

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B32B 5/02 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780028735.3

[43] 公开日 2009年7月29日

[11] 公开号 CN 101495301A

[22] 申请日 2007.7.18

[21] 申请号 200780028735.3

[30] 优先权

[32] 2006.7.26 [33] US [31] 11/493,741

[86] 国际申请 PCT/US2007/016295 2007.7.18

[87] 国际公布 WO2008/013719 英 2008.1.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.1

[71] 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·L·布什 S·B·道斯

F·P·费利纳 K·P·加德卡尔

S·M·加纳 M·A·凯斯达

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司  
代理人 项丹

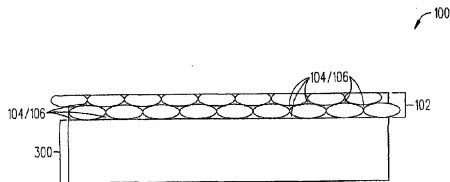
权利要求书4页 说明书26页 附图10页

### [54] 发明名称

浸渍的无机纸及其生产方法

### [57] 摘要

本文所述的挠性基材由具有孔/空隙的自立式无机材料(比如,云母纸、碳纸、玻璃纤维纸)制成,所述孔/空隙中浸有特定的浸渍材料(比如,硅倍半氧烷、 $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ (其中X是碱金属Na、K等)的重量比为1.6至3.5的碱金属硅酸盐玻璃)。在一个实施方式中,所述挠性基材通过以下步骤来制造:(1)提供一种自立式无机材料;(2)提供一种浸渍材料;(3)使所述自立式无机材料的孔/空隙中浸渍所述浸渍材料;和(4)使具有浸渍的孔/空隙的自立式无机材料固化以形成所述挠性基材。所述挠性基材通常用于制造挠性显示器或挠性电子器件。



1. 一种浸渍的无机材料，其包含：

空隙中浸有浸渍材料的自立式无机材料，其中，所述浸渍的自立式无机材料/浸渍材料在低于 1000℃ 的温度下固化/制造后的温度容量高于 300℃。
2. 如权利要求 1 所述的浸渍的无机材料，其特征在于，所述自立式无机材料选自：

云母纸；  
石墨纸；  
碳纳米管纸；和  
玻璃纤维纸。
3. 如权利要求 1 所述的浸渍的无机材料，其特征在于，所述浸渍材料是硅倍半氧烷。
4. 如权利要求 3 所述的浸渍的无机材料，其特征在于，所述硅倍半氧烷是  $\text{RSiO}_{3/2}$ ，其中，R 是有机改性剂。
5. 如权利要求 1 所述的浸渍的无机材料，其特征在于，所述浸渍材料是碱金属硅酸盐玻璃，其  $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$  重量比是 1.6 至 3.5，其中 X 是碱金属。
6. 如权利要求 1 所述的浸渍的无机材料，其特征在于，所述浸渍的自立式无机材料/浸渍材料在固化/制造后具有以下一种或多种性质：

最大厚度为 500 微米；  
最大 CTE 为 20 ppm/°C；  
可达到的最大弯曲半径为 5 厘米；和/或  
最大表面粗糙度为 0.5 微米。
7. 如权利要求 6 所述的浸渍的无机材料，其特征在于，所述浸渍的自立式无机材料/浸渍材料在固化/制造后具有以下一种或多种性质：

最小密度大于 1.3 克/厘米<sup>3</sup>；和/或  
最小抗拉强度为 200 Mpa。
8. 如权利要求 6 所述的浸渍的无机材料，其特征在于，所述浸渍的自

立式无机材料/浸渍材料在固化/制造后具有一种或多种以下性质：

最大氧气传递速度小于  $1 \text{ cc}/\text{米}^2/\text{天}$ ；和/或

最大水蒸气传递速度小于  $1 \text{ 克}/\text{米}^2/\text{天}$ 。

9. 一种制造浸渍的无机材料的方法，所述方法包括以下步骤：

提供自立式无机材料；

提供浸渍材料；

使所述浸渍材料浸渍入所述自立式无机材料的多个孔中；和

使所述浸渍的自立式无机材料固化以形成所述浸渍的无机材料，其中，在浸渍和固化步骤中，最高温度低于  $1000^\circ\text{C}$ ，固化的浸渍的无机材料的热容量高于  $300^\circ\text{C}$ 。

10. 如权利要求 9 所述方法，其特征在于，所述浸渍步骤还包括将所述浸渍材料喷涂到所述自立式无机材料上。

11. 如权利要求 9 所述方法，其特征在于，所述固化步骤还包括在两块热板之间、辊之间、或板与辊的组合之间对所述浸渍的自立式无机材料进行挤压。

12. 如权利要求 9 所述方法，其特征在于，所述固化步骤还包括将所述浸渍的自立式无机材料放置在单块热板或辊上。

13. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述固化步骤还包括。

将所述浸渍的自立式无机材料悬挂起来；和

对所述悬挂的浸渍的自立式无机材料进行加热。

14. 如权利要求 9 所述方法，其特征在于，所述自立式无机材料选自：

云母纸；

石墨纸；

碳纳米管纸；和

玻璃纤维纸。

15. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述浸渍材料是硅倍半氧烷，其通式是  $\text{RSiO}_{3/2}$ ，其中，R 是有机改性剂。

16. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述浸渍材料是碱金属硅酸盐，其  $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$  重量比是 1.6 至 3.5，其中 X 是碱金属。

17. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述已固化的浸渍的无机材料具有一种或多种以下性质：

最大厚度为 500 微米；

最大 CTE 为 20 ppm/°C；

可达到的最大弯曲半径为 5 厘米；和/或

最大表面粗糙度为 0.5 微米。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述已固化的浸渍的无机材料具有一种或多种以下性质：

最小密度大于 1.3 克/厘米<sup>3</sup>；和/或

最小抗拉强度为 200 Mpa。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，所述已固化的浸渍的无机材料具有一种或多种以下性质：

最大氧气传递速度小于 1 cc/米<sup>2</sup>/天；和/或

最大水蒸气传递速度小于 1 克/米<sup>2</sup>/天。

20. 如权利要求 9 所述方法，其特征在于，所述浸渍的无机材料被用于制造挠性显示器。

21. 如权利要求 9 所述方法，其特征在于，所述浸渍的无机材料被用于制造挠性电子器件。

22. 一种挠性基材，其包括：

空隙中浸有浸渍材料的自立式无机材料，其中，所述浸渍的自立式无机材料在固化后具有以下性质：

最大厚度为 500 微米；

最大 CTE 为 20 ppm/°C；

最大可达到的弯曲半径为 5 厘米；和/或

最大表面粗糙度为 0.5 微米。

23. 如权利要求 22 所述的挠性基材，其特征在于，所述浸渍的自立式无机材料在固化后具有以下性质：

最小密度大于 1.3 克/厘米<sup>3</sup>；和/或

最小抗拉强度为 200 Mpa。

24. 如权利要求 22 所述的挠性基材，其特征在于，所述浸渍的自立式无机材料在固化后具有以下性质：

最大氧气传输速度小于  $1 \text{ cc}/\text{米}^2/\text{天}$ ；和/或

最大水蒸气传递速度小于  $1 \text{ 克}/\text{米}^2/\text{天}$ 。

25. 如权利要求 22 所述的挠性基材，其特征在于，它还包含位于所述浸渍的自立式无机材料的表面上的阻挡涂层/叠层。

26. 如权利要求 22 所述的挠性基材，其特征在于，所述自立式无机材料选自：

云母纸；

石墨纸；

碳纳米管纸；和

玻璃纤维纸。

27. 如权利要求 22 所述的挠性基材，其特征在于，所述浸渍材料是硅倍半氧烷，其通式是  $\text{RSiO}_{3/2}$ ，其中，R 是有机改性剂。

28. 如权利要求 22 所述的挠性基材，其特征在于，所述浸渍材料是碱金属硅酸盐，其  $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$  重量比是 1.6 至 3.5，其中 X 是碱金属。

## 浸渍的无机纸及其生产方法

### 技术领域

本发明涉及一种浸渍无机材料及其生产方法。在一个实施方式中，所述浸渍无机材料(挠性的基材、浸渍无机纸)用于制造挠性显示器或挠性电子器件。

### 背景技术

在此定义以下缩写词，它们中的至少一部分会在以下的说明书中引用。

Al	铝
CTE	热膨胀系数
IPA	异丙醇
ITO	氧化铟锡
LCD	液晶显示器
OLED	有机发光二极管
PC	聚碳酸酯
PEN	聚萘二甲酸乙二醇酯
PES	聚醚砜
RH	相对湿度
RFID	无线射频识别
SEM	电子扫描显微镜
UV	紫外线

目前，在与挠性显示器(比如，电泳显示器、胆甾型液晶显示器、OLED显示器、LCD 显示器)和挠性电子器件(比如光生伏打器件、太阳能电池、RFID、传感器)相关的领域，人们需要一种耐用性、重量和弯曲半径改善的成本低廉的挠性基材。比如，人们正在寻找具有适合于有源矩阵显示器制造的尺寸稳定性、所需 CTE、硬度、透明度、热容量和抗渗性/密封性的挠

性基材。目前,这些应用中正在使用非填充的热塑性(PEN, PES, PC,...)基材、金属(不锈钢)基材和薄玻璃基材。然而,塑性基材本身具有以下缺陷:较差的氧气和水蒸气抗渗性、较高的CTE、较差的尺寸稳定性、热极限和化学耐受性。另一方面,金属基材的缺陷在于表面粗糙、不透明和导电性,而薄玻璃基材的缺陷则是太脆且容易产生瑕疵,所以弯曲和切割都有问题。本发明的一个主要目的是提供一种挠性的基材,与塑性基材、金属基材和连续薄玻璃基材相比,所述挠性基材具有改善的物理性质。该挠性基材和本发明的方法能满足这一需要和其它需要。

## 发明内容

本文所述的挠性基材由具有孔/空隙的自立式无机材料(比如,云母纸)制成,所述孔/空隙中浸渍了特定的浸渍材料(比如,硅倍半氧烷(silsesquioxane)、 $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ (其中X是碱金属Na、K等)的重量比为1.6至3.5的碱金属硅酸盐玻璃)。在一个实施方式中,所述挠性基材通过以下步骤来制造:(1)提供一种自立式无机材料;(2)提供一种浸渍材料;(3)在所述自立式无机材料的孔/空隙内浸渍入所述浸渍材料;和(4)使具有被浸渍的孔/空隙的自立式无机材料固化以形成所述挠性基材。所述挠性基材通常用于制造挠性显示器或挠性电子器件。

## 附图说明

结合参考以下的具体说明和附图可以更全面地理解本发明,其中:

图1是用于制造挠性显示器或挠性电子器件的本发明的挠性基材(浸渍无机材料)的截面侧视图。

图2A-2T显示多幅说明各种实验的结果的图片和图表,实施这些实验是为了评价根据本发明制造的数种示例性挠性基材。

图3是用作玻璃基板上的保护层的本发明的挠性基材(浸渍无机材料)的截面侧视图。

图4是说明实验结果的图表,实施所述实验是为了评价示例性的本发明的挠性基材用作玻璃基板上的保护层的效果。

## 具体实施方式

图 1 是根据本发明的一个实施方式的挠性基材 100(浸渍无机材料 100)的截面侧视图。该挠性基材 100 包括具有浸渍了特定的浸渍材料 106 的空隙/孔 104 的自立式无机材料 102(自立式无机纸 102)。如果需要,该挠性基材 100 的一个或两个表面上可以具有阻挡涂层以帮助改善阻挡性。比如,所述阻挡涂层 108 可以是沉积的无机层(比如,二氧化硅、氮化硅, ...)、多层无机/有机层的堆叠(比如,来自威特克斯系统(Vitex Systems)公司的拜瑞克斯(Barix)<sup>TM</sup>涂层, ...)或连续有机薄板(比如康宁(Corning)公司的 Microsheet, ... )。

自立式无机材料 102 是由晶状的或无定形的无机材料组成的颗粒(或纤维)的集合物。比如,自立式无机材料 102 可以是云母纸 102、石墨纸 102、碳纳米管纸 102 或玻璃纤维纸 102。通常,选择用于特定应用的自立式无机材料 102 的种类取决于某些物理性质,包括比如材料组成、机械性质、孔体积、粒径、长宽比和光吸收。而且,选择自立式无机材料 102 也要依据其将辅助制造的器件的类型,像挠性显示器(比如,电泳显示器、胆甾型液晶显示器、OLED 显示器、LCD 显示器、其它有源或无源矩阵显示器和驱动电路)或挠性电子器件(比如光生伏打器件、太阳能电池、RFID、传感器)。

浸渍材料 106 的选择依据其浸渍入自立式无机材料 102 的孔/空隙 104 的效果。比如,本文中公开的已经被用于浸渍自立式无机材料 102 的孔/空隙 104 的两种浸渍材料 106 包括溶胶-凝胶硅倍半氧烷材料 106 和钾硅酸盐玻璃 106(其中,钾硅酸盐玻璃的  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  重量比是 2.5)。但是,也可以使用其它种类的浸渍材料 106,只要那种材料能有效地浸渍入自立式无机材料 102 的孔/空隙中即可。而且,浸渍材料 106 的选择部分依据被选择的材料能否制造具有所需物理性质的挠性基材 100,以便人们可以使用它制造挠性显示器和/或挠性电子器件。表 1 显示了一种示例性的挠性基材 100 所表现出的使其可以被用于制造挠性显示器或挠性器件所需的一系列物理性质。



表 1

物理性质/参数	最小值	最大值
*热容量(1 小时后重量损失<0.5%)(°C)	300	
**复合材料的制造温度(°C)		1000
基材 CTE(ppm/°C)		20
基材厚度(微米)		500
复合材料的抗拉强度(MPa)	200	
O <sub>2</sub> 传输速度(cc/m <sup>2</sup> /天) (在 40°C 和 90% 相对湿度条件下测定)		1
水蒸气传输速度(cc/m <sup>2</sup> /天) (在 40°C 和 90% 相对湿度条件下测定)		1
复合材料的密度(g/厘米 <sup>3</sup> )	1.3	
弯曲半径(厘米) (在破裂或其它永久性变形发生之前可达到的最小半径***)		5
基材表面粗糙度(Ra)(微米)		0.5

\*高于 300°C 的基材最低使用温度，传统的可从市场上购买的浸渍了聚合物或硅酮的无机纸(比如美国沙麦克(Samica)公司的 4791-4 硅酮结合云母纸)无法获得这种性质。

\*\* 低于 1000°C 的基材制造温度，通过诸如玻璃熔融法或常规的热解法制造的传统无机复合材料无法获得该性质。

\*\*\*当弯曲不是永久性的弯曲而是偏离平面状态的临时弯曲时的填充基材。

在一个实施方式中，挠性基材 100 由自立式云母纸 102 和溶胶-凝胶硅倍半氧烷浸渍材料 106 制成。选择使用硅倍半氧烷浸渍材料 106 基于几点的理由，包括(比如)：

1. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 能有效地渗入预成形的云母纸 102 的孔/空隙 104 中，所以，可以制造孔隙率低/挠度高的无机复合基材 100。
2. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 可以用于制造挠性基材 100，该挠性基材的基质密度比使用较低温度的硅酮或聚合物浸渍材料制造的基材更高。
3. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 制造的挠性基材 100 的热容量比使用有机浸渍材料制造的基材更高。

4. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 可加工处理, 因为, 人们能够制造硅倍半氧烷的水解树脂, 该水解树脂可以通过温和热处理来热固化, 其收缩和质量损失都很小, 使得加工时收缩开裂或开孔孔隙率都减少到最小。

5. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 的折射率在可见光光谱内的变化范围是  $1.40 < n < 1.60$ , 所以人们可以优化其与自立式无机材料(比如, 玻璃纤维纸)102 的光学匹配。

6. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 容易加工, 与全无机浸渍材料(像玻璃)相比, 具有更低的模量和更高的应变公差。

7. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 与大多数无机聚合物浸渍材料相比, 具有更优良的耐热持久性和更小的湿热易损性。

8. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 与云母纸 102 的组合具有所需形式和所需的物理性质, 像挠性、耐热持久性、抗渗性, 和低 CTE(见表 1)。

9. 硅倍半氧烷浸渍材料 106 需要的加工温度比其它材料, 诸如(由熔融法制得的)玻璃、热解碳或陶瓷浸渍材料更低。

关于最初用于制造平面波导结构的硅倍半氧烷 106 的组成的详细说明见于以下共同转让的专利:

美国专利第 5,991,493 号, 题为“Optically Transmissive Bonding Material”。

美国专利第 6,144,795 号, 题为“Hybrid Organic-Inorganic Planar Optical Waveguide Device”。

美国专利第 6,488,414 B1 号, 题为“Optical Fiber Component with Shaped Optical Element and Method of Making Same”。

美国专利第 6,511,615 B1 号, 题为“Hybrid Organic-Inorganic Planar Optical Waveguide Device”。

这些专利的内容通过引用结合于此。

发明人测试了组合的云母纸 102/硅倍半氧烷浸渍材料 106, 并评价所得的挠性基材 100 以确定其是否能被用作挠性显示器。以下参考图 2A-2O 提供了关于这些测试及其结果的说明。

## 1. 实验

### 1A. 云母纸特性

使用两种可从市场上购买的云母纸 102(和硅倍半氧烷浸渍材料 106)来制造浸渍云母显示器材料 100。两种云母纸 102 是由美国沙麦克有限公司(US Samica Inc.)和考吉贝有限公司(Cogebi Inc.)提供的天然云母原料制成,过去它们一般都被用作电子工业(比如,电容器领域)中的介电层。比如,考吉贝公司的 Cogecap 云母纸是由煅烧白云母天然白云母形成。这两种云母纸 102 的原始特征如表 2 所示。

表 2

特征	美国沙麦克有限公司 纸 102	考吉贝公司 纸 102
厚度	~80 $\mu$	~15 $\mu$
透明度	很不透明-银色	半透明-灰色
强度	较强	十分脆弱
操作容易度	容易	很难切割,易于撕裂
%孔隙率	35%	35%

这两种云母纸 102 的云母颗粒大小和厚度不同,导致易碎性也不同。但是,这两种云母纸 102 在接触水时都能迅速分解为云母片组分。

### 1B.溶胶-凝胶法和材料

硅倍半氧烷材料 106 用于浸渍两种从市场上购买的云母纸 102 的空隙 104。硅倍半氧烷材料 106 的特征是,其通式为  $\text{RSiO}_{3/2}$ ,其中 R 是有机改性剂,其范围从简单的甲基、乙基和苯基至复杂的反应性有机基团,诸如甲基丙烯酸酯、环氧化物和桥联化合物。选择反应性有机基团允许改变折射率,优化浸渍无机纸 100 的耐热持久性和耐化学持久性。硅倍半氧烷材料 106 在化学性质上介于二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )和硅酮( $\text{R}_2\text{SiO}$ )之间。因为硅氧烷网络以三种空间 Si-O-Si 键形成改性的四面体,所以硅倍半氧烷材料 106 的密度较高,这使得其渗透性比硅酮浸渍材料更好。通常,根据组成测定的硅

倍半氧烷材料 106 的密度为 1.3 至 1.4 g/厘米<sup>3</sup>。而且,硅倍半氧烷材料 106 在固化时收缩率和质量损失都很小,这意味着其适合于浸渍云母纸 102 中的小尺寸孔 104。

从一开始起,云母纸 102/硅倍半氧烷 106 的耐热持久性匹配度和折射率匹配度就是评价所得挠性基材 100 的重要的参数,其中,前者从根本上将硅倍半氧烷材料与聚合物浸渍材料区分开,后者则实现所得挠性基材 100 的透明度。

当选择甲基和苯基硅倍半氧烷前体的组合时,两种材料的耐热持久性都超过 350°C,增加通过取代进入组合物中的苯基的比率可使硅倍半氧烷 106 的折射率从 1.4 变化至 1.6。

在一个实验中,聚二甲基硅氧烷(平均分子量约 450 原子质量单位 (AMU))、甲基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和苯基三氟硅烷/HF 被用作前体。加工程序包括有机金属醇盐和水的反应,以便在干燥后形成完全水解的、部分缩合的粘性树脂。然后,所述树脂再溶解于异丙醇中,所得硅倍半氧烷 106 溶液用于浸渍云母纸 102。浸渍云母纸 102 随后干燥以除去异丙醇,然后热固化。

具体地,硅倍半氧烷 106 的合成按如下操作进行:约 0.035 摩尔总烷氧基硅烷与 0.039 摩尔水和 0.012 摩尔 HF(作为 48%的溶液)混合。如果需要, HF 和部分苯基三乙氧基硅烷可以用 0.022 摩尔苯基三氟硅烷来代替。然后,调整苯基与甲基官能化的硅氧烷的比率,以便根据以下方程赋予硅倍半氧烷材料 106 以目标折射率:  $n=1.41+0.19*(\text{摩尔}\% \text{苯基})$ (具体配方列于表 3 中)。在 70°C 下震荡烷氧化物、水和 HF 的混合物,直到该混合物变得均匀和澄清,然后在 70 至 80°C 下老化共 5 个小时。该过程启动前体的水解,产生澄清的流体溶液或溶胶。然后将所述澄清的溶胶的样品放置在开放的烧杯中,使其干燥过夜。该步骤提高了浓缩的程度,得到不含溶剂的无色的澄清至模糊的糖浆状产品。干燥后,所得树脂的一般质量损失为 30%至 50%。为了喷雾,随后将树脂重新溶解在异丙醇中,使其具有已知的重量分数,一般为 50%。所得硅倍半氧烷 106 溶液是流体而且是澄清的。

表 3

组分	#1	#2	#3	#4
PDMS	0.22	0.22	0.18	---
MTES	3.31	3.31	4.16	---
PTES	4.07	3.36	0.972	8.14
水	0.7	0.7	0.63	0.9
HF	0.5	---	---	0.5
PTFS	---	0.365	0.365	----
折射率	1.50	1.49	1.45	1.60

所有的量都以克计。PDMS=聚二甲基硅氧烷、MTES=甲基三乙氧基硅烷、PTES=苯基三乙氧基硅烷、PTFS=苯基三氟硅烷、HF-48%的 HF 溶液

## 2. 结果和讨论

### 2A. 方法开发

用硅倍半氧烷 106 浸渍商品云母纸 102 的方法包括两个步骤：(1)用溶胶硅倍半氧烷 106 浸渍/填充多孔性云母纸 102；和(2)使溶胶硅倍半氧烷 106 固化以形成致密的挠性基材 100。目的是为了避免在浸渍云母纸 102 时挟带空气囊以及获得高质量的表面质地。使用 2" × 2"的云母纸 102 样品实施各种实验。

#### 云母纸的浸渍

为了使溶胶硅倍半氧烷 106 均匀地分配于云母纸 102 中，我们使用一种小的喷雾器，它产生的细小薄雾渗透到云母纸 102 的两侧。为了产生准确计量的喷雾，设置质量流量系统和为喷雾器供料的注射器泵，以便在约 30 秒的时间内传输约 0.2 克硅倍半氧烷溶胶 106。这实现方便地处理 2" × 2"云母纸 102。这些实验中使用的第一种喷雾器是伯格勒有限公司(Burgener Inc.)生产的 "Mira mist PEEK"。之后，我们使用德克萨斯科学产品公司(Texas Scientific Products)生产的偏心石英喷雾器，因为它比 "Mira mist PEEK" 喷雾器更坚固耐用。我们试验了各种氮气与异丙醇的流速，以便在纸上产生喷雾图案。确定 2 slpm 的流量产生均匀的/可控的喷雾。

由浸渍良好的云母纸 102 与非浸渍云母纸 102 的密度比计算浸渍云母

纸 102 所需的硅倍半氧烷树脂 106 的剂量。我们发现，浸渍美国沙麦克公司和考吉贝有限公司的云母纸 102 的孔 104 都需要约 30 重量%至 35 重量%的硅倍半氧烷 106。如果加工样品云母纸 102 的硅倍半氧烷溶胶 106 太少，那么所得挠性基材 100 的透明度、挠度和硬度都会降低。依据具体的加工方法，硅倍半氧烷溶胶 106 太多造成表面饱和或反射。在喷雾处理之后，使浸渍/填充云母纸 102 空气干燥以产生粘性表面。

或者，通过另一种方法浸渍云母纸 102，其中，硅氧烷/醇溶液在使用前先预水解。之后，采用以下过程使云母纸饱和，但不造成任何损坏：

1. 用硅氧烷/醇溶液的液体薄膜(约 150 微米至 250 微米)预先覆盖玻璃基板上的区域，该区域近似为预切割的云母纸膜的平面面积。

2. 使硅氧烷/醇溶液“池”与云母纸样品“浮动接触”，注意，当硅氧烷/醇溶液进入和渗透云母纸 102 时，云母纸沉淀。

3. 在室温下给予合适的时间(约 2 至 4 分钟)使云母膜 102 通过毛细管渗透充分吸收硅氧烷/醇溶液。

4. 在 60 至 100℃下使膜/基材预烘培 10 分钟以便除去过量的醇。

5. 将该预烘培的膜/基材转移至更高温度的排气炉中，然后在 150℃下使样品烘烤 20 至 30 分钟以便驱动硅氧烷固化反应完成一部分。此时，从基板上取下填充膜/基材，因为该部分固化的硅氧烷材料薄层用作润滑层。

6. 使该填充膜/基材固化(见下一节)。

注意 1: 可以使用连续处理技术来浸渍和固化云母纸或无机纤维纸 102。比如，这可以包括卷绕式(roll-to-roll)方法，其中，先用浸渍材料 106 使云母纸或其它无机纸 102 饱和，然后挤压，最后进行热处理(如果需要)。

注意 2: 可以用所述浸渍材料 106 或多种浸渍材料 106 多次浸渍云母纸或无机纸 102 以确保填充全部孔 104。而且，该过程可以包括在浸渍操作之间进行干燥，然后，进行最后的固化或多次固化。

注意 3: 可以使用其它填充云母纸或无机纸 102 的孔 104 的方法。比如，可以对云母纸 102 抽真空以除去气体，然后，仍然在真空中，将其浸渍在浸渍材料 106 中。随后，通气至大气压力会进一步将浸渍材料 106 推入孔 104 中。

### 浸渍云母纸的固化处理

在用合适量的硅倍半氧烷溶胶 106 浸渍起始云母纸 102 后，立即实施热处理步骤以使硅倍半氧烷溶胶 106 固化为弹性形式。此时的主要目的是使硅倍半氧烷基质 106 完全固化，同时使浸渍云母纸 102 的密度达到最大。另外一个主要目的是产生具有高质量表面的浸渍云母纸 102。本文将讨论三种不同的固化方法，每一种都可以被用于固化所述的浸渍云母纸 102。这些固化方法包括：(1)在两块热板之间挤压浸渍云母纸 102；(2)将浸渍云母纸 102 支承在真空中的单块平板上；和(3)在真空中使悬浮(悬挂)的浸渍云母纸 102 固化。这些固化方法操作时使用相同的示例性固化进程，其中，在 10 至 30 分钟的时间内温度被升高至 140°C，然后升高至 250°C 并保持 10 至 60 分钟。

### 压带法

在该方法中，树脂饱和的云母纸 102 被放置在两块平板之间，以 500 至 2700 磅的压力挤压云母纸。施加压力具有两方面的作用，首先，可以控制云母纸 102 中的硅倍半氧烷溶胶 106 的致密度，其次，表面质量最优可达到所述板的表面粗糙度。该方法使用硬的挤压表面和软的挤压表面。软挤压表面，诸如 PDMS(比如，Sylgard 184)可以从树脂饱和云母纸 102 剥离。然而，软挤压表面可能会撕碎，有时确实撕碎了较薄的固化云母纸 102b。相反，硬挤压表面需要具有本身良好的释放表面(比如非粘性的铝箔)，使得固化的云母纸 102 可以从所述的板之间取出。

或者，可以通过使用图 2A 中所示的热模压机(雕刻机)200 来挤压浸渍云母纸 102。热模压机 200 具有一对压板 202a 和 202b，它们被用于在其之间挤压浸渍云母纸 102。在该例子中，每一个压板 202a 和 202b 都是由叠层康普顿(kapton)薄膜 204a 和 204b、铝箔 206a 和 206b 以及铝块 208a 和 208b(图中显示 a 和 b 相互分离)制成。在研究不同的时间、温度和压力条件的组合时，我们使用热模压机 200 挤压浸渍云母纸样品 102。比如，在挤压样品浸渍云母纸 102 时，我们研究了两种温度(200°C 和 235°C)和最长至 420 秒的时间。

### 支承薄带法

在关于树脂饱和云母纸 102 的两板热压的方法开发进行的同时，我们也寻求平行的无压力的固化途径。在该方法中，固化方法被修改，通过将树脂饱和云母纸 102 置于硅酮板上，然后根据上述热处理进程使其固化以消除施加在树脂饱和云母纸 102 上的压力。该方法有效地避免撕碎树脂饱和云母纸 102。

### 悬挂薄带法

在该方法中，我们开发了一种在浸渍和固化步骤中悬浮和支承云母纸 102 的模板。通过将云母纸 102 的轮廓描绘至折叠的载重铝箔上来产生一个示例性模板。然后，除去留下印迹的区域并用胶带将云母纸 102 安置在该模板内。然后，沿上部将模板密封并用长尾夹(binder clip)将模板悬挂于一个环形架上。之后，用硅倍半氧烷溶胶 106 喷涂云母带 102 并根据上述热处理进程使其固化。如果需要，可以在真空烤箱内于真空下进行热处理，以便更好地提高孔 104 的浸渍质量。该方法产生透明度最高、最均匀的浸渍云母纸 102，但是，经常需要除去它们的边缘，因为模板覆盖了小部分的云母纸 102，所以这些区域没有进行处理。这种特定的方法比较容易操作而且效果出色。

## 2B.浸渍云母纸的结果和性质

### 视觉特征和微观特征

较厚的 US Samica 云母纸 102 产生的浸渍云母纸 100 能容易地绕 5 厘米半径的管子卷绕且十分透明，但是通过纸 102 的光散射使物体的图像变形。较薄的 Cogebi 云母纸 102 产生更透明、更柔软的产品，其扰度足以使云母纸绕 5 mm 的曲率半径卷绕。而且，Cogebi 云母纸 102 与 US Samica 云母纸 102 相比，其由于光散射引起的变形要小很多。图 2B 比较了用硅倍半氧烷 106 浸渍/填充之前和之后的这两种云母纸 102。左边照片中的厚聚体表面(book cover)顶部显示了未浸渍的 US Samica 云母纸 102a 和浸渍的 US Samica 云母纸 102a'。右边照片中的相同厚聚体表面的顶部显示了未浸



渍的 Cogebi 云母纸 102b 和浸渍的 Cogebi 云母纸 102b'。

### 截面的电子显微镜检查

在图 2C(浸渍的 US Samica 云母纸 102a')和图 2D(浸渍的 Cogebi 云母纸 102b')中显示了两种浸渍的云母纸 102 的抛光截面的 SEM 显微照片。总体上, SEM 显微照片显示, 浸渍的云母纸 102a'和 102b'由基本上处于平行的平面(显示出的不一致极微小)内的薄片状云母的厚聚体组成。这些照片也表明, 溶胶-凝胶硅倍半氧烷 106 占据几种类型的孔结构, 大的薄层间空隙空间以及更小的薄层间空间。可看出, 浸渍的 US Samica 云母纸 102a' 相较于更薄的 Cogebi 云母纸 102b', 前者似乎具有更粗糙的结构, 更大的云母片状体和更大的薄层间空隙。最重要地, SEM 显微照片显示, 用于浸渍孔 104 的固化方法正巧十分有效, 而且, 复合结构 102'和 102b'十分致密。实际上, 在 SEM 显微照片中没有出现可能由于挥发、脱气或收缩而产生的空隙。

### 表面 SEM

在图 2E 的 250 X 的 SEM 显微照片中显示了未浸渍的 US Samica 云母纸 102a(左边的照片)和浸渍的 US Samica 云母纸 102a'(右边的照片)的表面。在图 2F 的 250 X 的 SEM 显微照片中显示了未浸渍的 Cogebi 云母纸 102b(左边的照片)和浸渍的 Cogebi 云母纸 102b'(右边的照片)的表面。如可看到的, 未浸渍的 US Samica 云母纸 102a 的表面以大云母厚聚体的重叠片为特征。实际上, 可看到深度似乎为几十微米的裂缝, 而浸渍的 US Samica 云母纸 102a'的表面组成基本上与未浸渍的云母纸 102a 和固化的硅倍半氧烷 106 相同。硅倍半氧烷 106 看起来浸渍了许多云母纸 102a 中的最深的空隙, 但是, 该表面仍然是不均匀的, 而且显然很粗糙。相反, Cogebi 云母纸 102b 一开始就较细致, 所以具有较小的重叠颗粒。浸渍的 Cogebi 云母纸 102b'更加纤细, 可看到硅倍半氧烷 106 将颗粒粘结在一起并且位于云母纸 102b 的上表面的岛状物中。本试验中使用的简单的挤压和固化方法在浸渍云母片的大的间隙方面显然比在提供精细平坦化的表面方面更有效。

### 表面质量-干涉测量法

任何显示器基材 100 的表面质地都需要能够支持在表面顶上后处理沉积电子器件。比如,硅沉积法需要将电子器件沉积在粗糙度小于 10 nm 的表面上。在本实验中,通过 WYCO 干涉测量法测定浸渍云母纸 102a' 和 102b' 的表面粗糙度。图 2G 和 2H 显示了浸透和固化前后的 US Samica 云母纸 102a 和 102a' 的表面图像,其中,通过在两块硅酮板间进行挤压来实现固化。如可看到的,在浸渍前,表面质地主要为峰-谷高度为 15 微米的云母片,而浸渍后,表面质地主要为峰-谷高度为 8 微米的云母片。然而,图 2E 的 SEM 照片显示,硅倍半氧烷 106 使较高频率的粗糙度降低。图 2I 和 2J 分别比较了非粘性铝箔和浸渍 US Samica 云母纸 102a' 的表面粗糙度,其中,该云母纸 102a' 在使用非粘性铝箔作为释放表面的两块钢板间被固化。浸渍 US Samica 云母纸 102a' 的表面质地几乎与铝箔相同,这表明,硬的挤压表面能使云母颗粒和树脂转移至结构表面内。实际上,模压加工非常彻底以致铝箔中用于表示商标的 15 微米的标记点阵列被复制到浸渍 US Samica 云母纸 102a' 的表面。浸渍的 US Samica 云母纸 102a' 的平均粗糙度约是 300 nm, 或比 $\alpha$ -硅沉积所需的粗糙度胜出 30 倍。这种高精度的模压性能暗示,解决表面质量问题可使用另一种方法,该方法在固化过程中使用平滑模压加工法。这种平滑过程可以包括附加的硅倍半氧烷施加步骤以及随后的连续辊压法、静态平压法或其它模压/平滑法。而且,可以在填充的云母纸 102 上施加另外的硅倍半氧烷 106 平面化层,以便达到特定的应用所需的表面粗糙度。

### 固化的机械评价

过去,人们加热填充云母纸 102 的样品并在压力下使其固化,人们需要一种能监控固化进度的非破坏性的方法以便确定包装破裂。一种不破坏样品而测定浸渍云母纸 102 的复合样品的固化量的方法已经被测试,我们使用类似图 2K 中所示的悬臂梁几何结构 210 来说明这种方法。如可看到的,浸渍云母纸 102 样品的一端与支承件/壁 210 相连,另一端与重物 212 连接。该试验测定弹性形变  $f_B$ , 它是浸渍云母纸 102 在一定负荷下弯曲程度的度

量。弹性形变  $f_B$  的定义如下：

$$f_B = (F * L^3) / 3 * (1 / (EI))$$

其中， $F$ =作用于浸渍云母纸 102 的一端的力。

$L$ =浸渍云母纸 102 的长度

$E$ =弹性模量。

$I$ =惯性的面积矩。

$(E*I)$ 是浸渍云母纸 102 的硬度。

如可看到的，浸渍云母纸 102 的变形与浸渍云母纸 102 的硬度成反比。

这种关系可以用下式表示：

$$f_B \propto 1 / \text{硬度}。$$

当浸渍云母纸 102 固化时，硬度增加，所以变形也与固化程度成反比。

这种关系可以用下式表示：

$$f_B \propto 1 / \text{“固化程度”}。$$

然后，通过测定施加的质量负荷产生的形变，构成浸渍云母纸 102 的四个样品在不同温度下的  $f_B$  对固化时间曲线，如图 2L 中所示。该研究中的样品的大小是 5 厘米 × 5 厘米，质量等于 6.452 g。形变十分均匀，样品中没有或只有很少的扭曲。

在该曲线中，注意，在 200°C 下固化的浸渍云母纸 102 的两个样品起初表现出原料变形增加，然后在以后的时间内，形变微微减小。因此，在此较低的温度下固化的这两个样品的总的挠曲变化(从一开始至最后的时间  $t$ ) 约为零。然而，从在 235°C 下固化的另两个浸渍云母纸 102 的样品可看到，随着固化时间的增加，形变稳定地下降。此处，在 200 至 400 秒的固化期后，挠曲的总变化很可观，在程度上为 6 至 10 mm。

为了使分析更容易，我们构建了两种温度下硬度变化百分数( $\% \Delta EI$ )对时间的叠合曲线，如下式所示(也可参见图 2M 中所示的曲线图)：

$$\% \Delta EI = ((EI_t - EI_0) / EI_0) * 100\% = ((f_{B_0} / f_{B_t}) - 1) * 100\%$$

其中  $EI_t$  = 时间  $t$  时硬度的变化。

$EI_0$  = 时间 0 时的初始硬度。

$f_{B_0}$  = 时间 0 时的初始形变。

$fB_t$  = 时间  $t$  时的形变。

从图 2M 中所示的图表可观察到，对于 200°C 的较低的固化温度，至 420 秒的固化时间内云母纸基本上没有变化(或变化非常小)。另一方面，对于 235°C 的较高的固化温度，显然，样品浸渍云母纸 102 的硬度随着固化时间的增加而增加。简单比较这两条曲线的斜率显示，在 235°C 下反应的(硬度增加)速度基本上是在 200°C 下反应速度的七倍。

### 光吸收光谱

使用惠普(Hewlett Packard)公司的 8453 分光计评价浸渍云母纸 102a' 和 102b' 在 300-1100 微米波谱范围内的光吸收。惠普 8453 分光计通过在分子吸收电磁光谱的紫外和可见区内的光时探测分子的电子跃迁来运作。实施该试验是因为对于透射显示器元件，人们希望最大程度地减少可见范围内的特定吸收峰带来的任何颜色，并且使总的透射达到最大。然而，基材内一定程度的光散射可能有利于 OLED 光提取或其它目。为了实施该试验，将浸渍的 US Samica 云母纸 102a'(80 微米厚)和浸渍 Cogebi 云母纸 102b'(15 微米厚)安装在离分光计约 5 厘米的样品支架上。用于本试验的硅倍半氧烷 106 的组成#1 如表 3 中所示。图 2N 中显示了光谱。

如可看到的，光谱显示，从紫外至蓝色电磁光谱区有拖尾，接近 600 和 800 nm 处有小的吸收。更重要地，总衰减很高，对于较薄的 Cogebi 云母纸 102b'，透射率低于 15%，对于 US Samica 云母纸 102a'，透射率低于 3%。当与厚度归一化时，两种浸渍云母纸 102a' 和 102b' 样品的衰减几乎相等。图 2O 显示除去光散射的构造化样品 102a' 和 102b' 的效果，其通过使用装备有积分球检测器的日立 UV/VIS 光度计对浸渍 Cogebi 云母纸 102b' 进行重复吸收实验来测定。在该试验中，曲线的顶部测量值通过积分球检测器获得，底部测量值通过标准透射率检测器装置获得。本试验被设计在浸渍 Cogebi 云母纸 102b' 的背后获取散射光，所以，衰减是由吸收、前散射和反射损失所造成。如可从图 2O 中看到的，紫外拖尾的强吸收影响蓝光区的透射率，但是总的透射率仍然接近 80%。我们认为散射是由光路中的多种折射率的差异引起的。不幸的是，复合云母纸 102b' 样品调谐得不

是很好，致使硅倍半氧烷 106 和云母纸 102 具有相同的折射率，结果产生许多反射界面，这是造成大多数光散射的原因。

### 热膨胀

图 2P 显示浸渍 US Samica 云母纸 102a' 的膨胀行为，由动态力学分析仪测定。在本试验中，我们测量了 20 至 300°C 的温度范围内 2×2 厘米的浸渍 US Samica 云母纸 102a' 的尺寸变化。在加热曲线 214 和冷却曲线 216 中都观察到了线性响应，没有观察到滞后现象。这说明，在测量过程中，浸渍 US Samica 云母纸 102' 没有收缩，这表明尺寸很稳定。由曲线 202 和 204 的斜率可计算出膨胀系数为 7ppm/°C。

无机硅倍半氧烷 106 的膨胀控制该具体的浸渍 US Samica 云母纸 102a' 的 CTE，使得相对于硅层的膨胀补偿 (penalty) 为适度的 3 ppm/°C (硅的膨胀率约为 4ppm/°C)。相反，大多数的聚合物基材以 20 ppm/°C 范围内的高膨胀率为特征。因此，在 200°C 下沉积到常规的聚合物基材上的无定形硅产品产生应力与在 300°C 下沉积到浸渍 US Samica 云母纸 102a' 上的过程相比的方案表明，聚合物基板中的应力多 3.5 倍。(估计中忽略了模数差异，并计算成比例的聚合物膜和浸渍云母纸 102a' 的  $\Delta\text{CTE} \cdot \Delta T$  值，分别为：聚合物基材， $[200-40] \cdot 180$  和对于浸渍云母纸 102a'， $[70-40] \cdot 280$ )。

### 氦气渗透性

通过将复合/浸渍云母纸 102a' 和 102b' 的薄片放置于固定物中，并在一侧施加氦气压，在另一侧抽真空来测定氦气渗透性。然后用残余气体分析仪测量通过样品复合云母纸 102a' 和 102b' 的氦气。在所述测量之前，对样品复合云母纸 102a' 和 102b' 抽真空约 14 个小时以帮助确认该体系完全净化。通过测量氦气通过前的时间来估计相对渗透性质。该过程是有效地替代氧气和水渗透性的测量，考虑到测量氦气速度较快，因为其扩散系数高得多。

图 2Q 显示了我们所测量的几类可用于挠性显示器的相关材料对应的氦气流出量。常规的黄玉聚合物基材是一种高温聚合物，与其它聚合物体

系相比,人们发现其扩散系数很小。我们将 US Samica 云母纸 102a'和 Cogebi 云母纸 102b'的共四个样品的氦气流出测量值,以及用厚度为 75 微米的常规康宁(Corning)0211 Microsheet 玻璃基材测量的结果绘成图。在这类扩散性测量中,应该理解,流出量与扩散系数成正比,与厚度成反比。在测量的样品中,两种 Cogebi 云母纸 102b'最薄的为 15 微米,另外两种样品的厚度为 80 微米(US Samica 云母纸 102a')至最厚为 500 微米(黄玉聚合物基材)。测量的两个方面特别重要,即氦气扩散通过薄的样品的速度(由单位时间内氦气信号的初始斜率表示)和稳定状态的流出量。对于类似的样品,这些值相互关联,但是对于不相类似的样品,每一个值都需要定性地检测。结果显示,浸渍云母纸 102a'和 102b'处于低扩散性的 Microsheet 玻璃基材和可渗透性的聚合物基材之间的中间段。在一种情况下,样品 US Samica 云母纸 102a'(复合材料 A)显示出极小的氦气流出量,该值十分接近 Microsheet 玻璃基材。在另一种情况下,样品 US Samica 云母纸 102a'(复合材料 B)和两种 Cogebi 云母纸 102b'都具有相当大的氦气流出量,但是,不大于黄玉聚物流出量的十分之一,尽管样品云母纸 102a'和 102b'只有黄玉聚合物基材厚度 6 至 33 分之一。

图 2R 是几种浸渍云母纸 102a'和 102b'的相对氦气渗透性作为时间的函数的曲线图。可看出,压缩的云母纸 102a'和 102b'(其厚度要小五倍)的性质与高渗透性的 US Samica 云母纸 102b'(图 2Q 中显示的复合材料 B)相类似。而且,可看到,一个 Cogebi 浸渍云母纸 102b'的样品在 300℃下老化 10 小时后,流出量增加约 6 倍。注意:如果将本试验中使用的较低折射率的硅倍半氧烷 106 换成折射率较高的硅倍半氧烷 106,那么相信流出量将进一步减小 2 倍。

在渗透性试验过程中观察到的被测复合浸渍云母纸 102a'和 102b'的表现说明,它们的渗透速度比黄玉聚合物基材(我们发现该基材比聚丙烯基材好一个数量级)小很多。但是,最终的性能似乎取决于复合浸渍云母纸 102a'和 102b'的具体加工过程。比如,渗透性易受缺陷的影响,我们认为,在被测云母纸 102a'和 102b'中观察到的许多差异都是由加工过程不完善所造成。确实,进一步的实验显示,氦气在浸渍云母纸 102 中的渗透速度受到

基材的表面粗糙度的影响，这造成在样品浸渍云母纸 102 的周围通过基材与测试装置中的氟橡胶垫圈之间的缝隙发生渗透。关于 US Samica 云母纸 102a' 复合材料 A 和类似的复合基材的性能，我们演示了几次重复实验。虽然，各种硅倍半氧烷 106 的渗透速度未知(因为与硅氧烷和聚合物相比，它们是高度网络化的结构)，但是，发现它们具有极好的抗渗透性并不奇怪。

#### 通过热重分析法测试耐热持久性

在本试验中，我们对部分固化的 Cogebi 浸渍云母纸 102b' 进行热重分析。用硅倍半氧烷 106 喷雾浸渍 Cogebi 云母纸 102b 的几个样品，然后在测试前预固化至 130°C，保持 1 小时。图 2S 是显示在 20 至 1000°C 范围内的热重分析结果的图表，其中，质量损失的发生集中在 260°C、537°C 和高于 600°C。如可看到的，部分固化的云母纸 102b' 在整个操作过程中的重量损失为 10%。由于硅倍半氧烷 106 最高占总样品重量的约 30%，根据所有损失的重量都源于有机基团的燃烧的假设，约 30% 的质量损失与浸渍材料 106 有关。图中图形的差异表明，质量损失发生在三个区域：

1. 在 200°C 至 300°C 之间的约 2% 的损失对应于样品完全固化时除去的水分。由于一开始除去了水分，所以我们预计样品在这些温度下是热稳定的。
2. 在 400°C 至 700°C 之间的约 6 至 7% 的损失是由来自硅倍半氧烷 106 的基质相的甲基和苯基的分解所造成。
3. 700°C 以上的约 0.5% 至 1% 的损失可能对应于硅倍半氧烷 106 的继续氧化或云母纸 102 的脱水。

这些结果强调一个概念，即复合浸渍云母纸 102a' 和 102b' 应该在接近 250°C 下处理至使网络结构完全压缩，它们有可能能够在接近 400°C 的温度下加工。

#### 通过热老化测定耐热 SEM 持久性

通过首先在 130°C 下固化 16 分钟然后在 180°C 下固化 10 分钟，对浸渍

的 US Samica 云母纸 102a' 和浸渍 Cogebi 云母纸 102b' 实施耐热持久性测试。然后，在不同的温度下于不同的时间内使预固化的浸渍云母纸 102a' 和 102b' 在箱式炉内老化。在热处理之前和之后监测浸渍云母纸 102a' 和 102b' 的质量。而且，如果有的话，在热处理之前和之后监测变色或质地变化。本试验的结果显示在表 4 和表 5 中。

表 4(US Samica 云母纸 102a')\*

测试	初始重量	最终重量	% 损失 / 增加	注释
85/85 24 小时	.2317	.2316	-0.04%	无颜色变化。无起泡。质地更硬，脆度如未处理的样品，没有变化。
85/85 1 周	.2198	.2182	-0.7%	无颜色变化。无起泡。质地比 85/85 24 小时的更硬。脆度不变。
200°C 10 小时	.2522	.2499	-0.9%	无颜色变化。无起泡。质地更硬。脆度略微变小。
250°C 10 小时	.2101	.2085	-0.8%	无颜色变化。中间起小泡。质地比 200/10 小时的稍硬。脆度与 200/10 小时的相同。
300°C 1 小时	.2484	.2450	-1.4%	无颜色变化。½ 样品中有数个小泡硬度与 200/10 小时的相同。脆度比 250/10 小时的稍高。
300°C 10 小时	.2500	.2467	-1.3%	无颜色变化。½ 样品中有数个小的 / 中等的气泡。硬度比 300/1 小时的更高，脆度比 300/1 小时的低。
室温 H <sub>2</sub> O 浸泡 24 小时	.2067	.2075	+0.4%	与未处理的样品相同。
100° H <sub>2</sub> O 浸泡 4 小时	.2581	.2602	+0.8%	无颜色变化。质地柔软。最小的挠曲度-弯曲时很难不产生裂纹。在 60°C 下加热 2 小时后，样品重量为 0.2582 克。

\*使用的具体硅倍半氧烷 106 具有表 3 中的组成#1。



表 5(Cogebi 云母纸 102b')\*

测试	初始重量	最终重量	% 损失/增加	注释
85/85 24 小时	0.0832	0.0827	-0.6%	透明度、质地或脆度与未表征样品相比没有变化。
85/85 1 周	.0799	.0795	-0.5%	透明度不变。硬度和脆度比未表征样品更高。
250°C 10 小时	.0781	.0768	-1.7%	透明度不变。硬度和脆度略微高一点。
250°C 10 小时	.0917	.0895	-2.5%	透明度不变，硬度和脆度更高。
300°C 1 小时	.0812	.0798	-1.7%	透明度不变，质地更硬，脆度不变。
300°C 10 小时	.0946	.0923	-2.4%	透明度不变。质地更硬，脆度增加。
350°C 10 小时	.0868	.0839	-3.3%	透明度不变。质地变硬。脆度与 300°C/10 小时的相同。
400°C 10 小时	.0848	.0811	-4.4%	透明度不变。硬度比 400°C/10 小时的高。脆度与 300°C/10 小时的相同。
450°C 10 小时	.0860	.0803	-6.6%	透明度不变。硬度增加很多。脆度与 300°C/10 小时的相同。
500°C 10 小时	.0845	.0811	-4.0%	颜色比未处理的样品稍暗，反射更强。硬度和脆度如同 450°C/10 小时的。
550°C 10 小时	.0905	.0844	-6.8%	颜色暗很多，表面斑驳。仍能清晰地辨别质地。硬度和脆度非常高。在其它样品能承受的应力下会破裂。
800°C 10 小时	.0802	.0725	-9.6%	灰黑色，纸卷曲，难以辨别质地。硬度和脆度非常高，但是弯曲仍然容易。
室温 H <sub>2</sub> O 浸泡 24 小时	0.0851	0.0867	+1.9%	透明度、质地或脆度没有变化。
100° H <sub>2</sub> O 浸泡 4 小时	.0806	.0824	+2.2%	透明度不变。质地比室温样品稍软，脆度比室温样品更高。

\*使用的具体硅倍半氧烷 106 具有表 3 中的组成#1。

考虑到浸渍云母纸 102a'和 102b'的样品没有完全固化，所以在较温和的条件下一水浸泡，85/85，以及在最高 300℃下保持最多 10 小时一的表现是非常好的。

### 化学耐久性

对两种浸渍云母纸 102a'和 102b'的化学耐久性试验通过如下步骤进行，首先在 150℃下使样品固化 45 分钟，在 180℃下固化 30 分钟，然后使固化的浸渍云母纸 102a'和 102b'接受一系列化学作用。被选择的各种化学作用用于模拟样品在半导体应用中可能经历的各种加工环境。

### 耐化学性的研究

使薄的浸渍 Cogebi 云母纸 102b'的几个样品(其中，硅倍半氧烷 106 具有表 3 中的组成#1)接触化学处理的基质，保持 1 小时。然后在 60℃的烤炉中使样品干燥 1 小时，再次称重，观察外观和质地的变化。而且，两个薄的浸渍 Cogebi 云母纸 102b'的样品不用这种方法处理，而是用丙酮和异丙醇处理并空气干燥 1 小时，然后再次称重。本试验的结果显示在表 6 中：

表 6

化学处理	质量变化	外观	质地
ITO 腐蚀剂	-1.64%	无变化	无变化
Al 腐蚀剂	+7.38%	无变化	挠度更高，更柔软
1M KOH	-10.95%	稍暗	感觉更厚
丙酮	-5.49%	无变化	无变化
IPA	-0.68%	无变化	无变化
光刻胶剥离液	-18.85%	更暗，更模糊，褪色	更粗糙，更干燥。挠性更弱。
光刻胶显影液	-6.29%	略暗	更粗糙，感觉更厚

注意：

ITO=(v/v) 18.5% HCl、4.5% HNO<sub>3</sub>、77% H<sub>2</sub>O

Al=(v/v) 64% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、8% HNO<sub>3</sub>、10% CH<sub>3</sub>COOH

光刻胶剥离液=希普利(Shipley)Microposit 去除剂 1165

光刻胶显影剂=希普利(Shipley)Microposit 显影剂

如可看到的,在碱性化学作用下,样品 Cogebi 云母纸 102b'产生质量损失和退化。这可能是由于薄的 Cogebi 云母纸 102b 的主要云母相耐受性很差的缘故。相反,酸性和有机接触较温和,但是浓磷酸会在一定程度上使基质软化。

硅倍半氧烷基复合材料的原材料可以使用其它多孔形式。以下的实施例说明,上述形成挠性材料 100 的方法可广泛地包括在无机组成和孔隙的量和形式方面不同的多种多孔无机形式。比如,通过将硅倍半氧烷 106 浸渍在可购买的日本板销子公司(Nippon Sheet Glass)的纸(TGP-010)中来制备挠性带 100。实施该实验是为了说明加工性能的普遍性,从(上述的)十分致密的云母纸 102 至(接下来讨论的)孔隙率很高的玻璃纤维纸 102。该实验也说明,诸如无机填充量和填充形式之类的参数是如何影响填充的多孔玻璃纤维纸 100 的性质。在该实验中,所用的 TPG010 纸 102 是孔隙率大于 90%的挤出短纤维。切割纸 102 的样品并称重以确定硅倍半氧烷树脂 106 的目标浸渍体积。最终固化的复合材料 100 的目标重量是初始纤维纸重量的 8.2 倍,这说明需要多少硅倍半氧烷树脂 106 来填充纸 102 中的孔 104。

接着,按表 3 中的配方 2 制备所需量的硅倍半氧烷树脂 106。使硅倍半氧烷树脂 106 干燥过夜,称重。然后,将硅倍半氧烷树脂 106 稀释成已制备的配方质量的 0.914 倍。每克纸 102 的纤维垫配给 19.4 g 稀释的硅倍半氧烷树脂以达到合适的树脂对玻璃纤维比。由于纸非常易碎,所以,在将溶剂 106 浸泡入纸 102 中时,用安置器支撑纸 102。需要两种配制程序,每一种都使用约一半规定体积的稀释树脂 106,然后在室温下干燥 12 小时。然后在 200℃下于真空烤箱中使填充纸 102 预固化,这样就得到粘性的挠性胶带。

使用热压法进行最终固化和表面成形,其中,填充带 102 被放置在脱离组件的两个层之间,每一个层包括一层铝箔带和一层聚酰亚胺膜。然后将该安装的组件放置在康泰(Carver)压片机的平行的热板之间并使其在 250℃下平衡 1-2 分钟。然后,对所述热板施加约 100 至 1000 磅、或通常

约 100 至 200 psi 的压力，组件在该压力下于 250°C 保持 30 分钟。然后释放压力并使脱离组件冷却。将玻璃纤维填充树脂 100(这是一种无色的略半透明的带材 100)与铝箔和康普顿(Kapton)膜相剥离。由于使用了该组件，铝箔表面较光滑，康普顿表面帮助防止在压缩过程中产生粗糙。可供选择的热压组件包括：(1)使用两个在两个面上都具有许多残余纸纹理的康普顿层，或(2)使用两层箔，这使带 102 的一些局部不承受全部的压力，由此不完全与该光滑的表面一致，这是由铝箔的局部厚度不同所造成的。

图 2T 说明所得填充带 100 的截面 SEM，它显示良好分散的低含量的玻璃纤维。玻璃纤维显示为较暗的硅倍半氧烷 106 基质中的白色特征。该复合带 100 是挠性的，能经得起在 7 mm 的圆柱上缠绕多次。光吸收测试显示所述带是光谱中和色，由于硅倍半氧烷 106 和玻璃纤维 102 的折射率失配而具有散射损失。CTE 被测定为 25 至 30 ppm/°C，该值反映了硅倍半氧烷 106 的膨胀，受短纤维引起的复合影响很少。

在一个替代的实施方式中，使用碳纳米管纸 102 以说明另一种形式的挠性填充复合材料 100。在该实验中，按表 3 的配方 2 制备硅倍半氧烷 106 组合物。干燥过夜后，将硅倍半氧烷树脂 106 与所述碳纸加热至 140°C，保持 10 分钟。然后，在真空下使碳纳米管纸盘 102 浮在溶胶 106 上五分钟，随后，在使体系通气后，将纸 102 翻个个并重复真空处理。使体系通气后，使纸 102 竖直固定在真空炉中，同时将其加热至 250°C，在真空下保持 1 小时以便完成硅倍半氧烷 106 的固化。在温度上升过程中，一些硅倍半氧烷树脂 106 流出碳纸 102 外。固化后，所得黑色带材 100 呈皮革质，有挠性(注意，纸 102 最初重 0.035 克，在该过程之后，现在重 0.498 克)。

在另一个实施方式中，使用钾硅酸盐作为浸渍材料 106 来浸渍填充的云母纸 102。在一个测试中，用钾硅酸盐(其中 SiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O 重量比为 2.5)的固体含量 29% 的溶液浸渍 US Samica 纸 102(注：PQ 公司的卡塞尔(Kasil)®产品系列提供各种钾硅酸盐)。在样品 US Samica 云母纸 102a' 的表面施加该溶液并允许样品吸收。然后，使样品 US Samica 云母纸 102a' 在室温下干燥过夜，然后于 150°C 下在烤炉中干燥。为了使云母纸 102 与成形的玻璃表面结合，将钾硅酸盐溶液 106 作为薄膜刷涂到玻璃上，然后随后使云母纸 102

与玻璃在被施加钾硅酸盐溶液 106 的一侧粘合。然后，使样品 US Samica 云母纸 102a'干燥并固化。这用作能够浸渍含有空隙或小孔的无机材料的另一种方法和材料系统的例子。制造这类复合材料所需的加工步骤是在低于 1000°C 的温度和提供能够承受高于 300°C 的温度和具有小于 5 厘米的弯曲半径的复合材料。如果需要，可以进行几个另外的步骤以便通过化学方法来固定、改变浸渍材料的机械性质、改变化学耐久性或改变其局部组成。

另一个商品浸渍材料的例子是来自吉利斯特(Gelest)公司的商标为哈特寿(HardSil)<sup>TM</sup> AP 的产品。该浸渍材料是一种最高热容量为 360°C 的可固化的聚倍半硅氧烷 T-树脂。

### 结论

显示器技术的趋势表明，成本下降和新形式因素将在未来将变得越来越重要。比如，卷盘到卷盘的显示器加工技术被认为是一种降低成本的重要方法，其中，挠性基材 102 卷能按连续的顺序通过一系列加工点，由此提高生产效率。当施加拉长应力时，挠性基材 102 能够经得起绕 30 厘米直径的辊弯曲的性能将对达到最终制品的性能所需的其它材料性质带来附加要求。而且，重要的是能容易地将最终显示器切割成一定尺寸同时保持合适的韧性。而且，人们想象新形式的挠性显示器可能以卷轴的形式储存显示器，其中，显示器的非活动状态是直径小于 2 厘米的卷筒。同样地，这种极度的挠性对图像处理功能所需的其它性质也有附加的要求(见表 1)。为了支持这些未来的技术，在透射和反射体系设计中正在开发越来越多的显示器技术，包括 OLED、电泳技术、胆甾型液晶技术和硅技术，并使用无源和有源矩阵电子器件。结果，相信以下性质的某种组合对获得挠性基材 100 将十分重要：(1)允许重复弯曲至 <30、<5、<1 或 <0.5 厘米半径的挠性；(2)允许硅处理或其它电子处理的 >300°C、>350°C 或 >400°C 的耐热持久性；(3)透明；(4)低的水和气体渗透性；(5)<20、<10 或 <7ppm/°C 的低膨胀率；(6)对半导体处理流体的化学耐久性；(7)在苛刻的使用条件下(诸如 85°C/85% 相对湿度)的稳定性；(8)表面粗糙度(Ra)值 <0.5、<0.3 μm 或 <0.1 微米；(9)复合材料的制造温度 <1000°C、<600°C 或 <300°C；(10)密度 >1.3g/厘米

<sup>3</sup>、 $>1.6\text{g}/\text{厘米}^3$ 、 $>2\text{g}/\text{厘米}^3$ ；(11)拉伸强度大于 200 Mpa；(12)氧气传输速度(最大) $<1\text{ cc}/\text{米}^2/\text{天}$ 、 $<0.05\text{ cc}/\text{米}^2/\text{天}$ 、 $<0.001\text{ cc}/\text{米}^2/\text{天}$ ；和(12)水蒸气通过速度(最大) $<1\text{ 克}/\text{米}^2/\text{天}$ 、 $<0.05\text{ 克}/\text{米}^2/\text{天}$ 、 $<0.001\text{ 克}/\text{米}^2/\text{天}$ 。如可看到的，本文所述的示例性的挠性基材 100 具有一些令人注目的所需的性质：

CTE=7ppm/°C，与硅的匹配性比聚合物基材好很多。

氦气渗透性低于聚合物基材(2-3 个数量级)，但是比康宁 Microsheet 玻璃基材高很多。

较厚的 US Samica 云母纸 102a'的弯曲半径能力约为 5 厘米，较薄的 Cogebi 云母纸 102b'为 5 厘米。

最高至 350°C 的热稳定性，无质量损失或收缩。

在 85°C/85%相对湿度条件下老化一周，没有明显的影响。

在溶剂中具有良好的化学耐久性。

复合材料的制造温度低于 500°C。

图 3 是根据本发明的另一个实施方式，用作玻璃基板 300 上的保护涂层的挠性基材 100(浸渍无机材料 100)的截面侧视图。比如，玻璃基板 300 的厚度可以是 50-100 微米，并可以在未保护的表面上具有电子器件(比如，OLED、半导体、RFID)。在该应用中，玻璃基板 300 提供全部阻挡性能，挠性基材 100 提供抗刮擦性。具体地，挠性基材 100 中的无机颗粒抑制缺陷蔓延到玻璃基板 300 的表面。挠性基材 100 中的无机颗粒通过分散穿刺物体的力来保护玻璃基板 300。

为了说明这个概念，通过分别使用两种不同的材料—钾硅酸盐玻璃 106(比如， $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  的重量比为 2.5 的钾硅酸盐)和溶胶-凝胶硅倍半氧烷 106 使两种非浸渍云母纸 102 附着于伊格(Eagle)®玻璃基板(由康宁有限公司生产)。在这两种情况下，用每一种粘合剂 106 浸渍云母纸 102，然后，在固化步骤之后使云母颗粒与玻璃基板 300 的表面粘结。

在另一个测试中，使用钾硅酸盐玻璃 106 将非浸渍的商品云母纸 102 与 75 微米的康宁 0211 Microsheet 玻璃板叠加。然后，测试云母纸叠加 microsheet 玻璃板 100/300 的环上环强度。而且，还有另外两组样品，是用砂纸打磨的相同结构的 300 和 100/300。对样品的打磨在具有叠加云母纸

(如果存在)的一侧进行。然后,拉伸打磨的一侧(如果存在)以测试所有三套样品 300 和 100/300 的强度。图 4 的曲线比较了破坏每一套样品 300 和 100/300 所需的平均负载(力)。打磨的和未打磨的叠加样品 100/300 的测试产生相同的破坏载荷。然而,裸露的打磨玻璃 300 的测试产生的破坏载荷小得多。

以下是本发明的一些优点、特征和用途:

1. 挠性基材 100 相比现在正在使用的常规聚合物基材,具有改善的 CTE、热容量、抗 O<sub>2</sub> 和水渗透性、机械稳定性。所有这些性质为最终应用和生产过程都提供益处。而且,这些设计中的基材材料与其它聚合物基材相比具有更低的 O<sub>2</sub> 和水渗透值,这有可能允许使用性能更低/成本更低的抗渗透层 108。

2. 挠性基材 100 具有提高的尺寸稳定性,这有效地提高了该基材的耐久性、寿命、抗渗层的抗微裂性能和工艺加工性(通过光刻法加工)。

3. 将挠性基材 100 与薄的玻璃基板 300 叠加,与未保护的薄玻璃基板相比,提高耐久性和抗刮擦性。

4. 挠性基材 100 具有改进的机械耐久性,特别能预防由于可能存在的任何表面和边缘缺陷的传播而造成的裂口。其结果之一是有可能可以使用低成本的切割方法,而不会显著地降低机械耐久性或可达到的弯曲半径。

尽管本发明在附图中和以上的具体说明中举例说明了本发明的两个实施方式,但是,应该理解,本发明不仅限于已公开的实施方式,而是在不脱离以下的权利要求中叙述的和定义的本发明的精神的情况下,能够包括多种重新配置形式、修改形式和代替形式。

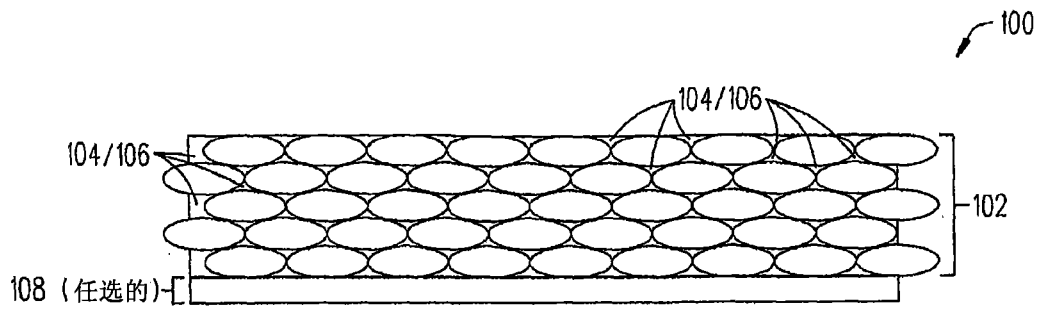


图 1

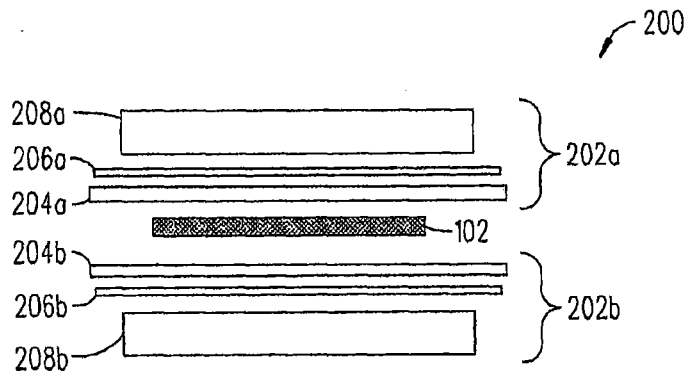


图 2A

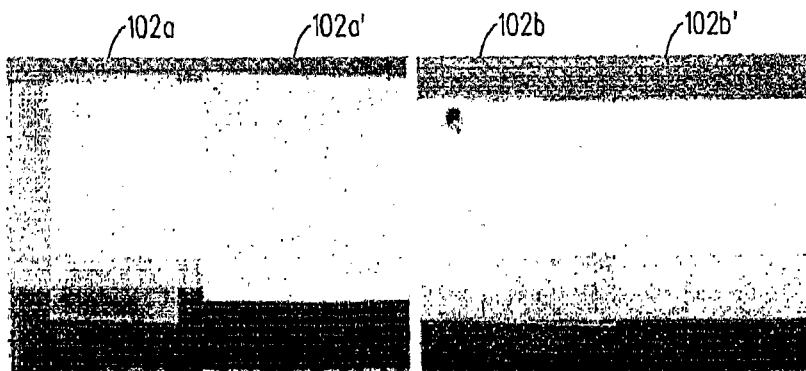


图 2B



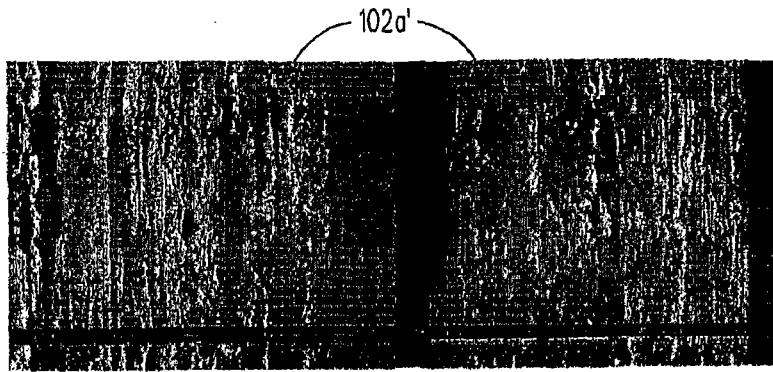


图 2C

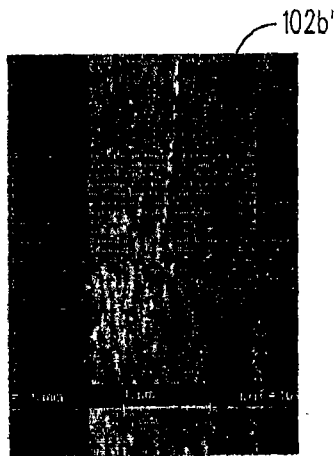


图 2D



图 2E

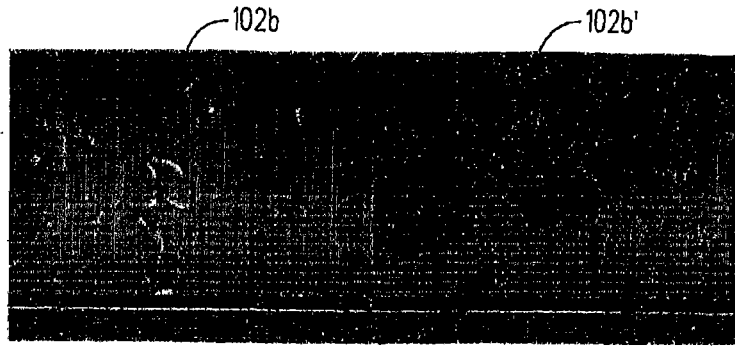


图 2F

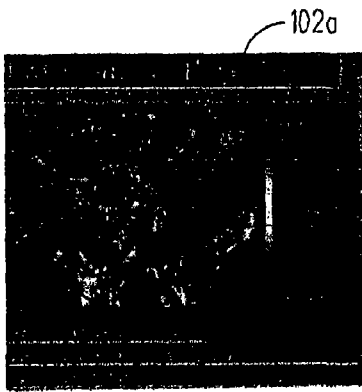


图 2G

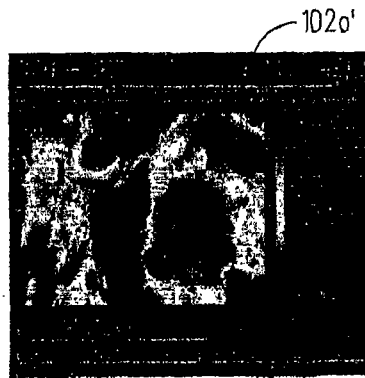


图 2H

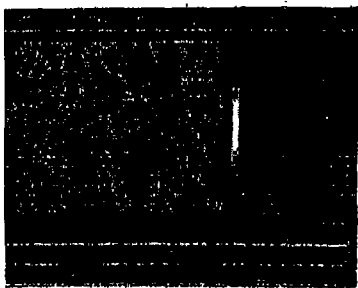


图 2I

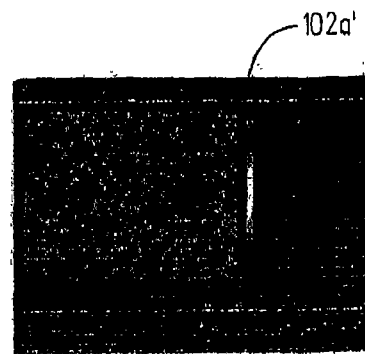


图 2J

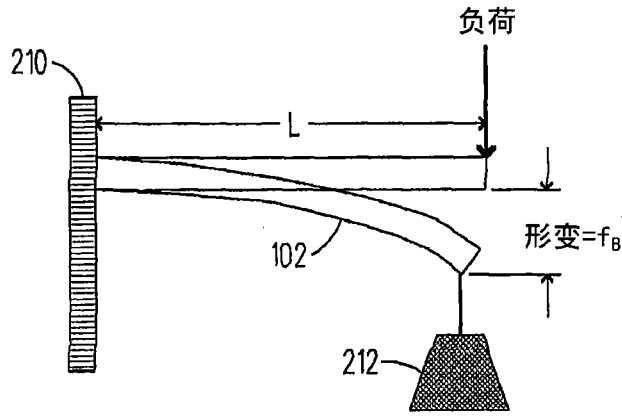


图 2K

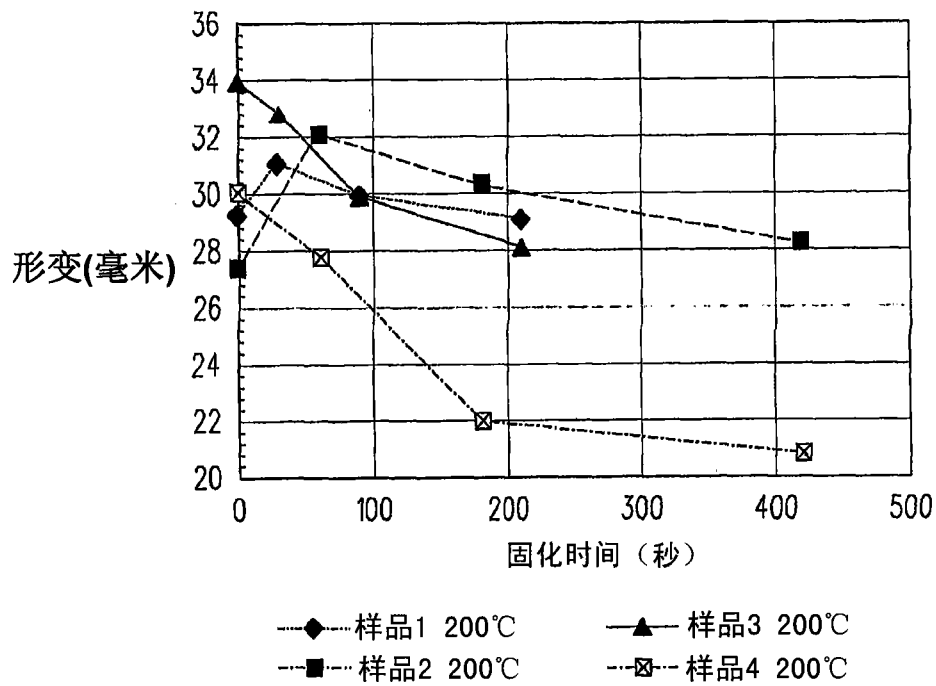


图 2L

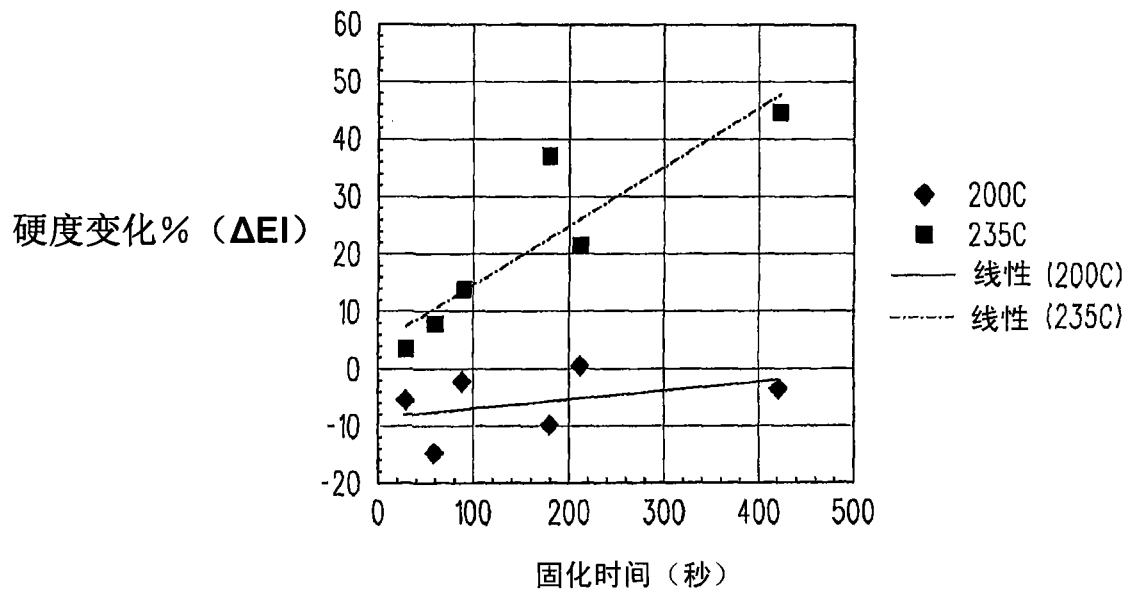


图 2M

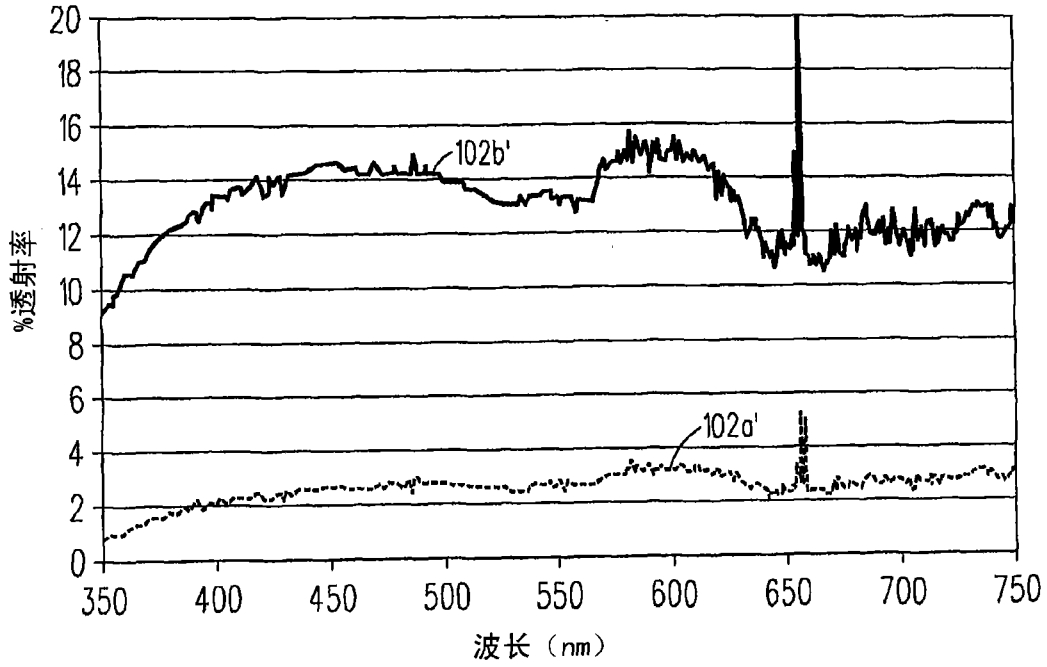


图 2N

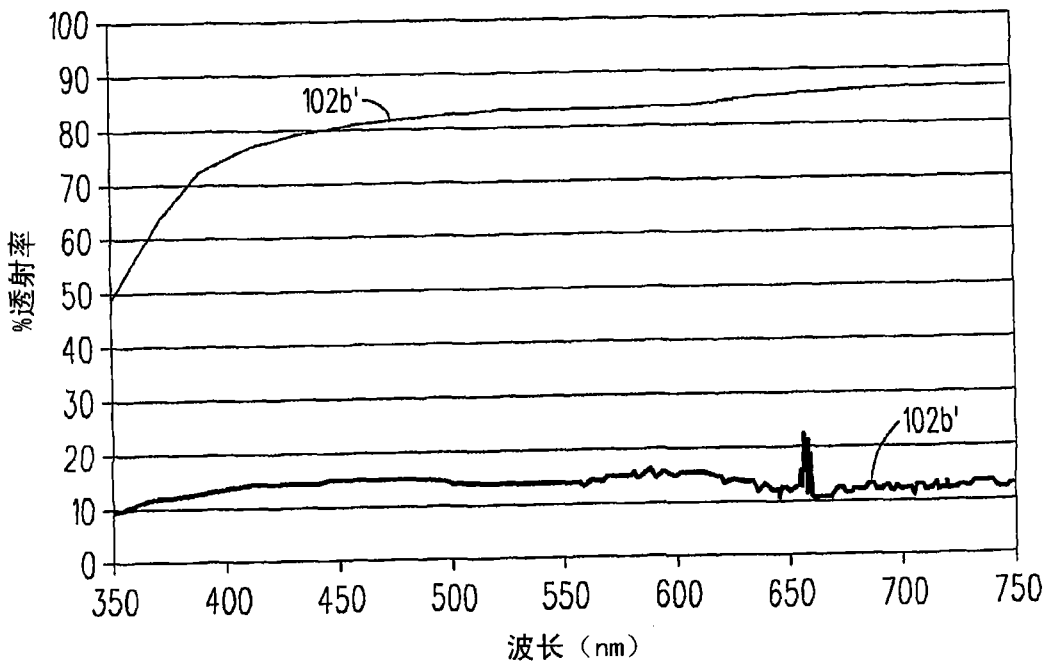


图 20

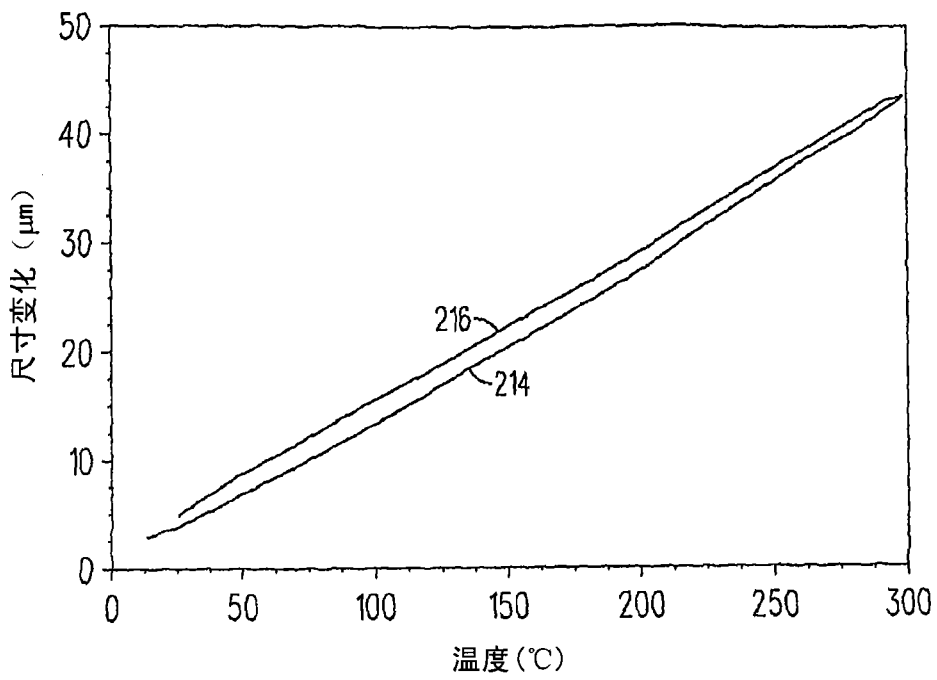
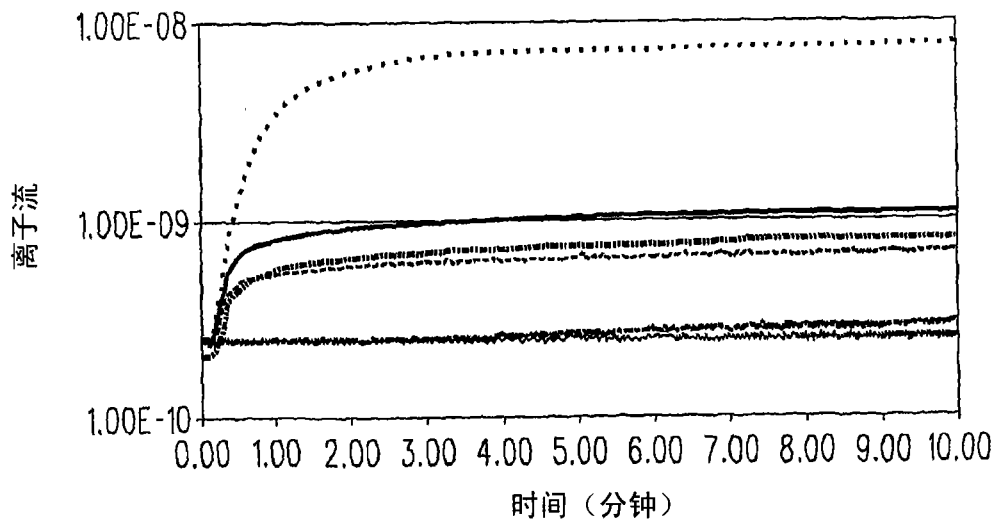


图 2P



- US Samic纸102a' (复合材料B)      ..... Cogebi纸102b' (挤压)
- Cogebi纸102b'
- 黄玉聚合物
- US Samic纸102a' (复合材料A)      — Microsheet 玻璃

图 2Q

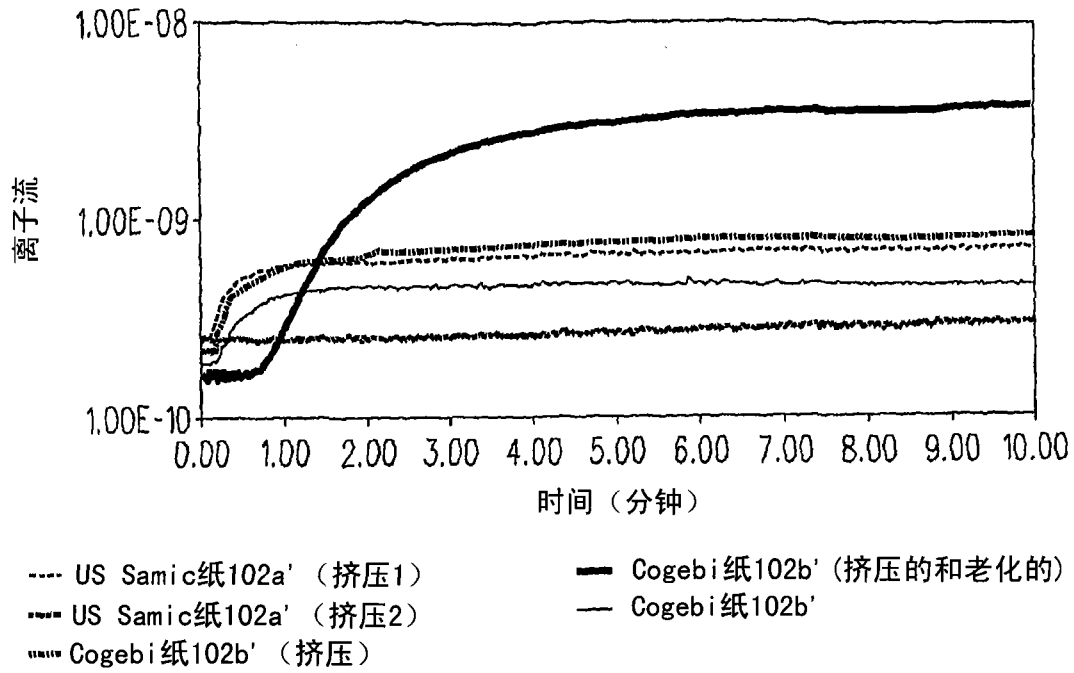


图 2R

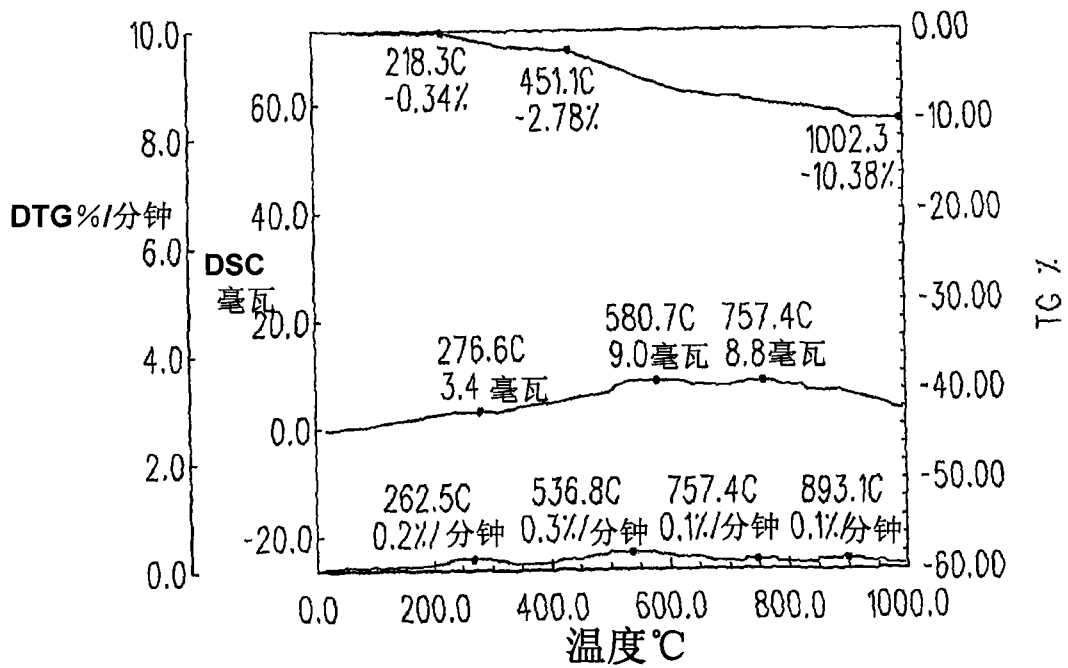


图 2S

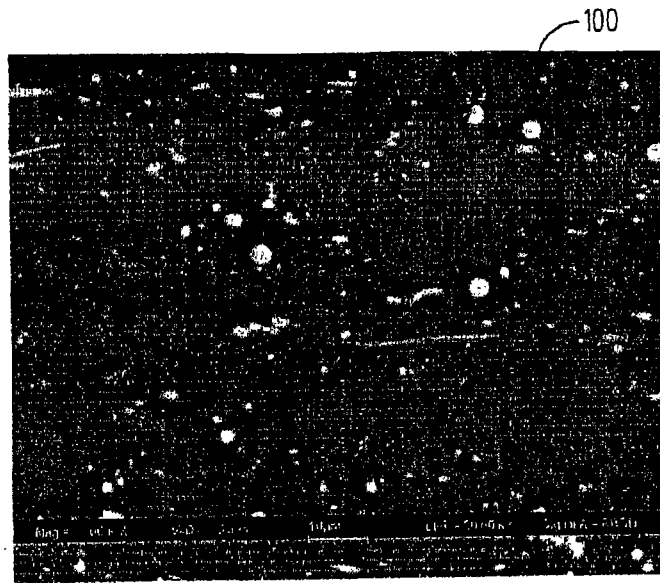


图 2T

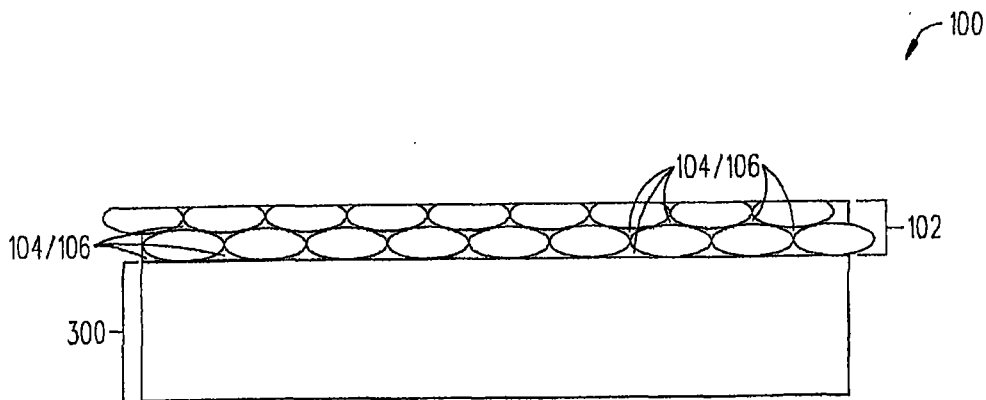


图 3



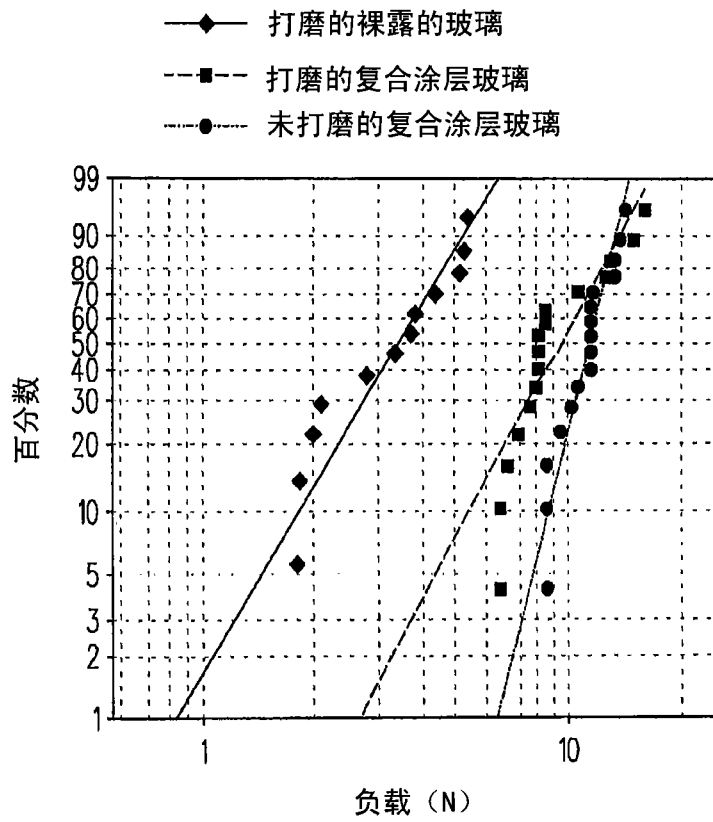


图 4