

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97 1 2 9 4 6 7

C08J 7/04 (2006.01)

※ 申請日期： 97. 8. 0 1

※IPC 分類：

C09D 13/08 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B32B 27/36 (2006.01)

經塗佈之聚酯膜

B32B 27/30 (2006.01)

COATED POLYESTER FILM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦泰金軟片有限合夥公司

DUPONT TEIJIN FILMS U.S. LIMITED PARTNERSHIP

代表人：(中文/英文)

約翰 羅伯 波迪

PURDY, JOHN ROBERT

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市第141及第48號大道巴利米爾廣場27棟

BUILDING 27, BARLEY MILL PLAZA, ROUTES 141 & 48,

WILMINGTON, DELAWARE 19805, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 威廉 A 麥當勞
MACDONALD, WILLIAM A.
2. 鄧肯 亨利 麥克蘭
MACKERRON, DUNCAN HENRY
3. 羅伯特 W 伊弗森
EVESON, ROBERT W.
4. 卡爾 雷柯斯
RAKOS, KARL

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 U.K.
2. 英國 U.K.
3. 英國 U.K.
4. 英國 U.K.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 英國；2007年08月02日；0715062.6
2. 英國；2007年08月08日；0715452.9
3. 英國；2007年08月16日；0716017.9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於改良聚酯膜以使其更適合作為電子、光子及光學組零件或結構、尤其電子顯示器、光電電池及半導體裝置中之可撓性基材。

【先前技術】

如在例如 WO-A-03/022575 中所揭示，已知聚酯膜用於可撓性電子或光電技術之製造中。聚酯膜充當電子電路製造及安裝於其上以驅動可撓性裝置之電子操作的基材。包含可撓性基材及電路之組件經常描述為底板。聚酯膜基材必須滿足若干要求，包括尺寸穩定性(尤其在高溫下)；及高表面平滑度以便安置於其上之薄導電層儘可能無缺陷。導電層中缺陷之存在降低電子顯示器中之像素良率，亦即視場中之像素數目，且由此降低顯示器之品質。通常具有多層結構之基材亦必須展現其層之間的良好黏著以及與安置於其上之導電層的良好黏著。此外，包括可捲曲電子顯示器之新一代電子裝置及顯示器增加對於基材及包含基材之組零件之可撓性的要求。在此等新電子裝置中，需要增加可撓性至裝置能夠順應彎曲或圓柱表面，且尤其能夠可逆地實現此舉而不會不利地影響裝置功能之程度。可捲曲電子顯示器為充分可撓以致其可自平坦形式捲曲成大體上圓筒形式，且尤其以致其可逆地捲曲的顯示器。在其他電子裝置及電子顯示器中，需要裝置或顯示器可以指定角度彎曲。因此需要製造其中可引起指定曲率之裝置或顯示器。

本發明之目標為解決一或多個前述問題。

【發明內容】

本發明提供改良包含經塗佈之聚酯基材層及包含導電材料之電極層的電子裝置之經塗佈之聚酯基材的可撓性的方法，該方法包含：

- (a) 提供聚酯膜；及
- (b) 在該聚酯膜之一或兩個表面上安置有機/無機混合塗層，

其中該塗層係源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物。

藉由改良(亦即增加)聚酯基材之可撓性，藉此改良電子裝置或電子顯示器之可撓性，使得可製造例如可捲曲電子顯示器及裝置。

本發明進一步提供改良包含經塗佈之聚酯基材層及包含導電材料之電極層的電子裝置之可撓性的方法，該方法包含：

- (a) 提供聚酯膜；
- (b) 在該聚酯膜之一個或兩個表面上安置有機/無機混合塗層；及
- (c) 將經塗佈之聚酯膜提供為電子裝置中之基材，

其中該塗層係源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸

酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物。

本發明進一步提供改良包含經塗佈之聚酯基材層及包含導電材料之電極層的電子裝置之可撓性的方法，該方法包含：

(a) 將聚酯基材選擇為在一個或兩個表面上塗佈有有機/無機混合塗層之聚酯膜，該有機/無機混合塗層係源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物；及

(b) 將該膜提供為電子裝置中之基材。

在一實施例中，有機/無機混合塗層存在於聚酯基材之兩側上。

本文中使用術語"經改良之可撓性"指代經如本文中定義之塗料組合物塗佈之聚酯基材，在與經替代性塗料組合物塗佈之基材相比時，其對於施加應變及/或彎曲力時經塗佈之基材之塗層之開裂具有更大抗性。

特定言之，如本文中定義之塗料組合物改良可撓性至如下程度：在初始裂縫出現在經塗佈之聚酯基材之塗層中以前，經如本文中定義之塗料組合物塗佈之聚酯基材可在橫向方向中以60 mm/min之拉伸速率拉長其原始尺寸之約3%或3%以上、較佳約5%或5%以上、較佳約8%或8%以上、較佳約10%或10%以上、較佳約12%或12%以上、較佳約

15%或15%以上、較佳約20%或20%以上、較佳約25%或25%以上。

本文中亦使用術語"經改良之可撓性"指代經如本文中定義之塗料組合物及電極層塗佈之聚酯基材或包含如本文中定義之經塗佈之聚酯基材及電極層之電子裝置，在與經替代性組合物塗佈之基材或包括經替代性塗料組合物塗佈之聚酯基材之電子裝置相比時，其對於施加應變及/或彎曲力時電極層之開裂具有更大抗性。

特定言之，如本文中定義之塗料組合物改良可撓性至如下程度：在初始裂縫出現在電極層之導電材料中以前，經如本文中定義之塗料組合物及電極層塗佈之聚酯基材可在橫向方向中以60 mm/min之拉伸速率拉長其原始尺寸之約3%或3%以上、較佳約5%或5%以上、較佳約8%或8%以上、較佳約10%或10%以上、較佳約12%或12%以上、較佳約15%或15%以上。

在基材層用於製造可捲曲之電子裝置，亦即可自平坦形式捲曲成大體上圓筒形式之裝置時，此可撓性改良尤其有利。

經塗料組合物塗佈之聚酯基材之"臨界曲率半徑"提供當保持機械完整性時(亦即在初始裂縫出現在經塗佈之基材中以前)經塗佈之聚酯基材可能變形之程度的度量。因此，"臨界曲率半徑"為在初始裂縫出現在經塗佈之基材之塗層中以前經塗佈之聚酯基材之塗層可彎曲之最小半徑。

類似地，在提及經塗料組合物及電極層塗佈之聚酯基材

之"臨界曲率半徑"時，其為在初始裂縫出現在電極層之導電材料中以前經塗佈之聚酯基材可彎曲之最小半徑。

特定言之，可撓性改良使得經塗料組合物塗佈之聚酯基材具有約10 mm或10 mm以下、較佳約8 mm或8 mm以下、較佳約6 mm或6 mm以下、較佳約5 mm或5 mm以下、較佳約4 mm或4 mm以下、較佳約3 mm或3 mm以下、較佳約2.5 mm或2.5 mm以下、較佳約2 mm或2 mm以下、較佳約1.5 mm或1.5 mm以下、較佳約1 mm或1 mm以下、較佳約0.75 mm或0.75 mm以下、較佳約0.5 mm或0.5 mm以下之臨界曲率半徑。

對於經塗料組合物及電極層塗佈之聚酯基材，可撓性改良使得經塗料組合物及電極層塗佈之聚酯基材具有約10 mm或10 mm以下、較佳約8 mm或8 mm以下、較佳約6 mm或6 mm以下、較佳約5 mm或5 mm以下、較佳約4 mm或4 mm以下、較佳約3 mm或3 mm以下、較佳約2.5 mm或2.5 mm以下、較佳約2 mm或2 mm以下、較佳約1.5 mm或1.5 mm以下之臨界曲率半徑。

如本文中使用的術語聚酯包括其最簡單形式或化學上及/或物理上改質之聚酯均聚物。特定言之，膜基材為包含源自以下各物之聚酯或共聚酯之層的雙軸定向聚合膜：

- (i) 一或多種二醇；
- (ii) 一或多種芳族二羧酸；及
- (iii) 視情況，一或多種通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ 之脂族二羧酸，其中 n 為2至8，

其中以(共)聚酯中之二羧酸組份之總量計，芳族二羧酸以約80莫耳%至約100莫耳%之量存在於(共)聚酯中。共聚酯可為無規、交替或嵌段共聚酯。

雙軸定向聚酯膜之厚度較佳為約12 μm 至約250 μm 、更佳約12 μm 至約150 μm ，且厚度通常為約25-125 μm 。膜為自行支撐的，意謂其能夠在沒有支撐基座的情況下獨立存在。

聚酯可藉由使該等二羧酸或其低碳烷基(至多達6個碳原子)二酯與一或多種二醇縮合而獲得。芳族二羧酸較佳選自對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸或2,7-萘二甲酸，且較佳為對苯二甲酸或2,6-萘二甲酸，較佳為2,6-萘二甲酸。二醇較佳選自脂族及環脂族二醇，例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇及1,4-環己烷二甲醇，較佳選自脂族二醇。共聚酯較佳含有僅一種二醇，較佳乙二醇。脂族二羧酸可為丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸或癸二酸。較佳之均聚酯為2,6-萘二甲酸或對苯二甲酸與乙二醇之聚酯。尤其較佳之均聚酯為聚(萘二甲酸乙二醇酯)，且尤其為2,6-萘二甲酸與乙二醇之聚酯。

聚酯之形成以已知方式藉由縮合作用或酯交換，通常在至高達約295 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度下便利地實現。例如，較佳PEN聚酯可藉由使2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸或2,7-萘二甲酸(較佳2,6-萘二甲酸)或其低碳烷基(至多達6個碳原子)二酯與乙二醇縮合來合成。通常，縮聚作用包括固相聚合階段。

固相聚合可在例如以氮流化之流化床上或在使用旋轉真空乾燥器之真空流化床上進行。適合固相聚合技術揭示於例如 EP-A-0419400 中，其揭示內容以引用的方式併入本文中。在一實施例中，使用提供具有減少含量之污染物(諸如催化劑殘餘物、不合需要的無機沈積物及聚合物製造之其他副產物)之聚合材料的鍍催化劑來製備 PEN。"更清潔的"聚合組合物有助於改良光學透明度及表面平滑度。較佳，PEN 具有 0.5-1.5、較佳 0.7-1.5 且尤其 0.79-1.0 的 PET 當量固有黏度(IV)。小於 0.5 之 IV 致使聚合膜缺乏諸如機械性質之所要性質，而大於 1.5 之 IV 難以達成且可能導致原材料加工困難。

膜的形成可由此項技術中熟知之習知技術實現。便利地，膜的形成根據如下所述之程序由擠出實現。一般而言，該方法包含擠出熔融聚合物層、將擠出物驟冷及在至少一個方向中定向經驟冷之擠出物的步驟。

膜可經雙軸定向。較佳，膜經雙軸定向。定向可由此項技術中已知的製造定向膜之任何方法(例如管狀或平坦膜方法)實現。雙軸定向藉由在兩個互相垂直方向中在膜平面中拉伸以達成令人滿意的機械及物理性質組合來實現。

在管狀方法中，同時雙軸定向可藉由擠出熱塑性聚酯管，隨後將其驟冷、再加熱且隨後藉由內部氣壓膨脹以引起橫向定向，且以引起縱向定向之速率抽取來實現。

在較佳之平坦膜方法中，成膜聚酯經由槽模擠出且在冷鑄鼓上快速地驟冷以保證聚酯驟冷至非晶形狀態。隨後定

向藉由在聚酯之玻璃態化溫度以上之溫度下在至少一個方向中伸展經驟冷之擠出物來實現。連續定向可藉由首先在一個方向中、通常為縱向(亦即經由膜伸展機之前進方向)且隨後在橫向方向中伸展平坦之經驟冷擠出物來實現。擠出物之前向伸展便利地經一組旋轉輥或在兩對夾輥之間實現，橫向伸展隨後在拉幅機裝置中實現。通常實現伸展以使得在伸展之該方向或每一方向中經定向膜之尺寸為其原始尺寸之2至5倍、更佳2.5至4.5倍。通常，伸展在高於聚酯之 T_g 、較佳比 T_g 高約 15°C 的溫度下實現。若僅需要在一個方向中定向，則可使用更大的拉伸比(例如至多達約8倍)。雖然若需要平衡性質則較佳平等地在機器及橫向方向中伸展，但是此舉並非必要的。

經伸展之膜可且較佳藉由在聚酯之玻璃態化溫度以上但低於其熔融溫度之溫度下在尺寸載體下熱定型而引起聚酯之結晶來在尺寸上穩定化。在熱定型期間，可藉由稱為"內傾"之程序在橫向方向TD中執行少量尺寸鬆弛。內傾可涉及約2%至4%之尺寸收縮，但在加工或機器方向MD中類似之尺寸鬆弛難以達成，此係因為需要低線張力且膜控制及纏繞變成問題。實際熱定型溫度及時間將視膜之組成及其所要最終熱收縮而變化，而不應經選擇以致使膜之諸如抗撕裂性之堅韌性質大體上降級。在此等約束條件內，約 180°C 至 245°C 之熱定型溫度通常為合乎需要的。

膜亦可且甚至較佳經由使用線上鬆弛階段來進一步穩定化。或者，鬆弛處理可離線執行。在此額外步驟中，膜在

低於熱定型階段之溫度之溫度下且伴以低得多之MD及TD張力來加熱。由此加工之膜與在沒有該熱定型後鬆弛的情況下製造之膜相比，展現較小熱收縮。

在一實施例中，雙軸伸展膜之熱定型及熱穩定如下進行。在完成伸展步驟之後，藉由在約19 kg/m至約75 kg/m、較佳約45 kg/m至約50 kg/m膜寬度的張力範圍內，使用較佳約135°C至約250°C、更佳235-240°C之熱定型溫度及通常在5至40秒、較佳8至30秒範圍內之加熱時間在尺寸上限制膜來實現熱定型。隨後將熱定型膜藉由在較佳使得膜經受之張力小於5 kg/m、較佳小於3.5 kg/m、更佳在1 kg/m至約2.5 kg/m範圍內，且通常在1.5 kg/m至2 kg/m膜寬度之範圍內的低張力下，通常使用比用於熱定型步驟之溫度低且經選擇處於約135°C至250°C、較佳190°C至250°C、更佳200°C至230°C、且更佳至少215°C、通常215°C至230°C範圍內之溫度，且歷時通常在10至40秒範圍內之加熱持續時間、較佳20至30秒之持續時間來加熱而熱穩定。

熱定型之熱穩定膜展現極低殘餘收縮及因此高尺寸穩定性。較佳，膜在-40°C至+100°C之溫度範圍內展現小於 $40 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、較佳小於 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、更佳小於 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、更佳小於 $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之線性熱膨脹係數(CLTE)。較佳，如本文中定義所量測，膜在230°C下在30分鐘時具有小於1%、較佳小於0.75%、較佳小於0.5%、較佳小於0.25%且更佳小於0.1%之收縮率。較佳，膜具有在將膜自8°C加熱至200°C且隨後冷卻至8°C之前及之後在25°C量測之小於原始尺寸

之 0.75%、較佳小於 0.5%、較佳小於 0.25% 且更佳小於 0.1% 的殘餘尺寸變化 ΔL_r 。在一尤其較佳實施例中，基材為在 230°C 下在 30 分鐘之後具有前述收縮特性且較佳具有前述殘餘尺寸變化 ΔL_r 特徵之包含聚(萘二甲酸乙二酯)之熱穩定之熱定型雙軸定向膜。應理解此等尺寸穩定性特徵係指未塗佈之熱穩定之熱定型之雙軸定向聚酯膜。

膜可便利地含有習知用於製造聚酯膜之添加劑中之任一者。因此，適當地可併入諸如交聯劑、顏料及孔化劑之劑、諸如抗氧化劑、自由基捕獲劑、UV 吸收劑、熱穩定劑、阻燃劑及抑制劑之劑(其為固體或與聚酯共價結合)及最後諸如光學增亮劑、光澤改進劑、降解助劑、黏度調節劑及分散穩定劑之劑。特定言之，膜可包含可改良製造期間之操作及纏繞性的微粒填充劑。微粒填充劑可例如為微粒無機填充劑(例如孔化或非孔化金屬或類金屬氧化物，諸如氧化鋁、二氧化矽及二氧化鈦、煅燒磁土及鹼金屬鹽，諸如鈣及鋇之碳酸鹽及硫酸鹽)，或不相容樹脂填充劑(例如聚醯胺及烯烴聚合物，尤其在分子中含有至多達 6 個碳原子之單 α -烯烴之均聚物或共聚物)或兩種或兩種以上該等填充劑之混合物。

層之組合物的組份可以習知方式混合在一起。例如，藉由與由其獲得成膜聚酯之單體反應物混合，或可藉由滾轉或乾摻合或藉由在擠壓機中混配，繼之以冷卻及通常粉碎成顆粒或晶片而將組份與聚酯混合。亦可使用母體混合技術。

在一較佳實施例中，根據標準ASTM D 1003量測，膜在光學上透明，較佳具有<10%、較佳<6%、更佳<3.5%且尤其<1.5%之散射可見光%(混濁度)。在此實施例中，填充劑通常僅以一般不超過給定層之0.5重量%且較佳小於0.2重量%之較少量存在。

如在上文提及，聚酯膜之一個或兩個表面具有安置於其上之源自塗料組合物之有機/無機混合塗層，該塗料組合物包含低分子量反應性組份及/或不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子，且視情況進一步包含光引發劑。有機/無機混合塗層向基材膜提供平坦之平面化表面，該基材膜之天然表面粗糙度可隨存在於其組合物中之無機填充劑粒子而變化。如例如藉由泰伯(Taber)耐磨性測定儀試驗(ASTM方法D-1044)所判定，有機/無機混合塗層較佳亦向膜提供一定程度之機械保護。泰伯磨耗試驗通常對未經保護之膜之表面造成受控破壞，以致於在標準處理條件下膜之混濁度經觀測增加40-50%。有機/無機混合塗層對抗相似條件下之膜表面之劣化且引起較佳不超過20%、更佳不超過10%且最佳不超過5%之材料之量測混濁度之增加。

本文中描述之有機/無機混合塗層包含遍及有機聚合物基質分布之無機粒子。聚合基質係源自包含以下各物之塗料組合物：(i)低分子量反應性組份(例如單體丙烯酸酯)；及/或(ii)不飽和寡聚組份(例如丙烯酸酯、丙烯酸胺基甲酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯)；(iii)溶劑及視情況(iv)光引發劑。如本文中使用的術語"低分子

量"描述可聚合的單體物質。術語"反應性"表示單體物質之可聚合性。塗層以熱方式或藉由由光解途徑起始之自由基反應來固化，且光引發劑之存在為可選的。

無機相通常為二氧化矽或金屬氧化物粒子，且此等可藉由若干策略分散在可聚合的有機基質中。在一實施例中，無機粒子為二氧化矽粒子。無機粒子較佳具有0.005 μm 至3 μm 之平均粒徑；在一實施例中，平均粒徑為至少0.01 μm ，且在一實施例中，平均粒徑不超過1 μm 。無機粒子大體上不影響基材之光學性質。在一實施例中，無機粒子以塗料組合物之固體組份之約5重量%至約60重量%且較佳固化塗層之約5重量%至約60重量%之量存在。

在一實施例中，有機/無機混合塗料組合物為UV可固化的且包含溶劑(諸如甲基乙基酮)中之單體丙烯酸酯(通常多官能丙烯酸酯)以及無機(較佳二氧化矽)粒子，通常其中塗料組合物包含塗料組合物之總重量之約5 wt%至50 wt%固體的丙烯酸酯及二氧化矽，且通常進一步包含微量(例如約1重量%之固體)的光引發劑。多官能單體丙烯酸酯在此項技術中已知，且實例包括二異戊四醇四丙烯酸酯及參(2-丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯。

較佳，塗料組合物包含至少兩個不同的多官能單體丙烯酸酯。

塗料組合物可使用包括連續以及浸塗程序之習知塗佈技術來塗覆。塗層通常塗覆至約1微米至約20微米、較佳約2微米至10微米且尤其約3微米至約10微米之乾厚度。塗料

組合物可作為不同於膜製造之製程步驟"離線"或作為膜製造過程之接續"在線"塗覆。在塗覆至基材之後，塗料組合物可在約20℃至約200℃、較佳約20℃至約150℃之溫度下固化。20℃之周圍溫度需要幾天的固化時間，而150℃之高溫在幾秒內固化塗層。

若需要，膜之曝露表面可經受化學或物理表面改質處理以改良彼表面與隨後塗覆層之間的結合。因為其簡單性及有效性，較佳處理為使膜之曝露表面經受伴有電暈放電之高電壓電應力。電暈放電之較佳處理可在空氣中在大氣壓力下以習知設備使用較佳在1 kV至100 kV之電位下具有1 kW至20 kW之功率輸出的高頻高電壓產生器來實現。放電習知地藉由在較佳每分鐘1.0至500公尺之線速度下在放電台處在介電支撐輥上傳遞膜來完成。放電電極可定位於移動膜表面之0.1 mm至10.0 mm處。

在一較佳實施例中，在塗覆有機/無機混合塗層之前，聚酯膜基料在其一個或兩個表面上經底塗層塗佈以改良基材與前述塗料組合物之黏著。底塗層可為此項技術中已知的任何合適黏著促進聚合組合物，包括聚酯及丙烯酸系樹脂。底塗組合物亦可為聚酯樹脂與丙烯酸系樹脂之混合物。丙烯酸系樹脂可視情況包含噁唑啉基團及聚伸烷基氧化物鏈。底塗組合物之聚合物較佳為水溶性的或水可分散的。

聚酯底塗組份包括自下列二羧酸及二醇獲得之彼等組份。合適二酸包括對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲

酸、鄰苯二甲酸酐、2,6-萘二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、己二酸、癸二酸、偏苯三酸、苯均四酸、二聚酸及5-鈉磺基間苯二甲酸。使用兩種或兩種以上二羧酸組份之共聚酯為較佳的。聚酯可視情況含有微量諸如順丁烯二酸或衣康酸之不飽和二酸組份或少量諸如對羥基苯甲酸之羥基羧酸組份。合適二醇包括乙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二羥甲基、二甲苯二醇、二羥甲基丙烷、聚(環氧乙烷)二醇及聚(氧化四甲基醚)二醇。聚酯之玻璃態化點較佳為40℃至100℃，進一步較佳為60℃至80℃。合適聚酯包括PET或PEN與相對微量之一或多種其他二羧酸共聚單體、尤其諸如間苯二甲酸及鈉磺基間苯二甲酸之芳族二酸，及視情況相對微量之一或多種不同於乙二醇之二醇(諸如二乙二醇)的共聚酯。

在一實施例中，底塗層包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯聚合物樹脂。丙烯酸系樹脂可包含一或多種其他共聚單體。合適共聚單體包括丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯(其中該烷基較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基己基、環己基或其類似基團)；含羥基之單體，諸如丙烯酸2-羥乙基酯、甲基丙烯酸2-羥乙基酯、丙烯酸2-羥丙基酯及甲基丙烯酸2-羥丙基酯；含環氧基之單體，諸如丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯及烯丙基縮水甘油醚；含羧基或其鹽之單體，諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁烯酸、苯乙烯磺酸及其鹽(鈉鹽、鉀鹽、銨鹽、四

級胺鹽或其類似鹽)；含鹽胺基之單體，諸如丙烯鹽胺、甲基丙烯鹽胺、N-烷基丙烯鹽胺、N-烷基甲基丙烯鹽胺、N,N-二烷基丙烯鹽胺、N,N-二烷基甲基丙烯酸酯(其中該烷基較佳選自上述彼等烷基)、N-烷氧基丙烯鹽胺、N-烷氧基甲基丙烯鹽胺、N,N-二烷氧基丙烯鹽胺、N,N-二烷氧基甲基丙烯鹽胺(該烷氧基較佳為甲氧基、乙氧基、丁氧基、異丁氧基或其類似基團)、丙烯鹽基嗎啉、N-羥甲基丙烯鹽胺、N-羥甲基甲基丙烯鹽胺、N-苯基丙烯鹽胺及N-苯基甲基丙烯鹽胺；酸酐，諸如順丁烯二酸酐及衣康酸酐；異氰酸乙基酯、異氰酸烯丙基酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基甲基醚、乙基乙基醚、乙基三烷氧基矽烷、順丁烯二酸單烷基酯、反丁烯二酸單烷基酯、衣康酸單烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯亞乙烯、乙烯、丙烯、乙基氯、乙酸乙烯酯及丁二烯。在一較佳實施例中，丙烯酸系樹脂與一或多種含噁唑啉基團及聚伸烷基氧化物鏈之單體共聚合。含噁唑啉基團之單體包括2-乙基-2-噁唑啉、2-乙基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-5-甲基-2-噁唑啉、2-異丙基-2-噁唑啉、2-異丙基-4-甲基-2-噁唑啉及2-異丙基-5-甲基-2-噁唑啉。可使用一或多種共聚單體。2-異丙基-2-噁唑啉為較佳的。含聚伸烷基氧化物鏈之單體包括藉由將聚伸烷基氧化物添加至丙烯酸或甲基丙烯酸之酯部分獲得之單體。聚伸烷基氧化物鏈包括聚亞甲基氧化物、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯及聚氧化丁烯。較佳，聚伸烷基氧化物鏈之重複單元為3至100個。

在底塗組合物包含聚酯與丙烯酸組份(尤其包含噁唑啉基團及聚伸烷基氧化物鏈之丙烯酸系樹脂)之混合物時，較佳地，聚酯之含量為5重量%至95重量%、較佳50重量%至90重量%，且丙烯酸系樹脂之含量為5重量%至90重量%、較佳10重量%至50重量%。

其他合適丙烯酸系樹脂包括：

(i) (a) 35莫耳%至40莫耳%丙烯酸烷基酯、(b) 35%至40%甲基丙烯酸烷基酯、(c) 10莫耳%至15莫耳%之含有游離羧基之共聚單體(諸如衣康酸)及(d) 15莫耳%至20莫耳%之諸如對苯乙烯磺酸之芳族磺酸及/或其鹽的共聚物，其實例為如在EP-A-0429179中揭示之包含莫耳%比率為37.5/37.5/10/15之丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯/衣康酸/對苯乙烯磺酸及/或其鹽的共聚物，該案以引用的方式併入本文中；及

(ii) 丙烯酸及/或甲基丙酸烯聚合樹脂，其實例為如在EP-A-0408197中揭示之包含約35莫耳%至60莫耳%丙烯酸乙酯、約30莫耳%至55莫耳%甲基丙烯酸甲酯及約2莫耳%至20莫耳%甲基丙烯醯胺之聚合物，該案以引用的方式併入本文中。

底塗層或黏著層亦可包含改良與基材之黏著且亦能夠內部交聯的交聯劑。合適交聯劑包括三聚氰胺與甲醛之視情況烷氧基化的縮合產物。底塗層或黏著層亦可包含促進交聯劑之交聯的交聯催化劑，諸如硫酸銨。其他合適交聯劑及催化劑揭示於EP-A-0429179中，其揭示內容以引用的方

式併入本文中。

另一合適底塗劑揭示於US-3,443,950中，其揭示內容以引用的方式併入本文中。

底塗層在基材上之塗佈可在線或離線執行，但較佳"在線"執行，且較佳在雙軸拉伸操作之前向伸展與側向伸展之間執行。

根據標準ASTM D 1003量測，經塗佈之膜較佳具有<10%、較佳<6%、更佳<3.5%且尤其<1.5%之散射可見光%(混濁度)。

在本發明之一實施例中，經塗佈之膜展現具有如本文中描述所量測之小於0.7 nm、較佳小於0.6 nm、較佳小於0.5 nm、較佳小於0.4 nm、較佳小於0.3 nm且理想地小於0.25 nm之Ra值及/或如本文中描述所量測之小於0.9 nm、較佳小於0.8 nm、較佳小於0.75 nm、較佳小於0.65 nm、較佳小於0.6 nm、較佳小於0.50 nm、較佳0.45 nm或低於0.45 nm、較佳小於0.35 nm且理想地小於0.3 nm之Rq值的表面。

根據本發明之另一態樣，提供包含以下各物之複合膜：

- (i) 雙軸定向之聚酯基材；
- (ii) 塗佈在聚酯基材之一個或兩個表面上之底塗層；
- (iii) 處於該經底塗劑塗佈之聚酯基材之一個或兩個表面上的有機/無機混合塗層，其源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶

劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物，其中該等無機粒子具有約0.005 μm 至約3 μm 之平均粒徑；及

(iv) 視情況處於經塗佈之基材之表面上之包含導電材料的電極層。

經塗佈之聚酯膜適合作為可撓性電子裝置之基材，且用於製造該等可撓性電子裝置，該等可撓性電子裝置包括電子、光子及光學組件或結構、較佳電子顯示器裝置、光電電池、感應器及半導體裝置，尤其用於製造以上提及之底板，且更尤其用於可捲曲電子顯示器中。在一實施例中，如本文中使用的術語"電子裝置"係指含有至少聚酯基材及電子電路作為基本特徵之裝置。電子及光電裝置可包含導電聚合物。較佳地，裝置為包括例如電致發光(EL)裝置(尤其有機發光顯示器(OLED))；光電電池或半導體裝置(諸如通常有機場效應電晶體、薄膜電晶體及積體電路)之電子顯示器裝置。在一實施例中，如本文中使用的術語"電致發光顯示器裝置"且尤其術語"有機發光顯示器(OLED)裝置"係指包含安置在各自包含一電極之兩個層之間的發光電致發光材料(尤其導電聚合材料)層的顯示器裝置，其中所得複合結構安置在兩個基材(或載體或覆蓋)層之間。在一實施例中，如本文中使用的術語"光電電池"係指包含安置在各自包含一電極之兩個層之間之導電聚合材料層的裝置，其中所得複合結構安置在兩個基材(或載體或覆蓋)層之間。在一實施例中，如本文中使用的術語"電

晶體"係指包含至少一層導電聚合物、閘電極、源電極及汲電極及一或多個基材層的裝置。因此，在一實施例中，上文提及之方法及用途包括根據此項技術中已知的習知製造技術在上文描述之經塗佈之基材上安置電極層的步驟，且上文提及之複合膜進一步包含在經塗佈之基材上之電極層(視情況透明或半透明)。電極層可具有約5 nm至約200 nm、較佳約10 nm至約100 nm、較佳約15 nm至約50 nm且尤其約20 nm至約30 nm之範圍中之厚度。電極層可為視情況以如此項技術中已知的其他金屬摻雜之如此項技術中已知的合適導電材料(例如金或諸如氧化銦錫之導電金屬氧化物)的層或圖案化層。適合用於電極層之其他材料為熟習此項技術者所熟知且包括例如銀、鋁鉑、鈮、鎳。在一較佳實施例中，電極層包含金。在一實施例中，在沈積電極層之前將黏結層沈積在上文提及之經塗佈之膜上。該黏結層通常包含藉由習知技術沈積在經塗佈之膜之表面上的金屬層，其中該金屬層不同於電極層之導電材料。例如，在電極層為金時，黏結層可為金屬鈦層。

在另一實施例中，上文描述之複合膜可進一步包含展現對於水蒸汽及/或氧傳輸之障壁性質、尤其使得水蒸汽傳輸率小於 10^{-6} 公克/平方公尺/日及/或氧傳輸率小於 10^{-5} 毫升/平方公尺/日，且通常在塗覆電極層之前塗覆的層。該障壁層可為有機或無機層(較佳無機層)，且通常藉由真空沈積或濺鍍技術來塗覆。適合用於形成障壁層之材料例如揭示於US-6,198,217及WO-A-03/087247中，其揭示內容以引

用的方式併入本文中。

根據本發明之另一態樣，提供包含聚酯基材及包含導電材料之電極層且進一步在該聚酯基材之一個或兩個表面上包含有機/無機混合塗層的可撓性電子裝置，該有機/無機混合塗層源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物，其中該等無機粒子具有約0.005 μm 至約3 μm 之平均粒徑。

根據本發明之另一態樣，提供製造包含經塗佈之聚酯基材層及包含導電材料之電極層的可捲曲電子顯示器的方法，該方法包含：

(a) 提供聚酯膜；及

(b) 在該聚酯膜之一個或兩個表面上安置塗層，

其特徵在於該塗層為源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物的有機/無機混合塗層，

(c) 在該經塗佈之聚酯膜之一個或兩個表面上安置包含導電材料之電極層；

且進一步特徵在於在初始裂縫出現於電極層之導電材料中以前，包含該經塗佈之聚酯基材層及電極層之複合結構可在橫向方向中以60 mm/min之拉伸速率拉長其原始尺寸之

3%或3%以上，及/或特徵在於包含經塗佈之聚酯基材層及電極層之複合結構具有約10 mm或10 mm以下之臨界曲率半徑。

如圖1中所示，在兩點彎曲試驗中，用於評估之樣品(1)在兩個平行壓盤(2)之間變形。壓盤(2)間隔距離(3)，在樣品之變形近似圓弧時，將距離(3)視為臨界曲率半徑之2倍。

性質量測

下列分析用來表徵本文中描述之膜：

- (i) 對於相對於膜之機器方向及橫向方向在特定方向中切割且經標記用於視覺量測之200 mm×10 mm尺寸的膜試樣評定熱收縮。試樣之較長尺寸(亦即200 mm尺寸)與正測試收縮之膜方向對應，亦即對於評定機器方向中之收縮而言，試驗試樣之200 mm尺寸沿膜之機器方向定向。在將樣品加熱至預定溫度(藉由置放於處於彼溫度下之經加熱烘箱中)且保持30分鐘間隔之後，將其冷卻至室溫且人工地重新量測其尺寸。計算熱收縮且將其表示為原始長度之百分數。
- (ii) 對於基本上透明，亦即包含足夠低含量之添加劑、顏料、空隙或使得其不透明的其他實體的膜試樣，評估膜透明度。此舉藉由根據ASTM D-1003-61使用Gardner XL 211測霧計貫穿膜之總厚度量測總亮度傳輸(TLT)及混濁度(經散射之傳輸可見光的%)來達成。

(iii) 可依據(a)線性熱膨脹係數(CLTE)或(b)其中在將膜加熱至給定溫度且隨後冷卻膜之後量測沿給定軸之長度上之殘餘變化的溫度循環方法來評定尺寸穩定性。

兩種量測方法使用根據已知程序針對溫度、位移、力、本徵變形、基線及爐溫對準而校準及校對之熱機械分析器PE-TMA-7 (Perkin Elmer)來進行。使用延長分析夾來檢查膜。延長夾所需要之基線使用極低膨脹係數樣品(石英)獲得且CLTE精確度及準確度(視掃描後基線減去而定)使用CLTE值為熟知之標準材料(例如純鋁箔)來評定。將原始膜試樣內之選自己知定向軸的樣品安裝於使用約12 mm之夾間距之系統中且使其在5 mm寬度上經受75 mN之外加力。針對薄膜厚度之變化來調整外加力，亦即確保一致張力，且膜不沿分析軸彎曲。相對於在23°C溫度下量測之長度將樣品長度正規化。

在CLTE試驗方法(a)中，將樣品冷卻至8°C，使其穩定，隨後以5°C/min自8°C加熱至+240°C。CLTE值(α)源自以下公式：

$$\alpha = \Delta L / (L \times (T_2 - T_1))$$

其中 ΔL 為在溫度範圍($T_2 - T_1$)內所量測之樣品長度的變化，且 L 為23°C下之原始樣品長度。直至 T_g 溫度，CLTE值皆視為可靠的。

在將溫度相對於23°C進行正規化的情況下，可將資料

相關於樣品長度之%變化來繪製曲線圖。

在溫度循環試驗方法(b)中，使用類似於方法(a)之程序，其中溫度在8°C與若干高溫之間循環。因此，將膜試樣自8°C加熱至140°C、160°C、180°C或200°C且隨後冷卻至8°C。在此熱處理前後於25°C下量測沿橫向方向及機器方向之每一者的長度且長度變化 ΔL_r 計算為原始長度之百分數。

(iv) 固有黏度(IV)

藉由熔融黏度測定法使用下列程序來量測IV。預乾燥擠出物在已知溫度及壓力下穿過校準模之流動速率藉由連接至電腦之傳感器來量測。電腦程式計算熔融黏度值($\log_{10}$ 黏度)且用實驗方法測定來自回歸方程式之對等IV。藉由電腦繪製IV相對於以分鐘為單位之時間之曲線且計算降級速率。將圖表外推至零點時間給出初始IV及對等熔融黏度。模孔直徑為0.020吋，且對於直至0.80之IV，熔融溫度為284°C，且對於IV>0.80，熔融溫度為295°C。

(v) 使用ASTM D3985量測氧傳輸率。

(vi) 使用ASTM F1249量測水蒸汽傳輸速率。

(vii) 表面平滑度

表面平滑度使用利用604 nm波長之光源的Wyko NT3300表面輪廓儀，使用此項技術中熟知的習知非接觸、白光、相移干涉量測技術來量測。參考WYKO Surface Profiler Technical Reference Manual (Veeco

Process Metrology, Arizona, US ; 1998年6月 ; 其揭示內容以引用的方式併入本文中), 使用該技術可獲得的表徵資料包括 :

平均參數-粗糙度平均值(Ra) : 評估區域內且由平均表面量測之所量測高度偏差之絕對值的算術平均值。

平均參數-均方根粗糙度(Rq) : 評估區域內且由平均表面量測之所量測高度偏差的均方根平均值。

極值參數-最大輪廓峰高(Rp) : 如由平均表面量測之評估區域中之最高峰的高度。

平均極值參數-平均最大輪廓峰高(Rpm) : 評估區域中之十個最高峰之算術平均值。

極峰高分布 : 大於 200 nm之高度的Rp之值的數目分布。

表面積指數 : 表面之相對平坦度之度量。

粗糙度參數及峰高根據習知技術相對於試樣表面積或"平均表面"之平均位準來量測。(聚合膜表面可能不完全平坦, 且經常具有遍及其表面之輕微起伏。平均表面為延伸穿過起伏及表面高度偏差中心的平面, 其劃分輪廓以使得在平均表面以上及以下存在相等體積。)

表面輪廓分析藉由掃描表面輪廓儀器之"視場"(其為單一量測中所掃描之區域)內之膜表面之不連續部位來進行。可使用不連續視場, 或藉由掃描連續視場以形成陣列來分析膜試樣。本文中進行之分析利用每

一視場包含 480×736 個像素之Wyko NT3300表面輪廓儀的完全解析度。

對於量測 R_a 及 R_q ，解析度使用具有50倍放大倍數之物鏡來提高。所得視場具有 $90 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ 之尺寸，像素大小為 $0.163 \mu\text{m}$ 。

對於量測 R_p 及 R_{pm} ，視場使用具有10倍放大倍數之物鏡以及"0.5倍視場之倍率器"以得到5倍總放大倍數來便利地增加。所得視場具有 $0.9 \text{ mm} \times 1.2 \text{ mm}$ 的尺寸，像素大小為 $1.63 \mu\text{m}$ 。較佳 R_p 小於 100 nm 、更佳小於 60 nm 、更佳小於 50 nm 、更佳小於 40 nm 、更佳小於 30 nm 且更佳小於 20 nm 。

對於本文中量測 R_a 及 R_q ，將表面區域之相同部分上之五個連續掃描的結果合併以給出平均值。以下所提供之關於 R_p 之資料為100個量測之平均值。量測使用10%之調變臨限值(信雜比)來進行，亦即臨限值以下之資料點確定為錯誤資料。

亦可分析表面構形以判定是否存在具有大於 200 nm 之高度的極峰。在此分析中，對於 5 cm^2 之總面積上 $1.63 \mu\text{m}$ 之像素大小進行一系列 R_p 量測。結果可以資料點分配至預定峰高範圍的直方圖形式提供，例如其中直方圖具有沿x軸之 25 nm 通道寬度的等距通道。直方圖可以峰計數(y軸)對峰高(x軸)的圖表形式來提供。可計算如自 R_p 值測定之每 5 cm^2 面積在 300 nm 至 600 nm 範圍中之表面峰之數目，且指派為 $N(300-$

600)。用於本發明中之塗層較佳引起退火膜中N(300-600)減小，以使得為不具有及具有塗層之N(300-600)的比率的減小F至少為5、較佳至少15且更佳至少30。較佳，經塗佈且隨後退火之膜之N(300-600)值為每5 cm²面積小於50、較佳小於35、較佳小於20、較佳小於10且較佳小於5個峰。

表面積指數如下由"三維表面積"及"側表面積"計算。試樣面積之"三維(3-D)表面積"為包括峰及谷之總曝露三維表面積。"側表面積"為在橫向方向中量測之表面積。為計算三維表面積，使用具有表面高度之四個像素以產生位於中心的具有X、Y及Z尺寸之像素。隨後使用四個所得三角形區域以產生約計立方體積。此四像素窗穿過全部資料組。側表面積藉由將視場中之像素數目乘以每一像素之XY大小來計算。表面積指數藉由將三維表面積除以側面積來計算，且為表面之相對平坦度之度量。極接近於一之指數描述側(XY)面積非常接近總三維面積(XYZ)的極平坦表面。

本文中稱為"PV₉₅"之峰谷值可自隨參考平均表面平面之表面高度而變的正及負表面高度之頻率分布獲得。值PV₉₅為藉由省略資料點之最高及最低2.5%而涵蓋分布曲線中之95%之峰谷表面高度資料的峰谷高度差。PV₉₅參數提供表面高度之總峰谷布置之統計上顯著度量。

(viii) 張力下破壞

將膜試樣切割成100 mm長(機器方向(MD))×10 mm寬(橫向方向(TD))的條帶。使用Instron機器，將試樣在60 mm/min之拉伸速率下在機器方向中拉長其原始尺寸之使用者定義之百分數(%應變)。夾之間之起始長度為80 mm。隨後使用Leica DM RX顯微鏡藉由反射顯微術(在平坦化膜之情況下)及差示干涉相差顯微術(在經導電物塗佈之平坦化膜之情況下，亦即例示金塗佈之膜)來檢查所得試樣之塗層中之裂縫。在2.5放大倍數下計數1 cm×1 cm面積內之裂縫數目。在部分裂縫之情況下，計數覆蓋TD中之1 cm長度之至少一半的裂縫。由此程序，可確定臨界應變，其定義為在所分析之塗層(亦即在如以上剛描述而分析複合膜之表面時複合膜中之最高塗層)中出現初始裂縫以前所展現之最大應變。

(ix) 彎曲下破壞

對於可撓性電子裝置，分層堆疊所經受之變形之典型形式為"彎曲"。堆疊之厚度可設想為細分成非常薄之薄片，其每一者遍布試樣之全部區域。若薄片朝向外表面定位，則薄片沿彎曲所產生之弧而增加長度，且若其朝向內表面定位，則其長度減小。對於長度增加，將每一薄片之應變視為正性，且定義為增加之長度除以原始長度。同樣地，對於長度減小，應變視為負性，且定義為減小之長度除以原始長度。因此，對於接近外表面之薄片，彎曲在弧方向上產生正應變，

且對於接近內表面之薄片，產生負應變，且兩個表面之間存在連續線性變化。應認識到雖然本節(ix)及其後之分析將應變定義為簡單分率，但是該參數亦可表示為百分數分率。(百分數應變當然簡單地藉由將分率應變乘以100%來獲得)。在本說明書中，上下文使得使用何定義明確。在節(viii)及實例中，應變描述或報導為百分數數量。

沿彎曲方向之一位置處較小長度之彎曲分層堆疊之形狀近似圓筒部分，其半徑稱為"曲率半徑"。在實驗性試驗中之任何時刻，曲率半徑可隨沿試樣之全長的位置而變，且在一些特定位置具有稱為"最小曲率半徑"的最小值。相應地，應變隨沿長度以及貫穿厚度之位置而變化。在試驗繼續進行時，最小曲率半徑變得更小，且彼位置之應變之量值變得更大。在最小半徑低於稱為"臨界曲率半徑"之某一值時，分層堆疊在試驗中破裂。若破裂機理源於斷裂，則臨界曲率半徑定義為在出現初始裂縫以前所量測之最小曲率半徑。達到其臨界值之曲率半徑與在以上(viii)中測定之張力下達到臨界應變之層中之一者的應變對應。通常，破裂之層位於接近彎曲試樣之外表面處，且因此經受最大的正性或拉伸應變。彈性理論可用來形成曲率半徑與外層中之應變之間且由此其臨界值之間之數學關係。

板狀材料之公認試驗為如圖1中說明之2點彎曲試

驗，其中樣品在兩個平行壓盤之間變形。在試驗之典型近似分析中，壓盤之間之樣品之變形假定為圓弧且壓盤之間之距離視為曲率半徑之2倍。("Preparation and Characterization of Graphene oxide Paper", D. A. Dikin等人，Nature 448, 457 (2007))。

然而，量測臨界曲率半徑之該等實驗方法實務上難以進行，經常導致不可靠的結果。例如，膜在變形時可能在壓盤上滑動且已證明難以監控此非平面幾何形狀中之裂縫發生。另外，更精確的分析表明變形膜顯著地偏離圓弧形狀。在本發明中，已證明自張力下所觀察臨界應變計算試樣之臨界曲率半徑為更便利的。

臨界曲率半徑之計算如下進行。將片材彎成圓筒之一部分。在環繞圓周之每一位置處，笛卡爾軸定義為位於圓周(彎曲)方向之切線處的x軸。不存在平行於圓筒軸(其方向定義y軸)之曲率。(除在分析中忽略之接近邊緣之可忽視小部分之外，對於此方向中之幾乎所有試樣尺寸，此情況為真實的)。z軸垂直於片材，在內表面上 $z=0$ 。位於自內表面之距離 z 處之假想薄片中之應變分量視為：

$$\varepsilon_x = (z - T/2)/R + \varepsilon_x^0 ; \quad \varepsilon_y = \varepsilon_y^0 \quad (1)$$

在彎曲方向中之應變分量為 ε_x ，且 ε_y 處於垂直於彎曲方向及厚度之方向中。總厚度為 T ，且中表面 $z=T/2$ 處之薄片彎曲至曲率半徑 R 。額外應變 $\varepsilon_x^0, \varepsilon_y^0$ 貫穿厚度均一地施加：其量值稍後由維持零平均應力之條件之要

求來確定。此等表述對於遠大於堆疊厚度 T 之曲率半徑 R 的實際情況為有效的。

在以楊氏模數 E_i 及柏松比 ν_i 進行線性地彈性及各向同性的彎曲以前，假定具有指數 i 之每一層在分層堆疊中無應變。在彎曲期間，每一薄片顯現分別在 x 及 y 方向中具有分量 σ_x, σ_y 的應力。應力分量為作用於薄片中之特定方向中之內力除以垂直於彼方向之橫截面積。根據小應變彈性理論，藉由下式將材料層 i 中之每一薄片之應力及應變相關聯：

$$\varepsilon_x = 1/E_i(\sigma_x - \nu_i \sigma_y) ; \quad \varepsilon_y = 1/E_i(\sigma_y - \nu_i \sigma_x) \quad (2)$$

對於層數目 i 中之位置 z 處之應力 σ ，將方程式 1 及 2 求解得出：

$$\begin{aligned} \sigma_x &= C_i((z - T/2)/R + \varepsilon_x^0 + \nu_i \varepsilon_y^0) \\ \sigma_y &= C_i(\varepsilon_y^0 + \nu_i(z - T/2)/R + \nu_i \varepsilon_x^0) \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $C_i = E_i/(1 - \nu_i^2)$

在大多數彎曲試驗中，疊層在末端或邊緣處不受任何張力或壓縮力影響。因此，貫穿厚度之每一應力分量的平均值為零。藉由將貫穿厚度之所有薄片之應力分量之值求和來給出平均值。此等於方程式 3 對於零與疊層厚度 T 之間之 z 值的數學積分，亦即：

$$\int_0^T \sigma_x dz = 0, \quad \int_0^T \sigma_y dz = 0 \quad (4)$$

堆疊中每一層對於積分之貢獻可使用標準微積分學方法評估，且隨後將所有貢獻求和。此產生將額外應

變 $\varepsilon_x^0, \varepsilon_y^0$ 與曲率半徑 R 相關聯之兩個聯立線性方程式，係數由涉及材料參數 C_i 、厚度及自每一層之內表面的距離的總和給出。此等又可使用標準方法來求解。

隨後將值 $\varepsilon_x^0, \varepsilon_y^0$ 代入方程式 1 中以給出貫穿厚度之任何位置 z 處彎曲方向中之應變 ε_x 的表達式。在選擇值 $z=T$ 時，獲得曲率半徑與最大應變(在外表面上)之間之關係。藉由選擇等於張力下破壞之臨界應變(如以上(viii)中量測)之最大應變值，可計算臨界曲率半徑。

以上概述之計算簡單，但一旦堆疊超過兩層，則涉及許多項目。因此，其最佳藉由電腦執行，且尤其已開發 Excel[®] 工作單以接受層性質、厚度及曲率半徑之使用者輸入，且根據以上程序計算應變。先前已揭示此工作單之細節。("Mechanical Integrity of Flexible Displays"; Dilwyn P. Jones, Duncan H MacKerron, & William A MacDonald; "Materials for Displays" Meeting, Institute of Physics, London 2004)。

本發明進一步由下列實例來說明。該等實例不意欲限制如上所述之本發明。可在不脫離本發明之範圍的情況下做出細節之修改。

【實施方式】

實例

比較實例 1

具有 175 μm 之厚度且在兩個表面上以如上文描述之丙烯酸系樹脂之內拉伸在線底塗層處理之市售雙軸定向熱穩定

聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜 (Melinex[®] ST506; Dupont Teijin Films; UK) 用作基材。隨後此膜經揭示於 WO-A-03/087247 中之無機硬罩塗佈，該無機硬罩在塗覆以前藉由下列步驟製備：

(i) 在室溫下將 517 cm³ 之甲基三甲氧基矽烷 (自 OSi Specialities 獲得) 添加至 1034 cm³ 去礦質水中且攪拌 24 小時。

(ii) 在室溫下將 54 cm³ 之 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 (自 Aldrich Chemical Company 獲得) 添加至 108 cm³ 去礦質水中且攪拌 24 小時。

(iii) 將 53 cm³ 10% 乙酸水溶液 (Aldrich Chemical Company) 添加至 700 cm³ Ludox LS 膠狀二氧化矽 (12 nm) 中。向此中添加 162 cm³ 水解之 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷/水混合物及 1551 cm³ 水解之甲基三甲氧基矽烷/水混合物。在塗佈以前將此混合物攪拌 12 小時。組合物之最終 pH 為 6.05。

將塗層塗覆於聚酯膜之兩個表面且熱交聯。固化/乾燥後，最終乾塗層厚度為 2 μm。

比較實例 2

使用包含單體丙烯酸酯及聚合丙烯酸酯 (包括甲基丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯) 及光引發劑 (Irgacure[™] 2959; Ciba) 於甲基乙基酮 (2-丁酮) 之溶劑中之混合物的有機塗料組合物來重複比較實例 1，該組合物以 26.5 wt% 固含量 (其中此等固體之約 1% 為光引發劑) 製備達到約 1.22 cP (厘泊) 之黏度。將塗層在 80°C 下乾燥且隨後藉由 UV 輻射固化。塗層不包括任何無機粒子。

實例 1

使用包含於MEK溶劑中之丙烯酸酯單體及二氧化矽粒子的混合有機/無機塗料組合物來重複比較實例1，該組合物經製備達到10%固含量及約1.7 cP之黏度。將塗層塗覆且隨後立即藉由UV輻射固化。

對於如上所述製備之三個膜之每一者而言，包含第一鈦金屬層(0.075 μm)及第二金金屬層(0.02 μm)之導電塗層使用習知濺鍍技術真空塗佈(在7 kW下濺鍍Ti；在6.5 kW下濺鍍Au)。隨後使用本文中描述之張力試驗下之破壞來分析每一膜。在機器方向中，自三個平坦化膜中之每一者及三個Au塗佈之平坦化膜中之每一者切割八個試樣。隨後使其經受0.5%至17%範圍之各種程度之應變。資料提供於以下表1中。

表 1

	比較實例1		比較實例2		實例1	
% 應變	平坦化膜 中無裂縫	Au塗佈之膜中 無裂縫	平坦化膜中 無裂縫	Au塗佈之膜 中無裂縫	平坦化膜中 無裂縫	Au塗佈之膜中 無裂縫
0.5	-	0	-	-	-	-
1	0	17	-	-	-	-
2	-	-	0	0	-	-
3	39	200	150	5	0	0
4	54	250	197	25	0	0
5	200	300	163	85	0	0
6	-	-	184	117	0	1
7	-	-	181	71	0	69
8	-	-	136	120	0	68
9	-	-	140	187	0	90
16	-	-	-	-	0	-
17	-	-	-	-	1	-

以上表1中之資料表明實例1顯示驚人地優越效能。

隨後使用上文描述之模型方法由裂縫密度資料計算兩點彎曲中之上述膜試樣中之每一者的臨界曲率半徑。為了獲得此等臨界曲率半徑，首先必須定義每一試樣之臨界應變。本文中將臨界應變 ε_c 視為保存機械完整性之最高經觀測應變值(亦即未觀測到斷裂之最高應變)。此等值連同對於觀測到斷裂之特定層(亦即聚合塗層或金層)所獲得之對應應力值一起列於表2中。使用如表3中定義之展現破壞之材料中之每一者的應變及楊氏模數值的條目來計算各別層之臨界應力。

表2

疊層	臨界應變， ε_c (%)	臨界應力， σ_c (MPa)
比較實例1 平坦化膜	1.0	600
比較實例1 平坦化金塗佈之膜	0.5	390
比較實例2 平坦化膜	2.0	800
比較實例2 平坦化金塗佈之膜	2.0	1560
實例1 平坦化膜	16	6400
實例1 平坦化金塗佈之膜	5	3900

每一材料之楊氏模數及泊松比之值列於表3中。在後續計算多層疊層實例及比較實例中之每一者之臨界曲率半徑

中需要此等資料。在一些情況中，採用材料模數之估計值，然而，藉由進一步計算確定平坦模數之值的十倍變化僅導致對應塗層之曲率之預測應力的約10%變化。

表 3

	基膜	比較實例1 塗層	比較實例2 塗層	實例1 塗層	鈦層	金層
楊氏模數(GPa)	4	60	約40	約40	116	78
泊松比	0.3	0.3	0.3	0.3	0.32	0.44

在本文中描述之模型中計算之每一試樣之臨界曲率半徑(以mm為單位)於以下表4中給出。以下關於經塗佈之膜以及關於其上安置有Ti/Au層之經塗佈之膜來報導臨界半徑。

表 4

臨界曲率半徑(mm)	比較實例1	比較實例2	實例1
經塗佈之膜	10.18	5.34	0.72
經塗佈之膜+Ti/Au層	22.38	5.96	2.41

表3中之結果表明實例1之經塗佈之膜出乎意料地更具可撓性，因為其在出現初始裂縫以前彎曲至0.72 mm之半徑。在經導電材料塗佈時，實例1可在出現初始裂縫以前彎曲至2.41 mm之半徑，又出乎意料地比其他實例更具可撓性。

比較實例3及4及實例2

亦將以上例示之三種塗料組合物塗覆至具有125 μm 之厚度且在兩個表面上經如上文描述之磺化聚酯樹脂之內拉伸

在線底塗層處理之雙軸定向熱穩定PEN基材。如下製備PEN基材。將包含PEN之聚合物組合物擠出且澆鑄至熱旋轉拋光鼓上。隨後將膜送至前向拉伸單元，在該前向拉伸單元中，膜在擠出方向(機器方向；MD)在一系列溫度控制輥上伸展至其原始尺寸之約3.3倍。拉伸溫度為約130℃。在此階段，將膜在兩個表面上以磺化聚酯樹脂底塗層處理以促進與後續塗層之黏著。隨後將膜傳遞至135℃溫度下之拉幅機烘箱，其中將膜在側向方向中伸展至其原始尺寸之約3.4倍。隨後雙軸伸展膜藉由習知方法在高至235℃之溫度下熱定型，同時條幅之橫向尺寸減少4%。隨後將膜冷卻且纏繞至卷軸上。總厚度為125 μm。隨後將熱定型之雙軸伸展膜展開且隨後藉由使膜穿過最大溫度為190℃之額外組之烘箱而以輥對輥方法進一步熱穩定。將膜在其邊緣解除支撐且在低線張力下運輸穿過烘箱，使得其可鬆馳且進一步穩定。隨後將雙軸伸展、熱定型、表面經底塗且離線穩定之膜展開且在兩側上藉由上述塗層進一步改進。隨後將經塗佈之膜以與PET試樣相同之方式濺鍍及分析。觀測到類似結果。

【圖式簡單說明】

圖1為上文進一步詳細描述之兩點彎曲試驗的說明。

【主要元件符號說明】

- 1 用於評估之樣品
- 2 平行之壓盤/壓盤
- 3 距離

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種改良一電子裝置之一經塗佈之聚酯基材之可撓性的方法，該電子裝置包含一經塗佈之聚酯基材層及一包含導電材料之電極層，該方法包含：

(a) 提供一聚酯膜；及

(b) 在該聚酯膜之一個或兩個表面上安置一有機/無機混合塗層，

其中該塗層係源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物。

六、英文發明摘要：

A method of improving the flexibility of a coated polyester substrate for an electronic device comprising a coated polyester substrate layer and an electrode layer comprising conductive material, said method comprising:

(a) providing a polyester film; and

(b) disposing an organic/inorganic hybrid coating on one or both surfaces of said polyester film,

wherein said coating is derived from a coating composition comprising a low molecular weight reactive component selected from monomeric acrylates and/or an unsaturated oligomeric component selected from acrylates, polyether acrylates, epoxy acrylates and polyester acrylates; a solvent; and inorganic particles, and optionally further comprising a photoinitiator.

十、申請專利範圍：

1. 一種改良一電子裝置之一經塗佈之聚酯基材之可撓性的方法，該電子裝置包含一經塗佈之聚酯基材層及一包含導電材料之電極層，該方法包含：

- (a) 提供一聚酯膜；及

- (b) 在該聚酯膜之一個或兩個表面上安置一有機/無機混合塗層，

其中該塗層係源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物。

2. 一種改良一電子裝置之可撓性的方法，該電子裝置包含一經塗佈之聚酯基材層及一包含導電材料之電極層，該方法包含：

- (a) 提供一聚酯膜；

- (b) 在該聚酯膜之一個或兩個表面上安置一有機/無機混合塗層；及

- (c) 將該經塗佈之聚酯膜提供為該電子裝置中之一基材，

其中該塗層係源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物。

3. 一種改良一電子裝置之可撓性的方法，該電子裝置包含

一經塗佈之聚酯基材層及一包含導電材料之電極層，該方法包含：

- (a) 將該聚酯基材選擇為一在其一個或兩個表面上塗佈有一有機/無機混合塗層之聚酯膜，該塗層係源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物；及
 - (b) 將該膜提供為該電子裝置中之一基材。
4. 如前述請求項中任一項之方法，其進一步包含在該經塗佈之聚酯基材層之一個或兩個表面上安置一包含導電材料之電極層的步驟。
 5. 如前述請求項中任一項之方法，其中該可撓性之改良使得在一初始裂縫出現在該經塗佈之聚酯基材之塗層中之前，該經塗佈之聚酯基材層可在橫向方向中以60 mm/min之拉伸速率拉長其原始尺寸之3%或3%以上。
 6. 如前述請求項中任一項之方法，其中該可撓性之改良使得在一初始裂縫出現在電極層之導電材料中之前，包含該經塗佈之聚酯基材層及包含該導電材料之該電極層的複合結構可在橫向方向中以60 mm/min之拉伸速率拉長其原始尺寸之3%或3%以上。
 7. 如前述請求項中任一項之方法，其中該可撓性之改良使得該經塗佈之聚酯基材層具有約10 mm或10 mm以下之臨界曲率半徑。

8. 如前述請求項中任一項之方法，其中該可撓性之改良使得包含該經塗佈之聚酯基材層及包含導電材料之電極層的該複合結構具有約10 mm或10 mm以下之臨界曲率半徑。
9. 如前述請求項中任一項之方法，其中該等無機粒子具有約0.005 μm 至約3 μm 之平均粒徑。
10. 一種可撓性電子裝置，其包含一聚酯基材及一包含導電材料之電極層，且在該聚酯基材之一個或兩個表面上進一步包含一有機/無機混合塗層，該有機/無機混合塗層源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑的塗料組合物，其中該等無機粒子具有約0.005 μm 至約3 μm 之平均粒徑。
11. 如請求項10之電子裝置，其中該電子裝置之可撓性使得在一初始裂縫出現在電極層之導電材料中之前，包含該經塗佈之聚酯基材層及包含該導電材料之該電極層的複合結構可在橫向方向中以60 mm/min之拉伸速率拉長其原始尺寸之3%或3%以上。
12. 如請求項10或11之電子裝置，其為可捲曲的。
13. 如請求項12之電子裝置，其中該電子裝置之可撓性使得包含該經塗佈之聚酯基材層及包含導電材料之電極層的該複合結構具有約10 mm或10 mm以下之臨界曲率半徑。

14. 一種製造一包含一經塗佈之聚酯基材層及一包含導電材料之電極層的可捲曲電子顯示器的方法，該方法包含：

(a) 提供一聚酯膜；及

(b) 在該聚酯膜之一個或兩個表面上安置一塗層，

其特徵在於該塗層為一源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑之塗料組合物的有機/無機混合塗層，

(c) 在該經塗佈之聚酯膜之一個或兩個表面上安置一包含導電材料之電極層；

且進一步特徵在於在一初始裂縫出現於該電極層之該導電材料中之前，包含該經塗佈之聚酯基材層及電極層之複合結構可在橫向方向中以60 mm/min之拉伸速率拉長其原始尺寸之3%或3%以上，及/或特徵在於包含該經塗佈之聚酯基材層及電極層之該複合結構具有約10 mm或10 mm以下之臨界曲率半徑。

15. 如前述請求項中任一項之方法或裝置，其中該電子裝置為一電子顯示器。

16. 如請求項15之方法或裝置，其中該電子顯示器為一可捲曲電子顯示器。

17. 如請求項1至14中任一項之方法或裝置，其中該電子裝置為一光電電池。

18. 如請求項1至14中任一項之方法或裝置，其中該電子裝

置為一半導體裝置。

19. 如請求項18之方法或裝置，其中該半導體裝置為一電晶體。

20. 如請求項1至14中任一項之方法或裝置，其中該電子裝置為一感應器。

21. 一種複合膜，其包含：

(i) 一雙軸定向之聚酯基材；

(ii) 一塗佈在該聚酯基材之一個或兩個表面上之底塗層；

(iii) 處於該經底塗劑塗佈之聚酯基材之一個或兩個表面上之一有機/無機混合塗層，其源自包含選自單體丙烯酸酯之低分子量反應性組份及/或選自丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯及聚酯丙烯酸酯之不飽和寡聚組份；溶劑；及無機粒子且視情況進一步包含光引發劑的塗料組合物，其中該等無機粒子具有約0.005 μm 至約3 μm 之平均粒徑；及

(iv) 視情況處於該經塗佈之基材之一表面上之一包含導電材料之電極層。

22. 如請求項21之複合膜，其中該底塗層為丙烯酸系樹脂。

23. 如請求項21之複合膜，其中該底塗層為聚酯樹脂。

24. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該等無機粒子較佳以該塗料組合物之固體組份之約5重量%至約60重量%之量存在。

25. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該等無

機粒子係選自二氧化矽及金屬氧化物。

26. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該塗料組合物為UV可固化的。

27. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該塗層係源自包含單體丙烯酸酯、二氧化矽粒子及光引發劑之UV可固化組合物。

28. 如請求項27之方法，其中該有機/無機混合塗料組合物包含兩種不同之單體丙烯酸酯。

29. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該塗層具有1微米至20微米之乾厚度。

30. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該經塗佈之聚酯基材層展現一具有小於0.7 nm之Ra值及/或小於0.9 nm之Rq值的表面。

31. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該電極層為一導電材料之圖案化層。

32. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該電極層之該導電材料係選自金、銀、鋁鉑、鈮、鎳及氧化銦錫。

33. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該聚酯為聚(萘二甲酸乙二酯)或聚(對苯二甲酸乙二酯)。

34. 如請求項33之方法、裝置或膜，其中該聚酯係源自2,6-萘二甲酸。

35. 如請求項33或34之方法、裝置或膜，其中該聚(萘二甲酸乙二酯)具有0.5-1.5之固有黏度。

36. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該聚酯基材或膜為一雙軸定向聚酯膜。

37. 如前述請求項中任一項之方法、裝置或膜，其中該聚酯基材或膜為一熱穩定、熱定型、雙軸定向聚酯膜。

38. 如請求項37之方法、裝置或膜，其中該熱穩定、熱定型、雙軸定向聚酯膜展現以下各者中之一或多者：

(i) 在230°C下30分鐘處小於1%之收縮率；

(ii) 在將該膜自8°C加熱至200°C且隨後冷卻至8°C之前及之後在25°C下量測之小於0.75%的殘餘尺寸變化 ΔL_r ；
及/或

(iii) 在-40°C至+100°C之溫度範圍內之小於 $40 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之線性熱膨脹係數(CLTE)。

十一、圖式：

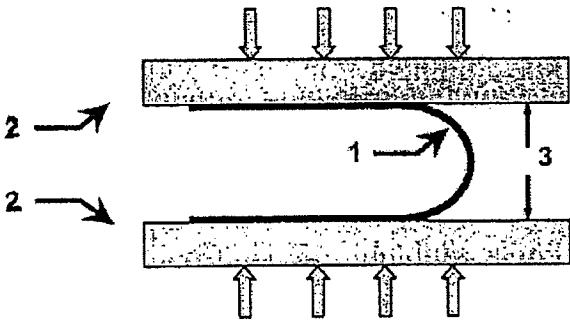


圖1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 用於評估之樣品
- 2 平行之壓盤/壓盤
- 3 距離

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)