

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 711**

51 Int. Cl.:

B32B 9/00 (2006.01)

G09F 9/00 (2006.01)

H05K 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06713911 .3**

96 Fecha de presentación: **16.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1849594**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.10.2007**

54

Título: **LAMINADO ELECTROCONDUCTOR, Y PELÍCULA DE BLINDAJE CONTRA ONDAS ELECTROMAGNÉTICAS PARA PANTALLAS DE PLASMA Y PLACAS PROTECTORAS PARA PANTALLAS DE PLASMA.**

30

Prioridad:
17.02.2005 JP 2005040384

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73

Titular/es:
Asahi Glass Company, Limited
Shin-Marunouchi Building 1-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP

72

Inventor/es:
NAKAGAMA, Susumu;
KANDA, Koichi;
HIRAMOTO, Makoto;
KAWASAKI, Masato y
MORIMOTO, Tamotsu

74

Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 369 711 T3

DESCRIPCIÓN

Laminado electroconductor, y película de blindaje contra ondas electromagnéticas para pantallas de plasma y placas protectoras para pantallas de plasma.

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente invención se refiere a un laminado electroconductor, una película de blindaje contra ondas electromagnéticas, y una placa protectora para una pantalla de plasma.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

- 10 Los laminados electroconductores transparentes se usan como un electrodo transparente de, por ejemplo, un dispositivo de tipo pantalla de cristal líquido, un parabrisas para un automóvil, un espejo térmico, un cristal para ventanas que blindan contra ondas electromagnéticas, etc. Por ejemplo, el documento de patente 1 describe un laminado electroconductor recubierto que comprende un sustrato transparente, y una capa de óxido transparente que comprende óxido de cinc y una capa de plata laminados de forma alterna en el sustrato en un número total de $(2n+1)$ (en el que $n \geq 2$). Se describe que tal laminado electroconductor tiene suficiente conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas) y transparencia a la luz visible. Sin embargo, si se aumenta el número de láminas n para aumentar el número de capas de plata para mejorar adicionalmente la conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas) del laminado electroconductor, la transparencia a la luz visible tiende a disminuir.

- 20 Además, un laminado electroconductor se usa también como una película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma. Ya que las ondas electromagnéticas se emiten desde la parte frontal del panel de la pantalla de plasma (en adelante denominada PDP), con el propósito de blindar contra las ondas electromagnéticas, se dispone en el lado del observador de una PDP una película de blindaje contra ondas electromagnéticas que es un laminado electroconductor que comprende un sustrato tal como una película de plástico y una película electroconductora formada sobre el sustrato.

- 25 Por ejemplo, el documento de patente 2 describe una placa protectora para una pantalla de plasma que comprende, como película electroconductora, un laminado que tiene una capa de óxido y una capa de metal, laminadas de forma alterna.

- 30 Se requiere que una placa protectora para una pantalla de plasma tenga una alta transmitancia en toda la región de la luz visible y una baja reflectancia en toda la región de la luz visible, es decir, que tenga una banda de transmisión/reflexión ancha, y que tenga elevadas propiedades de blindaje en la zona del infrarrojo cercano. Para ampliar la banda de transmisión/reflexión se debería aumentar el número de láminas de capas de óxido y capas de metal en la película electroconductora de una película de blindaje contra ondas electromagnéticas para usarse en la placa protectora. Sin embargo, si se aumenta el número de láminas, aparecen problemas tales como (i) aumenta la tensión interna de la película de blindaje contra ondas electromagnéticas, por lo que la película se curva, o la película electroconductora se puede romper para aumentar la resistencia, y (ii) disminuye la transparencia a la luz visible. De esta forma, el número de láminas de capa de óxido y capa de metal en la película electroconductora está limitado. Por consiguiente, no se conocía una película de blindaje contra ondas electromagnéticas que tuviera una banda de transmisión/reflexión ancha y que tuviera conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas) y transparencia a la luz visible excelentes.

- 40 El documento de patente 3 describe un laminado que comprende un sustrato y una película electroconductora que tiene una estructura, de tres capas, de un una primera capa de óxido, un capa que contiene plata y una segunda capa de óxido, en la que ambas capas de óxido se pueden formar con ITO (por sus siglas en inglés, óxido de indio y estaño), TiO_2 o ZnO y sus mezclas.

Documento de patente 1: JP-B-8-32436

Documento de patente 2: WO98/13850

- 45 Documento de patente 3: US-A-6391462

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**OBJETIVO A CUMPLIR POR LA INVENCION**

- 50 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un laminado electroconductor que tenga una banda de transmisión/reflexión ancha y que tenga conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas), transparencia a la luz visible y propiedades de blindaje en el infrarrojo cercano excelentes, una película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma y una placa protectora para una pantalla de plasma que tenga propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas excelentes, una banda de transmisión/reflexión ancha, una transmitancia de luz visible elevada y excelentes propiedades de blindaje en el infrarrojo cercano.

MEDIOS PARA CONSEGUIR EL OBJETIVO

El laminado electroconductor de la presente invención se caracteriza por comprender un sustrato, y una película electroconductora que tiene una estructura de tres capas que tiene una primera capa de óxido, una capa de metal y una segunda capa de óxido laminadas secuencialmente desde el lado del sustrato, o que tiene una estructura de 3xn capas (en la que n es un número entero al menos igual a 2) que tiene la estructura de tres capas anterior repetida, en la que la primera capa de óxido es una capa que contiene, calculados como óxidos, "ZnO" y "TiO₂ o Nb₂O₅" en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la primera capa de óxido; la capa de metal es una capa que contiene plata; y la segunda capa de óxido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en, calculados como óxidos, una capa que contiene ZnO y Al₂O₃ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, una capa que contiene ZnO y Ga₂O₃ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, una capa que contiene In₂O₃ y SnO₂ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, una capa que contiene In₂O₃ y CeO₂ en una cantidad total de la menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, y una capa que contiene SnO₂ en una cantidad de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido.

La capa electroconductora tiene preferentemente una estructura de 3xn capas (en la que n es un número entero de 2 a 8).

La capa de metal es preferentemente una capa hecha de plata pura o de una aleación de plata que contiene al menos un miembro seleccionado de oro y bismuto.

La película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma de la presente invención se caracteriza por ser el laminado electroconductor de la presente invención.

La placa protectora para una pantalla de plasma de la presente invención se caracteriza por comprender un soporte, la película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma de la presente invención formada sobre el soporte, y un electrodo en contacto eléctrico con la película electroconductora de la película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma.

La placa protectora para una pantalla de plasma de la presente invención puede comprender adicionalmente una película de malla electroconductora.

EFFECTOS DE LA INVENCION

El laminado electroconductor de la presente invención tiene una banda de transmisión/reflexión ancha y una conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas), transparencia a la luz visible y propiedades de blindaje en el infrarrojo cercano excelentes.

La película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma de la presente invención tiene una conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas) y una transparencia a la luz visible excelentes.

La placa protectora para una pantalla de plasma de la presente invención tiene propiedades excelentes de blindaje contra ondas electromagnéticas, tiene una banda de transmisión/reflexión ancha, tiene una elevada transmitancia de luz visible y tiene unas propiedades excelentes de blindaje en el infrarrojo cercano.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es una sección transversal que ilustra esquemáticamente un ejemplo del laminado electroconductor de la presente invención.

La Fig. 2 es una sección transversal que ilustra esquemáticamente una primera realización de la placa protectora para una pantalla de plasma de la presente invención.

La Fig. 3 es una sección transversal que ilustra esquemáticamente una segunda realización de la placa protectora para una pantalla de plasma de la presente invención.

La Fig. 4 es una sección transversal que ilustra esquemáticamente una tercera realización de la placa protectora para una pantalla de plasma de la presente invención

La Fig. 5 es un gráfico que ilustra el espectro de reflexión de las placas protectoras del Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1.

La Fig. 6 es un gráfico que ilustra el espectro de transmisión de las placas protectoras del Ejemplo 1 y Ejemplo comparativo 1.

SIGNIFICADO DE LOS SÍMBOLOS

1: placa protectora (placa protectora para una pantalla de plasma), 2: placa protectora (placa protectora para una pantalla de plasma), 3: placa protectora (placa protectora para una pantalla de plasma), 10: laminado electroconductor, 11: sustrato, 12: película electroconductora, 12a: primera capa de óxido, 12b: capa de metal, 12c: segunda capa de óxido, 13: película protectora, 20: soporte, 30: capa cerámica de color, 40: película antirrotura, 50: electrodo, 60: película protectora, 70: capa adhesiva, 80: película de malla electroconductora, 90: conductor eléctrico.

MEJOR MODO DE REALIZAR LA INVENCION**LAMINADO ELECTROCONDUCTOR**

La Fig. 1 es una sección transversal que ilustra esquemáticamente un ejemplo del laminado electroconductor de la presente invención. El laminado electroconductor 10 comprende esquemáticamente un sustrato 11, una película electroconductora 12 formada sobre el sustrato 11, y una película protectora 13 proporcionada sobre la película electroconductora 12.

(SUSTRATO)

El sustrato 11 es preferentemente un sustrato transparente. "Transparente" en la presente invención significa que es transparente a la luz a una longitud de onda en la región visible.

Un material del sustrato transparente puede ser, por ejemplo, vidrio (que incluye vidrio templado tal como vidrio templado mediante enfriado por aire o vidrio templado químicamente); o un plástico tal como tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés), triacetilcelulosa (TAC), policarbonato (PC) o polimetilmetacrilato (PMMA).

(PELÍCULA ELECTROCONDUCTORA)

La película electroconductora en la presente invención es una película multicapa que tiene una estructura de tres capas que tiene una primera capa de óxido, una capa de metal y una segunda capa de óxido laminadas de forma secuencial desde el lado del sustrato, o que tiene una estructura de 3xn capas (en la que n es un número entero al menos igual a 2) que tiene la estructura de tres capas anterior repetida.

La película electroconductora tiene preferentemente una estructura de 3xn capas (en la que n es un número entero al menos igual a 2). Además, n es preferentemente de 2 a 8, más preferentemente de 2 a 6. Cuando n es al menos 2, la placa protectora que se obtiene tendrá una banda de transmisión/reflexión suficientemente ancha, una resistencia suficientemente baja y mejor conductividad eléctrica. Además, cuando n es al menos 8 se puede suprimir de forma suficiente el aumento en la tensión interna del laminado electroconductor. La resistencia de la película electroconductora es preferentemente de 0,4 a 3,5 $\Omega/\square$, más preferentemente de 0,4 a 2,5 $\Omega/\square$, particularmente preferentemente de 0,4 a 1,5 $\Omega/\square$, para asegurar suficientes propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas. La resistividad de la película electroconductora 12 es preferentemente al menos 4 $\mu\Omega\text{cm}$ para que la resistencia de la película electroconductora 12 sea suficientemente baja.

La película electroconductora 12 de la Fig. 1 es un ejemplo en el que n= 4. La película electroconductora 12 es una película multicapa compuesta por 12 capas en total, preparada de tal manera que una primera capa de óxido 12a, una capa de metal 12b y una segunda capa de óxido 12c están laminadas de forma secuencial desde el lado del sustrato 11, y se forman adicionalmente tres de tales laminados de tres capas.

La primera capa de óxido 12a es una capa que contiene, calculados como óxidos, ZnO y TiO_2 o Nb_2O_5 en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la primera capa de óxido, por lo cual la primera capa de óxido 12a tiene una transparencia excelente a la luz visible y la película electroconductora 12 tiene una banda de transmisión/reflexión ancha. Los contenidos calculados como óxidos en la presente invención se pueden determinar mediante medidas por espectrometría de retrodispersión de Rutherford.

Se considera que en la primera capa de óxido 12a, el cinc (Zn) y el titanio (Ti) o el niobio (Nb) están presentes como óxido de cinc (ZnO), óxido de titanio (TiO_2) u óxido de niobio (Nb_2O_5) o como mezclas de óxidos compuestos de los mismos.

La cantidad de titanio (Ti) o niobio (Nb) en la primera capa de óxido 12a es preferentemente de 1 a 50% de átomos, más preferentemente de 5 a 20% de átomos basada en la cantidad total (100% de átomos) de titanio (Ti) o niobio (Nb) y cinc (Zn). Cuando la cantidad de titanio (Ti) o niobio (Nb) están dentro de este intervalo, se obtiene una capa protectora que tiene una banda de transmisión/reflexión ancha. Además, los granos en la primera capa de óxido 12a se pueden hacer pequeños, por lo que en la formación de una capa de metal 12b, se formará una película homogénea y densa, para obtener, de este modo, una capa de metal 12b con una excelente conductividad eléctrica.

En la primera capa de óxido 12a, la cantidad total de ZnO y TiO_2 o Nb_2O_5 , calculados como óxidos, es preferentemente al menos 95% en masa, más preferentemente al menos 99% en masa basada en la masa total de la primera capa de óxido, por lo cual se mantiene una banda de transmisión/reflexión ancha.

En la primera capa de óxido 12a se pueden incorporar opcionalmente como óxidos otros metales distintos de cinc, titanio y niobio, según requiera el caso, dentro de una gama que no perjudique las propiedades físicas. Por ejemplo, se pueden incorporar galio, indio, aluminio, magnesio estaño o similares.

5 El espesor de la película geométrica (en adelante denominado espesor para simplificar) de la primera capa de óxido 12a es preferentemente de 30 a 50 nm, particularmente preferentemente de 35 a 45 nm. El "espesor" en la presente invención es un valor calculado desde el tiempo de pulverización catódica en alto vacío ("sputtering") hasta el tiempo de deposición usando una curva analítica preparada previamente como sigue.

10 Preparación de la curva analítica: se lleva a cabo una pulverización catódica en alto vacío en la superficie de un sustrato hasta una parte del mismo en la que se ha unido una cinta adhesiva, durante un periodo de tiempo opcional para realizar la deposición de la película. Después de la deposición de la película se retira del sustrato la cinta adhesiva anterior. La diferencia de altura en la superficie del sustrato en el que se ha formado película entre una parte en la que la cinta adhesiva ha estado unida y no se ha formado película y una parte en la que se ha formado película se mide mediante un aparato de medida de la rugosidad superficial de tipo palpador. La diferencia de altura corresponde al espesor en el tiempo de pulverización catódica en alto vacío. Entonces se mide el espesor de la misma forma anterior, excepto que el periodo de tiempo para la pulverización catódica en alto vacío en el momento de la deposición ha cambiado. Tal medida se realiza repetidamente al menos tres veces, según requiera el caso. Se prepara una curva analítica del tiempo de pulverización catódica en alto vacío y el espesor a partir de los valores obtenidos mediante las medias anteriores.

20 La capa de metal 12b es una capa que contiene plata, y contiene plata preferentemente en una cantidad de al menos 95% en masa en la capa de metal 12b (100% de masa), por lo que se puede hacer que la resistencia de la película electroconductora 12 sea baja.

La capa de metal 12b es preferentemente una capa hecha de plata pura con miras a reducir la resistencia de la película electroconductora 12. En la presente invención "plata pura" significa que la capa de metal 12b (100% de masa) contiene plata en una cantidad de 99,9% en masa o más.

25 La capa de metal 12b es preferentemente una capa hecha de una aleación de plata que contiene al menos un miembro seleccionado de oro y bismuto con miras a suprimir la migración de plata y de esta forma aumentar la resistencia a la humedad. La cantidad total de oro y bismuto es preferentemente de 0,2 a 1,5% en masa en la capa de metal 12b (100% de masa) para que la resistividad sea como máximo 4,5 $\mu\Omega\text{cm}$.

30 El espesor total de todas las capas de metal 12b es, por ejemplo, en un caso en el que la resistencia del laminado electroconductor 10 que se intenta obtener sea de 1,5 $\Omega/\square$, preferentemente de 25 a 60 nm, más preferentemente de 25 a 50 nm. En un caso en el que la resistencia que se intenta obtener sea de 1 $\Omega/\square$, es preferentemente de 35 a 80 nm, más preferentemente de 35 a 70 nm. Con respecto al espesor de cada capa de metal 12b, el espesor total está adecuadamente distribuido entre las respectivas capas de metal 12b. Dado que las resistividades específicas de las respectivas capas de metal 12b aumentan según aumenta el número de capas de metal 12b, el espesor total tiende a aumentar para disminuir la resistencia.

35 La segunda capa de óxido 12c es al menos miembro seleccionado del grupo que consiste en, calculados como óxidos, una capa que contiene ZnO y Al_2O_3 en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido (en adelante denominada capa AZO), una capa que contiene ZnO y Ga_2O_3 en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido (en adelante denominada capa GZO), una capa que contiene In_2O_3 y SnO_2 en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido (en adelante denominada capa ITO), una capa que contiene In_2O_3 y CeO_2 en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido (en adelante denominada capa ICO), y una capa que contiene SnO_2 en una cantidad de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido (en adelante denominada capa SnO_2).

45 "Calculados como óxidos" significa un valor del contenido de cada metal calculado como un óxido de un único metal. Lo mismo se aplica a los otros componentes en la segunda capa de óxido, y la cantidad calculada como un óxido de una única sustancia de cada uno de los otros componentes se considera como el contenido de dicho otro componente.

50 Un objetivo que contiene ZnO y Al_2O_3 en una cantidad total de al menos 90% en masa (en adelante denominado objetivo AZO), un objetivo que contiene ZnO y Ga_2O_3 en una cantidad total de al menos 90% en masa (en adelante denominado objetivo GZO), un objetivo que contiene In_2O_3 y SnO_2 en una cantidad total de al menos 90% en masa (en adelante denominado objetivo ITO), un objetivo que contiene In_2O_3 y CeO_2 en una cantidad total de al menos 90% en masa (en adelante denominado objetivo ICO), y un objetivo que contiene SnO_2 en una cantidad de al menos 90% en masa (en adelante denominado objetivo SnO_2), calculados como óxidos, proporcionan mayor velocidad de deposición en la pulverización catódica en alto vacío mencionado después, o similar comparados con un objetivo que contiene ZnO y TiO_2 en una cantidad total de al menos 90% en masa (en adelante denominado objetivo TZO) y un objetivo que contiene ZnO y Nb_2O_5 en una cantidad total de al menos 90% en masa (en adelante denominado objetivo NZO), calculados como óxidos, para usarse para la deposición de la primera capa de óxido 12a. Por consi-

guiente, proporcionando la segunda capa de óxido 12c entre la capa de metal 12b y la primera capa de óxido 12a y como capa exterior de la película electroconductora 12, se puede hacer delgada la primera capa de óxido 12a, cuya deposición tarda, sin disminuir las propiedades ópticas, y además, no es necesario proporcionar la primera capa de óxido 12a como la capa exterior. Así, aumenta la eficacia de la producción del laminado electroconductor 10.

- 5 Es particularmente preferente que la segunda capa de óxido 12c sea una capa AZO, con vistas a una excelente velocidad de deposición.

La cantidad de aluminio en la capa AZO es preferentemente de 1 a 10% de átomos, más preferentemente de 2 a 7% de átomos basada en la cantidad total (100% de átomos) de aluminio y cinc, por lo que se obtiene una película excelente en transmitancia de luz visible.

- 10 La capa AZO contiene cinc y aluminio en estado de óxidos. Se considera que los óxidos están presentes en forma de una mezcla de óxido de cinc y óxido de aluminio, y un óxido compuesto de los mismos. La segunda capa de óxido contiene el óxido de cinc, el óxido de aluminio y el óxido compuesto en relaciones opcionales.

- 15 La cantidad de galio en la capa GZO es preferentemente de 0,5 a 10% de átomos, más preferentemente de 2 a 7% de átomos basada en la cantidad total (100% de átomos) de galio y cinc, por lo que se obtiene una película excelente en transmitancia de luz visible y conductividad eléctrica.

La capa GZO contiene cinc y galio en estado de óxidos. Se considera que los óxidos están presentes en forma de una mezcla de óxido de cinc y óxido de galio y un óxido compuesto de los mismos. La segunda capa de óxido contiene el óxido de cinc, el óxido de galio y el óxido compuesto en relaciones opcionales.

- 20 La cantidad de estaño en la capa ITO es preferentemente de 1 a 50% de átomos, más preferentemente de 5 a 40% de átomos basada en la cantidad total (100% de átomos) de estaño e indio, por lo que se obtiene una película excelente en resistencia a la corrosión y conductividad eléctrica.

La capa ITO contiene indio y estaño en estado de óxidos. Se considera que los óxidos están presentes en forma de una mezcla de óxido de indio y óxido de estaño y un óxido compuesto de los mismos. La segunda capa de óxido contiene el óxido de indio, el óxido de estaño y el óxido compuesto en relaciones opcionales.

- 25 La cantidad de cerio en la capa ICO es preferentemente de 1 a 40% de átomos, más preferentemente de 10 a 30% de átomos basada en la cantidad total (100% de átomos) de cerio e indio, por lo que se obtiene una película excelente en resistencia a la corrosión, propiedades de barrera gaseosa transmitancia de luz visible.

- 30 La capa ICO contiene indio y cerio en estado de óxidos. Se considera que los óxidos están presentes en forma de una mezcla de óxido de indio y óxido de cerio y un óxido compuesto de los mismos. La segunda capa de óxido contiene el óxido de indio, el óxido de cerio y el óxido compuesto en relaciones opcionales.

La capa de SnO_2 está disponible a un bajo coste, y proporciona unas excelentes propiedades ópticas.

- 35 En la segunda capa de óxido, calculados como óxidos, el contenido total de ZnO y Al_2O_3 , el contenido total de ZnO y Ga_2O_3 , el contenido total de In_2O_3 y SnO_2 , el contenido total de In_2O_3 y CeO_2 o el contenido de SnO_2 es preferentemente al menos 95% en masa, más preferentemente al menos 99% en masa basado en la masa total de la segunda capa de óxido.

El espesor de la segunda capa de óxido 12c es preferentemente de 20 a 60 nm, particularmente preferentemente de 30 a 50 nm.

La relación de espesor entre la primera capa de óxido 12a y la segunda capa de óxido adyacente 12c (primera capa de óxido 12a:segunda capa de óxido 12c) es preferentemente de 5:5 a 9:1.

- 40 Un método para formar la película electroconductora 12 (primera capa de óxido 12a, capa de metal 12b y segunda capa de óxido 12c) sobre el sustrato 11 puede ser, por ejemplo, la pulverización catódica en alto vacío, la deposición de vapor a vacío, el recubrimiento iónico o la deposición química de vapor. Entre ellas se prefiere la pulverización catódica en alto vacío con vistas a la estabilidad de la calidad y propiedades. La pulverización catódica en alto vacío puede ser, por ejemplo pulverización catódica en alto vacío por pulsos o pulverización catódica en alto vacío asistida por corriente alterna.

- 45 La formación de la película electroconductora 12 por pulverización catódica en alto vacío se puede realizar, por ejemplo, mediante las siguientes etapas (i) a (iii).

- 50 (i) La pulverización catódica en alto vacío se realiza usando un objetivo que consiste en TZO o NZO mientras se introduce gas argón con el que se mezcla gas oxígeno para formar una primera capa de óxido 12a sobre un sustrato 11.
- (ii) La pulverización catódica en alto vacío se realiza usando un objetivo de plata o un objetivo de aleación de plata

mientras se introduce gas argón para formar una capa de metal 12b sobre la primera capas de óxido 12a.

- (iii) La pulverización catódica en alto vacío se realiza usando un objetivo seleccionado del grupo que consiste en AZO, GZO, ITO, ICO y SnO_2 mientras e introduce gas argón con el que se mezcla gas oxígeno para formar una segunda capa de óxido 12c sobre la capa de metal 12b.

- 5 Mediante las operaciones (i) a (iii) se forma una película electroconductora 12 que tiene una estructura de tres capas. O las operaciones (i) a (iii) se realizan repetidamente para formar una película electroconductora 12 que tiene una estructura de 3xn capas.

- 10 El objetivo a usar para la formación de la primera capa de óxido 12a o la segunda capa de óxido 12c, tal como TZO, NZO, AZO, GZO, ITO, ICO o SnO_2 , se puede preparar mezclando polvo de elevada pureza (normalmente 99,9%) de los respectivos óxidos del metal, seguido de sinterización mediante compactación en caliente, compactación isostática en caliente (HIP, por sus siglas en inglés) o cocción a presión normal.

(PELÍCULA PROTECTORA)

- 15 La película protectora 13 es una capa que protege la película electroconductora 12 de la humedad y protege la segunda capa de óxido 12c de un adhesivo (particularmente de un adhesivo alcalino) cuando se une al laminado electroconductor 10 una película de resina opcional (por ejemplo, una película funcional tal como una película a prueba de humedad, una película antirrotura, una película antirreflejante, una película protectora para, por ejemplo, blindaje en el infrarrojo cercano, o una película absorbente en el infrarrojo cercano). La película protectora 13 es un constituyente opcional en la presente invención y se puede omitir.

- 20 Específicamente, la película protectora 13 puede ser, por ejemplo, una película de un óxido o nitruro de un metal tal como estaño, indio, titanio o silicio, o una película hecha de una mezcla de varios óxidos. Entre ellos se prefiere particularmente una película de ITO. La película de ITO ES preferentemente una que tiene la misma composición que la segunda capa de óxido 12c descrita anteriormente.

El espesor de la película protectora 13 es preferentemente de 2 a 30 nm, más preferentemente de 3 a 20 nm.

- 25 El laminado electroconductor de la presente invención es excelente en transparencia a la luz visible. El laminado electroconductor de la presente invención tiene preferentemente una transmitancia luminosa de al menos 55%, más preferentemente al menos 60%. Además, el laminado electroconductor de la presente invención tiene preferentemente una transmitancia a una longitud de onda de 850 nm de como máximo 5%, particularmente preferentemente como máximo 2%.

(Aplicación)

- 30 El laminado electroconductor de la presente invención es excelente en conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas), transparencia a la luz visible y propiedades de blindaje en el infrarrojo cercano, y cuando se lamina sobre un soporte de, por ejemplo, vidrio tiene una banda de transmisión/reflexión ancha y es de este modo útil como una película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma.

- 35 Además, el laminado electroconductor de la presente invención se puede usar como un electrodo transparente de, por ejemplo, un dispositivo de cristal líquido. Tal electrodo transparente tiene una resistencia superficial baja y es de este modo muy sensible, y tiene un reflectancia tan baja como la del vidrio y de este modo proporciona buena visibilidad.

- 40 Además, el laminado electroconductor de la presente invención se puede usar como un parabrisas para un automóvil. Tal parabrisas para un automóvil presenta la función de evitar el empañamiento o derretir el hielo aplicando una corriente a la película electroconductora, el voltaje requerido para aplicar la corriente es bajo ya que tiene una baja resistencia, y tiene una reflectancia tan baja como la del vidrio, por ello la visibilidad de un conductor no se verá perjudicada.

El laminado electroconductor de la presente invención, que tiene una reflectancia muy alta en la región infrarroja, se puede usar como un espejo térmico para suministrarse, por ejemplo, en una ventana de un edificio.

- 45 Además, el laminado electroconductor de la presente invención, que tiene un efecto de blindaje contra ondas electromagnéticas alto, se puede usar para un vidrio de ventana de blindaje contra ondas electromagnéticas que evite fugas de las ondas electromagnéticas emitidas por equipamiento eléctrico y electrónico fuera de la habitación y evite que las ondas electromagnéticas que afectan al equipamiento eléctrico y electrónico de invadan el interior desde el exterior.

- 50 **PLACA PROTECTORA PARA UNA PANTALLA DE PLASMA**

Ahora se describe un ejemplo en el que un laminado electroconductor de la presente invención se usa como una película de blindaje contra ondas electromagnéticas de una placa protectora para una pantalla de plasma (en ade-

lante denominada placa protectora).

PRIMERA REALIZACIÓN

La Fig. 2 ilustra una placa protectora conforme a una primera realización. La placa protectora 1 comprende un soporte 20, una capa cerámica de color 30 proporcionada en una parte periférica del soporte 20, un laminado electroconductor 10 unido a la superficie del soporte 20 por medio de una capa adhesiva 70 para que una parte periférica del laminado electroconductor 10 esté superpuesta sobre la capa cerámica de color 30, una película antirrotura 40 unida por medio de una capa adhesiva 70 en el lado opuesto del soporte 20 del de la capa electroconductora 10, una película protectora 60 unida a la superficie del laminado electroconductor 10 por medio de una capa adhesiva 70, y un electrodo 50 en contacto eléctrico con la película electroconductora 12 de la capa electroconductora 10 proporcionada en una parte periférica del laminado electroconductor 10 y la película protectora 60. La placa protectora 1 es un ejemplo en el que el laminado electroconductor 10 se proporciona en el lado de la PDP del soporte 20.

El soporte 20 es un sustrato transparente que tiene una rigidez más alta que la del sustrato 11 del laminado electroconductor 10. Proporcionando el soporte 20, no se dará alabeo por la diferencia de temperatura causada entre la superficie en el lado de la PDP y el lado del observador, incluso si el material del sustrato 11 del laminado electroconductor 10 es un plástico tal como un PET.

Como un material para el soporte 20 se puede mencionar el mismo material descrito anteriormente como material del sustrato 11.

La capa cerámica de color 30 es una capa que oculta el electrodo 50 para que no se vea directamente desde el lado del observador. La capa cerámica de color 30 se puede formar, por ejemplo, por impresión sobre el soporte 20 o uniendo una cinta de color.

La película antirrotura 40 es una película que evita el lanzamiento de fragmentos del soporte 20 cuando el soporte 20 se daña. Como película antirrotura 40 se puede usar una película conocida.

La película antirrotura 40 puede tener una función antireflexión. Una película que tiene tanto la función antirrotura como la función antireflexión puede ser, por ejemplo, ARCTOP (marca comercial) fabricada por Asahi Glass Company, Limited. ARCTOP es una resina flexible de tipo poliuretano que tiene propiedades de autorregeneración y propiedades antirrotura, que tiene una película antireflexión de bajo índice de refracción hecha de un fluoropolímero amorfo formado sobre un lado de la película para aplicar tratamiento antireflexión. Además también se puede mencionar una película que comprende una película de polímero tal como PET y una capa antireflexión de bajo índice de refracción formada sobre ella por vía húmeda o seca.

El electrodo 50 se proporciona para estar en contacto eléctrico con la película electroconductora 12 para que se presente el efecto de blindaje contra ondas electromagnéticas de la película electroconductora 12 del laminado electroconductor 10. El electrodo 50 se proporciona preferentemente en toda la parte periférica del laminado electroconductor 10 con vistas a asegurar el efecto de blindaje contra ondas electromagnéticas de la película electroconductora 12.

Como un material del electrodo 50, uno que tenga una resistencia menor es superior con vistas a las propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas. Por ejemplo, el electrodo 50 se prepara aplicando una pasta de plata que contiene plata y frita de vidrio o una pasta de cobre que contiene cobre y frita de vidrio, seguida de cocción.

La película protectora 60 es una película para proteger el laminado electroconductor 10 (película electroconductora 12). Para proteger la película electroconductora 12 de la humedad se proporciona una película a prueba de humedad. La película a prueba de humedad puede ser, por ejemplo, una película plástica de, por ejemplo, PET o cloruro de polivinilideno. Además, como película protectora 60 se puede usar la película antirrotura descrita anteriormente.

Un adhesivo de la capa adhesiva 70 puede ser un adhesivo disponible de forma comercial. Por ejemplo, puede ser un adhesivo tal como un copolímero de acrílico éster, un cloruro de polivinilo, una resina epoxi, un poliuretano, un copolímero de vinilo acetato, un copolímero estireno/acrílico, un poliéster, una poliamida, una poliolefina, un copolímero de estireno/butadieno tipo caucho, un butilcaucho o una resina de silicona. Entre ellos se prefiere particularmente un adhesivo acrílico, con el que se consiguen propiedades a prueba de humedad favorables. En la capa adhesiva 70 se pueden incorporar aditivos tales como un absorbente ultravioleta.

SEGUNDA REALIZACIÓN

La Fig. 3 ilustra una placa protectora conforme a una segunda realización. La placa protectora 2 comprende un soporte 20, un laminado electroconductor 10 unido a la superficie del soporte 20 por medio de una capa adhesiva 70, un electrodo 50 en contacto eléctrico con la película electroconductora 12 del laminado electroconductor 10 proporcionado en una parte periférica del laminado electroconductor 10, una película antirrotura 40 unida a la superficie del laminado electroconductor 10 por medio de una capa adhesiva 70 para no estar superpuesta con el electrodo 50, y una capa cerámica de color 30 proporcionada en la parte periférica del soporte 20 en el lado opuesto del laminado electroconductor 10. La placa protectora 2 es un ejemplo en el que el laminado electroconductor 10 se proporciona

en el lado del observador del soporte 20.

En la segunda realización, los mismos constituyentes que en la primera realización se expresan con los mismos símbolos que en la Fig. 2 y su descripción se ha omitido.

TERCERA REALIZACIÓN

5 La Fig. 4 ilustra una placa protectora conforme a una tercera realización. La placa protectora 3 comprende un soporte 20, un laminado electroconductor 10 unido a la superficie del soporte 20 por medio de una capa adhesiva 70, una película antirrotura 40 unida a la superficie del laminado electroconductor 10 por medio de una capa adhesiva 70, una capa cerámica de color 30 proporcionada en una parte periférica de la superficie del soporte 20 opuesta al laminado electroconductor 10, una película de malla electroconductora 80 unida a la superficie del soporte 20 por medio de una capa adhesiva 70 para que una parte periférica de la película de malla electroconductora 80 esté superpuesta sobre la capa cerámica de color 30, y un conductor eléctrico 90 proporcionado en una parte periférica de la placa protectora 3 para conectar eléctricamente la película electroconductora 12 del laminado electroconductor 10 con una capa de malla electroconductora (que no se muestra) de la película de malla electroconductora 80. La placa protectora 3 es un ejemplo en el que el laminado electroconductor 10 se proporciona en el lado del observador del soporte 20 y la película de malla electroconductora 80 se proporciona en el lado de la PDP del soporte 20.

En la tercera realización, los mismos constituyentes que en la primera realización se expresan con los mismos símbolos que en la Fig. 2 y su descripción se ha omitido.

20 La película de malla electroconductora 80 es una que comprende una película transparente y una capa de malla electroconductora hecha de cobre, formada sobre la película transparente. Normalmente se produce uniendo una lámina de cobre a una película transparente, y transformando el laminado en una malla.

La lámina de cobre puede ser cobre enrollado o cobre electrolítico, y se conoce uno que se usa en propiedad según las necesidades. La lámina de cobre se puede someter a tratamiento superficial. El tratamiento superficial puede ser, por ejemplo, tratamiento con cromato, rugosificación superficial, lavado ácido o tratamiento con cromato de cinc. El espesor de la lámina de cobre es preferentemente de 3 a 30 μm , más preferentemente de 5 a 20 μm , particularmente preferentemente de 7 a 10 μm . Cuando el espesor de la lámina de cobre es como máximo 30 μm se puede acortar el tiempo de ataque químico, y cuando es al menos de 3 μm se consiguen propiedades elevadas de blindaje contra ondas electromagnéticas.

El área abierta de la capa de malla electroconductora es preferentemente de 60 a 95%, más preferentemente de 65 a 90%, particularmente preferentemente de 70 a 85%.

30 La forma de las aberturas de la capa de malla electroconductora es la de un triángulo equilátero, un cuadrado, un hexágono equilátero, un círculo, un rectángulo, un romboide o similares. Las áreas abiertas son preferentemente uniformes en forma y alineadas en un plano.

35 Con respecto al tamaño de las aberturas, un lado o el diámetro es preferentemente de 5 a 200 μm , más preferentemente de 10 a 150 μm . Cuando un lado o el diámetro de las aberturas es como máximo 200 μm , las propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas mejoran, y cuando es al menos 5 μm , las influencias sobre una imagen de una PDP es pequeña.

40 El ancho de una parte de metal distinta de las aberturas es preferentemente de 5 a 50 μm . Es decir, la separación de los puntos de la malla de las aberturas es preferentemente de 10 a 250 μm . Cuando el ancho de la parte de metal es al menos 5 μm , la transformación es fácil, y cuando es como máximo 50 μm , las influencias sobre una imagen de una PDP son pequeñas.

45 Si la resistencia laminar de la capa de malla electroconductora es menor de lo necesario, la película tiende a ser gruesa, y eso afecta negativamente al comportamiento óptico, etc. de la placa protectora 3, tal que no se pueden asegurar suficientes aberturas. Por otra parte, si la resistencia laminar de la capa de malla electroconductora es mayor de lo necesario, no se obtienen suficientes propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas. Por consiguiente, la resistencia laminar de la capa de malla electroconductora es preferentemente de 0,01 a 10 $\Omega/\square$, más preferentemente de 0,01 a 2 $\Omega/\square$, particularmente preferentemente de 0,05 a 1 $\Omega/\square$.

50 La resistencia laminar de la capa de malla electroconductora se puede medir mediante un método con cuatro sondas usando electrodos al menos cinco veces más largos que un lado o el diámetro de las aberturas con una distancia entre electrodos de al menos cinco veces la separación de los puntos de la malla de las aberturas. Por ejemplo, cuando se disponen regularmente aberturas cuadradas de 100 μm con partes de metal con un ancho de 20 μm , la resistencia laminar se puede medir disponiendo electrodos con un diámetro de 1 mm con una distancia de 1 mm. De otra manera, la película de malla electroconductora se transforma en una tira, los electrodos se proporcionan en ambos extremos en la dirección longitudinal para medir la resistencia R entre ellos para determinar la resistencia laminar desde la longitud a en la dirección longitudinal y la longitud b en la dirección lateral conforme a la fórmula siguiente:

Resistencia laminar = $R \times b / a$

Para laminar una lámina de cobre sobre una película transparente, se usa un adhesivo transparente. El adhesivo puede ser, por ejemplo, un adhesivo acrílico, un adhesivo epoxi, un adhesivo de uretano, un adhesivo de silicona o un adhesivo de poliéster. Como tipo de adhesivo se prefiere uno de tipo dos componentes líquidos o de tipo termoendurecible. Además, el adhesivo es preferentemente uno que tenga una excelente resistencia química.

Como un método para transformar una lámina de cobre en una malla se puede mencionar un procedimiento fotorresistente. En el procedimiento de impresión, el patrón de aberturas se forma mediante serigrafía, retrograbado, o similar. Mediante el procedimiento fotorresistente, se forma un material fotorresistente sobre una lámina de cobre por recubrimiento con rodillo, recubrimiento por rotación, impresión circunferencial o transferencia, seguido de exposición, desarrollo y ataque químico para formar el patrón de aberturas. Como otro método de formación de la capa de malla electroconductora, se puede mencionar un método de formación del patrón de aberturas mediante un procedimiento de impresión tal como serigrafía o retrograbado.

El conductor eléctrico 90 es para conectar eléctricamente la película electroconductora 12 del laminado electroconductor 10 con la capa de malla electroconductora de la película de malla electroconductora 80. El conductor eléctrico 90 puede ser, por ejemplo, una cinta electroconductora. Conectando eléctricamente la película electroconductora 12 del laminado electroconductor 10 con la capa de malla electroconductora de la película de malla electroconductora 80, se puede disminuir adicionalmente la resistencia laminar total, por lo que mejora adicionalmente el efecto de blindaje contra ondas electromagnéticas.

Como cada una de las placas protectoras 1 a 3 está dispuesta delante de una PDP, tiene preferentemente una transmitancia de luz visible de al menos 35% para no impedir que se vea la imagen de la PDP. Además, la reflectancia de luz visible es preferentemente menor de 6%, particularmente preferentemente menor de 3%. Además, la transmitancia a una longitud de onda de 850 nm es preferentemente como máximo 5%, particularmente preferentemente como máximo 2%.

OTRA REALIZACIÓN

Además, la placa protectora de la presente invención no está limitada a las realizaciones primera a tercera descritas anteriormente. Por ejemplo, la unión por calor se puede realizar sin que se proporcione la capa adhesiva 70.

Además, se puede proporcionar sobre la placa protectora de la presente invención, según requiera el caso, una película antireflexión o una capa antireflexión que es una película fina de índice de refracción bajo. El índice de refracción bajo es un índice de refracción de 1,1 a 1,6, preferentemente de 1,2 a 1,5, más preferentemente de 1,3 a 1,48.

La película antireflexión puede ser una conocida, y se prefiere particularmente una película de tipo fluororesina con vistas a las propiedades antireflexión.

Con respecto a la capa antireflexión, para que la reflectancia de la placa protectora sea baja y se obtenga el color reflejado preferido, se prefiere una para la que la longitud de onda a la que la reflectancia en el rango visible es mínima, sea de 500 a 600 nm, particularmente preferentemente de 530 a 590 nm.

Además, la placa protectora se puede hacer para tener función de blindaje en el infrarrojo cercano. Como un método para hacer que la placa protectora tenga función de blindaje en el infrarrojo cercano se puede mencionar, por ejemplo, un método para usar una película de blindaje en el infrarrojo cercano, un método para usar un sustrato absorbente en el infrarrojo cercano, un método para usar un adhesivo que tenga incorporado un absorbente en el infrarrojo cercano en el momento de laminar las películas, un método de adición de un absorbente en el infrarrojo cercano a una película antireflexión o similar para hacer que la película o similar tengan función absorbente en el infrarrojo cercano, un método para usar una película electroconductora que tenga función de reflexión en el infrarrojo cercano.

En el laminado electroconductor 10 anterior, la primera capa de óxido 12a que contiene TZO o NZO que tienen un elevado índice de refracción, está en contacto con el lado de la capa de metal 12b del sustrato 11, por lo que cada una de las placas protectoras 1 a 3 que usan el laminado tiene una banda de transmisión/reflexión ancha sin aumentar el número de láminas de la película electroconductora 12. Además, la capa de metal 12b se proporciona sobre la superficie de la primera capa de óxido 12a que contiene TZO o NZO, por lo que la capa de metal 12b tiene una resistencia baja. Como resultado, se puede conseguir una excelente conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas) incluso si se reduce el número de láminas de la película electroconductora 12 (el número de capas de metal 12b). Además, se puede ensanchar la banda de transmisión/reflexión, y se puede conseguir una excelente conductividad eléctrica sin aumentar el número de láminas de la película electroconductora 12. De esta forma se puede reducir el número de láminas de la película electroconductora 12 y, como resultado, obtener una excelente transparencia a la luz visible.

Además, cada una de las placas protectoras 1 a 3 anteriores, que usan el laminado electroconductor 10 que tiene una banda de transmisión/reflexión ancha y que tiene conductividad eléctrica, transparencia la luz visible y propieda-

des de blindaje en el infrarrojo cercano excelentes, tienen excelentes propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas, una banda de transmisión/reflexión ancha, una transmitancia de luz visible alta y excelentes propiedades de blindaje en el infrarrojo cercano.

EJEMPLOS

5 EJEMPLO 1

Un laminado electroconductor 10 que se muestra en la Fig. 1 se preparó como sigue.

Primero, se realizó una limpieza en seco mediante haces de iones para limpiar la superficie de una película de PET con un espesor de 100 μm como sustrato 11. Para la limpieza en seco mediante haces de iones se mezcló aproximadamente 30% de oxígeno con gas argón, se cargó una energía eléctrica de 100 W, y se aplicaron iones de argón e iones de oxígeno ionizados mediante una fuente de haz de iones sobre la superficie del sustrato 11.

(i) Se realizó una pulverización catódica en alto vacío asistida por corriente alterna usando un objetivo de TZO ($\text{ZnO}:\text{TiO}_2 = 85:15$ (relación de masas)) a una presión de 0,15 Pa a una densidad de energía eléctrica de 5 W/cm^2 mientras se introducía gas argón con el que se había mezclado 5% en volumen de gas oxígeno, para formar sobre la superficie del sustrato 11 una primera capa de óxido 12a(1) con un espesor de 35 nm. Medida mediante un ESCA5500 fabricado por ULVAC-PHI, Inc., la cantidad de cinc en la primera capa de óxido 12a(1) era de 85% de átomos y la cantidad de titanio era de 15% de átomos, basadas en la cantidad total (100% de átomos) de cinc y titanio.

(ii) Se realizó una pulverización catódica en alto vacío por pulsos usando un objetivo de aleación de plata dopada con 1% en masa de oro a una presión de 0,25 Pa a una frecuencia de 100 kHz a una densidad de energía eléctrica de 0,4 W/cm^2 con una duración de pulso reverso de 5 μs mientras se introducía gas argón para formar una capa de metal 12b(1) con un espesor de 10 nm sobre la superficie de la primera capa de óxido 12a(1).

(iii) Se realizó una pulverización catódica en alto vacío por pulsos usando un objetivo de AZO (objetivo de ZnO dopado con 5% en masa de Al_2O_3) a una presión de 0,11 Pa a una frecuencia de 100 kHz a una densidad de energía eléctrica de 3 W/cm^2 con una duración de pulso reverso de 1 μs mientras se introducía gas argón con el que se había mezclado 4% en volumen de gas oxígeno para formar una segunda capa de óxido 12c(1) con un espesor de 35 nm sobre la superficie de la capa de metal 12b(1). Medida mediante un ESCA5500 fabricado por ULVAC-PHI, Inc., la cantidad de cinc en la segunda capa de óxido 12c(1) era de 95,3% de átomos y la cantidad de aluminio era de 4,7% de átomos, basadas en la cantidad total (100% de átomos) de cinc y aluminio.

Se formó una primera capa de óxido 12a(2), con un espesor de 35 nm, sobre la superficie de la segunda capa de óxido 12c(1) de la misma forma que en la etapa (i) anterior.

Se formó una capa de metal 12b(2), con un espesor de 14 nm, sobre la superficie de la primera capa de óxido 12a(2) de la misma forma que en la etapa (ii) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a 0,54 W/cm^2 .

Se formó una segunda capa de óxido 12c(2), con un espesor de 35 nm, sobre la superficie de la capa de metal 12b(2) de la misma forma que en el apartado (iii) anterior.

Se formó una primera capa de óxido 12a(3), con un espesor de 35 nm, sobre la superficie de la segunda capa de óxido 12c(2) de la misma forma que en la etapa (i) anterior.

Se formó una capa de metal 12b(3), con un espesor de 14 nm, sobre la superficie de la primera capa de óxido 12a(3) de la misma forma que en la etapa (ii) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a 0,54 W/cm^2 .

Se formó una segunda capa de óxido 12c(3), con un espesor de 35 nm, sobre la superficie de la capa de metal 12b(3) de la misma forma que en el apartado (iii) anterior.

Se formó una primera capa de óxido 12a(4), con un espesor de 35 nm, sobre la superficie de la segunda capa de óxido 12c(3) de la misma forma que en la etapa (i) anterior.

Se formó una capa de metal 12b(4), con un espesor de 10 nm, sobre la superficie de la primera capa de óxido 12a(4) de la misma forma que en la etapa (ii) anterior.

Se formó una segunda capa de óxido 12c(4), con un espesor de 30 nm, sobre la superficie de la capa de metal 12b(4) de la misma forma que en el apartado (iii) anterior.

Se realizó una pulverización catódica en alto vacío por pulsos usando un objetivo de ITO (indio:estaño = 90:10 (relación de masas)) a una presión de 0,15 Pa a una frecuencia de 100 kHz a una densidad de energía eléctrica de 0,64 W/cm^2 con una duración de pulso reverso de 1 μs mientras se introducía argón con el que se había mezclado 5% en

volumen de gas oxígeno para formar una película de ITO con un espesor de 5 nm sobre la superficie de la segunda capa de óxido 12c(4), como película protectora 13.

De tal forma se obtuvo un laminado electroconductor 10 que comprendía cuatro primeras capas de óxido 12a, cuatro capas de metal 12b y cuatro segundas capas de óxido 12c, como se muestra en la Fig. 1. Además, se proporcionó una capa adhesiva 70 (adhesivo acrílico, 25 μm de espesor) sobre la superficie del lado del sustrato 11 del laminado electroconductor 10.

Se preparó una placa protectora 1 que se muestra en la Fig. 2 como sigue.

Se cortó, en un tamaño predeterminado, una placa de vidrio como soporte 20, se biseló y limpió, y se aplicó mediante serigrafía una tinta para una capa cerámica de color en la periferia de la placa de vidrio y se secó suficientemente para formar una capa cerámica de color 30. Después, se calentó a 660°C el soporte 20 sobre el que se había formado la capa cerámica de color 30 y entonces se enfrió con aire para aplicar un tratamiento de templado del vidrio.

Se unió el laminado electroconductor 10 en lado de la capa cerámica de color 30 del soporte 20 por medio de la capa adhesiva 70 anterior. Después, con el propósito de proteger el laminado electroconductor 10, se unió una película protectora 60 (ARCTOP CP21, marca comercial, fabricada por Asahi Glass Company, Limited, de 100 μm de espesor) a la superficie del laminado electroconductor 10 por medio de una capa adhesiva 70 (adhesivo acrílico, 25 μm de espesor). En este momento, con el propósito de formar electrodos, se dejó una parte (parte de formación de electrodos) en la que no se había unido película protectora 60, en la parte periférica del laminado electroconductor 10.

Entonces se aplicó una pasta de plata (AF4810, marca comercial, fabricada por TAIYO INK MFG. CO., LTD.) sobre la parte de formación de electrodos mediante serigrafía con una malla de nilón #180 con un espesor de la emulsión de 20 μm , seguida de secado a 85°C en un horno circular de aire caliente durante 35 minutos para formar un electrodo 50.

Entonces se aplicó en el lado trasero del soporte 20 (un lado opuesto al lado en el que se había unido el laminado electroconductor 10) una película de resina flexible de poliuretano (ARCTOP URP2199, marca comercial, fabricada por Asahi Glass Company, Limited, de 300 μm de espesor) como película antirrotura 40, por medio de una capa adhesiva 70 (adhesivo acrílico, 25 μm de espesor). Esta película de resina flexible de poliuretano tiene también una función antirreflexión. Normalmente se añade un agente colorante a la película de resina flexible de poliuretano para corrección del tono del color y un corte de neón para mejorar la reproducibilidad del color, pero en este Ejemplo la película de resina no se coloreó ya que no se realizaron evaluación de la corrección del tono del color ni el corte de neón.

La transmitancia luminosa de la placa protectora 1 así preparada (estímulo Y estipulado en JIS Z 8701) fue 68,3%, y la reflectancia luminosa 2,20%, medidas desde el lado del observador en la Fig. 2 mediante el analizador de color TC1800 fabricado por Tokyo Denshoku co., Ltd. Además, la transmitancia a una longitud de onda de 850 nm fue 0,8%. El espectro de reflexión y el espectro de transmisión de la placa protectora 1 se muestran en las Figs. 5 y 6, respectivamente.

Además, la resistencia laminar (resistencia superficial) medida mediante un aparato SRM12 de medida de la resistencia de tipo corriente de Foucault, fabricado por Nagy, fue 0,99 $\Omega/\square$.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

En primer lugar se preparó un sustrato sometido a limpieza en seco de la misma forma que en el Ejemplo 1.

(i) Se realizó una pulverización catódica en alto vacío por pulsos usando un objetivo de AZO (objetivo de ZnO dopado con 5% en masa de Al_2O_3) a una presión de 0,35 Pa a una frecuencia de 100 kHz a una densidad de energía eléctrica de 5,7 W/cm^2 con una duración de pulso reverso de 1 μs mientras se introducía gas argón con el que se había mezclado 3% en volumen de gas oxígeno para formar una capa de óxido (1) con un espesor de 40 nm sobre la superficie del sustrato. Medida mediante un ESCA5500 fabricado por ULVAC-PHI, Inc., la cantidad de cinc en la capa de óxido (1) era de 95,3% de átomos y la cantidad de aluminio era de 4,7% de átomos, basadas en la cantidad total (100% de átomos) de cinc y aluminio.

(ii) Se realizó una pulverización catódica en alto vacío por pulsos usando un objetivo de aleación de plata dopada con 1% en masa de oro a una presión de 0,5 Pa a una frecuencia de 100 kHz a una densidad de energía eléctrica de 0,6 W/cm^2 con una duración de pulso reverso de 5 μs mientras se introducía gas argón para formar una capa de metal (1) con un espesor de 13 nm sobre la superficie de la capa de óxido (1).

Se formó una capa de óxido (2), con un espesor de 80 nm, sobre la superficie de la capa de metal (1) de la misma forma que en la etapa (i) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a 4,7 W/cm^2 .

Se formó una capa de metal (2), con un espesor de 16 nm, sobre la superficie de la capa de óxido (2) de la misma forma que en la etapa (ii) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a 0,9 W/cm^2 .

Se formó una capa de óxido (3), con un espesor de 80 nm, sobre la superficie de la capa de metal (2) de la misma forma que en la etapa (i) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a $4,7 \text{ W/cm}^2$.

Se formó una capa de metal (3), con un espesor de 16 nm, sobre la superficie de la capa de óxido (3) de la misma forma que en la etapa (ii) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a 1 W/cm^2 .

- 5 Se formó una capa de óxido (4), con un espesor de 80 nm, sobre la superficie de la capa de metal (3) de la misma forma que en la etapa (i) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a $4,7 \text{ W/cm}^2$.

Se formó una capa de metal (4), con un espesor de 13 nm, sobre la superficie de la capa de óxido (4) de la misma forma que en la etapa (ii) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a 1 W/cm^2 .

- 10 Se formó una capa de óxido (5), con un espesor de 35 nm, sobre la superficie de la capa de metal (4) de la misma forma que en la etapa (i) anterior, excepto que la densidad de energía eléctrica se cambió a $5,2 \text{ W/cm}^2$.

Se realizó una pulverización catódica en alto vacío por pulsos usando un objetivo de ITO (indio:estaño = 90:10 (relación de masas)) a una presión de 0,35 Pa a una frecuencia de 100 kHz a una densidad de energía eléctrica de 1 W/cm^2 con una duración de pulso reverso de $1 \mu\text{s}$ mientras se introducía argón con el que se había mezclado 3% en volumen de gas oxígeno para formar una película de ITO con un espesor de 5 nm sobre la superficie de la capa de óxido (5), como película protectora.

- 15

De tal forma se obtuvo un laminado electroconductor que comprendía las capas de óxido hechas de AZO y las capas de metal hechas de una aleación de oro/plata, laminadas sobre el sustrato de forma alterna, en un número de capas de óxido de 5 y un número de capas de metal de 4.

Además se aplicó un procesado de adhesión transparente al laminado electroconductor.

- 20 Se preparó en el Ejemplo comparativo 1 una placa protectora de la misma forma que en el Ejemplo 1.

La transmitancia luminosa de la placa protectora del Ejemplo comparativo 1 (estímulo Y estipulado en JIS Z 8701) fue 61,8%, y la reflectancia luminosa 4,22%, medidas desde el lado del observador en la Fig. 2 mediante el analizador de color TC1800 fabricado por Tokyo Denshoku co., Ltd. Además, la transmitancia a una longitud de onda de 850 nm fue 0,3%. El espectro de reflexión y el espectro de transmisión se muestran en las Figs. 5 y 6, respectivamente.

- 25

Además, la resistencia laminar (resistencia superficial) medida mediante un aparato SRM12 de medida de la resistencia de tipo corriente de Foucault, fabricado por Nagy, fue $0,98 \Omega/\square$.

La placa protectora del Ejemplo 1, en la que la primera capa de óxido 12a contenía TZO, la capa de metal 12b contenía una aleación de plata como componente principal, y la segunda capa de óxido 12c contenía AZO, tenía una banda de transmisión/reflexión ancha aun cuando el número de capas de metal era cuatro, y tenía una conductividad eléctrica y una transparencia a la luz excelentes.

- 30

Mientras que la placa protectora del Ejemplo comparativo 1, en la que la capa de óxido contenía AZO y el número de capas de metal era cuatro, tenía una banda de transmisión/reflexión estrecha.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 35 El laminado electroconductor de la presente invención tiene una conductividad eléctrica (propiedades de blindaje contra ondas electromagnéticas), transparencia a la luz visible y propiedades de blindaje en el infrarrojo cercano excelentes, y cuando se lamina sobre un soporte, proporciona una banda de transmisión/reflexión ancha, y de ese modo es útil como película de blindaje contra ondas electromagnéticas y como placa protectora para una pantalla de plasma. Además, el laminado electroconductor de la presente invención se puede usar como un electrodo transparente de, por ejemplo, un dispositivo de pantalla de cristal líquido, un parabrisas para un automóvil, un espejo térmico o un vidrio de ventana de blindaje contra ondas electromagnéticas.
- 40

REIVINDICACIONES

1. Un laminado electroconductor que comprende un sustrato, y una película electroconductora que tiene una estructura de tres capas que tiene una primera capa de óxido, una capa de metal y una segunda capa de óxido laminadas secuencialmente desde el lado del sustrato, o que tiene una estructura de $3 \times n$ capas (en la que n es un número entero al menos igual a 2) que tiene la estructura de tres capas anterior repetida, en la que la primera capa de óxido es una capa que contiene, calculados como óxidos, "ZnO" y "TiO₂ o Nb₂O₅" en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la primera capa de óxido; la capa de metal es una capa que contiene plata; y la segunda capa de óxido es un miembro seleccionado del grupo que consiste en, calculados como óxidos, una capa que contiene ZnO y Al₂O₃ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, una capa que contiene ZnO y Ga₂O₃ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, una capa que contiene In₂O₃ y SnO₂ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, una capa que contiene In₂O₃ y CeO₂ en una cantidad total de la menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, y una capa que contiene SnO₂ en una cantidad de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido.
2. El laminado electroconductor según la reivindicación 1, en el que la película electroconductora tiene una estructura de $3 \times n$ capas (en la que n es un número entero de 2 a 8).
3. El laminado electroconductor según la reivindicación 1 ó 2, en el que la capa de metal es una capa hecha de plata pura o de una aleación de plata que contiene al menos un miembro seleccionado de oro y bismuto.
4. El laminado electroconductor según la reivindicación 3, en el que la capa de metal es una capa hecha de una aleación de plata que contiene al menos un metal seleccionado de oro y bismuto en una cantidad de 0,2 a 1,5% en masa en la capa de metal.
5. El laminado electroconductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la segunda capa de óxido es una capa que contiene, calculados como óxidos, ZnO y Al₂O₃ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la segunda capa de óxido, y la cantidad de aluminio es de 1 a 10% de átomos basada en la cantidad total de aluminio y cinc.
6. El laminado electroconductor según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene además una película protectora en la superficie de la película electroconductora.
7. El laminado electroconductor según la reivindicación 6, en el que la película protectora es una capa que contiene In₂O₃ y SnO₂ en una cantidad total de al menos 90% en masa basada en la masa total de la película protectora.
8. Una película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma, que es el laminado electroconductor como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Una placa protectora para una pantalla de plasma, que comprende un soporte, la película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma como se ha definido en la reivindicación 8 formada sobre el soporte, y un electrodo en contacto eléctrico con la película electroconductora de la película de blindaje contra ondas electromagnéticas para una pantalla de plasma.
10. La placa protectora para una pantalla de plasma según la reivindicación 9, que comprende además una película de malla electroconductora.

Fig. 1

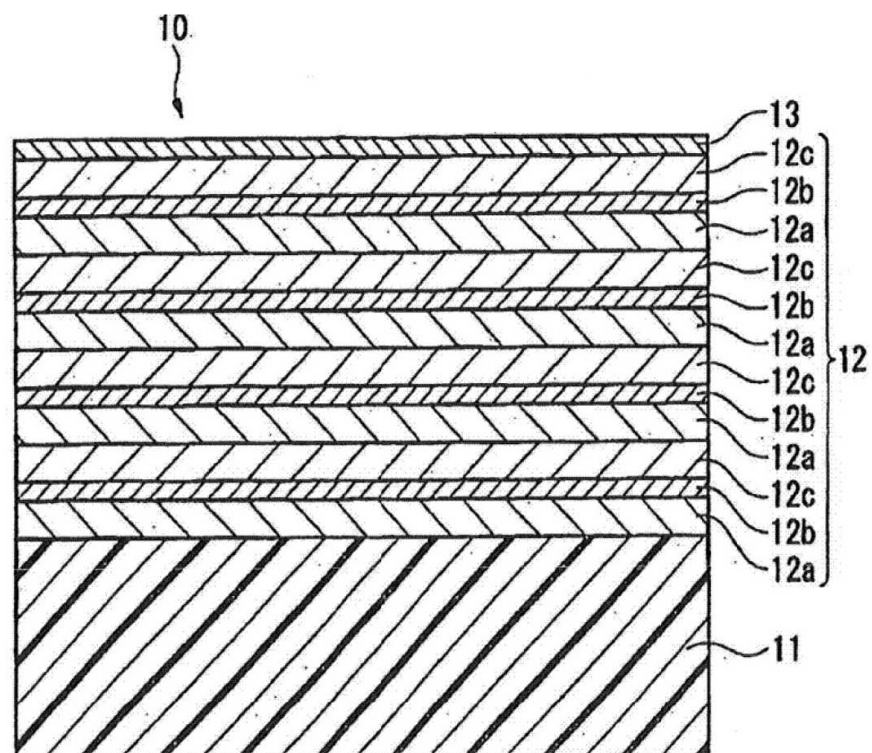
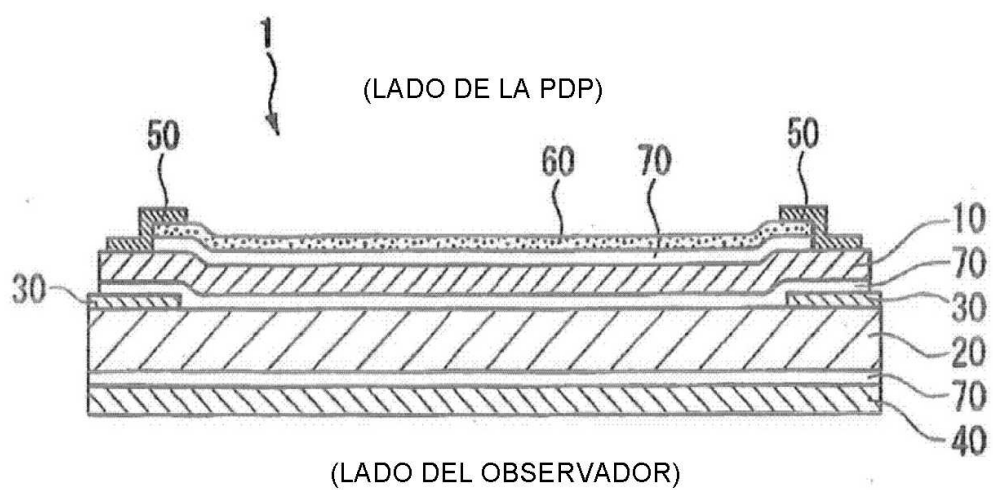
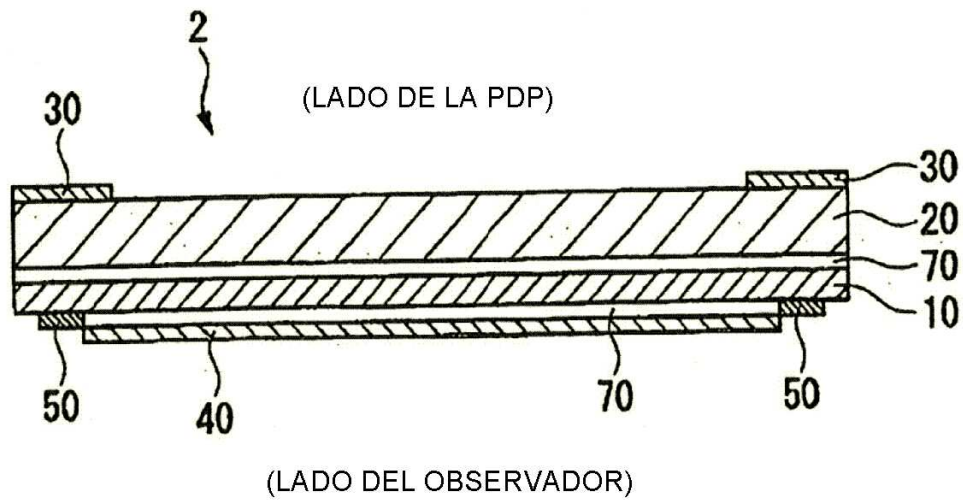


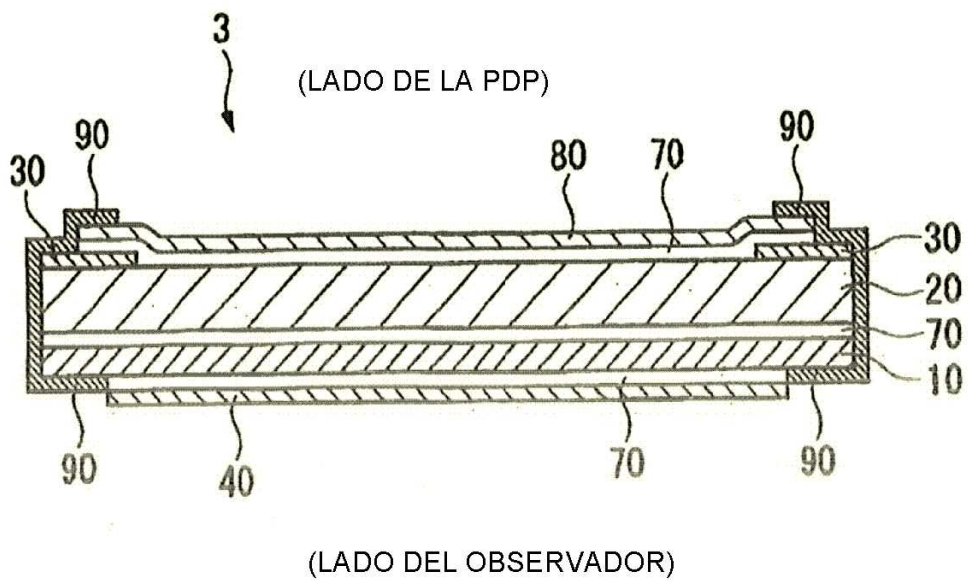
Fig. 2



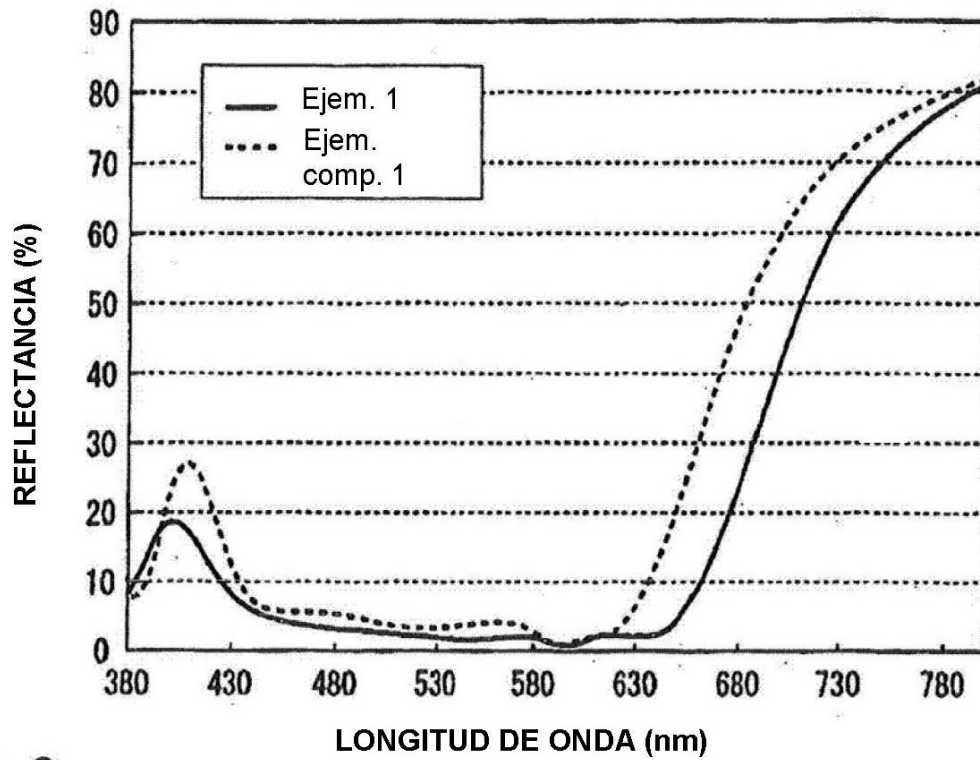
F i g. 3



F i g. 4



F i g. 5



F i g. 6

