

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： 96126900

※ 申請日期： 96.7.23

※IPC 分類： B32B5/02, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) -

ω3C19/30 (2006.01)

浸漬無機紙及其製造方法

IMPREGNATED INORGANIC PAPER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE
IMPREGNATED INORGANIC PAPER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

康寧公司 Corning Incorporated

代表人：(中文/英文) 馬克羅認司克 Mark W. Lauroesch

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州康寧區豪頓園區 SP-TI-3-1 Corning, NY 14831 U.S.A.

國 籍：(中文/英文) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅伯李若得布希 Robert L. Bush

2. 提芬布司大位 Steven Bruce Dawes

3. 法郎西包斐若 Francis Paul Fehlner

4. 卡夏普魯坦葛喀 Kishor Purushottam Gadkaree

5. 希馬叔甘納 Sean Matthew Garner

6. 馬克安奎薩達 Mark Alejandro Quesada

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

3. 美國 U.S.A.

4. 美國 U.S.A.

5. 美國 U.S.A.

6. 美國 U.S.A.

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：
美國 07/26/2006 11/493,741

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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】

本發明係關於浸漬無機材料以及製造浸漬無機材料之方法。在一項實施例中, 使用浸漬無機材料(可撓性基板, 浸漬無機紙)以製造可撓性顯示器或可撓性電子元件。

【先前技術】

下列簡稱界定出至少部份下列說明之情況。

Al	鋁
CTE	熱膨脹係數
IPA	異丙醇
ITO	銦錫氧化物
LCD	液晶顯示器
OLED	有機發光二極體
PC	聚碳酸酯
PEN	聚二甲酸乙二醇酯
PES	聚醚砜
RH	相對濕度
RFID	無線頻率辨識
SEM	掃描電子顯微鏡
UV	紫外線

目前, 相關於可撓性顯示器(例如電泳顯示器, 扭層液晶顯示器, OLED 顯示器, LCD 顯示器)以及可撓性電子元件(例如光電伏打, 太陽能電池, RFID, 感測器)存在低價格可撓性基板之需求, 其具有改良耐久性, 重量以及彎曲半徑。例

如,已探尋可撓性基板,其具有尺寸穩定性,所需要熱膨脹係數,韌性,透明度,熱容量,以及障壁層特性/密閉性,其適合作為主動陣列顯示器之製造。目前未填充熱塑性(PEN, PES, PC, ...)基板,金屬(不鏽鋼)基板以及薄的玻璃基板使用作為這些應用。不過塑膠本身遭遇不良的 O_2 及水蒸汽障壁層特性,相當高熱膨脹係數,尺寸穩定性,熱學限制,以及化學耐久性的問題。另外一方面,金屬基板遭遇表面粗糙度,不透明,以及導電性,同時薄的玻璃基板為脆的以及裂縫靈敏性的問題,因而彎曲及切割會造成問題。本發明一項主要目標在於提供可撓性基板,其與塑膠基板,金屬基板以及連續性薄的玻璃基板特性作比較時具有改良之物理特性。此需求以及其他需求藉由本發明方法及可撓性基板得到滿足。

【發明內容】

在此說明可撓性基板,其由具有孔隙間隙之獨立無機材料(例如雲母紙)製造出,該材料浸漬特殊浸漬材料(例如為倍半矽氧烷(silsesquioxane),鹼金屬矽酸鹽玻璃之 SiO_2/X_2O 重量比值(其中 X 為鹼金屬 Na, K 等)在 1.6-3.5 之間。在一項實施例中,製造可撓性基板係藉由:(1)提供獨立無機絕緣線纜材料;(2)提供浸漬材料;(3)以浸漬材料浸漬獨立無機材料內之孔隙/間隙以及(4)固化具有浸漬孔隙/間隙之獨立無機材料以形成可撓性基板。可撓性基板通常使用來製造出可撓性顯示器或可撓性電子元件。

【實施方式】

圖 1 為依據本發明一項實施例可撓性基板 100(浸漬無機材料)之斷面側視圖。可撓性基板 100 包含利用特別浸漬材料 106 浸漬獨立無機材料 102(獨立無機紙 102)之孔隙/間隙。假如需要的話,可撓性基板 100 能夠具有障壁塗膜位於一個或兩個表面上以有助於改善障壁層特性。例如,障壁層塗膜 108 能夠為沉積之無機層(例如為矽石,氮化矽石),多層無機/有機層堆疊(例如由 Virex System 出產之 Barix 塗膜),或連續性薄的無機片狀物(例如本公司之 Microsheet ,...)。

獨立無機材料材料 102 為顆粒(或纖維)之組合,其由無機晶質或非晶質材料所構成。例如,獨立無機材料 102 能夠為雲母紙張 102,石墨紙張 102,碳奈米管紙張 102。通常選擇使用作為特定應用之獨立無機材料 102 種類係依據特定物理特性,該特性包含例如材料組成份,機械特性,孔隙體積,顆粒尺寸,長寬比以及光學吸收。除此,獨立無機材料 102 依據裝置種類選擇,將有助於製造類似可撓性顯示器(例如電泳顯示器,扭層液晶顯示器,OLED 顯示器,LCD 顯示器)或以及可撓性電子元件(例如光電伏打,太陽能電池,RFID,感測器)。

浸漬材料 106 部份依據能夠良好地浸漬獨立無機材料 102 內之孔隙/間隙 104。例如,在此所揭示兩種使用來浸漬獨立無機材料 102 內孔隙/間隙 104 之浸漬材料 106 包含溶膠凝倍半矽氧烷材料 106 以及矽酸鉀玻璃 106(其中矽酸鉀玻璃具有 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 重量比值為 2.5)。但是,能夠使用其他

種類浸漬材料 106, 只要該材料能夠有效地浸漬獨立無機材料 102 內之孔隙/間隙 104。除此, 浸漬材料 106 選擇部份依據其是否能夠製造出所需要物理特性之可撓性基板 100, 因而人們能夠使用該材料以製造可撓性顯示器及/或可撓性電子元件。表 1 含有範例性可撓性基板 100 呈現出物理特性, 其能夠使用來製造可撓性顯示器或可撓性電子元件。

表 1

物理特性/參數	最小	最大
*熱容量 (<0.5% 重量損失於 1hr 後)(°C)	300	
**複合物製造溫度 (°C)		1000
基板 CTE (ppm/°C)		20
基板 厚度 (um)		500
複合物張力強度 (MPa)	200	
O ₂ 穿透率 (cc/m ² /day) (在 40C 及 90% 相對濕度下量測)		1
water vapor 穿透率 (g/m ² /day) (在 40C 及 90% 相對濕度下量測)		1
複合物密度 (g/cm ³)	1.3	
彎曲半徑(cm) (最小半徑可達成破裂之前或其它永久性扭曲***)		5
基板表面粗糙度(Ra)(um)		0.5

*基板使用最低溫度, 其大於 300°C, 其無法利用傳統浸漬聚合物或矽氧樹脂(例如 US Samica 4791-4 矽氧樹脂結合雲母紙張)傳統商業化可利用無機紙張得到。

**低於 1000°C 基板製造溫度為適當的, 其無法藉由傳統無機複合物經由玻璃熔融處理過程或一般熱解處理過程達成。

***當彎曲非永久性時填充基板暫時地可由平坦狀態彎曲。

在一項實施例中,可撓性基板 100 由獨立雲母紙張 102 以及溶膠-膠凝倍半矽氧烷浸漬材料製造出。基於不同的理由選擇使用倍半矽氧烷浸漬材料 106,其包含:

1. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 能夠有效地滲入預先形成雲母紙張之孔隙/間隙 104,因而人們能夠製造低孔隙/高無機複合物可撓性基板 100。
2. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 能夠使用來製造可撓性基板 100,其具有較為密集基質高於使用較低溫度或浸漬聚合物材料情況。
3. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 製造出具有較高熱容量之可撓性基板 100 而高於使用有機浸漬材料情況。
4. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 可處理於製造水解倍半矽氧烷樹脂,其能夠使用中度熱處理加以固化而具有最小收縮以及最小質量損失而能夠作為將收縮裂縫或敞開孔隙率減為最低之處理過程。
5. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 具有折射率在可見光頻譜中能夠在 $1.40 < n < 1.60$ 範圍內變化,因而能夠最佳化與獨立無機材料 102 例如玻璃纖維紙張光學地相匹配。
6. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 與完全無機浸漬材料例如玻璃比較,為易於處理以及具有較低模數,較高應變低限值。
7. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 與大部份有機聚合物浸漬材料比較時,具有較佳熱學耐久性,以及較小濕熱弱點。
8. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 與雲母紙張 102 結合時具有所需

要形式以及所需要物理特性例如可撓性, 熱學耐久性, 永久變形抵抗性, 以及低的熱膨脹係數(參閱表 1)。

9. 倍半矽氧烷浸漬材料 106 需要較低處理溫度低於其他材料例如玻璃(由熔融處理過程), 熱解碳或陶瓷浸漬材料。

關於原先使用於製造平面波導結構之倍半矽氧烷 106 組成份詳細說明提出於下列相關專利中:

美國第 5, 991, 493 號專利, 該專利名稱為"Optically Transmissive Bonding Material"

美國第 6, 144, 795 號專利, 該專利名稱為"Hybrid Organic-Inorganic Planar Optical Waveguide Device"

美國第 6, 488, 414 B1 號專利, 該專利名稱為"Optical Fiber Component with Shaped Optical Element and Method of Making Same"

美國第 6, 511, 615 B1 號專利, 該專利名稱為"Hybrid Organic-Inorganic Planar Optical Waveguide Device"

這些專利內容在此加入作為參考之用。

我們已測試合併雲母紙張 102/倍半矽氧烷浸漬材料 106 以及評估所產生可撓性基板 100 以決定是否其能夠使用作為可撓性顯示器。關於這些測試說明以及其結果提出於圖 2A-20 中。

1. 試驗

1A. 雲母紙張特性

兩種商業化可利用雲母紙張 102(以及倍半矽氧烷浸漬材料 106)使用來製造浸漬雲母顯示器材料 100。兩種雲母

紙張 102 可由 USSamica Inc. 及 Cogebi Inc. 天然雲母來源製造出, 以及過去兩者在電子業界通常使用作為介電質(例如電容應用)。例如, Cogebi Cogecap 雲母紙張由煅燒白雲母之天然雲母形成。這兩種雲母紙張 102 之基本特性提出於表 2 中。

表 2

特性	USSamica Inc. 紙張 102	Cogebi Inc. 紙張 102
厚度	~80 μ	~15 μ
透明性	非常 不透明-銀色	半-透明-灰色
強固性	相當 強固	相當脆弱
處理容易性	容易	相當困難切割, 很容易地撕開
孔隙率	35%	35%

兩種雲母紙張 102 在雲母顆粒尺寸及厚度不同, 以及為易脆的。但是兩者雲母紙張 102 當暴露於水中快速地崩解為雲母成份小薄片。

IB. 溶膠凝膠方式及材料

使用倍半矽氧烷材料 106 以浸漬於兩種商業化可利用雲母紙張 102 之間隙。倍半矽氧烷材料 106 主要特徵在於一般分子式為 $\text{RSiO}_{3/2}$, 其中 R 為有機改良劑, 其能夠為由簡單之甲基, 乙基以及苯基至較為複雜以及反應性有機基例如甲基丙烯酸酯, 環氧化物, 以及橋接化合物。選擇反應性有機基允許人們改變折射率, 以及使浸漬無機紙張 100 熱學及化學耐久性最佳化。倍半矽氧烷材料 106 化學性界於矽石(SiO_2)與矽樹脂(R_2SiO)之間, 以及具有中間特性。由於, 矽氧烷網狀結構形成改良之四面體, 其具有三個網狀結構 Si-O-Si 鍵結, 倍半矽氧烷材料 106 之密度相當高, 其促使較佳

滲入特性優於矽樹脂浸漬材料。通常, 倍半矽氧烷材料 106 之量測密度在 1.3 至 1.4g/cm^3 範圍內, 其決定於組成份。除此, 倍半矽氧烷材料 106 能夠加以固化而具有最小收縮/質量損失, 其表示其適合浸漬於雲母紙張 102 內之小尺度孔隙 104。

由開始, 雲母紙張 102/倍半矽氧烷 106 間之熱學耐久性以及折射率相匹配為所形成可撓性基板 100 重要的參數, 其中前者參數由聚合物浸漬材料提供基本變異, 然而後者參數能夠促使在所形成可撓性基板 100 產生透明。選擇甲基及苯基倍半矽氧烷前身產物, 因而兩者材料熱學耐久性為超過 350°C , 以及倍半矽氧烷 106 折射率能夠藉由增加替代於組成份之苯基比例而變化於 1.4 至 1.6 範圍內。

在一項試驗中, 聚二甲基矽氧烷(平均分子量約為 450 AMU), 甲基三乙氧矽烷, 苯基三乙氧矽烷以及苯基三氟矽烷/HF 使用作為前身產物。處理過程包含有機金屬-烷氧化物與水反應作用以形成完全水解, 在乾燥後部份地凝縮黏滯性樹脂。因而, 樹脂在異丙醇中被再溶解以及倍半矽氧烷 106 之最終溶液使用來浸漬雲母紙張 102。浸漬雲母紙張 102 而後加以乾燥蒸發掉異丙醇, 以及再加以熱凝性固化。

特別地, 倍半矽氧烷 106 之合成過程如下: 大約 0.035 莫耳總烷氧矽烷混合 0.039 莫耳水份以及 0.012 莫耳 HF(成為 48%溶液)。假如需要情況下, HF 以及苯基三乙氧矽烷能夠以 0.022 莫耳苯基三氟化矽烷替代。因而, 苯基與甲基功能基矽氧烷之比值能夠加以調整以達成倍半矽氧烷材料具有

目標折射率, 其依據下列公式: $n=1.41+0.19*(\% \text{莫耳比苯基})$ (詳細配方列於表 3 中)。烷氧化物, 水份以及 HF 之混合物在 70°C 下振盪持續到其變為均勻以及清澈的以及再置於 70 至 80°C 下老化 5 小時。該處理過程啟始前身產物之水解作用, 以及產生清澈流體溶液或溶膠。清澈溶膠試樣再放置於敞開的燒杯以及使其乾燥至第二天。在處理過程中該步驟增加凝縮之程度, 以及遺留下無色以及清澈不含溶劑之蜜糖狀產物。所產生樹脂由於乾燥產生一般質量損失在 30 以及 50% 之間。對於噴灑目的, 樹脂再溶解於異丙醇, 其具有已知的重量分率, 一般為 50%。所產生倍半矽氧烷溶液 106 為流體的以及清澈的。

表 3

成份	#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
H ₂ O	0.7	0.7	0.63	0.9
HF	0.5	---	---	0.5
PTFS	---	0.365	0.365	---
Index	1.50	1.49	1.45	1.60

所有數量以公克為單位。PDMS=聚三乙基矽氧烷, MTES=甲基三乙氧矽烷
PTES=苯基三乙氧矽烷, PTFS=苯基三氟矽烷, HF=48% HF 溶液

2. 結果及討論

2A. 處理過程發展

以倍半矽氧烷 106 浸漬商業化雲母紙張 102 之處理過程包含兩種: (1) 以溶膠倍半矽氧烷 106 浸漬/填充多孔性雲母紙張 102; 以及 (2) 固化溶膠倍半矽氧烷 106 以形成密實可撓性基板 100。目標在於避免空氣囊被捕獲同時浸漬雲母紙

張 102, 以及達成高品質表面組織。使用 2"x2" 雲母紙張 102 試樣進行各種試驗。

雲母紙張之改善:

為了均勻地對雲母紙張 102 施加倍半矽氧烷 106 量劑, 使用小的噴霧器, 其產生微小的噴霧, 其被吸收於雲母紙張 102 兩側上。為了產生良好計量噴霧, 質量流動系統以及供料至噴霧器之注射泵設定來在 30 秒內傳送 0.2 公克溶膠倍半矽氧烷 106。此允許方便地處理 2"x2" 雲母紙張 102。在這些試驗中所使用第一噴霧器為 "Mira mist PEEK" 噴霧器, 其由 Burgener Inc. 所製造。之後, 使用 Texas Scientific Products 製造之準分子石英噴霧器。測試不同流量氮氣以及異丙醇以產生噴灑圖案於紙張上。已決定 2slpm 流量提供均勻/受控制之噴灑。

浸漬雲母紙張 102 之倍半矽氧烷樹脂 106 量劑由良好浸染雲母紙張 102 密度與非浸漬雲母紙張 102 之比值計算出。已發現大約 30 至 35% 重量比倍半矽氧烷 106 需要浸漬於 USSamica 以及 Cogebi 雲母紙張 102 中孔隙。假如以太少溶膠倍半矽氧烷 106 處理試樣雲母紙張 102, 則所產生可撓性基板 100 顯示出減少透明性, 可撓性, 以及韌性。太多溶膠倍半矽氧烷 106, 促使表面飽和或驟沸, 其決定於特定處理方法。在噴灑處理過程後浸漬/填充雲母紙張 102 而後再以空氣乾燥, 其遺留下尚未乾透之表面。

可加以變化, 雲母紙張 102 利用一處理過程浸漬, 其中矽氧烷/酒精在使用之前首先預先水解。之後, 能夠使用下

列處理過程使雲母紙張飽和而不會造成損壞：

1. 預先溢流玻璃基板上面積，其模擬預先切割具有矽氧烷/酒精溶液薄的(150 微米至 250 微米)液體薄膜之雲母紙張薄膜。
2. 促使雲母紙張試樣"浮動接觸"矽氧烷/酒精溶液浴池，注意當矽氧烷/酒精溶液進入以及滲入雲母紙張 102 時發生沉澱。
3. 使雲母薄膜 102 在大約 2 至 4 分鐘內在室溫下經由毛細管滲入作用完全攝入矽氧烷/酒精溶液。
4. 在 60 至 100°C 下預先烘烤薄膜/基板歷時 10 分鐘以驅除過剩酒精。
5. 將預先烘烤薄膜/基板轉移至較高溫度之廢氣烘箱以及在 150°C 下烘烤試樣歷時 20 至 30 分鐘以促使矽氧烷固化反應部份完成。在該點下填充薄膜/基板能夠由基板移除，其由於作為潤滑層薄層之部份固化矽氧烷材料所導致。
6. 固化填充薄膜/基板(參閱下一段)。

注意 1: 能夠使用連續性處理技術以浸漬及固化雲母或無機紙張 102。例如，此可包含一捲至一捲處理過程，其中雲母或其他無機紙張 102 首先以浸漬材料 106 飽和以及再緊壓，假如需要情況下接續熱處理。

注意 2: 能夠進行多次浸漬浸漬材料 106 或多種浸漬材料 106 於雲母或無機紙張 102 中以確保全部填充孔隙 104。除此，在浸漬間之中間乾燥以及最終固化或多次固化可為該部份處理過程部份。

注意 3: 能夠使用其他填充雲母或無機紙張 102 中孔隙方式。例如, 雲母紙張 102 能夠施以真空抽除以去除氣體以及仍然置於真空中, 其能夠浸泡於浸漬材料 106 之溶液中。而後對大氣壓通風將更進一步迫使浸漬材料 106 進入孔隙 104。浸漬雲母紙張之固化處理過程:

一旦啟始雲母紙張 102 浸漬適當數量之溶膠倍半矽氧烷 106, 進行熱處理步驟以固化溶膠倍半矽氧烷 106 為彈性形式。主要目標在於完全地固化倍半矽氧烷晶質 106, 同時使浸漬雲母紙張 102 密度最大化。另一主要目標在於製造出浸漬之雲母紙張 102 具有高品質之表面。三種不同的固化方法在此加以說明以及能夠使用任何一種以固化浸漬之雲母紙張 102。固化方法包含:(1)緊壓浸漬之雲母紙張 102 於兩個熱板之間;(2)支撐浸漬之雲母紙張 102 於真空單一平板上;以及(3)在真空中固化懸浮浸漬之雲母紙張 102。這些固化方法全部利用相同範例固化步驟實施, 其中溫度在 10 至 30 分鐘內快速地提昇至 140°C 以及再升高至 250°C 以及保持 10 至 60 分鐘。

緊壓帶狀物方法:

在該方法中, 樹脂飽和雲母紙張 102 放置於兩個平坦板狀物之間以及以 500 及 2700 磅壓力緊壓。以兩種方式施加壓力為有用的, 第一, 在雲母紙張 102 內溶膠倍半矽氧烷 106 密實能夠加以控制, 以及第二, 表面品質能夠最佳地複製平板之表面粗糙度。兩個堅硬緊壓表面以及柔軟緊壓表面能夠使用於該方法中。柔軟緊壓表面例如 PDMS(例如 Sylgard

184)能夠由飽和樹脂雲母紙張 102 剝離。不過,柔軟緊壓表面能夠撕開,以及有時會撕開較薄固化雲母紙張 102b。加以對比,堅硬緊壓表面需要具有本徵性良好脫模表面(例如非黏接鋁箔),因而固結雲母紙張 102 能夠由板狀物間移除。

可加以變化,浸漬雲母紙張 102 能夠藉由使用加熱平板壓機(Carver)200 進行緊壓,如圖 2A 所示。加熱平板壓機 200 具有一對壓板 202a 及 202b,其使用來緊壓浸漬雲母紙張 102 於其之間。在該範例中,每一壓板 202a 及 202b 由堆疊 kapton 薄膜 204a 及 204b,鋁箔 206a 及 206b 以及鋁塊 208a 及 208(顯示為彼此分離)製造出。加熱平板壓機 200 已被使用來緊壓浸漬雲母紙張 102 之試樣,同時調查不同的時間,溫度,以及壓力組合。例如,兩個溫度(200°C 及 235°C)以及時間高達 420 秒已作研究,同時緊壓浸漬雲母紙張 102 之試樣。

支撐薄的帶狀物方法:

飽和樹脂雲母紙張 102 在兩個熱緊壓板週圍處理進行發展,同時亦追求不需要壓力固結之平行路徑。在該方法中,藉由放置紙張於矽樹脂墊上以及在每回合先前所提及熱處理過程中加以固化以改善固化處理過程而消除在飽和樹脂之雲母紙張 102 上之壓力。該方法有效地防止撕開飽和樹脂之雲母紙張 102。

懸掛薄的帶狀物方法:

在該方法中,在浸漬以及固化過程中發展樣板以懸吊及支撐雲母紙張 102。範例性樣板藉由描記雲母紙張 102 外形於強力鋁箔鑄造物件上而製造出。而後,描記區域被去

除, 以及雲母紙張 102 按裝於具有一個帶狀物樣板內側。樣板而後沿著頂部加以密封以及由具有連接器夾鉗之環狀架懸吊。因而, 雲母帶狀物 102 噴灑溶膠倍半矽氧烷 106 以及依據先前所提及熱處理方式加以固化。假如需要情況下, 熱處理能夠在真空下在真空烘箱內進行以較佳地促進孔隙 104 之浸漬品質。該方法產生最透明以及均勻浸漬雲母紙張 102, 甚至於其邊緣通常需要加以去除, 因為樣板覆蓋小面積雲母紙張 102 以及這些區域並不會被處理。該特定方法相當容易實施以及具有極佳的結果。

2B. 浸漬雲母紙張之結果及特性

目視及顯微特性:

越厚 USSamica 雲母紙張 102 產生浸漬雲母紙張 100, 其很容易地捲繞於半徑為 5 公分之管件, 以及十分清澈, 但是具有光學散射性, 其將扭曲物體通過紙張 102 之影像。越薄 Cogebi 雲母紙張 102 產生更透明以及可撓性產物, 其具有充份可撓性以捲繞於為 5mm 曲率半徑上。除此, Cogebi 雲母紙張 102 當與 USSamica 雲母紙張 102 作比較時具有顯著較少由於光學散射所導致之扭曲。圖 2B 顯示出這兩種雲母紙張 102 以倍半矽氧烷 106 浸漬/填充之前及之後的比較。未浸漬 USSamica 雲母紙張 102a 及浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 顯示於左邊相片圖雲母片覆蓋頂部上。以及, 未浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b 以及浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b' 顯示於右邊相片圖相同雲母片覆蓋頂部上。

斷面電子顯微圖:

兩個浸漬雲母紙張 102 拋光斷面之 SEM 顯微圖顯示於圖 2C 中(浸漬 USSamica 雲母紙張 102a')以及圖 2D(浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b')。通常, SEM 顯微圖顯示浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 包含雲母薄片組成雲母片, 其大部份指向為平行之片狀物(顯示為最亮對比)。其亦顯示出溶膠-膠凝倍半矽氧烷 106 佔據數種孔隙結構, 兩者大的層間空隙空間, 及較小的層間之空間。如人們所看到, 浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 呈現出具有較粗的結構, 雲母小片越大以及層間空隙越大而大於較薄 Cogebi 雲母紙張 102b'。最重要地, SEM 顯微圖顯示使用來浸漬孔隙 104 之固化方法為十分有效, 以及複合體結構 102a' 及 102b' 為密實的。實際上, 起源於揮發, 排氣或收縮而並不呈現於 SEM 顯微圖中。

表面 SEM:

未浸漬 USSamica 雲母紙張 102a(左邊相片圖)以及浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' (右邊相片圖)之表面顯示於圖 2E 中為 250 倍 SEM 顯微圖。未浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b(左邊相片圖)以及浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b' (右邊相片圖)之表面顯示於圖 2F 中為 250 倍 SEM 顯微圖。如人們所看到, 未浸染 USSamica 雲母紙張 102a 之表面特徵在於大的雲母片之重疊板狀物。實際上, 裂縫為可見的, 其呈現出約為 10 微米深度, 同時浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 表面組成份約略等於非浸漬雲母紙張 102a 以及固化倍半矽氧烷 106 情況。倍半矽氧烷 106 呈現為浸漬許多雲母紙張 102a 中最深空隙, 但是表面仍然為非均質, 以及顯著之表面粗糙度為明顯的。加

以對比, Cogebi 雲母紙張 102b 啟始為較不粗糙, 其導致較不廣泛重疊顆粒。浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b' 為些微地較不微細, 以及倍半矽氧烷 106 能夠看到膠結顆粒在一起, 以及位於雲母紙張 102b 頂部表面上孤立區域中。使用於該測試中簡單緊壓以及固化方法在雲母薄片間之滲入較大空間處為較為有效率而大於位於提供微細平面化表面處。

表面品質-干涉計量術:

任何顯示器基板 100 之表面組織需要能夠支撐電子後級處理沉積於壁面頂部上。例如, 矽沉積處理過程需要電子組件沉積於粗糙度小於 10nm 表面上。在該試驗中, 浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 之表面粗糙度藉由 WYCO 干涉儀量測。圖 2G 及 2H 顯示出在滲入及固結之前及之後 USSamica 雲母紙張 102a 及 102a' 表面圖, 藉由將其緊壓於兩個矽樹脂板之間而達成。如人們所看見, 表面組織藉由波峰至波谷高度浸漬前為 15 微米以及浸漬後為 8 微米之雲母薄片所支配。不過, 倍半矽氧烷 106 減小較高頻率粗糙度, 其顯示於圖 2E 中 SEM 相片圖中。圖 2I 及 2J 分別地比較單獨非黏附鋁箔之表面粗糙度, 以及兩個鋼板間固結浸漬 USSamica 雲母紙張 102a', 其使用非黏附鋁箔作為脫模劑。浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 之表面組織幾乎等於鋁箔情況, 其表示堅硬緊壓表面能夠移動雲母顆粒以及樹脂成為構造表面。實際上, 壓紋為相當完整, 使得在鋁箔中標示品牌名稱之 15 微米衝模點陣列使用來複製於浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 之表面中。在浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 中平均粗糙度約為

300nm, 或大於 a-Si 沉積所需要之 30 倍。此高逼真度壓紋能力建議存在另一種方式能夠使用來滿足表面品質問題, 其在固結過程中使用光滑壓紋方法。此光滑處理過程可包含額外倍半矽氧烷塗覆步驟, 接續為連續性滾輪, 靜止緊壓, 或其他壓紋/光滑方法。除此, 額外倍半矽氧烷 106 平面層可塗覆於雲母紙張 102 以達成所需要表面粗糙度作為特定之應用。

固化機械化評估:

一旦填充雲母紙張 102 試樣被加熱以及在壓力下固化, 監測固化進行程度之非破壞性方式為需要的以決定出包裝破壞點。進行量測浸漬雲母紙張 102 複合試樣固化程度之方法已證明使用懸臂樑幾何構造 210 例如圖 2K 所顯示情況而並不會破壞試樣。如人們所看到, 浸漬雲母紙張 102 之試樣具有一端連接至支撐/壁板 210 以及另一端連接至重錘 212。該測試決定出彈性偏移 f_B , 其為浸漬雲母紙張 102 在負載下彎曲程度之量測。彈性偏移 f_B 定義如下:

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

其中 F =作用於浸漬雲母紙張 102 端部處之力量

L =浸漬雲母紙張 102 之長度

E =彈性模數

I =慣性面積矩

$(E * I)$ 為浸漬雲母紙張 102 之勁度。

如人們所看到, 浸漬雲母紙張 102 之位移與浸漬雲母紙張 102 勁度成反比。該關係能夠表示如下:

$$f_B \propto 1/\text{勁度}$$

當浸漬雲母紙張 102 固化時, 勁度增加, 因而位移亦與固化程度成反比。該關係能夠表示如下:

$$f_B \propto 1/\text{固化程度}$$

因而, 藉由量測施加質量負載之位移, 四種浸漬雲母紙張 102 試樣在不同溫度下 f_B 與固化時間之曲線顯示於圖 2L 中。在該研究中試樣為 5 公分 x 5 公分, 質量=6.452 公克。在試樣中位移十分均勻以及具有少量或無扭力。

在該附圖中, 人們了解兩種在 200°C 下固化之浸漬雲母紙張 102 試樣初始位移些微地增加, 接續在較長時間下位移些微地增加。因而, 在該較低溫度下固化該兩個試樣位移總變化約為零。不過, 由浸漬雲母紙張 102 其他兩個試樣在 235°C 下固化, 隨著增加固化時間可看到位移穩定地下降。在 200 至 400 秒固化時間後位移總變化量為 6 至 10mm 範圍。

為了較為容易作分析, 勁度變化百分比($\% \Delta EI$)與時間之主要關係曲線能夠建立如下(參閱圖 2M 所顯示曲線圖):

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

其中 EI_t =在時間 t 之勁度變化

EI_0 =在時間 0 之初始勁度

f_{B_0} =在時間 0 之初始位移

f_{B_t} =在時間 t 之位移

由圖 2M 中所顯示曲線, 能夠觀察到對於較低固化溫度 200°C, 固化時間高達 420 秒實質上並無變化(或非常小的變化)。另外一方面, 對於較高固化溫度 235°C, 明顯地試樣浸

染雲母紙張 102 之勁度隨著固化時間增加而增加。該兩條曲線斜率簡單比較顯示出在 235°C 下反應速率(勁度增加)約為在 200°C 下反應速率之 7 倍。

光學吸收頻譜:

浸漬雲母紙張 102' 及 102b' 在 300-100 微米頻譜範圍內使用 Hewlett Packard 8453 評估光學吸收。Hewlett Packard 8453 頻譜儀作用為藉由探測分子之電子躍遷, 由於其吸收電磁頻譜紫外線及可見光區域之光線。進行該測試, 因為利用透射性組件需要使由可見光範圍內特定吸收尖峰產生之任何色彩最小化, 及使總透射最大化。不過, 在基板內某一程度光學散射為有益於 OLED 光線萃取用途或其他用途。為了實施該測試, 浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' (80 微米厚度) 以及浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b' (15 微米厚度) 按裝於試樣固定器中離頻譜儀 5 公分。使用於該測試中倍半矽氧烷 106 具有組成份#1 如表 3 所示。頻譜顯示於圖 2N 中。

如圖所示, 頻譜顯示出吸收尾端由紫外線延伸至藍色以及最小吸收接近於 600nm 及 800nm。更顯著地, 整體衰減十分高, 較薄 Cogebi 雲母紙張 102b' 透射度為低於 15%, 以及 USSamica 雲母紙張 102a' 則為低於 3%。以及, 當厚度標準化時, 兩個浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 兩個試樣間衰減幾乎為相等的。圖 20 顯示出光線散射離開特定組織試樣 102a' 以及 102b' 之影響, 其藉由使用裝置積分球狀感測器之日立紫外線/可見光頻譜儀對浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b' 重複吸收試驗進行量測。在該測試中, 在圖中頂部量測利用積分

球形感測器達成以及在圖中底部量測利用標準透射感測器組件達成。該測試設計來捕獲浸漬 Cogebi 雲母紙張 102b' 後面散射之光線, 因而衰減由於吸收, 向前散射以及反射損耗所導致。如圖 20 所示, 由紫外線尾部強烈吸收影響藍色透射, 但是總透射仍然接近 80%。散射相信源自於光線路徑內多個折射率差異所導致。非常不幸地, 試樣複合體雲母紙張 102b' 並不完美地調整, 因而倍半矽氧烷 106 以及雲母紙張 102 具有相同的折射率以及存在許多反射界面, 其說明大部份之光線散射。

熱膨脹性:

圖 2P 為曲線圖, 其顯示出浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 之膨脹特性, 其以 Dynamic Mechanical 分析儀量測。在該測試中, 2x2 公分浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 對 20°C 至 300°C 溫度範圍內之尺寸變化作量測。觀察到加熱曲線 214 及冷卻曲線 216 之線性反應以及並未觀察到遲滯現象。此顯示浸染 USSamica 雲母紙張 102a' 在量測過程中並無密實, 其表示尺寸穩定性。由曲線 202 及 204 斜率, 膨脹係數值計算出為 7ppm/°C。

該特定浸漬 USSamica 雲母紙張 102a' 之熱膨脹係數受到無機倍半矽氧烷 106 之膨脹性支配, 因而相對於矽層之膨脹損失為適度之 3ppm/°C (矽具有膨脹性約為 4ppm/°C)。加以對比, 大部份聚合物基板主要特徵在於在 20ppm/°C 範圍之高膨脹性。因而, 呈現出在 200°C 下沉積於傳統聚合物基板上非晶質矽產物產生應力之特性, 與在 300°C 下在浸漬

USSamica 雲母紙張 102a' 上沉積處理過程關係, 其顯示為聚合物基板中應力之 3.5 倍(如同對聚合物薄膜以及浸漬雲母紙張 102a' 分別地忽略模數差值及計算比例 $\Delta CTE \cdot \Delta T$ 數值: 聚合物基板之 $[200-40] \cdot 180$, 浸漬雲母紙張 102a' 之 $[70-40] \cdot 280$)。

氮氣滲入:

氮氣滲入藉由放置多片複合物/浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 紙張至夾具內以及利用 He 加壓一側以及施加真空抽除於另一側進行量測。通過試樣複合雲母紙張 102a' 以及 102b' 之氮氣而後利用殘餘氣體分析儀進行量測。在該量測之前, 試樣複合雲母紙張 102a' 及 102b' 施以真空歷時 14 小時以協助確保對系統完全地吹洗。比較滲入特性藉由在氮氣透過之前量測時間而加以估計。有效地, 此為氧氣以及水滲入替代量測, 可設想氮氣量測允許較快速之評估, 其由於較高擴散性所導致。

圖 2Q 顯示出對數種感興趣材料量測氮氣通量, 該材料能夠使用於可撓性顯示器。傳統 Topaz 聚合物基板為高溫聚合物, 其與其他聚合性系統比較時發現能夠提供相當低擴散性。描繪 USSamica 雲母紙張 102a' 及 Cogebi 雲母紙張 102b' 全部四種試樣氮氣通量量測, 以及使用厚度為 75 微米傳統 Corning 0211 Microsheet 玻璃基板進行量測。在該型式擴散性量測中, 人們了解流量與擴散性成比例, 以及與厚度成反比。量測試樣中兩個 Cogebi 雲母紙張 102b' 顯然最薄為 15 微米, 雖然其他試樣厚度在由 80 微米(USSamica 雲

母紙張 102a') 至高達 500 微米 (Topaz 聚合物基板)。兩項特別重要的量測為在該氦氣擴散通過薄試樣比率 (如每單位時間氦氣訊號初始斜率所顯示) 以及穩定狀態流量。對於類似試樣, 這些數值彼此關連, 但是對於不同的試樣這些每一數值需要定性地加以檢視。結果顯示出浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 佔據於低擴散性 Microsheet 玻璃基板以及相當滲透性聚合物基板間之中間基板。在一項情況中, 試樣 USSamica 雲母紙張 102a' (複合物 A) 顯示出非常低流量, 其非常近似於 Microsheet 玻璃基板。在其他情況中, USSamica 雲母紙張 102a' (複合物 B) 以及兩個 Cogebi 雲母紙張 102b' 均具有更多氦氣通量, 雖然其並不超過 1/10 Topaz 聚合物通量, 儘管試樣雲母 102a' 及 102b' 為 Topaz 聚合物基板薄 6 至 33 倍。

圖 2R 為數種浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 相對 He 滲透為時間函數之曲線圖。如附圖所示, 緊壓雲母紙張 102a' 以及 102b' 性能 (為較薄 5 倍) 類似於高滲透性 USSamica 雲母紙張 102b' (顯示於圖 2Q 中複合物 B)。除此, 能夠看到在 300°C 下 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 進行老化 10 小時, 增加 6 倍通量。注意: 假如在試驗中所使用較低折射率之倍半矽氧烷 106 以較高折射率倍半矽氧烷 106 替代, 則人們相信通量能夠更進一步減少 2 倍。

在滲透測試定性評估過程中所看到測試複合物浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 特性顯示其具有相當低滲入率低於 Topaz 聚合物基板 (其發現約為 10 倍優於聚丙烯基板)。但

是, 呈現出最終性能決定於複合浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 之特定處理過程。例如, 滲透對缺陷為靈敏的, 以及其相信在測試雲母紙張 102a' 及 102b' 中觀察到相當大變化係由於不良最佳處理過程所致。確實地, 更進一步試驗已顯示出在浸漬雲母紙張 102 中滲透率可藉由基板表面粗糙度影響, 其能夠允許試樣浸漬雲母紙張 102 週圍滲入通過測試裝置中基板與 Viton 襯墊間之間隙。數個複製已證實 USSamica 雲母紙張 102a' 複合物 A 與類似複合物基板所達成之性能。雖然各種倍半矽氧烷 106 滲透率並非為已知的(由於與矽樹脂及聚合物比較時, 其為高度網路結構)。並不令人驚奇地發現其具有顯著較佳之滲透抵抗性。

熱重力分析之熱耐久性:

在該測試中, 對部份固化 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 進行熱重力分析。在測試之前數個 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 被噴灑浸漬以倍半矽氧烷 106 以及再預先固化至 130°C 歷時 1 小時。圖 2S 為曲線圖, 其顯示出在 20 至 1000°C 溫度範圍內熱重力分析分析結果, 其中質量損失事件集中於 260°C, 537°C 以及 >600°C。如圖所示, 部份固化雲母紙張 102b' 在整個操作過程內顯示出 10% 重量損失。由於, 倍半矽氧烷 106 構成 30% 總試樣重量, 此與浸漬材料 106 中 30% 質量損失相關, 其依據假設全部重量損失是由於燃燒掉有機物部份。在曲線中微差痕跡表示發生於三個區域中質量損失:

1. 在 200 至 300°C 間大約 2% 損失相當於水份損失, 由於試樣完全地固化。由於初始消除水份, 在這些溫度下試樣預期

為熱學穩定的。

2. 在 400 及 700°C 間大約 6 至 7% 損失, 此由於由倍半矽氧烷 106 基質相之甲基及苯基分解所致。
3. 高於 700°C 大約 0.5 至 1% 損失相當於倍半矽氧烷 106 連續性氧化, 或雲母紙張 102 脫水所致。

這些結果強調複合物浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 應該在接近 250°C 下進行處理以完全地凝縮網狀結構, 以及其有可能在溫度接近 400°C 下進行處理。

藉由熱老化作用作熱學 SEM 耐久性測試:

在 130°C 下對浸漬 USSamica 浸漬雲母紙張 102a' 及浸漬 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 試樣進行熱學耐久性測試歷時 16 分鐘以及再置於 180°C 下歷時 10 分鐘。預先固化浸漬雲母紙張 102a' 以及 102b' 在盒式高溫爐中在不同溫度下進行不同時間之老化。在熱處理之前及之後監測浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 之質量。除此, 在熱處理之前及之後監測退色或組織變化。該測試結果顯示於表 4 及 5 之中。

表 4 (USSamica 雲母紙張 102a')*

測試	初始重量	最終重量	% 損失/增益	註解
85/85 24 小時	.2317	.2316	-.04%	無色彩變化. 無起泡. 較硬組織, 未變化 脆性如同未處理試樣.
85/85 1 星期	.2198	.2182	-0.7%	無色彩變化. 無起泡. 組織比 85/85 24 hr.較硬 脆性無變化.
200°C 10 小時	.2522	.2499	-0.9%	無色彩變化. 無起泡. 組織為較硬. 些 微 較不脆性.
250°C 10 小 時	.2101	.2085	-0.8%	無色彩變化.在中央小的起泡.組織比 200/10 hr 些微較硬. 脆性與 200/10 hr.相同
300°C 1 小時	.2484	.2450	-1.4%	無色彩變化. 數個小泡於 ½試樣上. 與 200/10 hr 相同. 250/10 hr 些微較為脆.
300°C 10 小 時	.2500	.2467	-1.3%	無色彩變化. 數個小/中泡於½試樣上. 較硬 及比 300/1 hr 較不脆.
RT H ₂ O 吸收 24 小時	.2067	.2075	+0.4%	未處理試樣相同.
100° H ₂ O 吸 收 4 小時	.2581	.2602	+0.8%	無色彩變化. 柔軟組織.最小可撓性-最困 難 t 彎曲而不會破裂. 在加熱至 60° x2 小時後,試樣稱重為.2582 g.

*所使用特別倍半矽氧烷 106 具有表 3 中組成份#1。

表 5 (Cogebi 浸漬雲母紙張 102b')*

測試	初始重量	最終重量	% loss/gain	註解
85/85 24 小時	0.0832	0.0827	-0.6%	透明無變化, 組織,或比無特徵試樣脆弱.
85/85 1 星期	.0799	.0795	-0.5%	透明無變化. 較為堅硬及比無特徵試樣 脆.
200° 10 小時	.0781	.0768	-1.7%	透明無變化. 些微較為堅硬及脆弱.
250° 10 小時	.0917	.0895	-2.5%	透明無變化,較硬及較為脆弱.
300° 1 小時	.0812	.0798	-1.7%	透明無變化,較硬 組織, 脆性無變化.
300° 10 小時	.0946	.0923	-2.4%	透明無變化. 較硬 組織, 脆性增加.
350° 10 小時	.0868	.0839	-3.3%	透明無變化. 組織硬度增加. 脆性等於 300°/10 小時.
400° 10 小時	.0848	.0811	-4.4%	透明無變化. 較硬比 400°/10 小時. 脆性 等於 300°/10 小時.
450° 10 小時	.0860	.0803	-6.6%	透明無變化. 十分硬.脆性等於 300°/10 小 時.
500° 10 小時	.0845	.0811	-4.0%	些微 較暗, 比未處理試樣較具反射性. 堅硬及脆性如同 450°/10 小時.

550° 10 小時	.0905	.0844	-6.8%	十分暗, 斑點外觀. 仍然能夠良好讀出文字. 非常 堅硬及脆弱. 在超出承受應力下將破裂
800° 10 小時	.0802	.0725	-9.6%	灰-黑色, 紙張彎曲, 難以閱讀文字. 非常 堅硬及脆弱, 仍然容易彎曲
RT H ₂ O 吸收 24 小時	0.0851	0.0867	+1.9%	透明無變化, 組織, 或脆性.
100° H ₂ O 吸收 4 小時	.0806	.0824	+2.2%	透明無變化. 些微更柔軟組織, 較為脆比 RT 試樣.

*所使用特別倍半矽氧烷 106 具有表 3 中組成份#1。

考慮浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 試樣已完全地固化, 在 85/85 之中度水份吸收情況下, 以及暴露於高達 300°C 下歷時高達 10 小時之特性為十分良好。

化學耐久性:

對兩種浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 進行化學耐久性測試, 首先在 150°C 下固化 45 分鐘以及在 180°C 下歷時 30 分鐘, 以及再將固化浸漬雲母紙張 102a' 及 102b' 施以一系列化學物暴露。選擇不同的暴露以模擬不同的種類之處理環境, 其可能遭遇半導體應用之環境。

化學抵抗性研究:

數個薄的 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 試樣(其中使用倍半矽氧烷 106 具有表 3 中組成份#1)暴露於系列化學處理過程歷時 1 小時。試樣再置於 60°C 烘箱中歷時 1 小時, 再稱重, 以及觀察外觀及組織變化。除此, 存在兩個 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 並不以該方式處理之試樣, 但是其利用丙酮及異丙醇處理以及再稱重之前使其在空氣中乾燥歷時 1 小時。該測試結果顯示於表 6 中。

表 6

化學處理	質量變化	外觀	組織
ITO 腐蝕	-1.64%	無變化	無變化
Al 腐蝕	+7.38%	無變化	較為可撓性,更柔軟
1M KOH	-10.95%	些微 較暗	感覺較厚
丙酮	-5.49%	無變化	無變化
IPA	-0.68%	無變化	無變化
光阻劑脫模劑	-18.85%	較暗, 較為不透 明, 退色	更粗糙, 更乾燥. 較不 可撓性.
光阻劑顯像劑	-6.29%	些微 較暗	更粗糙, 感覺較厚

ITO=v/v 之 18.5% HCl; 4.5% HNO₃; 77% H₂O
Al=v/v 之 64% H₃PO₄; 8% HNO₃; 10% CH₃COOH
光阻劑脫模劑=Shipley Microposit Remover 1165
光阻劑顯像劑=Shipley Microposit 351 Developer

如圖所示, 在主要暴露中耐久性導致 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 質量損失以及劣化。此亦可能由於在薄的 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b 中主要雲母相之不良耐久性所致。加以對比, 暴露於酸及有機物為較不嚴重, 雖然強烈磷酸會促使一些基質軟化。

其他多孔性形式能夠使用作為倍半矽氧烷為主複合物之啟始原料。下列範例顯示出形成可撓性材料 100 之先前所提及處理過程能夠廣泛地包含多孔性無機形式, 兩者為無機組成份以及為孔隙數量及形式。例如, 可撓性帶狀物 100 藉由浸漬倍半矽氧烷 106 於商業化可利用 Nippon Sheet Glass Paoer(TGP-010)內配製出。進行該試驗證明處理能夠適用於由相當密實雲母紙張 102(上述所說明)至非常多孔性玻璃纖維紙張 102(底下所說明)之一般性。試驗亦證明填充多孔性玻璃纖維紙張 100 特性受到一些參數例如無機填充料, 以及形式影響。在該試驗中, 所使用 TGP010 紙張 102 為擠製切斷纖維, 其具有孔隙率為>90%。紙張 102 試樣

被切斷以及加以稱重以建立倍半矽氧烷樹脂 106 目標浸漬體積。最終固化複合物 100 之目標重量為原先纖維紙張 102 之 8.2 倍, 其顯示出倍半矽氧烷樹脂 106 需要填充於紙張 102 內孔隙之數量。

其次, 倍半矽氧烷樹脂 106 所需要數量配製出為表 3 之配方 2。倍半矽氧烷樹脂 106 加以乾燥至第二天, 以及加以稱重。而後, 倍半矽氧烷樹脂 106 稀釋至所配製配方質量之 0.914 倍。紙張 102 給予量劑為 19.4 公克稀釋倍半矽氧烷樹脂每公克纖維墊以提供適當樹脂與玻璃纖維之比值。由於紙張非常脆弱, 溶膠 106 吸收至紙張 102 內, 同時紙張 102 支撐於托架上。需要兩個施加量劑之處理過程, 每一過程使用大約一半指定體積之稀釋樹脂 106, 接著在室溫下乾燥 12 小時。填充紙張 102 而後在 200°C 真空烘箱中預先固化 10 分鐘, 其遺留下黏性可撓性帶狀物。

為了最終固化以及表面成形, 使用熱緊壓方法, 其中填充帶狀物 102 放置於兩層之間為可釋除包裝, 其中每一層包含一層鋁箔帶狀物以及一層聚亞醯胺薄膜。組合包裝再放置於 Carver 液壓機平行熱平板之間以及允許在 250°C 下平衡 1 至 2 分鐘。而後, 約 100 至 1000 磅或通常通常大約 100 至 200psi 施加於平板以及包裝保持於 250°C 壓力下歷時 30 分鐘。而後釋除壓力以及將釋除包裝冷卻。填充玻璃纖維樹脂 100(其為無色些微地透明帶狀物 100)由鋁箔以及 Kapton 薄膜撕下。關於該包裝, 鋁箔表面相當光滑, 以及 Kapton 表面有助於防止緊壓處理過程中產生粗糙度。其他熱壓包裝

可選擇項目包含:(1)使用兩個 Kapton 層,其保留更多殘餘紙張組織於兩個表面上,或(2)使用兩層鋁箔,其會導致帶狀物 102 區域無法承受全部壓力,以及因而無法完全地順應光滑的表面,其由於在鋁箔中局部厚度變化所致。

圖 2T 顯示所形成填充帶狀物 100 之 SEM 斷面呈現出良好分散低玻璃纖維部份。玻璃纖維在倍半矽氧烷 106 較為黑暗基質中顯示為白色外形。複合帶狀物 100 為可撓性,以及能夠在 7mm 圓柱體上承受多重彎曲。光學吸收測試顯示頻譜中性顏色,散射損失來自於倍半矽氧烷 106 與玻璃纖維 102 折射率不相匹配所致。量測熱膨脹係數在 25 與 30ppm/°C 之間,反應倍半矽氧烷 106 膨脹性,具有由於截斷纖維產生之少量複合效應。

在另一實施例中,使用奈米碳管紙張 102 以證明另一形式之可撓性填充複合物 100。在該試驗中,倍半矽氧烷 106 組成份配製為表 3 之配方 2。在乾燥至第二天後,倍半矽氧烷樹脂 106 隨同碳紙張加熱至 140°C 歷時 10 分鐘。碳奈米管紙張碟狀物 102 在真空下再懸浮於溶膠 106 歷時 5 分鐘,以及在排氣離開系統後紙張 102 在真空烘箱中保持為垂直地,同時在真空下加熱至 250°C 歷時 1 小時以完成倍半矽氧烷 106 之固化。在提高溫度過程中一些倍半矽氧烷樹脂 106 由碳紙張 102 排出。在固化後,所形成黑色帶狀物 100 為類似皮革的以及為可撓性(注意紙張 102 原先重量為 0.035 公克,在該處理過程後重量為 0.498 公克)。

在另一實施例中,使用矽酸鉀作為浸漬材料 106 以填充

雲母紙張 102。在一項測試中, USSamica 雲母紙張 102 浸漬於含有 29%固體之 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 重量比約為 2.5 的矽酸鉀水溶液中(注意:PQ Corporation 提供系列矽酸鉀於其 Kasil 產物生產線中)。溶液塗覆於試樣 USSamica 雲母紙張 102a' 表面以及能夠吸收。試樣 USSamica 雲母紙張 102a' 在室溫空氣中乾燥至第二天以及再置於 150°C 烘箱中乾燥。對於黏接雲母紙張 102 至成形玻璃表面, 矽酸鉀溶液 106 再藉由刷塗而以薄膜塗覆至玻璃, 接著將雲母紙張 102 黏附至塗覆矽酸鉀溶液 106 側之玻璃上。而後, 試樣 USSamica 雲母紙張 102a' 進行乾燥以及固化。此作為另一方法及材料系統之範例, 其能夠浸漬含有間隙或空隙之無機材料。需要製造該形式複合物之處理步驟在溫度 $<1000^\circ\text{C}$ 下進行以及提供複合物, 其能夠在溫度 $>300^\circ\text{C}$ 留存以及具有彎曲半徑 <5 公分。假如需要情況下, 能夠進行數項其他步驟達到化學性地凝固, 改變浸漬材料機械特性, 改變化學耐久性, 或改變其局部組成份。

另外一項商業化可利用浸漬材料之範例為 Gelset 生產商標名稱為 HardSil AP。浸漬材料為可固化聚倍半矽氧烷 T-樹脂, 其能夠承受高達 360°C 溫度之能力。

結論:

顯示器技術趨勢顯示價格減少以及新形式因素在未來變為逐漸重要。例如, 顯示器整捲之處理過程可看出整捲可撓性基板 102 能夠連續性地通過系列處理工作台因而改善製造效率為顯著減少費用之方法。可撓性基板 102 承受

彎曲捲繞於 30 公分直徑滾軸並施加張力於其中之能力構成最終物體性能需要其他全部材料特性之額外規格。除此，容易地切割顯示器至適當尺寸之能力同時維持合理粗糙度為重要的。除此，新型式可撓性顯示器可設想出，其可儲存顯示器為卷軸型式，其中顯示器不使用時卷軸直徑為小於 2 公分。再次地，該極度可撓性為影像處理功能所需要之其他特性額外規格(表 1)。為了支援這些未來的技術，增加顯示器技術陣列亦正在發展中，包含 OLED, 電泳, 扭層液晶, 以及矽技術, 為透射及反射系統設計, 以及使用被動及主動陣列電子元件。因而, 人們相信具有下列特性一些組合對可撓性基板 100 為重要的: (1)可撓性以允許重複彎曲至 <30 , <5 , <1 , 或 <0.5 公分半徑; (2)熱耐久性以允許 a-Si 處理過程或其他電子元件 $>300^{\circ}\text{C}$, $>350^{\circ}\text{C}$, 或 $>400^{\circ}\text{C}$; (3)透明性; (4)對氣體及水份為低滲透性; (5)低膨脹 <20 , <10 , 或 $<7\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$; (6)對半導體處理流體為化學耐久性的; (7)在嚴格使用環境例如 $85^{\circ}\text{C}/85\%$ 相對濕度下為穩定的; (8)表面粗糙度(Ra)值 <0.5 , $<0.3\mu\text{m}$ 或 <0.1 微米; (9)複合物製造問題 $<1000^{\circ}\text{C}$, $<600^{\circ}\text{C}$, 或 $<300^{\circ}\text{C}$; (10)密度 $>1.3\text{g}/\text{cm}^3$, $>1.6\text{g}/\text{cm}^3$, $>2\text{g}/\text{cm}^3$; (11)張力強度 $>200\text{MPa}$; (12)氧穿透率 $<1\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$, $<0.05\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$, $<0.001\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$ (最大)。如圖所示, 在此所說明範例性可撓性基板 100 確實具有一些令人注目所需要之特性:

- $\text{CTE}=7\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$, 非常良好地與 Si 相匹配優於聚合物基板。
- He 滲透性低於聚合物基板(約為 2-3 個十次方)但是遠高

於 Corning Microsheet 玻璃基板。

- 對於較厚 USSamica 雲母紙張 102a' 彎曲半徑能力約為 5cm 以及對於 Cogebi 浸漬雲母紙張 102b' 為 5mm。
- 在 85°C/85%相對濕度下超過一個星期週期老化並無顯著影響。
- 在溶劑中良好的化學耐久性。
- 複合物製造溫度 < 500°C。

圖 3 為可撓性基板 100 之斷面側視圖(浸漬無機材料 100) 依據本發明另一實施例被使用作為玻璃基板 300 上之保護性塗膜。例如, 玻璃基板 300 厚度能夠為 50-100 微米以及能夠使電子裝置(例如 OLED, 半導體 RFID)形成於非保護性表面上。在該應用中, 玻璃基板 300 將提供整體障壁層性能, 以及可撓性基板 100 將提供刮損抵抗性。特別地, 在可撓性基板中無機物顆粒能夠抑制缺陷避免傳播至玻璃基板 300 之表面。以及, 在可撓性基板 100 中無機顆粒能夠藉由分散刺穿物體之力量而保護玻璃基板 300。

為了證明該觀念, 兩個未浸漬雲母紙張 102 分別地藉由使用兩種不同的材料-矽酸鉀玻璃 106(例如矽酸鉀玻璃具有 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 重量比值為 2.5)以及溶膠膠凝倍半矽氧烷 106 黏附至 Eagle 玻璃基板(由本公司製造)。在兩種情況中, 各別黏接劑 106 浸漬雲母紙張 102, 在固化後雲母顆粒黏接至玻璃基板 300 之表面。

在另一測試中, 未浸漬商業化可利用雲母紙張 102 疊加到使用矽酸鉀玻璃 106 之 75 微米 Corning 0211 Microsheet

玻璃基板 300。而後在雲母紙張疊層 microsheet 玻璃基板 100/300 進行環套環強度測試。除此, 兩個相同構造 300 及 100/300 之其他試樣使用砂紙磨除。假如存在具有疊加雲母紙張, 在試樣側邊上進行磨除。所有三個試樣組 300 以及 100/300 再對承受張力之磨除一側進行強度測試。圖 4 為曲線圖, 其比較使這些每一試樣組 300 以及 100/300 破裂所需要之平均負載(力量)。磨除及非磨除疊層試樣 100/300 之測試導致相同的破壞負載。不過, 裸露磨除玻璃 300 之測試產生非常低之破壞負載。

下列說明為本發明之優點, 特性及用途。

1. 可撓性基板 100 提供改良的熱膨脹係數, 熱學容量, O_2 及水份障壁層特性, 機械穩定性優於目前所使用之傳統聚合物基板。所有這些特性在最終應用以及製造處理過程中提供優點。除此, 在這些設計中基板材料當與其他聚合物基板作比較時具有較低 O_2 及水份滲透性而有可能使用較低性能/較低價格之障壁層 108。
2. 可撓性基板 100 將提高尺寸穩定性, 其有效地改善基板耐久性, 壽命, 抵抗障壁層微小裂縫及製造性(藉由光微影法)。
3. 疊加可撓性基板 100 至薄的玻璃基板 300, 當與未保護薄的玻璃基板作比較時將改善耐久性及刮損抵抗性。
4. 可撓性基板 100 具有改良機械耐久性以及特別地抵抗由於任何可能存在表面及邊緣缺陷傳播所導致之破裂。該一項結果為能夠使用低價格切割方法而不會實質地降低

機械耐久性或可達成彎曲半徑。

雖然本發明兩個實施例已顯示於附圖中以及在前面詳細說明中加以說明，人們了解本發明並不受限於所揭示實施例，但是能夠作許多再排列，改變以及替代而並不會脫離下列申請專利範圍所揭示之本發明精神。

【圖式簡單說明】

可以連同附圖參考下列詳細說明而完全了解本發明：

第一圖為依據本發明可撓性基板之斷面側視圖(浸漬無機材料)，其使用來製造可撓性顯示器或可撓性電子元件。

第二圖 A-第二圖 T 顯示出多個相片圖及曲線圖，其顯示出不同試驗結果，其作為評估數種依據本發明製造之範例性可撓性基板。

第三圖為依據本發明可撓性基板(浸漬無機材料)之斷面側視圖，其使用來作為玻璃基板上之保護性塗層。

第四圖為曲線圖，其顯示出試驗結果，其作為評估依據本發明範例性可撓性基板作為玻璃基板上保護性塗層良好程度。

附圖元件數字符號說明：

可撓性基板 100；獨立無機材料 102；雲母紙張 102a, 102a', 102b, 102b'；孔隙/間隙 104；浸漬材料 106；障壁層塗膜 108；加熱平板壓機 200；壓板 202a, 202b；薄膜 204a, 204b；鋁箔 206a, 206b；鋁塊 208a, 208b；懸臂樑 210；重錘 212；玻璃基板 300。

五、中文發明摘要：

本發明揭示出可撓性基板，該基板由具有孔隙/間隙之獨立無機材料(例如雲母紙張，石墨紙張，碳奈米管紙張，及玻璃纖維紙張)製造出，該材料浸漬特殊浸漬材料(例如為倍半矽氧烷，鹼金屬矽酸鹽玻璃之 $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ 在 1.6-3.5 之間(其中 X 為鹼金屬 Na, K 等))。在一項實施例中，製造可撓性基板係藉由：(1)提供獨立無機絕緣線纜材料；(2)提供浸漬材料；(3)以浸漬材料浸漬於獨立無機材料內之孔隙/間隙；以及(4)固化具有浸漬孔隙/間隙之獨立無機材料以形成可撓性基板。可撓性基板通常使用來製造出可撓性顯示器或可撓性電子元件。

六、英文發明摘要：

A flexible substrate is described herein which is made from a freestanding inorganic material (e.g., mica paper, carbon paper, glass fiber paper) with pores/interstices that have been impregnated with a special impregnating material (e.g., silsesquioxane, alkali silicate glass with weight ratio of $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ (X is alkali Na, K etc.) between 1.6-3.5). In one embodiment, the flexible substrate is made by: (1) providing a freestanding inorganic material; (2) providing an impregnating material; (3) impregnating the pores/interstices within the freestanding inorganic material with the impregnating material; and (4) curing the freestanding inorganic material with the impregnated pores/interstices to form the flexible substrate. The flexible substrate is typically used to make a flexible display or a flexible electronic.

十、申請專利範圍：

1. 一種浸漬無機材料, 其包含:

具有間隙之獨立無機材料, 該間隙浸漬以浸漬材料, 其中該浸漬獨立無機材料/浸漬材料在 $<1000^{\circ}\text{C}$ 下固化/製造具有承受大於 300°C 溫度之能力。

2. 依據申請專利範圍第 1 項之浸漬無機材料, 其中該獨立無機材料選自於:

雲母紙張;

石墨紙張;

碳奈米管紙張; 以及

玻璃纖維紙張。

3. 依據申請專利範圍第 1 項之浸漬無機材料, 其中浸漬材料為倍半矽氧烷(silsequioxane)。

4. 依據申請專利範圍第 3 項之浸漬無機材料, 其中倍半矽氧烷為 $\text{RSiO}_{3/2}$, 其中 R 為有機改善劑。

5. 依據申請專利範圍第 1 項之浸漬無機材料, 其中浸漬材料為鹼金屬矽酸鹽玻璃, 其 $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ 重量比值在 1.6-3.5 之間, 其中 X 為鹼金屬。

6. 依據申請專利範圍第 1 項之浸漬無機材料, 其中浸漬獨立無機材料/浸漬材料由於固化/製造而具有一項或多項下列特性:

厚度為 500 微米(最大值);

熱膨脹係數為 $20\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ (最大值);

可達成 5cm 彎曲半徑(最大值); 及/或

表面粗糙度為 0.5 微米(最大值)。

7. 依據申請專利範圍第 6 項之浸漬無機材料, 其中浸漬獨立無機材料/浸漬材料由於固化/製造而具有一項或多項下列特性:

密度大於 1.3g/cm^3 (最小值); 及/或

張力強度為 200MPa(最小值)。

8. 依據申請專利範圍第 6 項之浸漬無機材料, 其中浸漬獨立無機材料/浸漬材料由於固化/製造而具有一項或多項下列特性:

氧氣穿透率為小於 $1\text{cc/m}^2/\text{日}$ (最大值); 及/或

水蒸氣穿透率為小於 $1\text{g/m}^2/\text{日}$ (最大值)。

9. 一種製造浸漬無機材料之方法, 該方法包含下列步驟:

提供獨立無機材料;

提供浸漬材料;

利用該浸漬材料浸漬於獨立無機材料內之多個孔隙內; 及

固化該浸漬獨立無機材料以形成浸漬無機材料, 其中在浸漬及固化步驟過程中最高溫度為 $<1000^\circ\text{C}$, 以及其中固化浸漬無機材料具有承受大於 300°C 溫度之能力。

10. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中浸漬步驟更進一步包含噴灑浸漬材料於獨立無機材料上。

11. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中固化步驟更進一步包含緊壓浸漬獨立無機材料於兩個熱板, 滾軸, 或板與滾軸組合之間。

12. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中固化步驟更進一

步包含放置該浸漬獨立無機材料於單一熱板或滾軸上。

13. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中固化步驟更進一步包含:

懸浮浸漬獨立無機材料; 以及

加熱懸浮浸漬獨立無機材料。

14. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中浸漬無機材料機材料選自於:

雲母紙張;

石墨紙張;

碳奈米管紙張; 以及

玻璃纖維紙張。

15. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中浸漬材料為倍半矽氧烷, 其一般分子式為 $\text{RSiO}_{3/2}$, 其中 R 為有機改善劑。

16. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中浸漬材料為鹼金屬矽酸鹽玻璃, 其 $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ 重量比值在 1.6-3.5 之間, 其中 X 為鹼金屬。

17. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中浸漬無機材料/浸染材料由於固化/製造而具有一項或多項下列特性:

厚度為 500 微米(最大值);

熱膨脹係數為 20ppm/°C(最大值);

可達成 5cm 彎曲半徑(最大值); 及/或

表面粗糙度為 0.5 微米(最大值)。

18. 依據申請專利範圍第 17 項之方法, 其中浸漬無機材料/浸漬材料由於固化/製造而具有一項或多項下列特性:

密度大於 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ (最小值);及/或

張力強度為 200MPa (最小值)。

19. 依據申請專利範圍第 17 項之方法, 其中浸漬無機材料/浸漬材料由於固化/製造而具有一項或多項下列特性:

氧氣穿透率為小於 $1\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$ (最大值);及/或

水蒸氣穿透率為小於 $1\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ (最大值)。

20. 依據申請專利範圍第 9 項之方法, 其中浸漬無機材料/浸染材料使用來製造可撓性顯示器。

21. 依據申請專利範圍第 17 項之方法, 其中浸漬無機材料/浸漬材料使用來製造可撓性顯示器。

22. 一種可撓性基板, 其包含:

具有間隙之獨立無機材料, 該間隙以浸漬材料浸漬, 其中該浸漬獨立無機材料具有下列特性:

厚度為 500 微米(最大值);

熱膨脹係數為 $20\text{ppm}/^\circ\text{C}$ (最大值);

可達成 5cm 彎曲半徑(最大值);及/或

表面粗糙度為 0.5 微米(最大值)。

23. 依據申請專利範圍第 22 項之可撓性基板, 其中浸漬獨立無機材料/浸漬材料由於固化/製造而具有下列特性:

密度大於 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ (最小值);及/或

張力強度為 200MPa (最小值)。

24. 依據申請專利範圍第 22 項之可撓性基板, 其中浸漬獨立無機材料/浸漬材料由於固化/製造而具有一項或多項下列特性:

氧氣穿透率為小於 $1\text{cc}/\text{m}^2/\text{日}$ (最大值); 及/或

水蒸氣穿透率為小於 $1\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$ (最大值)。

25. 依據申請專利範圍第 22 項之可撓性基板, 其中更進一步包含障壁層塗膜/疊層置於浸漬獨立無機材料之表面上。

26. 依據申請專利範圍第 22 項之可撓性基板, 其中獨立無機材料選自於:

雲母紙張;

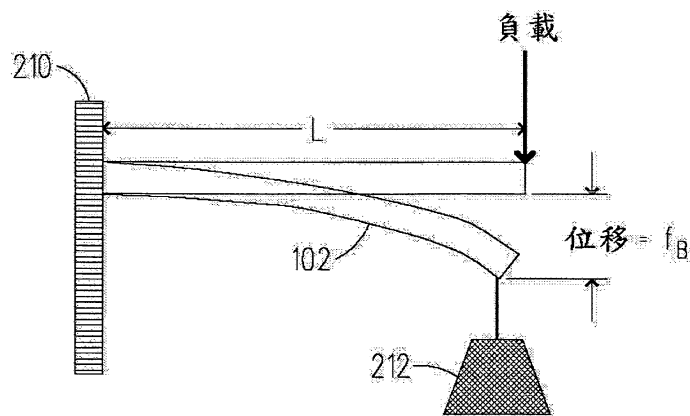
石墨紙張;

碳奈米管紙張; 以及

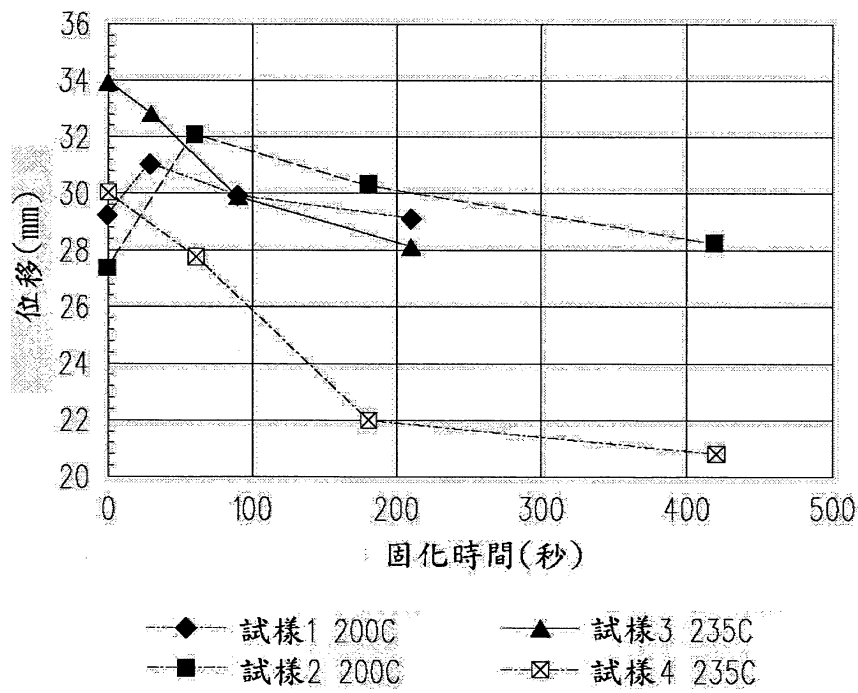
玻璃纖維紙張。

27. 依據申請專利範圍第 22 項之可撓性基板, 其中倍半矽氧烷為 $\text{RSiO}_{3/2}$, 其中 R 為有機改善劑。

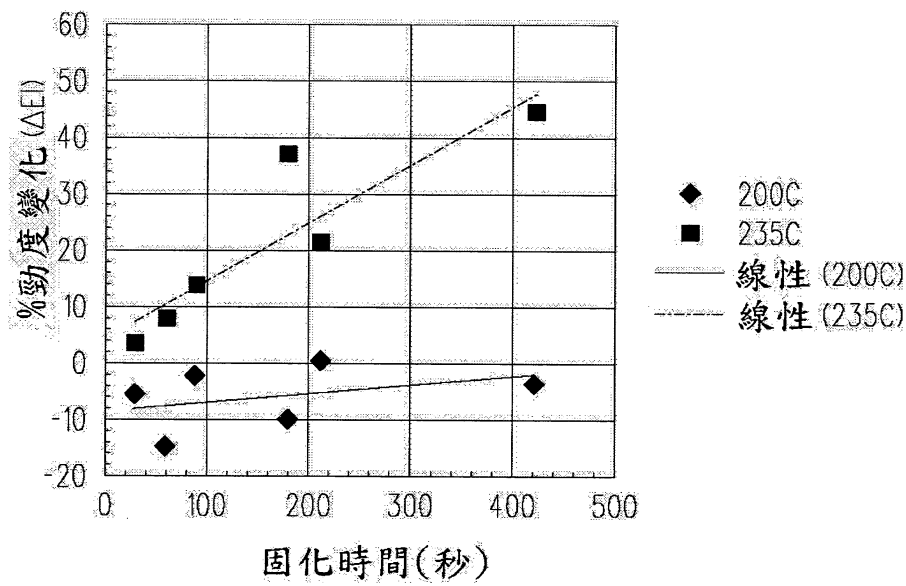
28. 依據申請專利範圍第 22 項之可撓性基板, 其中浸漬材料為鹼金屬矽酸鹽玻璃, 其 $\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}$ 重量比值在 1.6-3.5 之間, 其中 X 為鹼金屬。



第二圖K

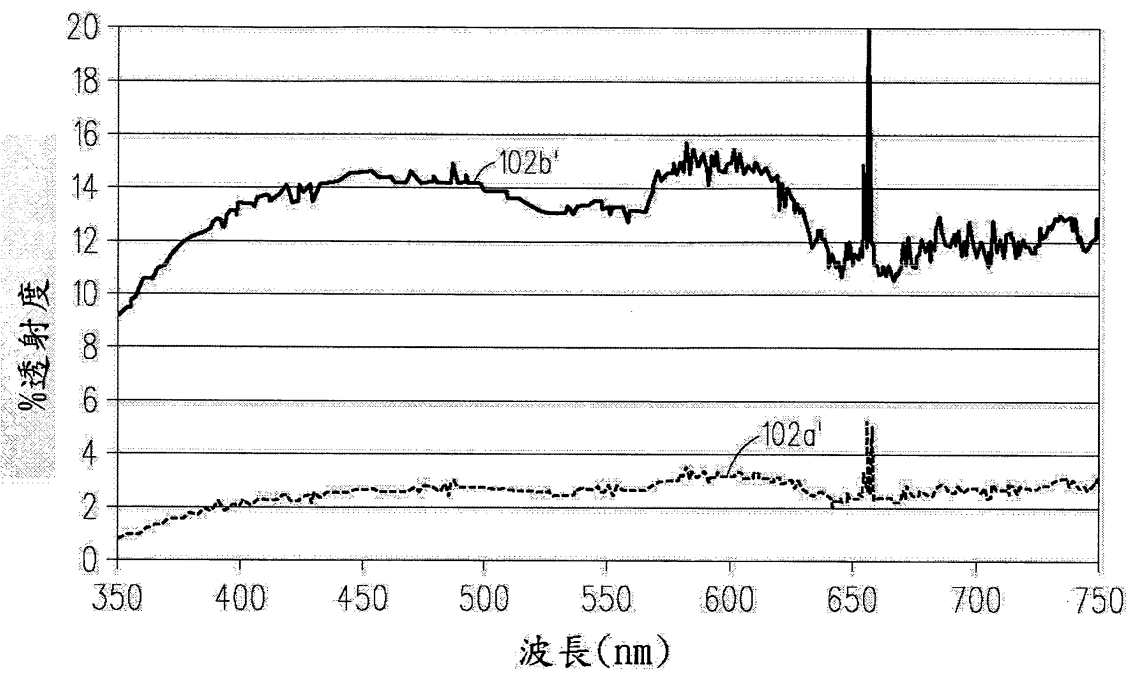


第二圖L

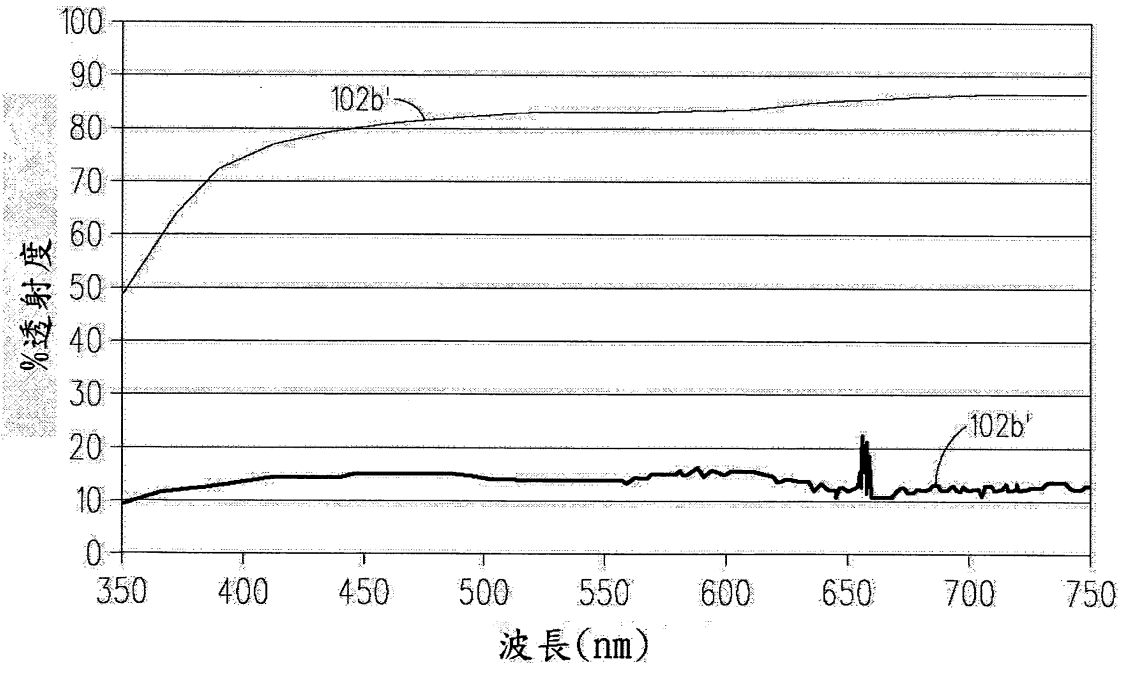


第二圖M

WJT003-0097
6/10

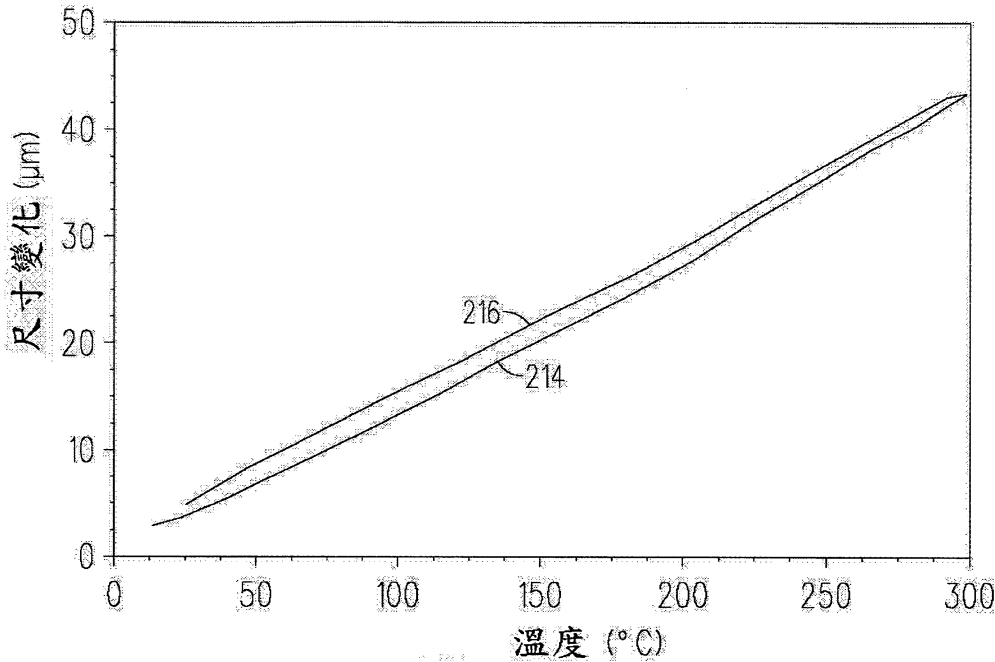


第二圖N

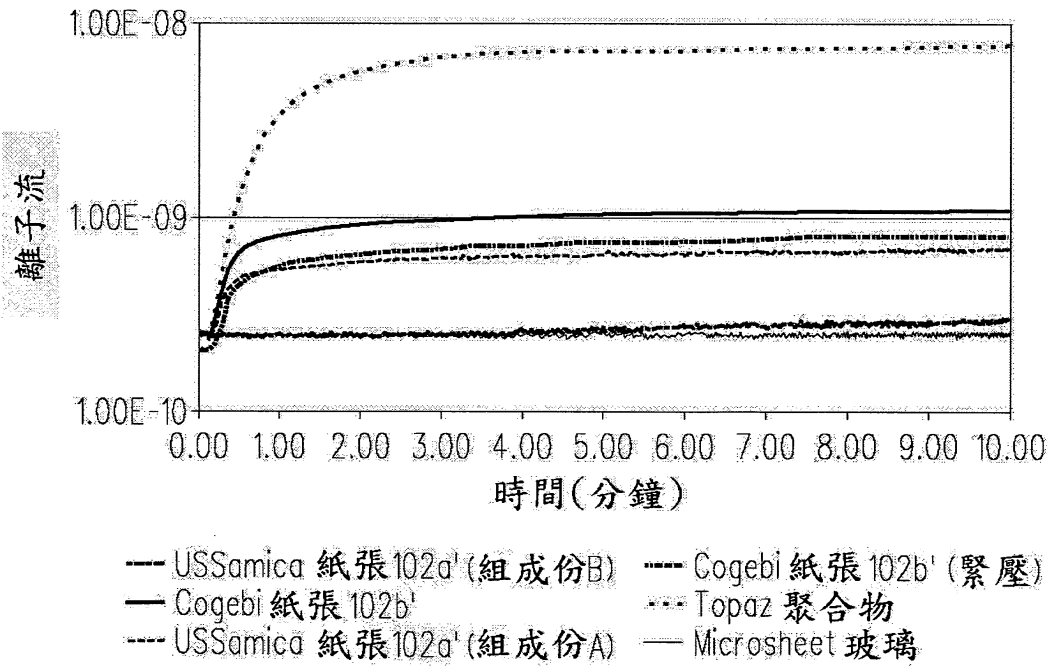


第二圖O

WJT003-0097
7/10

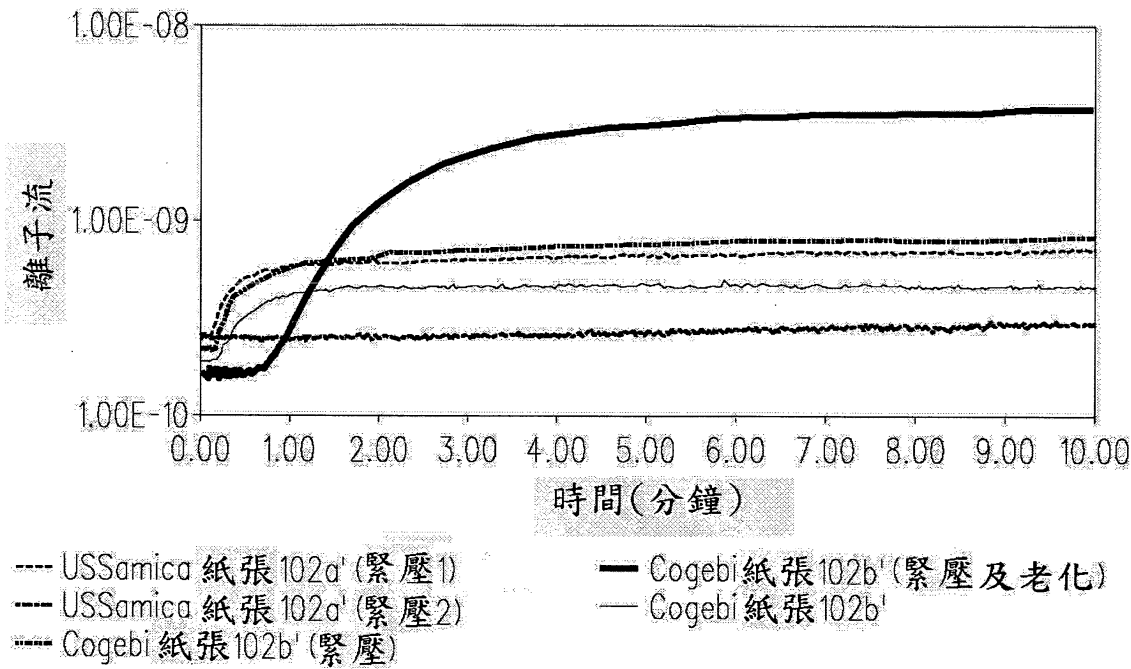


第二圖P

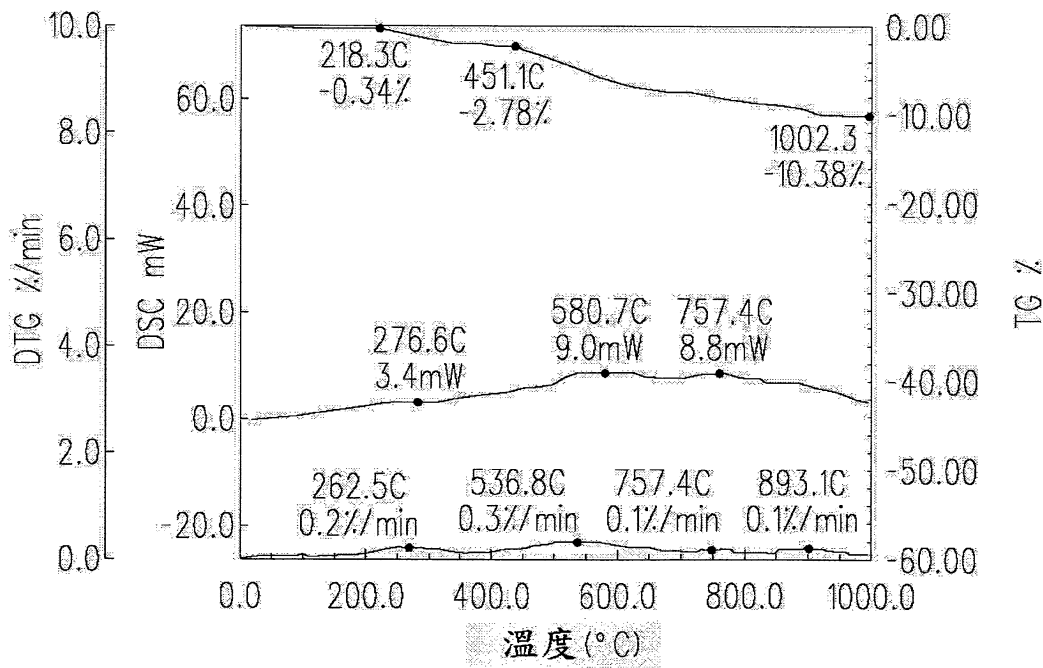


第二圖Q

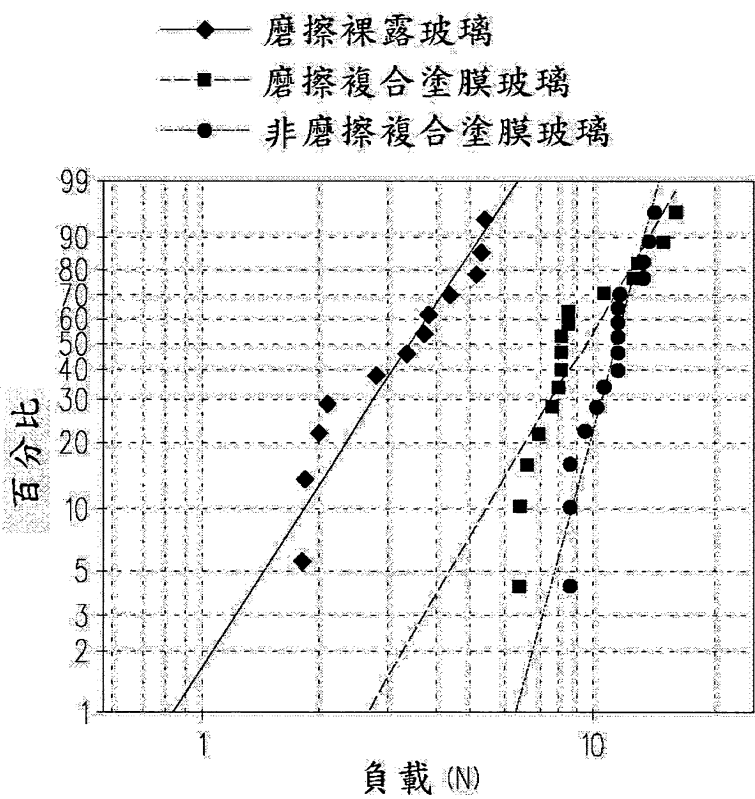
WJT003-0097
8/10



第二圖R



第二圖S



第四圖

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第一圖。

指定代表圖附圖元件說明：

可撓性基板 100; 獨立無機材料 102; 雲母紙張 102a, 102a', 102b, 102b'; 孔隙/間隙 104; 浸漬材料 106; 障壁層塗膜 108。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：