

文章编号:1004-793X(2002)01-0133-03

抗静电防眩膜研究进展

吴春春¹, 杨 辉¹, 袁 骏², 何新波¹, 陆文伟³

(1. 浙江大学材料系, 浙江 杭州 310027; 2. 浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;

3. 宁波际荣电子新材料有限公司, 浙江 余姚 315491)

【摘 要】 本文简述了用于阴极射线管(CRT)、液晶显示屏(LCD)、等离子射线管(FTP)等显示屏的显示器上, 具有抗静电、防眩性能的薄膜材料的发展、类型及制备方法。

【关键词】 防眩; 抗静电

中图分类号: TB43, TB32

文献标识码: A

Glare-reducing and Anti-static Coating for Displaying Windows

WU Chun-chun¹, YANG Hui¹, YUAN Jun², HE Xing-bo¹, LU Wen-wei³

(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

2. State key Laboratory of Silicon Material, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

3. Ningbo Jirong Electric New Material Co., Ltd. Yuyao 315491, China)

【Abstract】 In this paper, the development and types of glare-reducing and anti-static coatings for displaying windows are reviewed. In addition, preparing methods are compared.

【Key words】 glare-reducing(anti-glare); anti-static; coating

1 引言

阴极射线管(CRT)、液晶显示器(LCD)等图象显示屏是由玻璃或塑料等表面电阻很高(通常在 $10^{12} \sim 10^{14} \Omega/\square$)的绝缘材料制成, 在显示屏使用过程中, 电荷容易聚积在屏面上从而带来诸多不良后果。例如导致显示屏表面因静电作用吸附过多尘埃而降低显示图象的清晰度; 触摸该屏会遭电击。近年来, 随着显示屏接触式数据输入的采用, 人们接触显示屏的机会增多, 发生误操作和电击的现象相应增多。同时, 玻璃或塑料等材料反射周围光源的光线给图象的亮度和对比带来一定影响, 称之为“眩光”现象。尤其像 LCD 这类低亮度显示屏在高亮度光线下操作图象更不易辨识, 长时间观看此类屏幕对肉眼伤害很大。针对上述问题, 人们在显示屏表面镀一层膜, 它既能导电又能防眩光, 称为抗静电防眩膜。抗静电防眩膜的研究早在七十年代就开始了, 八十年代以来陆续有一系列专利和论文发表。报道的抗静电和防眩性能日益提高。目前利用最先进的技术和材料^[1]已能获得表面电阻为 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$, 反射率小于 0.5% 的薄膜。这种膜不仅有抗静电的功能, 因其低表面电阻, 还有屏蔽显示器电子管中有致癌危害的电磁辐射的功能, 更有益于健康

和环保。

2 抗静电防眩膜性能评价

防眩导电膜的评价指标主要在以下几个方面: (1)导电性能。这是最重要的性能指标之一, 一般用膜的表面电阻($\Omega/\square$)或电导率($S \cdot cm^{-1}$)表示; (2)防眩效果。它是考察膜层的减反射能力的指标。通常采用测定膜的表面反射率(%)确定, 反射率越小防眩效果越好。也可以用光泽度(glossiness)表示。 (3)膜强度。它是考察膜与基底的黏附力的指标。它的评价方法较多, 如加一定的力在橡皮上反复磨擦膜层, 膜层保持完整的最大磨擦次数; (4)膜的透过率。透过率越大越好, 一般要求在 80% 以上。

3 抗静电防眩膜的制备

防眩抗静电膜的制备方法分为干法和湿法两种。

干法即通过真空蒸发、气相沉积(CVD、PVD)、溅射、离子镀等方法将材料沉积到显示屏上形成薄膜。N. Y. Kim 等^[2]报道了通过磁控溅射法制备得到 TiN_1-SiO_2 双层抗静电防眩膜。J. Szczyrbowski 等^[3]报道了通过反应溅射法制备

收稿日期: 2001-06-01; 修订日期: 2001-09-14

作者简介: 吴春春(1977—), 江西进贤人, 浙江大学材料学在读研究生。研究方向: 纳米复合材料。

出500nm厚的大面积ITO-TiO₂-SiO₂三层抗静电防眩膜,表面电阻小于1kΩ/□,在430nm到650nm可见光范围反射率小于0.6%。采用干法制膜,厚度均匀(偏差小于5%),膜层致密,但也存在缺点:所需设备复杂,制膜速度慢,膜强度差,成本高,故这种方法在工业上应用不多。

第二类方法是湿法,主要是通过溶胶-凝胶法制备得到成膜溶液,再经喷涂(spraying)、旋涂(spinner)、或浸渍提拉(dipping)等方法将含有导电材料的成膜溶胶涂敷在基板表面,经过热处理后得到抗静电、防眩膜。与干法比较这类方法操作简单、方便,且成本较低而得到广泛使用,其中工业上最常用的是喷涂与旋涂法。这种方法制备的薄膜的质量与成膜溶液(溶胶)的性质密切相关,因而成膜溶液的制备至关重要。后面将对溶液制备方法进行介绍和比较。

4 防眩导电膜的类型与结构

4.1 防眩的种类

“眩”是由于视场中光亮度或衬比不合适的分布而对视觉造成的某种影响^[4],防眩也就是减弱周围光源的反射图象的亮度和清晰度。防眩有三种途径:

(1)增加显示屏表面的粗糙度。方法是直接对显示屏表面进行机械研磨或用氢氟酸之类的腐蚀剂进行有选择的腐蚀使其表面粗糙,这种方法对环境污染较大,经处理的玻屏不可回收再利用,还破坏了显示屏的透明度,更易于灰尘积存,因此这种方法逐渐被取代。

(2)80年代时发展出一种方法即在显示屏表面喷涂一种硅酸酯或硅酸盐溶液形成一层凹凸不同的SiO₂小颗粒组成的膜,散射周围光源的反射光从而达到防眩的效果。该方法操作方便,防眩效果也较好,在显示器封装后喷涂,还可回收,目前仍在使用。

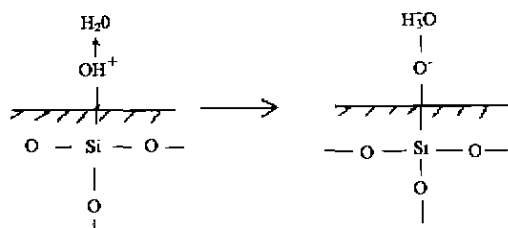


图1 硅醇基导电机理图

(3)利用折射率不同的两层膜对反射光的干涉原理减少反射。在玻屏上喷镀两层膜,外层膜的折射率低于内层膜。这种方法在减反射的同时对显示屏图象的清晰度没有影响。美国专利^[5]报道了在屏上镀一层59nm厚的MgF₂膜得到了很好的减反射效果,其反射率在5%以下。

4.2 抗静电防眩膜的种类

抗静电防眩膜是在透明导电膜的基础上加上防眩膜得到双层抗静电防眩膜或导电膜与防眩膜合并成一层。因此按层数多少抗静电防眩膜可分单层膜、双层膜和多层膜。双层或多层膜的抗静电性能与防眩性能分别由两层膜承

担,因此其抗静电与防眩效果比单层膜好。而根据薄膜中导电物质的不同抗静电防眩膜又可分为以下几类:

(1)硅醇基导电型

这类膜是通过硅醇基(=Si-OH)与空气中的水反应产生氢离子而具有导电性的。这类膜一般由烷基硅酸酯或硅酸盐溶液发生水解、缩聚反应,产生硅醇基(=Si-OH)与硅氧基(-Si-O-Si-)。其溶液喷涂在玻屏上经热处理后形成极细小颗粒的SiO₂涂层,其中残存的硅醇基起导电作用(如图1所示),同时这层膜还具有防眩效果属于单层防眩膜。Kokai等^[6,7]报道了通过将硅酸乙酯的乙醇溶液喷涂在玻屏上得到厚度在1μm以下的SiO₂膜,其表面电阻在10⁸~10¹⁰Ω/□(空气湿度为50~60%),反射率小于50%。这种膜的导电性与硅醇基的多少成正比,而硅醇基的多少又与膜的热处理温度有关:热处理温度高则硅醇基少,硅氧基相对较多,这时膜层强度较好而导电性差。反之,导电性好则膜强度差。另外,这种膜属于离子导电,导电性与空气湿度有关,在湿度较高的地方薄膜表面的硅醇基与水反应产生氢离子则导电性好,而在较干燥的地区则导电性很差,当空气湿度在15~20%时,其表面电阻为10¹¹~10¹²Ω/□。

(2)金属颗粒导电型

在金属导电型防眩导电膜中金属单质(Ag、Au、Pt、Cu等)或合金颗粒起导电作用。此类膜属于电子导电,由于膜层中的导电粒子相互接触(在导电膜中)或处于极靠近的位置,通过空气或电解质之间的热释电子而导电,因此导电性比较稳定,不受外界环境的影响。金属或合金具有优良的导电性能,作为导电物质将很大程度提高电导率。其溶液制备如下:将制备的粒径在10²纳米数量级的金属(Ag、Au、Pt、Cu等)或合金颗粒用一定方法分散在有机溶剂中制得导电溶液,再与硅酸酯水解溶液混合搅拌。Hirai等^[1]报道了由Ag-Cu合金颗粒制备的双层抗静电防眩膜。底层为Ag-Cu合金颗粒组成的导电膜,上层为SiO₂防眩膜,厚度为500nm,表面电阻为10²~10⁴Ω/□,反射率小于5%。这种膜由于电阻低涂敷在显示屏上还可屏蔽电磁辐射,更有利于人体健康。但其溶液制备还存在一些问题。首先,金属颗粒的分散较难,其溶液在常温下稳定性较差,易沉降,溶液必须在低温下保存。其次,金属单质或合金颗粒在膜中容易被氧化,将大大降低导电性。所以若能除去颗粒间的介质将使导电性大幅提高。再次,金属颗粒通过有机聚合物等稳定剂分散在膜中,颗粒与颗粒间的介质电阻很大,从总体上降低了整个膜层的导电性。针对这些问题,有人^[8]提出在金属颗粒表面包裹一层电极势高的金属作为保护层可防止金属颗粒被氧化。另外,也有报道^[9]在导电防眩液中加入适量的酸,成膜时可降解有机介质提高导电性。

(3)有机导电聚合物型

除了无机物外,一些有机聚合物也具有有良好的导电性,比如聚吡咯(PPY)、聚噻吩(PTP)、聚苯胺(PAn)。但这些聚合物难以加工、不稳定,近年来聚合物透明导电膜的研究发展为有机聚合物型导电防眩膜的开发奠定了基础。目前PTP-PAn透明导电膜的电导率已达10⁻³S·cm⁻¹,593nm下最

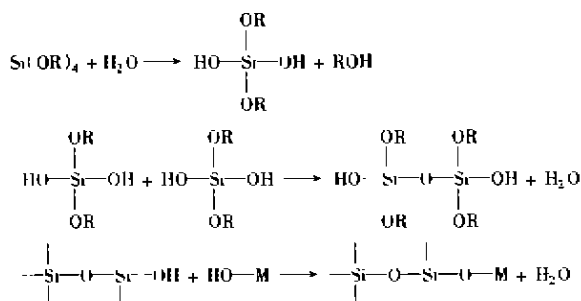
大透过率为 90%^[10]。将这些有机聚合物颗粒分散在硅酸酯等有机溶剂中制得的导电防眩膜为有机导电聚合物型防眩膜。根据膜厚度的不同,其表面电阻在 $10^4 \sim 10^6 \Omega/\square$ 。De Boer^[11]等人制备的含有聚吡咯颗粒的导电防眩膜,表面电阻达到 $4 \times 10^5 \Omega/\square$,但膜厚在 100nm ~ 200nm 时,其可见光透过率在 70 ~ 30%。P. 辛基纳等^[12]以聚乙烯二氧噻吩为导电材料与硅酸酯混合溶液制备出单层抗静电防眩膜,表面电阻为 $10^6 \sim 10^7 \Omega/\square$,光泽度在 80 ~ 70%。因有机聚合物延展性较好,故这种膜的溶液的成膜性能较好,但有机物质与基底的无机材料差异较大,不能牢固的结合,故膜的透明度和强度仍需改进。

(4) 氧化物颗粒导电型

众所周知,经掺杂或未掺杂的 SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 等氧化物膜具有良好的导电性能。目前 ITO、ATO 膜的表面电阻已达到几十欧姆以下。人们利用这些氧化物颗粒的良好导电性能得到一种抗静电防眩膜。在这种膜中,起导电作用的是 SnO_2 、 In_2O_3 等氧化物颗粒,其直径一般在 100nm 以下,此类膜主要通过不同元素的掺杂产生电子或空位而导电。

这种膜的成膜溶液的制备方法有两种:一种是直接将导电氧化物颗粒分散在有机聚合物溶液中形成溶胶,再将溶胶与其他成膜剂混合制备导电液。例如,日本的 Hirai^[13]等将掺 Sb 的 SnO_2 颗粒(粒径 $\leq 50\text{nm}$)溶于乙醇中制得溶胶后,再与聚合度为 1000-1500 的烷基硅酸酯溶液混合得到一种导电防眩液。将该溶液在 20 ~ 60℃ 的基板上分别用旋涂和喷涂经 180℃、30 分钟热处理后,制得抗静电防眩膜。其厚度约为几百纳米,表面电阻为 $10^6 \sim 10^7 \Omega/\square$,光泽度(glossiness)为 40 ~ 90%。此方法的关键在于得到粒径分布均匀的氧化物纳米颗粒,这样才能使颗粒在溶液中均匀分散并稳定存在,否则溶液易发生颗粒沉降。目前制备小颗粒氧化物的方法主要有研磨法和胶溶法。前者所需时间长,效率较低;后者则需经过滤、水洗、烘烤、研磨等过程,工艺复杂。两者成本均较高。另外,这种溶液所形成的膜的透过率相对较低,膜层中导电氧化物颗粒与其它原子相比粒径大几个数量级,因此不能与它们牢固键合,膜强度不高。

第二种制备方法是通溶胶-凝胶法制得 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 In_2O_3 等导电氧化物的氢氧化物胶体,将得到的胶体与经过硅的醇盐水解、聚合的水-醇溶液混合进行缩聚反应得到成膜溶液。反应式如下:



式中, M—OH 为导电氢氧化物; OR 为烷氧基。

这种方法工艺简单,成本低廉,得到的防眩导电溶液避

免了制备导电氧化物颗粒的复杂过程,溶液的稳定性好,膜中硅氧键形成一种在原子排列上不规则的网状结构,导电氧化物掺杂在形成的网格空间中,键合牢固,因此这种膜强度高,透明度高。韩国的孙昌纹、金宪秀^[14]报道了通过上述方法制得了抗静电防眩膜溶液。在 60 ~ 90℃ 的基底上喷涂后,经 450℃ 下烘烤 30 分钟得到的 ZrO_2 — SnO_2 防眩导电膜表面电阻值在 $10^8 \sim 10^9 \Omega/\square$,膜的可见光透过率达到 80% 以上。该方法的关键在于制备导电氢氧化物溶胶,不同的导电氢氧化物溶胶制备方法不尽相同,只有在最佳反应条件(溶液浓度、反应温度、溶液 pH 值等)下才能获得最大浓度的溶胶,从而得到具有最佳抗静电性能的防眩液。本文作者运用此方法也制备出了性能良好的 ATO 防眩导电膜,厚度约为 0.7 μm ,表面电阻在 $10^7 \sim 10^8 \Omega/\square$ 。

5 结束语

以上比较了防眩导电膜的几种类型及其成膜溶液的制备方法,它们各具优、缺点。1) 在抗静电性能上,硅醇基导电型薄膜属离子导电,导电性最差,表面电阻在 $10^{11} \sim 10^{12} \Omega/\square$ (在 10 ~ 25% 相对湿度下)。氧化物颗粒型其次,属电子导电,电阻在 $10^6 \sim 10^9 \Omega/\square$ 。有机聚合物型导电性较好,表面电阻在 $10^8 \sim 10^9 \Omega/\square$ 。金属颗粒型导电性能最好($10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$)。2) 在膜强度上,有机聚合物型最差,氧化物颗粒(第一种方法制备)与金属颗粒型的膜强度较差,氧化物导电型(第二种方法制)的膜强度较好。3) 在镀膜溶液的制备上,金属颗粒型和氧化物颗粒型因要制备纳米级的颗粒故工艺较复杂,加工成本也较高;氧化物颗粒胶溶法则工艺简单,成本低廉;硅醇基型工艺最简单,但其他性能较差。4) 膜层透过率,氧化物溶胶法制备的膜最高,其次是金属颗粒和氧化物颗粒型防眩膜。

综上所述,各方面性能和工艺综合起来,目前,对导电性能要求不高的条件下,氧化物颗粒溶胶法制备防眩导电液最适宜推广生产。但随着人们对健康和环保意识的日益提高,对导电防眩膜的导电性能和防眩性能的要求也相应提高,而氧化物颗粒型导电性能提高潜力不大,因此高导电性的金属颗粒和有机聚合物型是今后发展的主力,如何降低成本,改进性能(提高膜强度、透过率)是今后要解决的问题。这一方面依靠新型透明导电材料如复合材料的研究与开发,另一方面依靠制膜工艺的改进,例如:减少膜层中的微孔结构可降低电导率,而微孔结构的存在与制备工艺有关。

参 考 文 献

- [1] Hina, et al. [P]. U.S. Pat. No. 6,136,228.
- [2] N. Y. Kim, et al. [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 128 ~ 129: 156.
- [3] P. J. A. Derks, [J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 284.
- [4] 光学名词词典[M]. 国防工业出版社, 1990.

(下转第 57 页)

$$\ln \frac{M_{a1}^2 \left(1 + \frac{k-1}{2} M_{a1}^2 \right)}{M_{a2}^2 \left(1 + \frac{k-1}{2} M_{a2}^2 \right)} \quad (11)$$

L_1^* 与进口气流 M_{a1} 相对应; L_2^* 与出口气流 M_{a2} 对应;
 $P_{a1} \geq 1.114 \times 10^5 \text{ Pa}$, $M_{a2} \geq 1.0$, $T_{a2} \geq 1000 \text{ K}$, $V_{a2} \geq 1000 \text{ m/s}$,
 $L_2 \geq 0.100 \text{ m}$.

根据所建立的数学模型在给定的参数条件下,可计算出喷枪设计三个关键件所需确定的结构参数。我们按照此数学模型设计了空气超音速火焰喷枪,采用转盘法进行测速试验,焰流速度达到 1000 m/s 以上,并可明显观测到存在 $6 \sim 8$ 个马赫锥,由此可知根据该模型设计的喷枪性能完全满足设计要求。

5 结 论

1. 阐述了燃烧室设计、Laval 喷嘴及加速管的空气动力学理论

首先提出燃烧室的基本要求为燃烧的完善程度尽可能高、燃烧稳定性好、点火容易可靠。在燃烧室结构方面采取以下措施:采用最常用的圆筒型燃烧室并使燃油通过很细的喷嘴使之有效雾化;在燃烧室外壁预热空气同时冷却燃烧室;在燃烧室上开设大小和分布呈一定规律的小孔。根据 Laval 喷嘴的空气动力学原理分析得出若喷枪燃烧室内

滞止压力达到一定值后,按喷嘴入口和出口的压力,存在一个获得超音速焰流的理想的喷嘴形状,可使焰流速度达到超音速。在加速管内气流流动特性规律的基础上提出保持喷管后焰流为超音速焰流的几何条件是 $L_2 < (L^*)_{\text{out}}$,力学条件是 $P_{a2} > P_b$ 。

2. 建立了空气超音速火焰喷枪设计的理论模型

在假设燃烧室内的气流流动为无摩擦加热—维定常流动,燃烧产物在 Laval 喷嘴中的流动为无粘性的一维定常等熵流动、燃气在加速管中的流动为有摩擦绝热流动的基础上,计算了超音速喷枪设计所需确定的过程参数和加速管出口的气流参数,然后按照喷枪出口气流参数需要满足的要求建立了空气超音速火焰喷枪设计的理论模型,根据该模型设计的喷枪性能完全满足设计要求,为深入研究和开发 HVAF 技术和空气超音速火焰喷枪的设计提供了理想的研究平台。

参 考 文 献

- [1] 张军红,温瑞林,等.超音速火焰喷涂枪的研究[J].焊接学报,1999,6.
- [2] 张斌全.现代航空发动机燃烧室[M].北京:北京航空学院出版社,1986,10.
- [3] 王志健.空气超音速火焰喷枪设计研究[D].北京装甲兵工程学院硕士论文,2001.
- [4] 宁晃.燃烧室气动力学[M].北京:科学出版社,1987.
- [5] 韩松,管捷捷,古可隆,等.石油焦制高比表面积粉状活性炭[J].石油化工,2000,29:171~175.
- [6] K. A. G. nankwah, J. S. Noh and A. Schwarz, Int. Hydrogen storage on superactivated carbon at refrigeration temperatures[J]. J. Hydrogen Energy, 1989, 14(7):437~447.
- [7] J. S. Noh, R. K. Agarwal, A. Schwarz. Hydrogen storage systems using activated carbon[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 1987, 12(10):693~700.
- [8] 周理,周亚平.关于氢在活性炭上高压吸附特性的实验研究[J].中国科学(B辑),1996,26(5):473~479.
- [9] 况建华,许斌.超高表面积活性炭[J].炭素技术,1998(1):25~27.
- [10] Bradlef P. Russell and M. Douglas Levan, Pore size distribution of BPL activated carbon determined by different methods[J]. Carbon, 1994, 32(3):845~855.
- [11] 杨骏兵,凌立成,刘朗,利用聚合物共混法对活性炭材料的孔径分布进行控制的原理和方法[J].材料导报,2000,14(4):48~50.
- [12] 周理,周亚平.关于氢在活性炭上高压吸附特性的实验研究[J].中国科学(B辑),1996,26(5):473~479.
- [13] 况建华,许斌.超高表面积活性炭[J].炭素技术,1998(1):25~27.
- [14] Bradlef P. Russell and M. Douglas Levan, Pore size distribution of BPL activated carbon determined by different methods[J]. Carbon, 1994, 32(3):845~855.
- [15] 杨骏兵,凌立成,刘朗,利用聚合物共混法对活性炭材料的孔径分布进行控制的原理和方法[J].材料导报,2000,14(4):48~50.
- [16] Hahn, et al. [P]. U. S. Pat. No. 4,422,721.
- [17] Kokai, et al. [P]. 日本公开特许, No. 86-118932.
- [18] 日本公开特许[P]. No. 86-118946.
- [19] 张公正,汪进良. [J]. 材料导报, 1998, 12(10), 5:64.
- [20] Arne, et al. [P]. U. S. Pat. No. 4,959,162.
- [21] 丁星兆,董远达. 溶胶-凝胶薄膜工艺及应用, [J]. 材料导报, 1993, 3:32.
- [22] De Boer, [P]. U. S. Pat. No. 5,412,279.
- [23] P. 辛基纳, et al. [P]. U. S. Pat. No. 4,335,897.
- [24] Hirai, et al. [P]. U. S. Pat. No. 5,376,308.
- [25] 孙昌纹,金亮秀. [P]. 中国专利, No. 90108501.4.

(上接第 34 页)

- [4] 韩松,管捷捷,古可隆,等.石油焦制高比表面积粉状活性炭[J].石油化工,2000,29:171~175.
- [5] K. A. G. nankwah, J. S. Noh and A. Schwarz, Int. Hydrogen storage on superactivated carbon at refrigeration temperatures[J]. J. Hydrogen Energy, 1989, 14(7):437~447.
- [6] J. S. Noh, R. K. Agarwal, A. Schwarz. Hydrogen storage systems using activated carbon[J]. Int. J. Hydrogen Energy, 1987, 12(10):693~700.
- [7] 周理.氢能利用与高表面活性炭吸附储氢技术[J].科技导报,1999,12:1~3.

(上接第 135 页)

- [5] Hahn, et al. [P]. U. S. Pat. No. 4,422,721.
- [6] Kokai, et al. [P]. 日本公开特许, No. 86-118932.
- [7] 日本公开特许[P]. No. 86-118946.
- [8] 张公正,汪进良. [J]. 材料导报, 1998, 12(10), 5:64.
- [9] Arne, et al. [P]. U. S. Pat. No. 4,959,162.
- [10] 丁星兆,董远达. 溶胶-凝胶薄膜工艺及应用, [J]. 材料导报, 1993, 3:32.

- [11] De Boer, [P]. U. S. Pat. No. 5,412,279.
- [12] P. 辛基纳, et al. [P]. U. S. Pat. No. 4,335,897.
- [13] Hirai, et al. [P]. U. S. Pat. No. 5,376,308.
- [14] 孙昌纹,金亮秀. [P]. 中国专利, No. 90108501.4.