, 如样品 173-9 至 173-14 所列出的数据所示。然而, 沉积态的 ITO/APC/ITO 膜具有相对较低的光透射率($T < 85\%$)和亮度 ($L < 75\%$)。而且, ITO/APC/ITO 膜表现出浅黄绿色, 这可以根据颜色
5 数据“a”和“b”推断出。这种低光透射率和浅颜色的原因可能是由于 ITO 膜的折射率比 ICO 膜的更低。

与沉积态膜的测量结果相比, 表 6 中的数据表明后退火处理改善了 ITO/APC/ITO 膜的性质。首先可看出, 对于几乎所有的 ITO/APC/ITO 样品, 退火处理导致光透射率和亮度明显提高, 平均约为 4-5%。通过
10 退火处理, 能够将最大光透射率提高 85%以上, 如表 6 中的数据所示。同时, ITO/APC/ITO 膜的表面电阻率则被降低。对于样品 173-9 至 173-14 来说, 表面电阻率的降低更为明显, 原因是这些样品的表面电阻率从沉积状态的 $3.65-4.75 \Omega /$ 平方下降到已退火膜的 $2.98-4.26 \Omega /$ 平方。与表 2 中所示的数据联系起来, 便可看出, 以高 O_2 流速沉积的
15 ITO/APC/ITO 膜在提供光透射率和降低表面电阻率方面表现出明显的变化。然而, 退火对颜色变化似乎不具有明显的影响, 因为退火后的 ITO/APC/ITO 膜与沉积态的样品相比仍然具有相同甚至更高的颜色数据, 这可从表 6 的数据中看出。

图 2 示出了列于表 6 中的某些已退火 ITO/APC/ITO 膜的光透射率。
20 这些样品在 550 nm 波长处的光透射率至少在 80%以上, 这与 Polaroid Corporation, USA (国际专利申请 WO99/36261)所报告的结果是一致的。

表 7 示出了从所有老化后样品测量得到的表面电阻率、光透射率和颜色数据, 这些老化后样品是沉积态的和已退火的 ITO/APC/ITO 膜。将表 6 和表 7 中沉积态的样品和已退火的样品的数据相比, 可以看出,
25 已老化样品的表面电阻率非常接近于没有老化的样品的表面电阻率。这就意味着老化并不会使 ITO/APC/ITO 膜的表面电阻率产生明显变化。然而, 老化处理会使光透射率明显提高, 特别是对于某些沉积态的样品(例如 173-12 和 173-14), 光透射率提高了 7-10%。此外, 老化处理会稍稍提高亮度并明显降低颜色, 如表 7 中的“L”值增加, 而“a”
30 和“b”值下降。关于老化处理的影响, 表 6 和表 7 中的数据示出了已退火样品的性质总是比沉积态的样品更好, 这说明了后退火对于

ITO/APC/ITO 膜性质改善的重要性。虽然在此并不讨论退火和老化对 ITO/APC/ITO 膜性质影响的机理，在老化和退火处理中的氧化性的气氛可表明氧浓度对良好性质的 ITO/APC/ITO 膜的形成的作用。

表 7. 老化处理后的沉积态和已退火 ITO/APC/ITO 膜的性质

样品 标识 号	沉积态					已退火				
	R (Ω /平方)	T (%)	颜色			R (Ω /平方)	T (%)	颜色		
			L	a	b			L	a	b
173-1	5.27	79.95	67.15	-6.62	15.04	5.19	87.45	72.23	-5.88	8.500
173-2	6.41	78.46	64.74	-4.99	16.79	6.33	81.96	67.93	-5.81	12.02
173-3	7.14	71.43	61.13	-3.37	23.41	6.57	73.00	63.90	-4.04	20.72
173-4	7.00	83.96	69.10	-5.46	6.840	6.73	86.78	72.09	-6.55	6.930
173-5	6.73	82.24	67.92	-4.01	4.260	6.65	87.30	72.98	-4.06	3.780
173-6	6.82	83.43	68.87	-3.16	4.800	6.69	89.70	75.62	-5.98	10.01
173-7	6.08	79.73	67.23	-5.06	5.940	5.60	83.20	68.63	-5.11	1.230
173-8	5.92	79.70	65.94	-4.90	5.260	5.51	83.80	69.50	-5.55	2.380
173-9	4.95	78.13	65.23	-5.85	1.470	4.21	82.89	68.64	-6.10	-0.90
173-10	4.87	82.98	68.46	-5.65	2.630	3.97	84.59	70.65	-7.18	2.590
173-11	3.57	80.27	68.86	-5.40	2.200	3.24	84.06	70.93	-8.63	3.030
173-12	3.40	87.15	72.33	-7.06	-0.180	2.92	86.59	71.91	-8.16	1.060
173-13	3.89	87.49	72.48	-7.59	3.210	3.32	84.15	73.08	-7.54	3.720
173-14	3.24	87.89	73.50	-7.24	0.410	2.75	84.74	72.01	-8.54	3.270

- 5 将层厚度和 O_2/Ar 气体比率(表 2)与性质(表 6 和表 7)联系起来，可以发现，具有低表面电阻率和高光透射率的 ITO/APC/ITO 膜的形成很大程度上取决于沉积条件。表 8 示出了顶部 ITO 膜的膜层厚度对已退火 ITO/APC/ITO 膜的表面电阻率和光透射率的影响。所选择的样品是以 0.6 至 1.2 的 O_2/Ar 气体比率制备的。除了样品 173-3 的 ITO 是在 1000
- 10 W 的功率下沉积的以外，APC 层的溅射功率为 80 至 100 W，ITO 层的溅射功率为 600 W。可以看出，当 APC 层的厚度约为 13.6 至 15.8 nm，顶部 ITO 厚度从 39.7 nm 增加到 53.2 nm，对于所形成的 ITO/APC/ITO 膜的表面电阻率和光透射率的影响并不是一致的。当这些样品中的顶部 ITO 厚度的变化正好是大约 ± 7 nm 时，与其它沉积条件相比，对
- 15 性质没有明显的影响。

表 8. ITO 和 APC 层的厚度与沉积参数(已退火)

样品标识卡	173-4	173-10	173-7	173-5	173-6	173-11
顶部ITO (nm)	39.7	41.5	43.7	45.5	45.6	45.7
APC 层 (nm)	14.3	14.6	15.8	14.4	15.0	15.3
R (Ω /平方)	6.51	4.38	5.41	7.06	6.94	3.53
T (%)	84.85	81.56	81.42	85.87	86.26	81.15
对ITO的O ₂ /Ar (sccm)	1.0	1.2	0.6	1.0	1.0	1.2
对APC的功率 W	80	90	85	80	80	100

与 ITO 层的影响相比, APC 层厚度的变化对 ITO/APC/ITO 膜的性质具有更多的系列影响。图 3 示出了沉积态的 ITO/APC/ITO 膜的表面电阻率和光透射率, 这些膜是在不同的 APC 厚度条件下形成的。这些样品的 ITO 层厚度和沉积条件示于表 9 中。

表 9. ITO/APC/ITO 膜的制备和表征

样品 ID	173-2	173-1	173-5	173-6	173-7	173-9
顶部ITO (nm)	45.4	46.7	45.5	45.6	43.7	45.9
APC (nm)	12.5	13.6	14.4	15.0	15.8	19.4
R (Ω /平方)	6.49	5.60	6.73	6.52	6.00	4.75
T (%)	78.72	79.88	82.09	81.05	76.92	74.47
对ITO的O ₂ /Ar (sccm)	0.6	1.0	1.0	1.0	0.6	1.0
对APC的功率 (W)	90	90	80	80	85	90

图 3 和表 9 中的数据显示, 当 ITO 层为约 45 nm 厚时, APC 厚度从 12.5 nm 增加到 19.4 nm, 从而导致表面电阻率从 6.73 Ω /平方下降到 4.75 Ω /平方, 光透射率从 82.09% 下降到 74.47 %。在已退火和已老化的 ITO/APC/ITO 样品中也可发现相同的变化趋势。进一步地分析表 2、表 6 和表 7 中的数据, 可发现, 要使 ITO/APC/ITO 膜具有低于 5 Ω /平方的表面电阻率, 厚度为约 15 nm 的 PAC 层和薄于 44 nm 的 ITO 层是必要条件。这可由样品 173-9 至 173-14 的测量数据来确定, 如表 6、表 7 和表 9 所示。

然而, 影响 ITO/APC/ITO 膜性质的最重要因素是用于沉积 ITO 层的 O₂/Ar 气体比率。图 4 示出了 O₂/Ar 气体比率对已老化 ITO/APC/ITO 膜的表面电阻率和光透射率的影响。图 4 中的数据和相应的沉积条件也被列于表 10 中。为了改善 ITO/APC/ITO 膜的光透射率, 在这个方案

中将 O₂/Ar 气体比率提高到 3.75/10 (对应于实际 O₂/Ar 气体比率为 3/9 sccm)。

表10. ITO/APC/ITO膜的制备和表征

样品ID	173-8	173-2	173-5	173-6	173-7	173-10	173-11	173-13	173-12	173-14
顶部ITO (nm)	44.3	45.4	45.5	45.6	43.7	41.5	45.7	41.7	42.0	42.6
APC (nm)	15.7	12.5	14.4	15.0	15.8	14.6	15.3	15.0	15.5	16.2
R (Ω/平方)	5.92	6.41	6.73	6.82	6.08	4.87	3.57	3.89	3.40	3.24
T (%)	79.70	78.46	82.84	83.43	79.73	82.98	80.27	87.49	87.15	87.89
对ITO的O ₂ /Ar (sccm)	0.4	0.6	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	2.22	3.75	3.75
对APC的功率 (W)	90	90	80	80	85	90	100	100	100	100

图 5 示出了某些已老化 ITO/APC/ITO 膜的光透射率曲线。

- 5 与其它样品相比, 在 O₂/Ar 气体比率 2.22 至 3.75 下制备的样品 173-12 至 173-14 表现出更高的光透射率。

IV. 层间粘结力和结构稳定性

10 进行层间粘结力测试(IAT)来评价所有沉积态的、已退火的和已老化的 ITO/APC/ITO 膜的层间粘结力。此外, 还对所有样品进行交叉划线, 然后在该膜具有已存在的裂缝、剥落片和蚀刻槽的情况下进行层间粘结力测试, 以评价层间粘结力。交叉划线的剥落测试特别适合于估计表面未被常规层间粘结力测试处理破坏的膜的层间粘结力。在层间粘结力测试之后, 在光学显微镜下观察 ITO/APC/ITO 膜的表面形态。

15 在层间粘结力测试中, 从沉积态的、已退火的和已老化的 ITO/APC/ITO 膜中测量平均剥落力。结果发现所有沉积态的 ITO/APC/ITO 膜的最大剥落力平均值为约 760 g。在退火之后, 所有 ITO/APC/ITO 膜的剥落力均下降到平均值约为 600 g。然而, 如果对沉积态的和已退火的 ITO/APC/ITO 样品进行 60°C、90% RH 和 500 小时的老化处理, 平均剥落力将会进一步下降。老化后的沉积态样品的平均剥落力下降到平均值约 600 g, 老化后的已退火样品的平均剥落力进一步下降到平均值约 480 至 580 g。剥落力的下降和后处理的时间(退火+老化)是成比例的, 这表明当 ITO/APC/ITO 膜暴露于氧化性的气

20

氛时，它们的表面能便下降。

在进行层间粘结力测试和交叉划线层间粘结力测试之后观察 ITO/APC/ITO 膜的表面，原因是在膜表面上形成的任何损伤都表明该膜通过层间粘结力测试失败。发现所有沉积态的和已退火的样品平地通过了 IAT，在膜表面上没有形成任何损伤或缺陷。对于老化处理，发现老化处理减少了某些沉积态样品表面上的腐蚀点和剥落片的形成。腐蚀点和剥落片可能是由于层间粘结力或结构稳定性较差引起的。另一种可能的原因是在老化气氛中存在微小的水滴，这些水滴在老化期间滴落在膜表面上。然而，在老化处理后，已退火样品的表面未发现这些缺陷，这表明后退火处理提高了 ITO/APC/ITO 膜的层间粘结力和结构稳定性。

根据 ASTM 3359B 标准，如果层间粘结力测试所导致的裂缝和剥落低于被处理表面面积的 5%，则样品通过层间粘结力测试。图 6a 和图 6b 示出了经过层间粘结力测试方法处理之后交叉划线的 ITO/APC/ITO 膜的典型表面形态。对于交叉划线的膜，层间粘结力测试结果表面所有的沉积态样品、大多数的已退火样品和所有的老化处理后的沉积态和已退火样品通过了层间粘结力测试处理。在层间粘结力测试处理之后，所测试的样品沿切线或切槽边缘不存在任何可观察到的裂纹和剥落片，如图 6a 所示的典型图。仅观察到已退火样品 173-3、173-8、173-10 和 173-13 包含一些小裂缝和剥落片，其占 IAT 面积的 5-10%，如图 6b 所示的典型图。

层间粘结力的研究表明大多数 ITO/APC/ITO 膜能够通过采用胶带 810 的层间粘结力测试。利用高 O₂/Ar 气体比率制备的 ITO/APC/ITO 膜还具有良好的层间粘结力。看起来退火有助于该膜层的间粘结力和结构稳定性。然而，从层间粘结力测试处理中已经发现，与 InCeO/Ag/InCeO(或者 ICO/AAC/ICO)以及 InCeO/AgPdCu/InCeO(或者 ICO/APC/ICO)膜相比，ITO/APC/ITO 膜更硬且更脆，这是因为在交叉划线的层间粘结力测试处理期间在膜表面会形成裂缝。

表 11 示出了在已老化 ITO/APC/ITO 膜的 4 平方英寸面积上通过裸眼观察到的表面信息。当对 ITO/APC/ITO 膜进行 60°C、90% RH、500 小时的老化处理时，大多数 ITO/APC/ITO 膜的表面没有任何缺陷。

- 已发现，老化期间水滴在样品表面旋转，从而导致在表面上形成氧化污点。此外，虽然在某些沉积态 ITO/APC/ITO 膜上没有形成缺陷，但应该说明的是，通过显微镜观察，这些样品的膜表面上包含一些腐蚀污点。结合表面观察和层间粘结力测试，可证明已退火和已老化样品
- 5 具有较好的结构稳定性。

表 11. 已老化 ITO/APC/ITO 膜的表面情况

样品标识	沉积态的	已退火的
173-1	一个污点	水珠导致的一个污点
173-2	切割边缘上的少数微细污点	切割边缘上的少数微细污点
173-3	无缺陷	水珠导致的一个污点， 刻痕
173-4	无缺陷	无缺陷
173-5	无缺陷	无缺陷
173-6	无缺陷	少数几个微小污点
173-7	无缺陷	无缺陷
173-8	无缺陷	无缺陷
173-9	微小凹坑，分层的膜	微小凹坑，分层的膜
173-10	无缺陷	无缺陷
173-11	无缺陷	无缺陷
173-12	水珠导致的一个大污点	少数微细污点
173-13	无缺陷	无缺陷
173-14	无缺陷	无缺陷

V. 结论

- ITO/APC/ITO 膜能够以辊到辊的方式沉积在 HC/Arton 上，其表面电阻率小于 $5 \Omega/\text{平方}$ 、光透射率大于 80% 并具有平滑表面。为了提高
- 10 ITO/APC/ITO 膜的光透射率，ITO 层沉积中的 O_2/Ar 流速比应该保持在 1.2 sccm 以上。以 2.22 至 3.75 的高 O_2/Ar 气体比率所制备的 ITO/APC/ITO 膜，如果该膜具有厚度为约 15 nm 的 APC 层以及厚度小于 44 nm 的 ITO 层，那么该膜的表面电阻率将下降到 $3\text{-}4 \Omega/\text{平方}$ ，而光透射率将达到 85% 以上。

- 15 后退火处理能够通过降低表面电阻率、提高光透射率来改善 ITO/APC/ITO 膜的性质。IAT 测试表明：即使该 ITO/APC/ITO 膜进行

60°C、90% RH、500 小时的老化处理，后退火的 ITO/APC/ITO 膜仍具有较好的层间粘结力和结构稳定性。

已发现，高 O₂/Ar 气体比率有助于使所沉积的 ITO/APC/ITO 膜具有低表面电阻率和改进光学性质，例如提高光透射率以及降低颜色。

- 5 此外，利用高 O₂/Ar 气体比率制备的 ITO/APC/ITO 膜还具有良好的层间粘结力和结构稳定性。ITO/APC/ITO 膜能够达到与 ICO/AAC/ICO 和 ICO/APC/ICO 膜相同的导电水平。

示例2

辊到辊方式的沉积和 ICO/APC/ICO 膜的表征

10 I. 沉积和表征

基底材料是用硬涂层(HC/Arton)涂覆的 Lintec 公司的 Arton。此硬涂层的表面组成成分是 C 为 35%原子，O 为 45 %原子以及 Si 为 20%原子，不含氢，硬涂层包含紫外线固化的丙烯酸聚酯和硅胶。HC/Arton 的性质列于上文示例 1 的表 1 中。

- 15 沉积试验是利用具有直流磁控管溅射模式的艾弗里溅射系统和辊到辊基底输送方式进行的。

- 沉积腔的基本压力为 $1.5-4 \times 10^{-3}$ mT，而工作或沉积压力为 2.4-3.1 mT。在膜沉积之前，用 Ar+O₂ 等离子体来清洁塑料辊，以改善塑料材料的表面化学。在该等离子体清洁中所使用的溅射功率为 1200 W，而 O₂/Ar 的气流速比为 5/50 sccm。对于 InCeO 膜的沉积，利用 600 至 800 W 的功率来溅射 In₂O₃-10% CeO₂ 靶。在该沉积中，将 O₂/Ar 的气流速比控制在(0-2)/10 sccm 的范围内，而塑料辊的线速度为约 0.3-1.2 英尺/分钟。通过以 70 至 90 W 的功率溅射 Ag-0.5%原子 Pd-1.5%原子的 Cu 靶，来沉积合金 Ag 层。溅射气是流速为 10 sccm 而线速度为约 0.7 至 20 0.8 英尺/分钟的 Ar。调节线速度来控制沉积膜的厚度。对于 InCeO 和 AgPdCu 层的沉积，塑料和靶之间的距离为 10 英寸。

- 用于测量和评价 ICO/APC/ICO 膜的厚度、表面形态和粗糙度、电学和光学性质以及界面粘力的方法和仪器与表征 ITO/APC/ITO 膜中所用的相同，如在示例 1 中所述。ITO/APC/ITO 膜的后退火和老化的处理条件也与示例 1 中所使用的相同。
- 30

II. 组成成分和形态

利用 XPS 技术来表征 ICO/APC/ICO 膜的化学组成成分。首先用 Ar⁺束溅射蚀刻顶部 ICO 层 1.5 分钟，然后收集 XPS 光谱来计算膜的组成成分。表 12 中示出了从顶部 ICO 层获得的组成成分。可看出，尽管在沉积时将 O₂ 流速从 0.6 sccm 提高到了 2.0 sccm，但 O、Sn 和 In 的浓度并未明显变化。然而，看来随 O₂ 流速增加，Ce 浓度会稍稍下降。

表 12. 溅射的 InCeO 膜的表面组成成分

样品 识别卡	O ₂ 流速 (sccm)	%原子			
		O	Sn	In	Ce
168-1	0.6	54.1	0.8	38.2	6.9
168-2	1.0	53.6	0.9	38.8	6.7
168-3	1.5	53.7	0.9	39.1	6.3
168-4	2.0	54.2	0.8	38.7	6.3

表 13 示出了从样品 168-4 中测得的深度分布。由于 APC 靶中的 Pd 和 Cu 的浓度仅为约 0.5 和 1.5%原子，XPS 光谱不能够从已沉积的 APC 层中检测到这些元素的信号，因此这些元素的数据未示于表 13 中。

表 13. 样品 168-4 的深度分布曲线

溅射时间 (分钟)	组成成分(%原子)						
	C	O	Si	Sn	In	Ce	Ag
0	4.7	52.5	-	0.9	36.7	5.3	-
10	-	53.5	-	0.9	37.6	8.0	-
20	-	54.4	-	0.8	37.1	7.5	-
30	-	54.3	-	0.9	37.0	7.7	-
40	-	26.0	-	0.8	15.1	8.6	49.5
50	-	50.0	-	0.8	35.1	6.1	8.0
60	-	53.8	-	0.8	37.3	7.2	0.8
63	-	54.4	-	0.8	36.6	7.6	0.6
66	-	53.7	-	0.8	37.5	7.6	0.4
69	-	53.7	-	0.7	37.3	7.9	0.4
72	-	53.9	-	0.7	37.5	7.5	0.3
82	-	55.2	-	0.9	35.7	8.2	0.1
92	-	56.6	1.0	0.8	33.3	8.3	0.1
102	0.8	62.4	22.0	0.2	10.0	4.5	-
105	2.1	62.6	24.9	0.1	6.6	3.7	-
108	3.3	61.4	27.0	0.1	5.1	3.0	-
111	3.8	60.9	28.7	-	3.6	3.0	-
114	5.9	65.4	23.1	-	2.7	3.0	-
117	6.2	58.3	31.2	-	1.7	2.5	-
120	8.2	56.7	31.5	-	1.3	2.3	-

* 溅射速度为近似值

由于表面情况易影响所形成的膜的电学和光学性质，因此要观察和评价表面形态和粗糙度。通过 AFM 而在 $20 \times 20 \mu\text{m}$ 、 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 和 $1 \times 1 \mu\text{m}$ 的标度上分别来表征 ICO/APC/ICO 膜的表面形态和粗糙度。图 8 示出了 ICO/APC/ICO 膜的一种典型的表面形态，其非常平滑。

- 5 所测得的均方根 (RMS) 粗糙度列于表 14 中。可看出，所有样品均非常光滑，RMS 为 2 nm 以下。降低 O_2 气体压力或流速看来会使所形成的膜具有改善的表面平滑度，因为样品 168-1 和 168-2 更为平滑，其 RMS 为 1 nm 左右。在不同标度下所测得的 RMS 值均非常接近，如表 14 中的数据所示。

10 表 14. 样品编号、扫描尺寸、RMS 和 R_{max} 值

样品标识	扫描尺寸 (μm)	RMS(nm)	R_{max} (nm)
AFM 168-1 $\text{O}_2 = 0.6 \text{ sccm}$	20×20	0.94	10
	5×5	1.02	8.98
	1×1	1.13	9.49
AFM 168-2 $\text{O}_2 = 1.0 \text{ sccm}$	20×20	1.08	13
	5×5	1.33	14
	1×1	1.14	9.32
AFM 168-3 $\text{O}_2 = 1.5 \text{ sccm}$	20×20	1.41	18
	5×5	1.79	13
	1×1	1.24	11
AFM 168-4 $\text{O}_2 = 2.0 \text{ sccm}$	20×20	1.27	14
	5×5	1.29	11
	1×1	1.38	10.5

III. ICO/APC/ICO膜的性质

- O_2 流速或压力作为沉积因素可能易影响所形成的氧化膜的光透射率和导电率。因此， O_2 流速的变化便影响到所沉积的 InCeO 层的 O 浓度，从而影响 ICO/APC/ICO 膜性质。在沉积试验中，将 ICO/APC/ICO 膜沉积在 HC/Arton 上，其此期间分别以 0.6:10、1.0:10、1.5:10 和 2.0:10 sccm 的 O_2 :Ar 气体比率来合成各个 ICO 层。10 sccm 的 Ar 流速和 10 英寸的沉积距离在 ICO 和 APC 层的沉积过程中均保持恒定。其它的沉积条件，例如 600、75 和 600 W 的溅射功率，以及 0.7, 0.8 和 0.7 英尺/分钟的线速度，则被分别用来沉积底部 ICO、APC 和顶部 ICO 层。

- 20 表 15 示出了沉积态 ICO/APC/ICO 膜的 O_2 流速、厚度、性质和层间粘结力的相互关系。光透射率、颜色和表面电阻率是在 $\phi 2$ 英寸的面积中测量得到的平均值。此外，所测得的表 15 中 ICO/APC/ICO 膜的

光透射率曲线被示于图 13 中。

表 15. HC/Arton 上的 ICO/APC/ICO 膜的性质

ICO (顶部)-APC-ICO (底部)						
样品 标识卡	O ₂ (sccm)	厚度 (nm)	IAT (胶带 810)	颜色	T% @550 nm	Rs (Ω/平方)
168-1	0.6 - 0 - 0.6	43.4-15.5-42.5	通过	76.3 -5.19 0.13	90.9	6.33
168-2	1.0 - 0 - 1.0	40.6-13.6-44.1	通过	76.3 -2.95 1.35	92.8	5.84
168-3	1.5 - 0 - 1.5	40.3-13.1-40.6	通过	75.2 -3.07 1.69	92.4	6.04
168-4	2.0 - 0 - 2.0	39.9-12.9-39.7	通过	75.4 -3.07 2.27	92.2	6.57

确定的是，ICO/APC/ICO 膜能够被制备得具有 90%以上的高光透射率、6 Ω/平方左右的低表面电阻率，如表 15 和图 8 中的数据所示。

- 5 此外，所有样品均通过使用胶带 810 的层间粘结力测试(IAT)。详细分析可发现，将 O₂ 气流速从 0.6 sccm 增加到 2 sccm 会使 ICO/APC/ICO 结构中 ICO 和 APC 层的厚度均降低，如表 15 中的数据所示。因此，光透射率得到了提高，但表面电阻率却并未明显变化。与 InCeO/AgAuCu/InCeO (ICO/AAC/ICO)膜相比，ICO/APC/ICO 膜似乎具有
- 10 有相对较深的颜色，因为亮度是在 80%以下(参见表 15 中的数据)。

- 表 16 示出了从进行了 145°C 下 2 小时退火的 ICO/APC/ICO 膜中实测得的性质。图 9 示出了从沉积在 HC/Arton 上的相应已退火的 ICO/APC/ICO 膜中实测得的光透射率。与沉积态的膜(参见表 15)相比，退火导致表面电阻率从 5.84-6.57 Ω/平方下降到 5.09-5.73 Ω/平方，
- 15 减少了 20%，而亮度则从(75.2-76.3)%升高到(76.1-77.7)%，提高了 2%。退火后，光透射率也稍有增加。此外，表 17 显示以不同 O₂ 流速沉积的所有 ICO/APC/ICO 样品均通过了 IAT。

表 16. HC/Arton 上的已退火 ICO/APC/ICO 膜的性质

ICO (顶部)-APC-ICO (底部)						
样品 标识卡	O ₂ (sccm)	厚度 (nm)	AT (胶带810)	颜色 L a b	T% 在550nm处	Rs (Ω/平方)
168-1	0.6 - 0 - 0.6	43.4-15.5-42.5	通过	77.6 -4.22 2.60	92.67	5.73
168-2	1.0 - 0 - 1.0	40.6-13.6-44.1	通过	77.7 -3.30 3.51	92.16	5.58
168-3	1.5 - 0 - 1.5	40.3-13.1-40.6	通过	77.3 -2.73 1.99	93.05	5.09
168-4	2.0 - 0 - 2.0	39.9-12.9-39.7	通过	76.1 -3.00 5.39	92.04	5.49

如表 15 和表 16 中的数据所示,沉积态的和已退火的 ICO/APC/ICO 膜仍具有 5Ω /平方以上的表面电阻率。然而,为了形成高质量的透明电极,要求所制备的 ICO/APC/ICO 膜具有 90% 以上的光透射率和 5Ω /平方以下的表面电阻率。因此,在 ICO/APC/ICO 膜的形成中,通过调节 ICO 和 APC 层的厚度,进行了进一步降低表面电阻率的沉积试验。表 17 展示出了在不同功率条件下合成的 ICO/APC/ICO 膜的厚度和性质。由表 17 的膜测量而得的光透射率曲线示于图 10 中。为了沉积样品,在沉积过程中,除了样品 168-8 是以 1 sccm 的 O_2 流速进行沉积之外,将 Ar 和 O_2 流速保持在 10 sccm 和 0.6 sccm。

10

表 17. HC/Arton 上的 ICO/APC/ICO 膜的性质

ICO (顶部)-APC-ICO (底部)								
样品 标识卡	O_2 (sccm)	厚度 (nm)	IAT (胶带 810)	颜色			T% 在550 nm处	Rs (Ω /平方)
				L	a	b		
168-5	600 - 85 - 600	42.5-15.0-40.4	通过	75.0	-4.64	0.58	90.5	5.25
168-6	600 - 80 - 600	41.6-15.3-40.0	通过	74.5	-4.69	0.17	90.3	5.26
168-7	600 - 90 - 600	45.8-18.8-40.7	通过	72.3	-6.11	0.09	85.6	4.23
168-8	700 - 90 - 700	52.0-20.8-54.5	通过	72.7	-7.88	8.35	90.7	4.08
168-9	650 - 90 - 650	48.9-15.1-48.1	通过	74.9	-7.42	5.36	89.7	4.23
168-10	600 - 90 - 600		通过				87.4	4.18

表 17 中的数据显示,当 APC 层的厚度从 15 nm 增加到 20 nm 时,ICO/APC/ICO 膜的表面电阻率即从 5.25Ω /平方下降到 4.08Ω /平方。同时,如果 ICO 层的厚度大于 40 nm,则一些 ICO/APC/ICO 膜仍然具有 90% 以上的高光透射率。看来在 ICO/APC/ICO 膜的形成中,在同时增加 ICO 和 APC 层厚度的情况下能够实现 90% 以上的高光透射率和 5Ω /平方以下的表面电阻率,如表 17 和图 10 中的数据所示。此外,层厚度上的变化似乎对 ICO/APC/ICO 膜的层间粘结力没有明显影响,因为所有的样品均通过了 IATs。

表 18 中的数据示出了从已进行 145°C 下 2 小时退火处理的 ICO/APC/ICO 样品中测得的性质。已退火 ICO/APC/ICO 膜的光透射率示于图 11 中。

表 18. HC/Arton 上的已退火 ICO/APC/ICO 膜的性质

ICO (顶部)-APC-ICO (底部)								
样品	功率	厚度	AT	颜色		T%	Rs	
标识卡	(W)	(nm)	(胶带 810)	L	a	b	在550 nm处	
168-5	600 - 85 - 600	42.5-15.0-40.4	通过	77.1	-5.24	3.69	91.9	5.50
168-6	600 - 80 - 600	41.6-15.3-40.0	通过	77.3	-6.18	3.32	91.8	4.23
168-7	600 - 90 - 600	45.8-18.8-40.7	通过	75.0	-6.35	1.66	89.1	4.24
168-8	700 - 90 - 700	52.0-20.8-54.5	通过	75.8	-7.77	5.83	90.3	4.21
168-9	650 - 90 - 650	48.9-15.1-48.1	通过	77.0	-6.09	3.79	91.5	3.80
168-10	600 - 90 - 600		通过	75.9	-6.37	1.36	89.7	3.29

与从沉积态 ICO/APC/ICO 样品(表 17 和图 10)中所测得的数据相比, 后退火处理使得 ICO/APC/ICO 膜的表面电阻率进一步下降到 3.29 Ω /平方, 并使光透射率和亮度增加。根据表 17 和表 18 中的数据可确定, ICO/APC/ICO 膜可采用磁电管溅射, 其表面电阻率在 5 Ω /平方以下, 光透射率在 90%以上。

IV. 老化处理

对沉积态的和已退火的 ICO/APC/ICO 样品进行 60°C、90% RH、500 小时的退火处理。可观察到, 已老化的膜表面上不会形成任何缺陷或污点, 尽管这些膜是以不同参数进行沉积的, 并且经过了退火处理。与 ICO/AAC/ICO 膜相比, ICO/APC/ICO 膜似乎具有增强的结构稳定性。这基于如下事实: 在老化期间, 以 1.6 sccm 以上的氧流速沉积的 ICO/AAC/ICO 膜通常会在膜表面上形成被氧化的污点, 而在相同条件下形成的 ICO/APC/ICO 膜在老化后不具有任何污点。

通过比较已老化的 ICO/APC/ICO 样品和非已老化的样品的光学电学性质, 可以进一步表征已老化的 ICO/APC/ICO 样品。表 19 列出了老化处理之后的沉积态和已退火的 ICO/APC/ICO 膜的性质。看来, 预退火并不会影响已老化的 ICO/APC/ICO 膜的性质, 因为示于表 19 中的已老化样品与已退火且已老化的样品非常接近。与表 15 和表 17 中的数据相比, 已老化膜的表面电阻率降低, 光透射率和亮度增加。此外, 从已老化的 ICO/APC/ICO 膜中测得的性质与从已退火的样品中测

得的性质非常接近，如表 16、表 18 和表 19 所示的数据。

表 19. HC/Arton 上的已老化的、及已退火并老化的 ICO/APC/ICO 膜的性质

ICO (顶部)-APC-ICO (底部)												
编号	已老化的						已退火和已老化的					
	颜色			T%	Rs	IAT	颜色			T%	Rs	IAT
	L	a	b	@550 nm	(Ω /平方)		L	a	b	@550 nm	(Ω /平方)	
168-1	77.2	-5.22	1.30	92.26	5.74	通过	77.2	-4.22	1.90	92.67	4.73	通过
168-2	77.7	-3.22	1.98	92.89	5.58	通过	77.7	-3.30	3.51	90.27	5.58	通过
168-3	77.8	-4.34	1.98	93.98	5.06	通过	77.6	-3.44	3.66	92.66	5.26	通过
168-4	77.3	-3.42	2.63	92.58	4.58	通过	76.1	-3.67	3.38	93.20	5.20	通过
168-5	76.3	-5.90	1.50	90.56	4.71	通过	77.5	-5.55	2.97	92.72	4.21	通过
168-6	75.2	-5.36	0.69	90.22	4.78	通过	75.3	-5.11	1.89	90.53	4.55	通过
168-7	72.7	-7.73	0.26	87.16	3.74	通过	72.4	-8.87	2.32	88.29	3.80	通过

图 12a 和图 12b 示出了已老化的 ICO/APC/ICO 膜以及已退火并已老化的 ICO/APC/ICO 膜的光透射率。老化处理不会明显影响 InCeO/Ag/InCeO 膜的透明特性，因为图 12a 和图 12b 的光透射率曲线的分布与图 8 至图 11 中的曲线是相似的。

AFM 观察表明，尽管存在后退火的影响，但已老化的 ICO/APC/ICO 膜仍具有平滑的表面，且 RMS 粗糙度类似于未已老化 ICO/APC/ICO 膜。

V. 层间粘结力

利用 3M 胶带 810，对在不同条件下沉积的沉积态、已退火和然后进行过老化处理的 ICO/APC/ICO 样品进行了层间粘结力测试(IAT)。结果列于表 15 至表 19，它们表明，所有样品（进行了后处理的或未进行后处理的）均通过了 IAT。为了进一步确定层间粘结力测试的结果，再次利用交叉划线层间粘结力测试对表 15 至表 19 中的所有样品进行测试，结果与一般层间粘结力测试的结果相同。图 13a 和图 13b 示出了平均剥落力，它们是从已老化的 ICO/APC/ICO 膜以及已退火并已老

化的 ICO/APC/ICO 膜的层间粘结力测试和交叉划线层间粘结力测试中测得的。可看出，在两种层间粘结力测试方法中，剥落力在数值上非常接近。此外，看起来已退火并已老化的样品的平均剥落力下降了，如通过比较图 13a 和图 13b 中的数据所显示的。

- 5 图 14 示出了交叉划线剥落测试后的 ICO/APC/ICO 膜的典型表面形态。可看出，膜表面是清洁和光滑的。没有可观察到从交叉划线区域延伸出的损伤或裂纹。层间粘结力测试结果表明，ICO/APC/ICO 膜与 ICO/AAC/ICO 膜相比，表现出了更好的层间粘结力，因为上述已退火并已老化的 ICO/AAC/ICO 样品一般不能通过 3M 胶带 810 的层间粘
- 10 结力测试。然而，由于所有进行或未进行后退火和/或老化处理的沉积 ICO/APC/ICO 样品全都通过了采用 3M 胶带 810 的层间粘结力测试，因此为更准确地评价 ICO/APC/ICO 膜的中间层，继续用新的或高粘接力胶带进行层间粘结力测试可能是必要的。

VI. 结论

- 15 ICO/APC/ICO 膜能够以辊到辊的方式沉积在 HC/Arton 上，其表面电阻率在 $5 \Omega/\text{平方}$ 以下，光透射率在 90% 以上，并具有光滑表面。

在 ICO 层的沉积中提高 O_2 流速对该膜的组成成分没有明显影响，但是在 ICO/APC/ICO 膜的沉积过程中，会导致 ICO 和 APC 层的生长速度降低。

- 20 提高 O_2 流速会提高光透射率，但是对 ICO/APC/ICO 膜的表面电阻率没有影响。降低 O_2 的气压会有助于所形成的 ICO/APC/ICO 膜具有改善的表面光滑度。

- APC 厚度的增加导致 ICO/APC/ICO 膜的表面电阻率降低。在 ICO/APC/ICO 膜的形成中，通过将 ICO 层的厚度增加到 50 nm，同时
- 25 将 APC 层的厚度增加到 18 nm，可实现 90% 以上的高光透射率和 $5 \Omega/\text{平方}$ 以下的低表面电阻率。

后退火处理导致表面电阻率下降 20%，而亮度增加 2%。后退火处理也会稍稍增加 ICO/APC/ICO 膜的光透射率。

- 30 无论是沉积态的膜或是已退火的膜，在已老化的 ICO/APC/ICO 样品的表面上都未形成可观察到的缺陷或污点。已老化的膜具有降低的

表面电阻率和提高的光透射率和亮度。预退火对已老化的 ICO/APC/ICO 膜的性质没有影响。

ICO/APC/ICO 膜表现出了改善的结构稳定性和增强的层间粘接力。

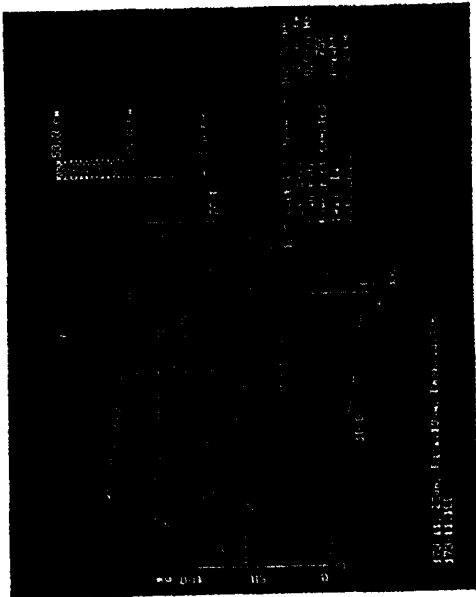


图1(b)

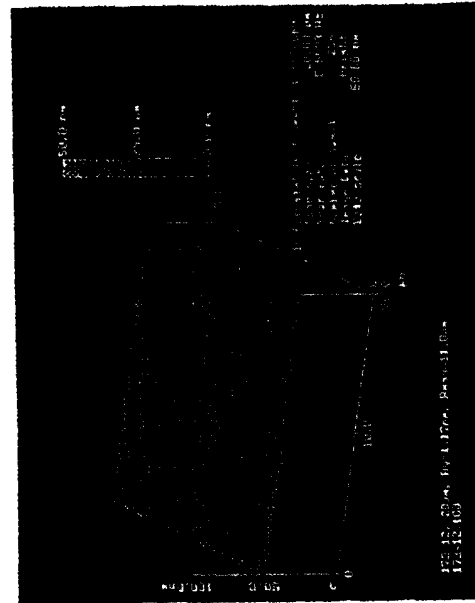


图1(d)

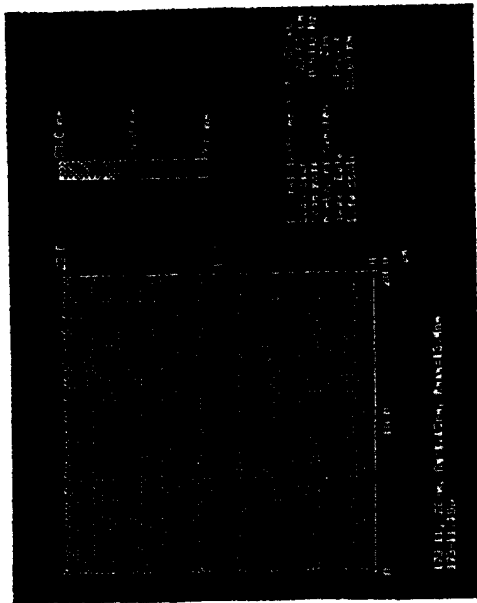


图1(a)

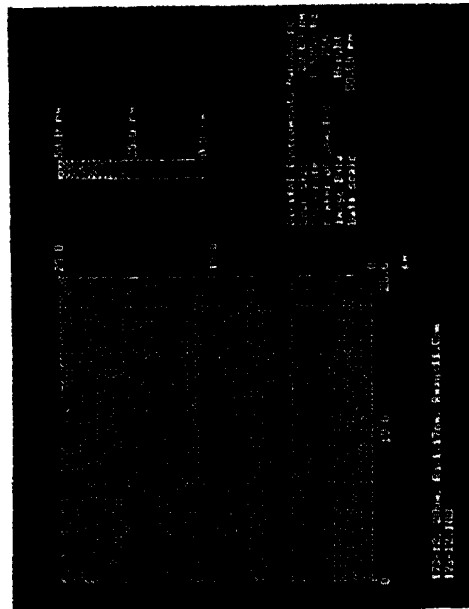


图1(c)

图2

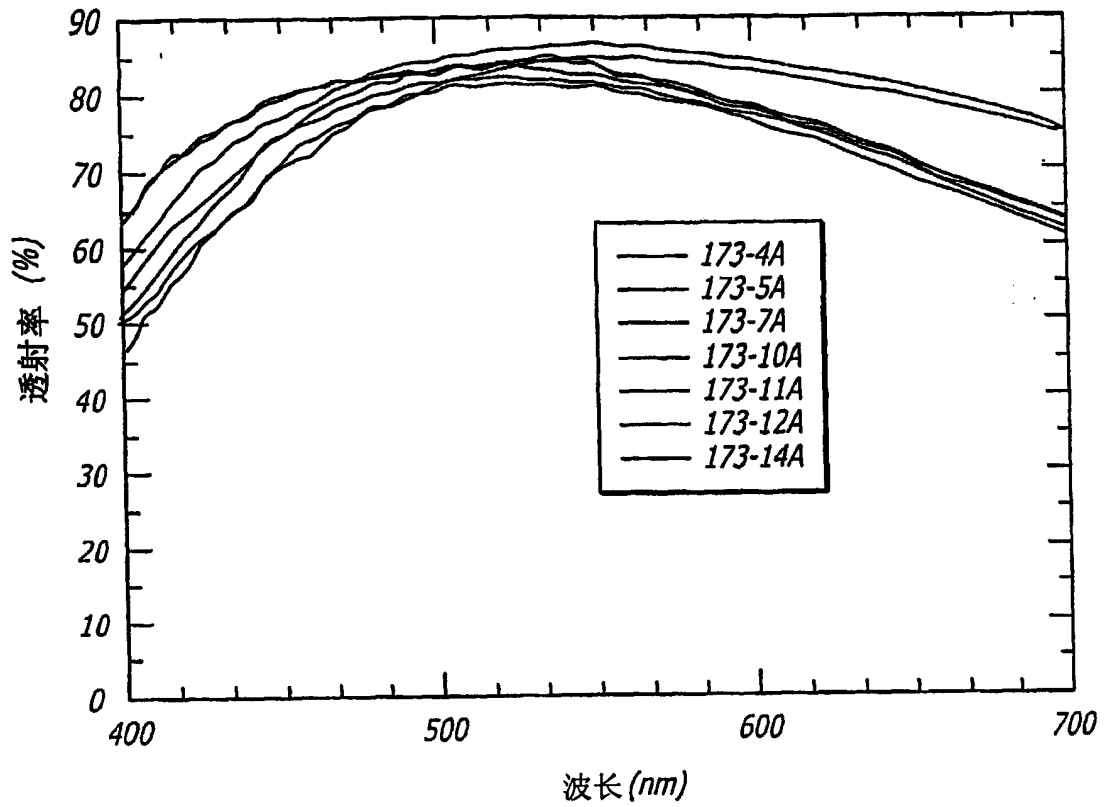


图3

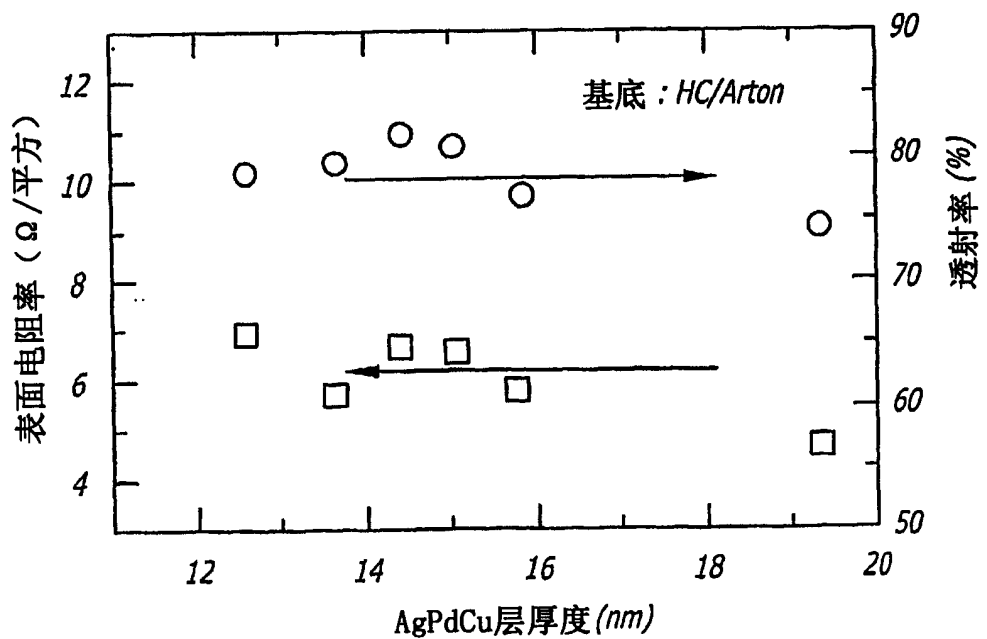


图4

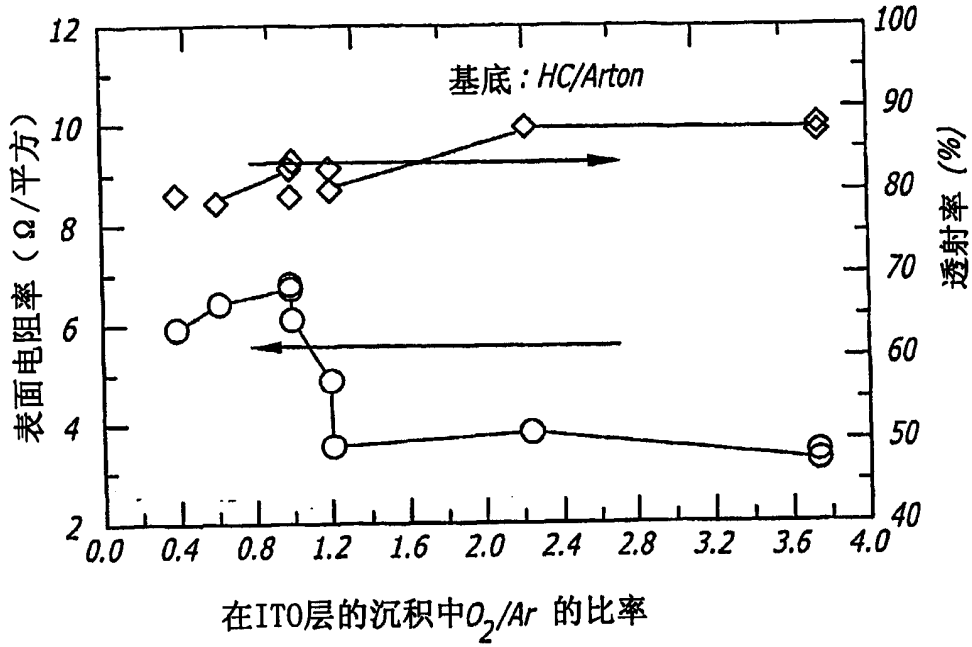
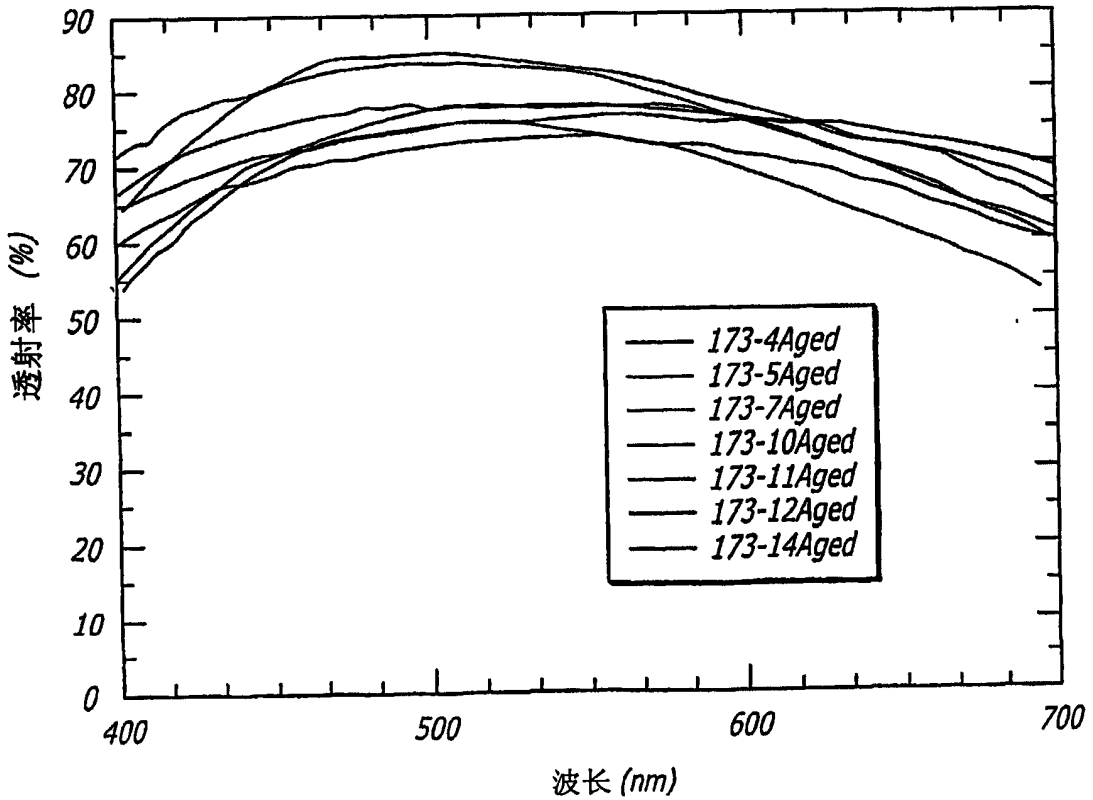


图5



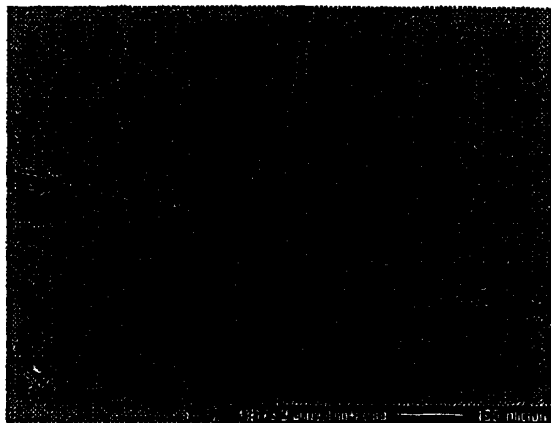


图6a

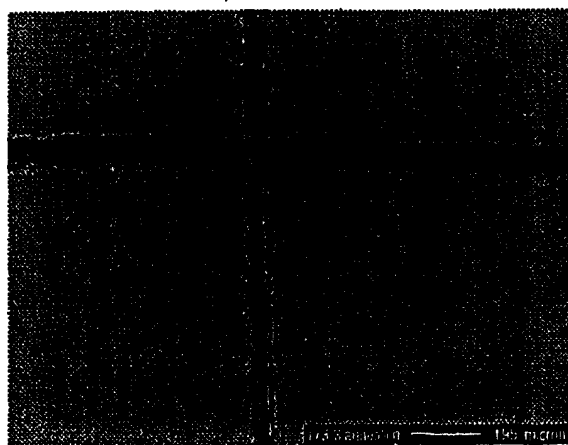


图6b

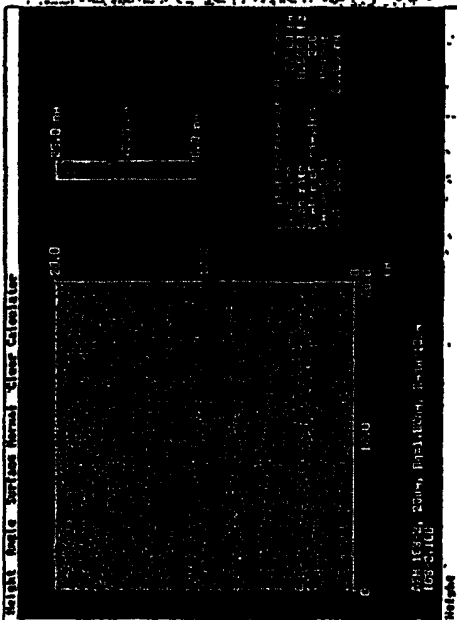


图7a

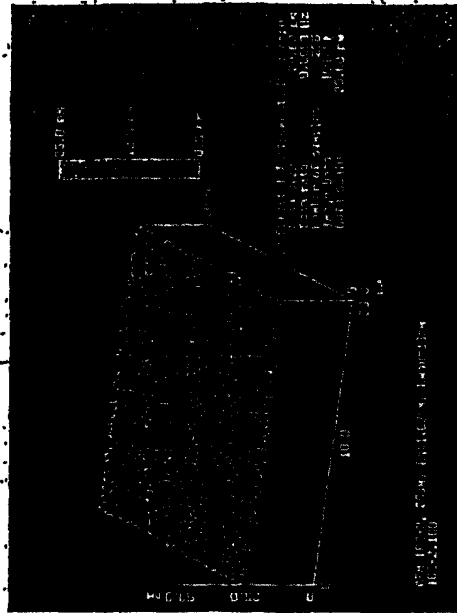


图7b

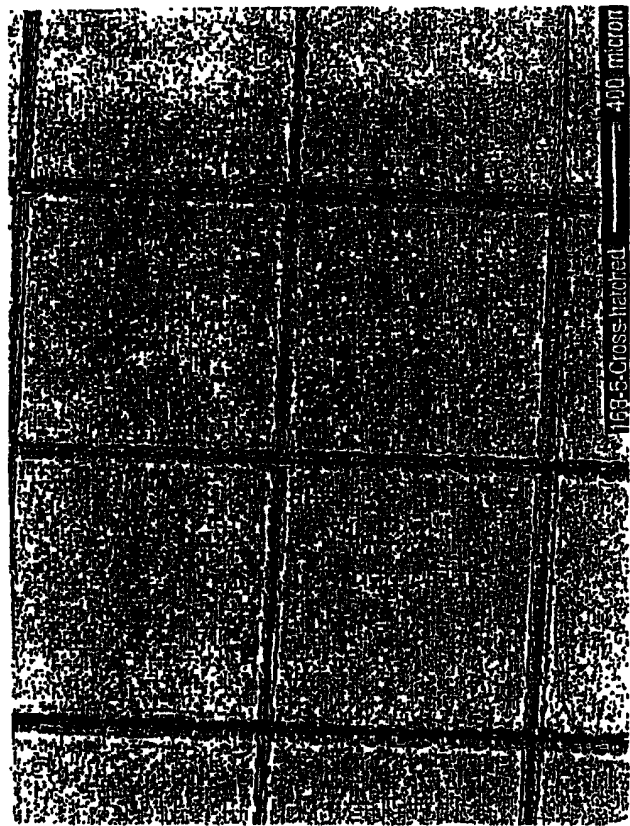


图14

图8

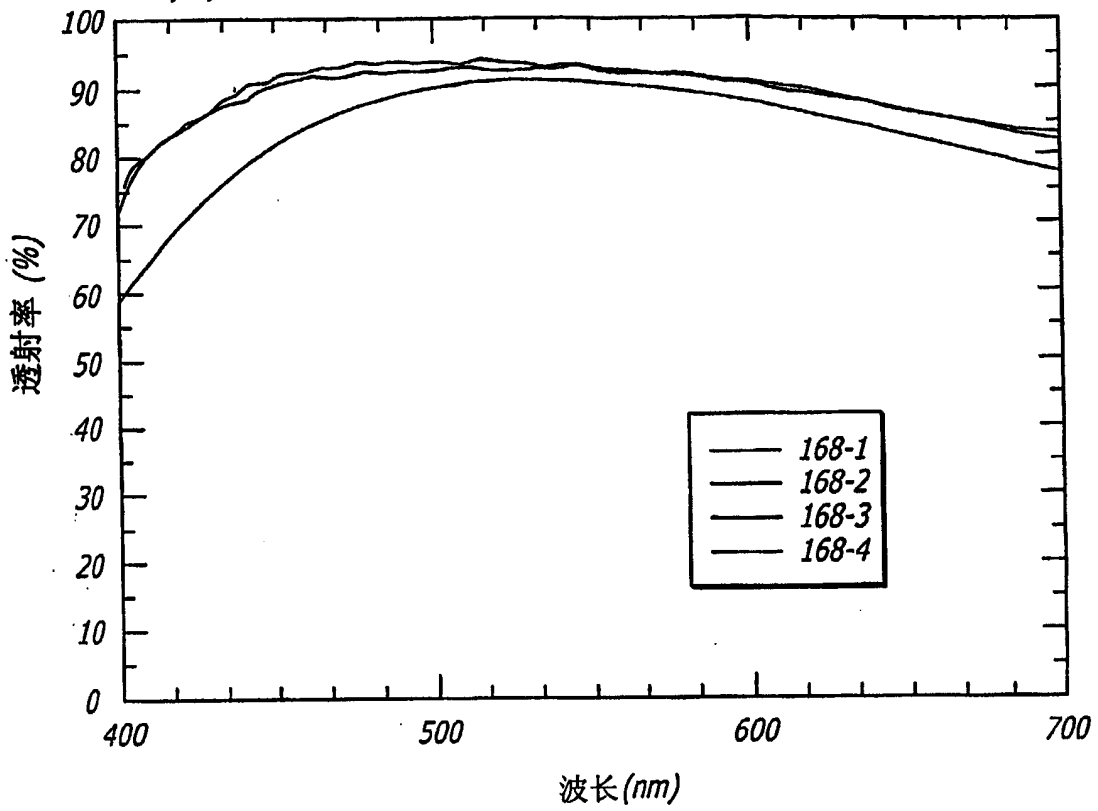


图9

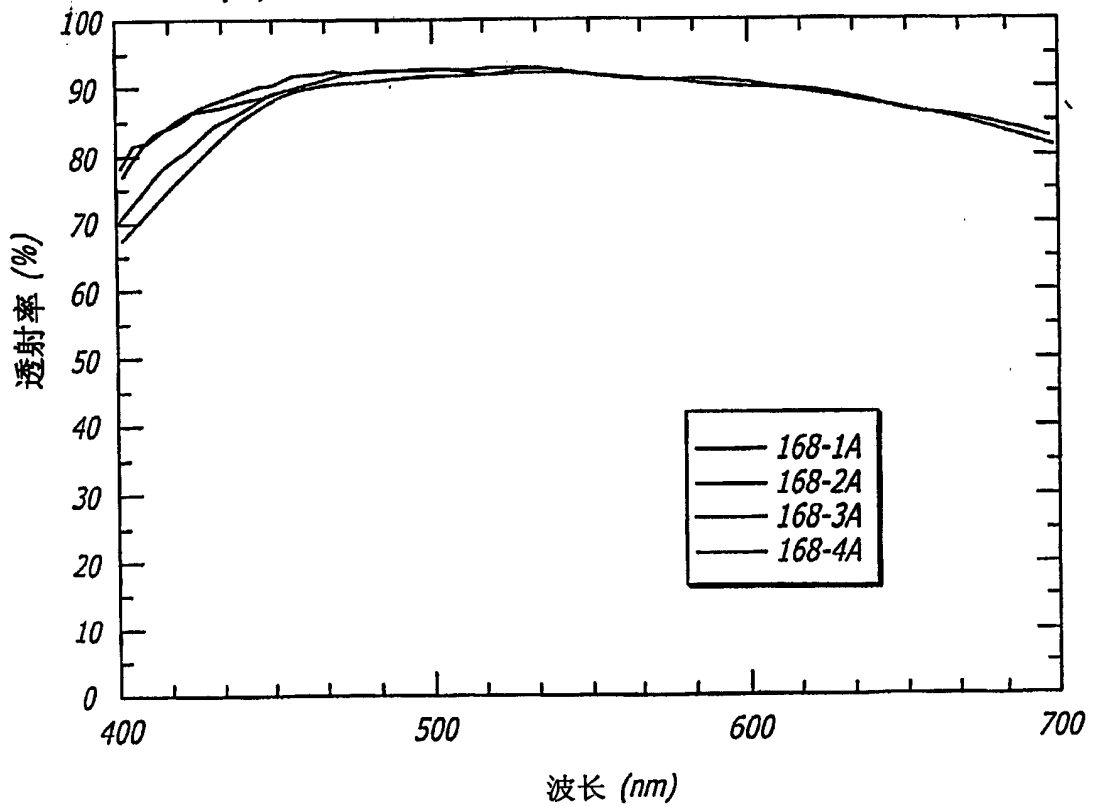


图10

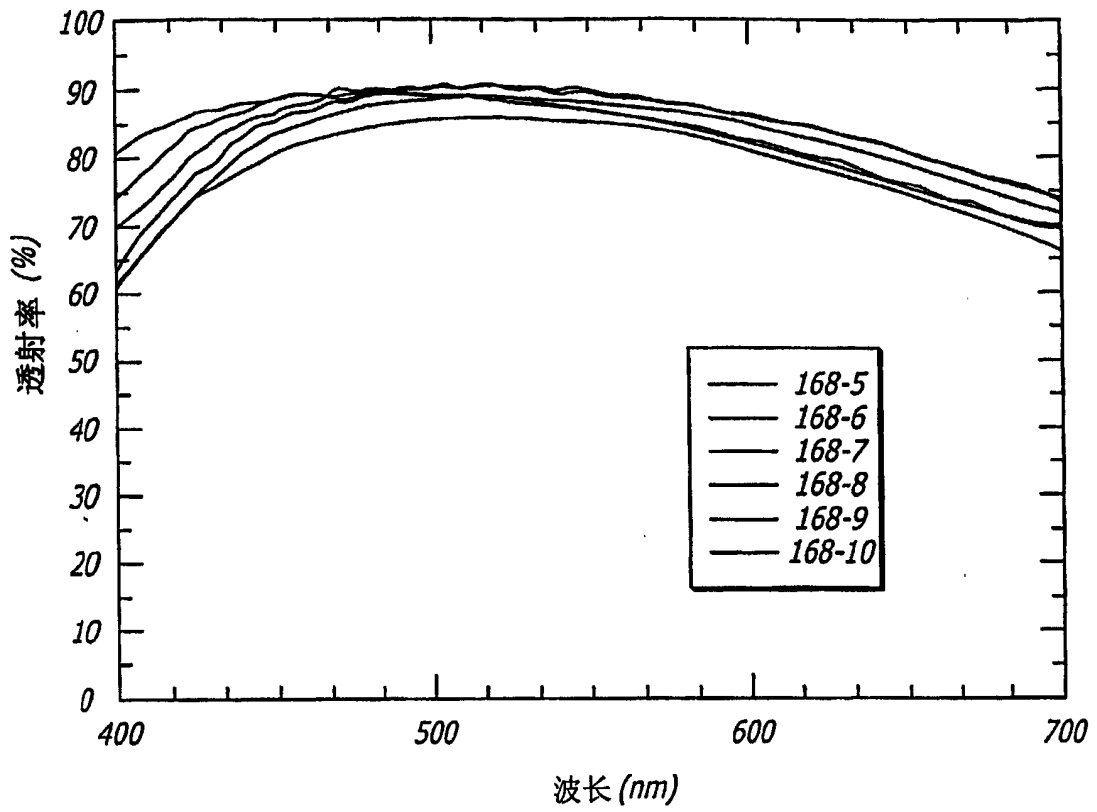


图11

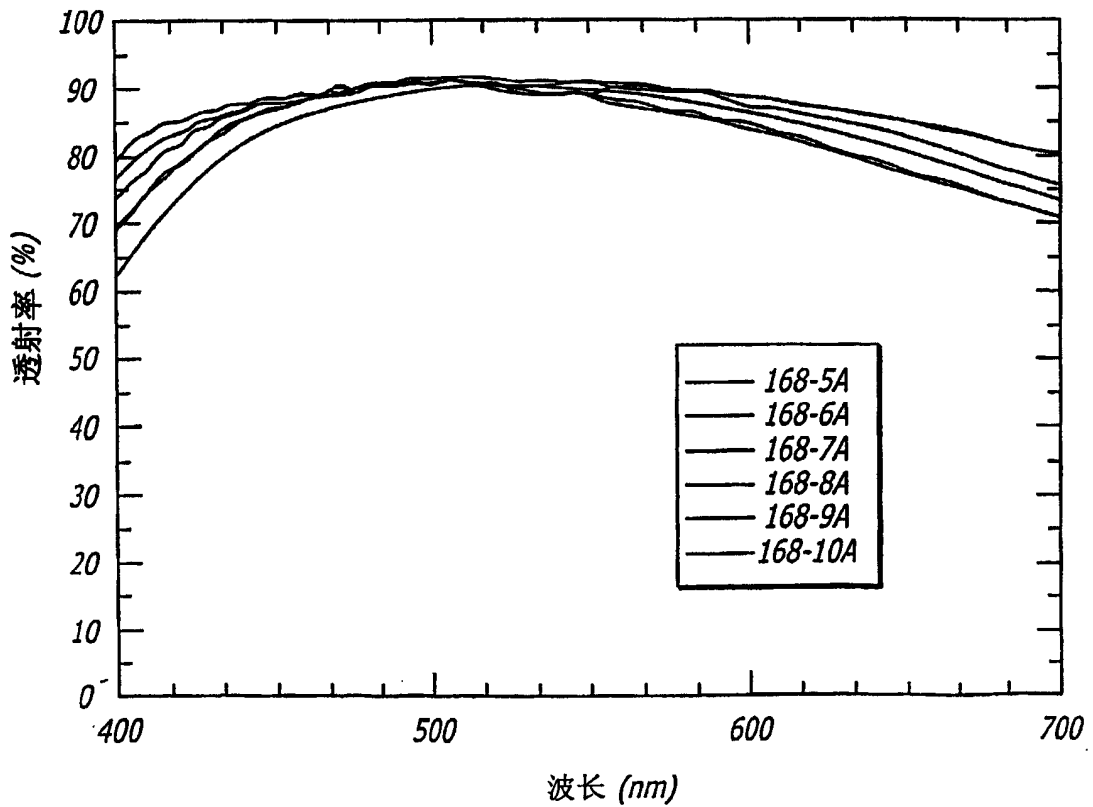


图12a

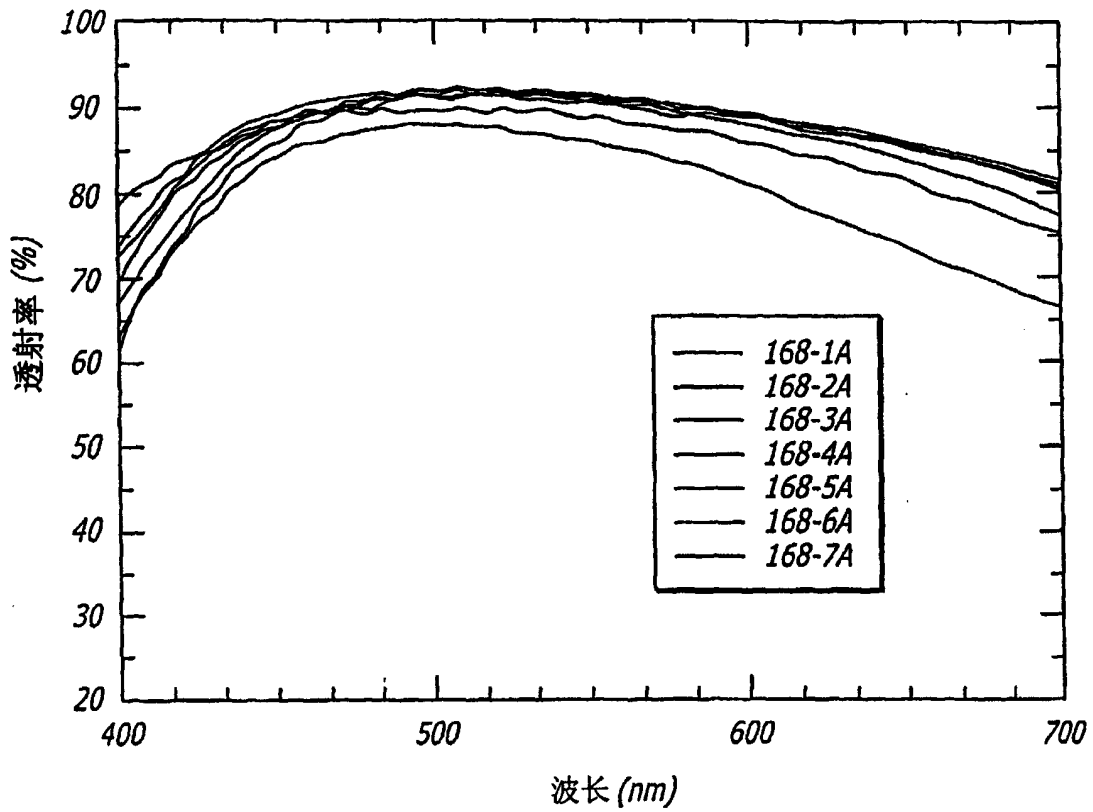
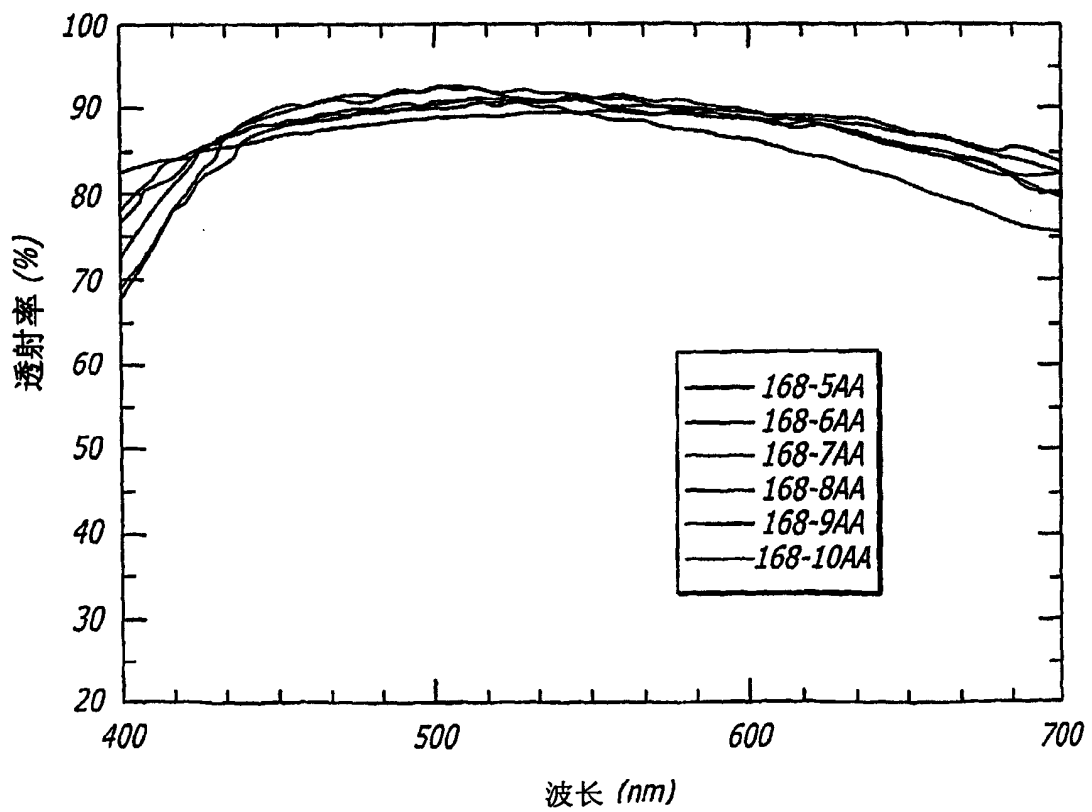


图12b



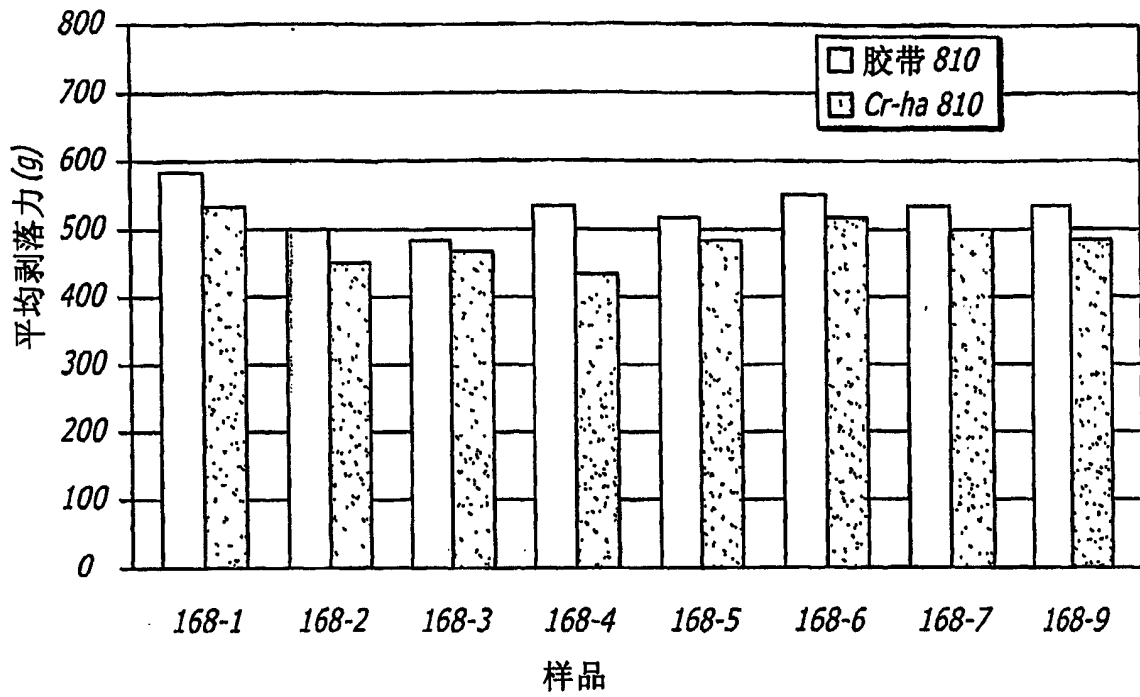


图13a

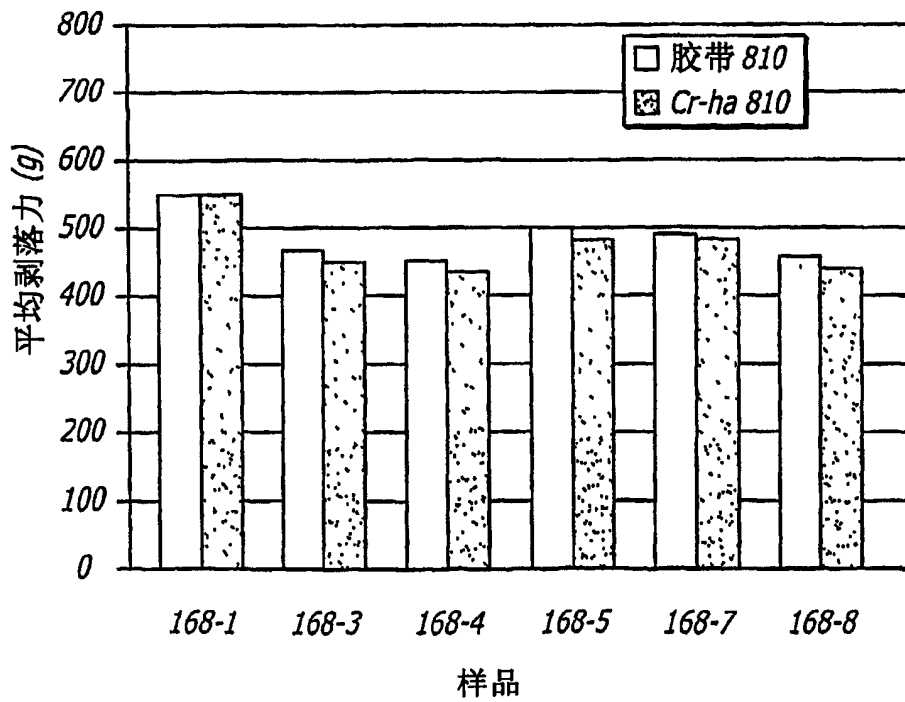


图13b