

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-544865

(P2009-544865A)

(43) 公表日 平成21年12月17日(2009.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>D 2 1 H 17/63 (2006.01)</b>	D 2 1 H 17/63	4 L O 5 5
<b>D 2 1 H 19/10 (2006.01)</b>	D 2 1 H 19/10	Z
<b>D 2 1 H 13/40 (2006.01)</b>	D 2 1 H 13/40	
<b>D 2 1 H 13/50 (2006.01)</b>	D 2 1 H 13/50	
<b>D 2 1 H 17/67 (2006.01)</b>	D 2 1 H 17/67	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

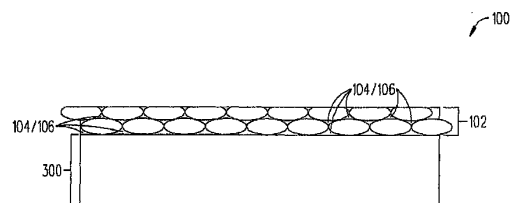
(21) 出願番号	特願2009-521767 (P2009-521767)	(71) 出願人	397068274
(86) (22) 出願日	平成19年7月18日 (2007.7.18)		コーニング インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成21年3月26日 (2009.3.26)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/016295		31 コーニング リヴァーフロント プ
(87) 国際公開番号	W02008/013719		ラザ 1
(87) 国際公開日	平成20年1月31日 (2008.1.31)	(74) 代理人	100073184
(31) 優先権主張番号	11/493,741		弁理士 柳田 征史
(32) 優先日	平成18年7月26日 (2006.7.26)	(74) 代理人	100090468
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 佐久間 剛
		(72) 発明者	ブッシュ, ロバート エル
			アメリカ合衆国 ニューヨーク州 149
			03 エルミラ ハイッ ランスロット
			ドライブ 173

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含浸済み無機紙およびその製造方法

## (57) 【要約】

特殊な含浸用材料（例えばシルセスキオキサン、 $\text{SiO}_2 / \text{X}_2\text{O}$ 重量比（XはアルカリNa、Kなどである）が1.6～3.5であるアルカリケイ酸塩ガラス）を  
含浸させた細孔／隙間を伴う自立形無機材料（例えば雲母紙、カーボン紙、ガラス繊維紙）から作られる可撓性  
基板が本明細書で記述される。一実施形態においては、  
可撓性基板は、（１）自立形無機材料を提供するステッ  
プと、（２）含浸用材料を提供するステップと、（３）  
含浸用材料を自立形無機材料内部の細孔／隙間に含浸さ  
せるステップと、および（４）含浸済み細孔／隙間を伴  
う自立形無機材料を硬化させて可撓性基板を形成させる  
ステップとによって作られる。可撓性基板は典型的には  
、フレキシブルディスプレイまたは可撓性電子部品を作  
るのにも用いられる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

含浸用材料が含浸された隙間を伴う自立形無機材料を含む含浸済み無機材料であって、前記含浸済み自立形無機材料／含浸用材料が、1000 未満で硬化／製造された時点で、300 を上回る耐用温度を有することを特徴とする、含浸済み無機材料。

## 【請求項 2】

前記自立形無機材料が、  
雲母紙、  
黒鉛紙、  
カーボンナノチューブ紙、および  
ガラス繊維紙

10

の中から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の含浸済み無機材料。

## 【請求項 3】

前記含浸用材料がシルセスキオキサンであることを特徴とする請求項 1 に記載の含浸済み無機材料。

## 【請求項 4】

前記シルセスキオキサンは、R が有機変性剤であるものとして  $RSiO_3/2$  であることを特徴とする請求項 3 に記載の含浸済み無機材料。

## 【請求項 5】

前記含浸用材料が、1.6 ~ 3.5 という  $SiO_2/X_2O$  重量比（ここで X はアルカリである）を有するアルカリケイ酸塩ガラスであることを特徴とする請求項 1 に記載の含浸済み無機材料。

20

## 【請求項 6】

前記含浸済み自立形無機材料／含浸用材料が硬化／製造時点で、  
500  $\mu m$ （最大）の厚さ、  
20 ppm / （最大）の CTE、  
5 cm（最大）の達成可能な曲げ半径、および  
0.5  $\mu m$ （最大）の表面粗度

のうちの 1 つ以上の特性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の含浸済み無機材料。

## 【請求項 7】

30

含浸済み無機材料の製造方法であって、  
自立形無機材料を提供するステップと、  
含浸用材料を提供するステップと、

前記含浸用材料を前記自立形無機材料内部の複数の細孔に含浸させるステップと、

前記含浸済み自立形無機材料を硬化させて前記含浸済み無機材料を形成させるステップと

を含み、含浸および硬化ステップ中の最高温度が 1000 未満であり、硬化された含浸済み無機材料が 300 超の耐用温度を有することを特徴とする製造方法。

## 【請求項 8】

前記含浸ステップにはさらに、前記自立形無機材料上に前記含浸用材料を噴霧するステップが含まれることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

40

## 【請求項 9】

前記硬化ステップにはさらに、  
前記含浸済み自立形無機材料を懸吊するステップと、  
前記懸吊された含浸済み自立形無機材料を加熱するステップと

が含まれることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記自立形無機材料が、  
雲母紙、  
黒鉛紙、

50

カーボンナノチューブ紙、および  
ガラス繊維紙

の中から選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 1 1】

含浸用材料が含浸された隙間を伴う自立形無機材料を含む可撓性基板であって、前記含浸済み自立形無機材料は、硬化された時点で、

500  $\mu\text{m}$  (最大) の厚さ、  
20  $\text{ppm}$  / (最大) の CTE、  
5  $\text{cm}$  (最大) の達成可能な曲げ半径、および / または  
0.5  $\mu\text{m}$  (最大) の表面粗度

という特性を有することを特徴とする可撓性基板。

10

【請求項 1 2】

前記含浸済み自立形無機材料は、硬化された時点で、

1.3  $\text{g} / \text{cm}^3$  (最小) 超の密度、および / または  
200  $\text{MPa}$  (最小) の引張り強度

という特性を有することを特徴とする請求項 1 1 に記載の可撓性基板。

【請求項 1 3】

前記含浸済み自立形無機材料は、硬化された時点で、

1  $\text{cm} / \text{m}^2 / \text{日}$  (最大) 未満の酸素透過速度、および / または  
1  $\text{cm} / \text{m}^2 / \text{日}$  (最大) 未満の水蒸気透過速度

という特性を有することを特徴とする請求項 1 1 に記載の可撓性基板。

20

【請求項 1 4】

前記含浸済み自立形無機材料の表面上に設置されたバリアコーティング / ラミネート板をさらに含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の可撓性基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含浸済み無機材料およびその製造方法に関する。一実施形態においては、含浸済み無機材料 (可撓性基板、含浸済み無機紙) は、フレキシブルディスプレイまたは可撓性電子部品を作るために使用される。

30

【背景技術】

【0002】

本明細書では略語は以下のように定義づけられ、以下の記述においてはその少なくとも一部分が言及されることになる。

【0003】

A l アルミニウム  
C T E 熱膨張係数  
I P A イソプロピルアルコール  
I T O イソジウムスズ酸化物  
L C D 液晶ディスプレイ  
O L E D 有機発光ダイオード  
P C ポリカーボネート  
P E N ポリエチレンナフタレート  
P E S ポリエーテルスルホン  
R H 相対湿度  
R F I D 高周波識別  
S E M 走査電子顕微鏡法  
U V 紫外線

40

今日、フレキシブルディスプレイ (例えば電気泳動ディスプレイ、コレステリック液晶ディスプレイ、O L E Dディスプレイ、L C Dディスプレイ) および可撓性電子部品 (例

50

例えば光起電力技術、太陽電池、RFID、センサー)に付随する利用分野においては、改善された耐久性、重量および曲げ半径を有する低コスト可撓性基板に対する必要性が存在する。例えば、アクティブマトリクス駆動ディスプレイの製造に適したものである寸法的安定性、所望のCTE、靱性、透明度、加熱能力およびバリア特性/密封性を有する可撓性基板が求められている。現在、無充填の熱可塑性物質(PEN、PESE、PC...)の基板、金属(ステンレス鋼)基板および薄いガラス基板が、これらの利用分野のために使用されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

しかしながらプラスチック基板自体には、低い $O_2$ および水蒸気バリア特性、比較的高いCTE、寸法的安定性、熱限界および化学的耐久性という欠点がある。これに対し、金属基板には、表面粗度、非透明性、および伝導性という欠点があり、一方薄いガラス基板は、脆性で亀裂に敏感であり、従って曲げおよび切断に問題がある。本発明の1つの主要な目的は、プラスチック基板、金属基板および連続的薄ガラス基板の特性と比べた場合に改善された物理的特性を有する可撓性基板を提供することにある。この必要性およびその他の必要性は、本発明の可撓性基板および方法によって満たされる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

20

特殊な含浸用材料(例えばシルセスキオキサン、 $SiO_2/X_2O$ 重量比(XはアルカリNa、Kなどである)が1.6~3.5であるアルカリケイ酸塩ガラス)を含浸させた細孔/隙間を伴う自立形無機材料(例えば雲母紙)から作られる可撓性基板が本明細書で記述される。一実施形態においては、可撓性基板は、(1)自立形無機材料を提供するステップと、(2)含浸用材料を提供するステップと、(3)含浸用材料を自立形無機材料内部の細孔/隙間を含浸させるステップと、および(4)含浸済み細孔/隙間を伴う自立形無機材料を硬化させて可撓性基板を形成させるステップとによって作られる。可撓性基板は典型的には、フレキシブルディスプレイまたは可撓性電子部品を作るのにも用いられる。

【0006】

30

本発明は、添付図面と合わせて以下の詳細な記述を参照することによってより完全に理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明に従ったフレキシブルディスプレイまたは可撓性電子部品を作るために使用される可撓性基板(含浸済み無機材料)の横断側面図である。

【図2A】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図2B】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

40

【図2C】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図2D】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図2E】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図2F】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図2G】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

50

【図2H】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施さ

れたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 I】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 J】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 K】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 L】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 M】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 N】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 O】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 P】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 Q】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 R】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 S】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 2 T】本発明に従って作られたいくつかの例示的可撓性基板を評価するために実施されたさまざまな実験の結果を示す写真およびグラフである。

【図 3】本発明に従ってガラス基板上の保護コーティングとして使用される可撓性基板（含浸済み無機材料）の横断側面図である。

【図 4】例示的可撓性基板が本発明に従ったガラス基板上の保護コーティングとしてどの程度良好に機能するかを評価するために行なわれた実験の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

図 1 は、本発明の一実施形態に従った可撓性基板 100（含浸済み無機材料 100）の横断側面図である。可撓性基板 100 は、特殊な含浸用材料 106 が含浸された隙間 / 細孔 104 を伴う自立形無機材料 102（自立形無機紙 102）を含む。望ましい場合には、可撓性基板 100 は、バリア特性の改善を助けるため一方の表面または両方の表面上に設置されたバリアコーティング 108 を有することができる。例えば、バリアコーティング 108 は、被着された無機層（例えばシリカ、窒化ケイ素...）、多層無機 / 有機層スタック（例えば、バイテックス・システムズ（V i t e x   S y s t e m s）製バリックス（B a r i x）（商標）コーティング...）または連続的薄型有機シート（例えばコーニング（C o r n i n g）のマイクロシート（M i c r o   s h e e t））であり得る。

【0009】

自立形無機材料 102 は、結晶質または非結晶質のいずれかである無機材料から成る粒子（または繊維）の集合である。例えば、自立形無機材料 102 は、雲母紙 102、グラファイト紙 102、カーボンナノチューブ紙 102 またはガラス繊維紙 102 であってよい。一般に、特定の利用分野のために用いるべく選択される自立形無機材料 102 のタイプは、例えば材料組成、機械的特性、細孔体積、粒径、アスペクト比および光吸収を含めたいくつかの物理的特性に基づいている。さらに、自立形無機材料 102 は、フレキシブルディスプレイ（例えば電気泳動ディスプレイ、コレステリック液晶ディスプレイ、OLED ディスプレイ、LCD ディスプレイ、その他の能動または受動マトリクスディスプレイおよび駆動回路）または可撓性電子部品（例えば光起電力技術、太陽電池、RFID、

10

20

30

40

50

センサー) などといった、製造を補助することになるデバイスのタイプに基づいて選択される。

#### 【 0 0 1 0 】

含浸用材料 1 0 6 は、一部には自立形無機材料 1 0 2 内部の細孔 / 隙間 1 0 4 にそれがいかにうまく含浸できるかに基づいて選択される。例えば、自立形無機材料 1 0 2 の内部の細孔 / 隙間 1 0 4 に含浸するように用いられた本明細書で開示されている含浸用材料 1 0 6 の 2 つのタイプには、ゾル - ゲルシルセスキオキサン材料 1 0 6 およびケイ酸カリウムガラス 1 0 6 (ここでケイ酸カリウムガラスは 2 . 5 という  $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$  重量比を有する) が含まれる。ただし、その材料が自立形無機材料 1 0 2 の内部の細孔 / 隙間 1 0 4 に有効に含浸できるかぎり、その他のタイプの含浸用材料を代りに使用することも可能である。さらに、含浸用材料 1 0 6 は、一部には、フレキシブルディスプレイおよび / または可撓性電子部品を製造するのに使用できるようにそれが所望の物理的特性をもつ可撓性基板を作ることができるか否かに基づいて選択される。表 1 は、フレキシブルディスプレイおよび / または可撓性電子部品を製造するのに使用できるように例示的可撓性基板 1 0 0 が示した所望の物理的特性の一覧表を含んでいる。

#### 【 表 1 】

表 1

物理的特性 / パラメータ	最小	最大
* 熱能力 (1 時間後の損失 0 . 5 重量 % 未満) (°C)	300	
** 複合材製造温度 (°C)		1000
基板 CTE (ppm / °C)		20
基板厚さ (um)		500
複合材の引張り強度 (MPa)	200	
O <sub>2</sub> 透過速度 (cc / m <sup>2</sup> / 日) (4 0 °C および 9 0 % の相対湿度で測定されたもの)		1
水蒸気透過率 (g / m <sup>2</sup> / 日) (4 0 °C および 9 0 % の相対湿度で測定されたもの)		1
複合材密度 (g / cm <sup>3</sup> )	1.3	
曲げ半径 (cm) (破断またはその他の永久ひずみの前に達成可能な最小半径 ** *)		5
基板表面粗度 (Ra) (um)		0.5

\* 3 0 0 °C を超える最低基板使用温度は、重合体またはシリコンが含浸されている従来の市販の無機紙 (例えば U S サマイカ (S a m i c a) 4 7 9 1 - 4 シリコン結合された雲母紙) では得ることのできない特性である。

\*\* 1 0 0 0 °C 未満の基板製造温度は、ガラス溶解プロセスまたは典型的な熱分解プロセスといったようなプロセスを通した従来の無機複合材では得ることのできない特性である。

\*\*\* 充填された基板は、屈曲された場合でも永久的には屈曲せず、平坦な状態から一時的に曲がるだけである。

#### 【 0 0 1 1 】

一実施形態においては、可撓性基板 1 0 0 は、自立形雲母紙 1 0 2 とゾル - ゲルシルセスキオキサン含浸用材料 1 0 6 から作られる。シルセスキオキサン含浸用材料 1 0 6 は、(例えば) 以下のものを含めたさまざまな理由で使用するべく選択された:

1 . シルセスキオキサン含浸用材料 1 0 6 は、予備形成された雲母紙 1 0 2 の細孔 / 隙間 1 0 4 に有効に浸潤でき、かくして低多効率できわめて無機性の高い複合可撓性材料 1 0 0 を作ることができる。

2 . シルセスキオキサン含浸用材料 1 0 6 を用いて、より低温のシリコンまたは重合

体含浸用材料を使用した場合よりも密度の高いマトリクスを有する可撓性基板 100 を作ることができる。

3. シルセスキオキサン含浸用材料 106 から、有機含浸用材料を使用した場合よりも高い加熱能力を有する可撓性基板 100 が作られる。

4. シルセスキオキサン含浸用材料 106 は、収縮亀裂または開放細孔率を最小限におさえる加工を可能にする最低の収縮および最低の質量損失をもつ穏やかな熱処理を使用して熱硬化できるシルセスキオキサンの加水分解された樹脂を作ることができるという点で、加工可能性が高い。

5. シルセスキオキサン含浸用材料 106 は、可視スペクトル内で  $1.40 < n < 1.60$  の範囲にわたって変動し得る屈折率を有し、そのため、ガラス繊維紙といったような自立形無機材料 102 との光学的整合を最適化することが可能である。

6. シルセスキオキサン含浸用材料 106 は加工が容易であり、ガラスといったような完全に無機の含浸材料と比較して低いモジュラス、高い耐ひずみ性を有する。

7. シルセスキオキサン含浸用材料 106 は、大部分の有機重合体含浸用材料と比較した場合、より優れた熱耐久性、およびより低い温湿度脆弱性を有する。

8. シルセスキオキサン含浸用材料 106 と雲母紙 102 の組合せは所望の形状および所望の物理的特性、例えば可撓性、熱耐久性、浸透抵抗性および低い CTE を有する（表 1 参照）。

9. シルセスキオキサン含浸用材料 106 は、ガラス（溶融プロセス由来の）、熱分解炭素またはセラミック含浸用材料といったようなその他の材料よりも低い加工温度しか必要としない。

#### 【0012】

平面導波路構造を作るために当初使用されたシルセスキオキサン 106 の組成についての詳細な論述が、以下の共に譲渡された特許の中で提供されている：

・「光透過性固着材料 (Optically Transmissive Bonding Material)」という標題の米国特許第 5,991,493 号明細書、

・「ハイブリッド有機・無機平面光導波路装置 (Hybrid Organic-Inorganic Planar Optical Waveguide Device)」という標題の米国特許第 6,144,795 号明細書、

・「整形された光学素子を伴う光ファイバコンポーネントおよびその作製方法 (Optical Fiber Component with Shaped Optical Element and Method of Making Same)」という標題の米国特許第 6,488,414 B1 号明細書、

・「ハイブリッド有機・無機平面光導波路デバイス (Hybrid Organic-Inorganic Planar Optical Waveguide Device)」という標題の米国特許第 6,511,615 B1 号明細書。

#### 【0013】

これらの特許は本明細書に参照により援用されている。

#### 【0014】

本発明は、組合せ型雲母紙 102 / シルセスキオキサン含浸用材料 106 を試験し、結果として得られた可撓性基板 100 をフレキシブルディスプレイとして使用できるか否かを判定するべく評価した。これらの試験およびその結果についての論述を次に図 2A ~ 2O に関連して提供する。

#### 【0015】

##### 1. 実験

##### 1A. 雲母紙の特徴

2 種の市販の雲母紙 102（およびシルセスキオキサン含浸用材料 106）を用いて、含浸済み雲母ディスプレイ材料 100 を作製した。雲母紙 102 は両方共、US サマイカ社 (US Samica Inc.) およびコジェビ社 (Cogebi Inc.) により天然雲母源から作られており、両方共、過去において電子産業（例えばコンデンサの利

用分野)で誘電層として標準的に使用されてきた。例えば、コジェビ社のコジェキャップ(Cogecap)雲母紙は、焼成ムスコバイト天然雲母から形成されている。これら2つの雲母紙102の基本材料は、表2に提供されている。

【表2】

表2

特性	USサマイカ社の紙102	コジェビ社の紙102
厚さ	約80 $\mu$	約15 $\mu$
透明性	非常に不透明な銀色	半透明な灰色
堅牢性	比較的強い	かなり繊細
取扱の容易さ	容易	切断するのがかなり困難、容易に引裂
多孔率	35%	35%

10

## 【0016】

2種の雲母紙102は、雲母微粒子サイズおよび厚さ、ひいては脆性が異なっている。ただし、雲母紙102は両方共、水に曝露された場合に構成雲母片へと急速に崩壊する。

## 【0017】

20

## 1B. ゾル-ゲルアプローチおよび材料

2種の市販の雲母紙102の隙間104に含浸させるためにシルセスキオキサン材料106が使用された。シルセスキオキサン材料106は、一般式 $RSiO_3/2$ により特徴づけられ、この式中Rは、単純なメチル、エチルおよびフェニル基からメタクリレート、エポキシドおよび架橋化合物といったようなさらに複雑で反応性の高い有機基に至る可能性のある有機変性剤である。反応性有機基を選択することにより含浸済み無機紙100の屈折率を変動させ、熱的および化学的耐久性を最適化することができる。シルセスキオキサン材料106は化学的にシリカ( $SiO_2$ )とシリコン( $R_2SiO$ )の間にあり、中間的特性を有する。シロキサン網状結合は、3網状 $Si-O-Si$ 結合を伴う変性テトラヘドラを形成することから、シルセスキオキサン材料106の密度は比較的高く、これはシリコン含浸材料よりも優れた浸透性を導く。典型的には、シルセスキオキサン材料106の測定された密度は、組成に応じて $1.3 \sim 1.4 g/cm^3$ の範囲内にあった。さらに、シルセスキオキサン材料106は、最小限の収縮/質量損失で硬化され得、このことはすなわち、雲母紙102の内部の小規模の細孔104に含浸するのに適しているということを意味している。

30

## 【0018】

当初から、雲母紙102/シルセスキオキサン106の間の熱耐久性および屈折率は、結果として得られる可撓性基板100のための貴重なパラメータであったが、ここで前者のパラメータは重合体含浸用材料との根本的な弁別を提供し、一方後者のパラメータは、結果として得られる可撓性基板100における透明性を可能にする。メチルおよびフェニルシルセスキオキサン前駆体の組合せが選択され、従って熱耐久性は両方の材料について350を超えることができ、シルセスキオキサン106の屈折率は、組成物内へと置換されるフェニルの割合を増大させることによって1.4から1.6まで変動させることができた。

40

## 【0019】

- 実施形態においては、ポリジメチルシロキサン、(平均分子量MW約450AMU)、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシランおよびフェニルトリフルオロシラン/HFが前駆体として使用された。そして、加工手順には、乾燥後完全に加水分解され、部分的に凝縮された粘性樹脂を形成させるための金属有機アルコキシドと水の反応が関与していた。その後、樹脂はイソプロパノール中で再度溶解され、結果として得られ

50



るシルセスキオキサン 106 溶液は、雲母紙 102 を含浸させるのに用いられた。含浸済雲母紙 102 はその後、イソプロパノールを乾燥させ、その後熱硬化により硬化された。

#### 【0020】

特に、シルセスキオキサン 106 の合成は以下の通りに進められた：すなわち、合計アルコキシシラン約 0.035 モルを 0.039 モルの水および 0.012 モルの HF（48% 溶液として）と混合させた。必要に応じて、HF およびフェニルトリエトキシシランの一部を 0.022 モルのフェニルトリフルオロシランと交換することができた。次に、 $n = 1.41 + 0.19 * (\text{モル\%フェニル})$  という等式に従って目標屈折率を有するシルセスキオキサン材料 106 を送出するべく、フェニルとメチル官能化シロキサンを調整した（詳しい処方表は表 3 に列挙されている）。アルコキシド、水および HF の混合物を、均質かつ清澄になるまで 70 で振とうさせ、次に合計 5 時間、70 ~ 80 で経時変化させた。このプロセスにより、前駆体の加水分解が開始させられ、結果として清澄な流動性溶液またはゾルが得られた。その後、清澄なゾルの試料を、開放型ビーカー内に入れ、一晚乾燥させた。プロセス内のこのステップは、凝縮度を増大させ、溶剤を含まない無色で清澄な乃至は混濁したシロップのような生成物が残された。結果として得られた樹脂は、乾燥時点で 30 ~ 50% の標準的質量損失を有していた。噴霧目的のために、樹脂を次にイソプロパノール中に再度溶解させ、かくしてそれは標準的に 50% という既知の重量画分を有していた。結果としてのシルセスキオキサン 106 溶液は流動的で清澄であった。

#### 【表 3】

表 3

構成要素	#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
H2O	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
数量は全てグラムで表わされている。PDMS = ポリジメチルシロキサン、MTEs = メチルトリエトキシシラン、PTES = フェニルトリエトキシシラン、PTFS = フェニルトリフルオロシラン、HF = 48% HF 溶液				

#### 【0021】

### 2. 結果と論述

#### 2A. プロセス開発

シルセスキオキサン 106 を市販の雲母紙 102 に含浸させるプロセスには、(1) 多孔質雲母紙 102 にゾルシルセスキオキサン 106 を含浸 / 充填するステップおよび (2) ゾルシルセスキオキサン 106 を硬化させて高密度の可撓性基板 100 を形成させるステップが関与していた。最終目的は、雲母紙 102 に含浸させている間のエアポケットの取込みを避け、高品質の表面テクスチャを達成することにあった。雲母紙 102 の 2" x 2" の試料を用いてさまざまな実験を行なった。

#### 【0022】

#### 雲母紙の含浸

雲母紙にゾルシルセスキオキサン 106 を均等に配合するために、雲母紙 102 の両面に浸漬される微細ミストを生成する小さなネブライザを使用した。正しく計量された噴霧を生成するため、質量流システムおよびネブライザに補給を行なう注射器ポンプを、約 3

0 秒にわたりゾルシルセスキオキサン 106 を約 0.2 グラム送出するようにセットした。こうして 2" x 2" の雲母紙 102 の適切な加工が可能となった。これらの実験において使用された最初のネブライザは、ブルゲナー社 (Burgener Inc.) により製造された「Miramist PEEK」ネブライザであった。後に、この「Miramist PEEK」ネブライザよりも堅牢であるものとして、テキサス・サイエンティフィック・プロダクツ (Texas Scientific Products) 製のエキセントリック (Eccentric) クウォーツネブライザが使用された。イソプロピルアルコールと共にさまざまな流速の窒素が、紙上に噴霧パターンを作り上げるべくテストされた。2 slpm の流量が、均等で制御された噴霧を提供するものと判定された。

10

#### 【0023】

雲母紙 102 を含浸するために必要とされるシルセスキオキサン樹脂 106 の用量を、充分含浸を受けた雲母紙 102 の密度対未含浸雲母紙 102 の比率から計算した。US サマイカとコジェビの両方の雲母紙 102 中の細孔 104 に含浸するために約 30 ~ 35 重量 % のシルセスキオキサン 106 が必要となるということが発見された。試料の雲母紙 102 が過度に少ないゾルシルセスキオキサン 106 で加工された場合には、結果として得られた可撓性基板 100 は、低い透明性、可撓性および靱性を示すと考えられた。噴霧プロセスの後、含浸 / 充填済み雲母紙 102 を次に空気乾燥させ、粘着性表面が残った。

#### 【0024】

代替的には、まず最初にシロキサン / アルコール溶液を使用し先立ち予備加水分解させるプロセスによって、雲母紙 102 を含浸させることができる。その後、雲母紙を損傷なく飽和させるために、以下の手順を使用することができる：

20

1. 予め切断された雲母紙フィルムの平坦な領域に近似したガラス基板上の領域を、シロキサン / アルコール溶液の薄い (約 150  $\mu\text{m}$  ~ 250  $\mu\text{m}$ ) の液体フィルムで予めあふれさせる。

2. シロキサン / アルコール溶液が雲母紙 102 内に入りこれに浸透するにつれて沈降が発生することを認識しながら、雲母紙試料をシロキサン / アルコール溶液の「プール」と「浮動接触」させる。

3. 室温で毛細管浸透を通して雲母フィルム 102 がシロキサン / アルコール溶液を完全に取り込むことができるよう適当な時間 (約 2 ~ 4 分間) 放置する。

30

4. 余分のアルコールを取除くため 10 分間 60 ~ 100 でフィルム / 基板を預焼する。

5. 預焼したフィルム / 基板を、さらに高温の排気されたオーブンに移し、次に 20 ~ 30 分間 150 で試料を焼いてシロキサン硬化反応が一部完了するまで促進させる。この時点で、潤滑層として作用する部分硬化したシロキサン材料の薄い層に起因して、充填されたフィルム / 基板を、基板から除去することができる。

6. 充填されたフィルム / 基板を硬化させる (次項を参照)。

#### 【0025】

注釈 1 : 雲母および無機紙 102 を含浸させ硬化させるために連続加工技術を使用することができた。例えば、これには、雲母またはその他の無機紙 102 がまず最初に含浸用材料 106 で飽和されその後プレス加工され次に熱処理 (必要な場合) されるロール - トゥーロールプロセスが含まれていてもよい。

40

#### 【0026】

注釈 2 : 細孔 104 の完全な充填を保証するため、雲母または無機紙 102 内への 1 つの含浸用材料 106 または多数の含浸用材料 106 の多重含浸を実施することができる。さらに、含浸間の即時乾燥そして次に最終的硬化または多数回の硬化が、このプロセスの一部を成し得る。

#### 【0027】

注釈 3 : 雲母または無機紙 102 内の細孔 104 を充填するその他の方法を使用することができる。例えば、気体を除去するように雲母紙 102 を排気し、次になおも真空下に

50

あるうちに、この紙を含浸用材料 106 の溶液中に浸漬させることができる。大気圧へのその後の通気により、含浸用材料 106 は細孔 104 内へとさらに強制されると考えられる。

#### 【0028】

##### 含浸済み雲母紙の硬化プレス加工

出発雲母紙 102 にひとたび適量のゾルシルセスキオキサン 106 が含浸された時点で、ゾルシルセスキオキサン 106 を硬化させて弾性形態にするための熱加工ステップが実施された。ここで主要な最終目標は、含浸済み雲母紙 102 の密度を最大限にしながら、シルセスキオキサンマトリクス 106 を完全に硬化させることにあった。別の主要な最終目標は、高品質の表面を有する含浸済み雲母紙 102 を生産することにあった。本明細書では、3つの異なる硬化方法が論述されており、そのうちの任意のものを用いて含浸済み雲母紙 102 を硬化させることができる。硬化方法としては、(1) 2枚のホットプレートの間で含浸済み雲母紙をプレス加工すること；(2) 真空内で単一の平坦なプレート上に含浸済み雲母紙 102 を支持すること；および(3) 真空の内部で、懸吊した(垂下した)含浸済み雲母紙 102 を硬化させることが含まれる。これらの硬化方法は全て、温度が 10 ~ 30 分間 140 °C まで上昇させ、その後 250 °C まで上昇させて 10 ~ 60 分間保持する同じ例示的硬化計画を用いて実施された。

#### 【0029】

##### プレス加工されたテープ方法

この方法では、樹脂飽和した雲母紙 102 を、2枚の平坦なプレートの間に設置し、500 ~ 2700 ポンド(約 227 ~ 1225 kg)の圧力でプレス加工した。圧力の付加は、2つの意味で有用であった。まず第1に、雲母紙 102 内部のゾルシルセスキオキサン 106 の締め固めを制御することができ、第2に、表面品質は、最良の状態で、プレートの表面粗度を複製することができた。硬質プレス表面および軟質プレス表面の両方をこの方法において使用することができた。PDMS(例えばシルガード(Sylgard) 184)といったような軟質プレス表面は、樹脂飽和した雲母紙 102 から剥ぎ取ることができた。しかしながら、軟質プレス表面は、より薄い圧密済み雲母紙 102b を引裂する可能性があり、実際時々これを引裂した。これとは対照的に、硬質プレス表面は、本質的に優れた剥離表面(例えば非粘着性アルミホイル)を有する必要がある、こうして圧密された雲母紙 102 をプレート間から除去することができた。

#### 【0030】

代替的には、含浸済み雲母紙 102 は、図 2A に示されている通り、加熱プラテンプレス(カーバー(Carver)) 200 を使用することによりプレス加工可能である。加熱プラテンプレス 200 は、含浸された雲母紙 102 をその間でプレス加工するのに用いられるプレス対 202a および 202b を有する。この実施例においては、各プレス 202a および 202b は、積層されたカプトンフィルム 204a および 204b、アルミホイル 206a および 206b そしてアルミニウムブロック 208a および 208b (互いに分離された状態で示されている)から作られている。加熱プラテンプレス 200 は、さまざまな時間、温度および圧力の組合せを調査しながら、含浸済み雲母紙 102 の試料をプレス加工するために使用されてきた。例えば、含浸済み雲母紙 102 の試料をプレス加工しながら、2つの温度(200 °C および 235 °C)および最高 420 秒までの時間が調査された。

#### 【0031】

##### 支持された薄型テープ方法

樹脂飽和した雲母紙 102 の 2 プレート式高温プレス加工を中心とするプロセス開発は、圧力無しの平行な圧密経路方法も追求しながら進められた。この方法においては、樹脂飽和した雲母紙 102 をシリコンパッド上に設置しその後前述の熱処理スケジュールによってそれを硬化させることにより、この雲母紙上の圧力を除去するように修正された。この方法は、実際、樹脂飽和した雲母紙 102 の引裂を有効に防止した。

#### 【0032】

### 垂下式薄型テープ方法

この方法では、含浸および硬化ステップの間雲母紙 102 を懸吊し支持するように鋳型が開発された。丈夫なアルミニウムホイルの折畳み片の上に雲母紙 102 の輪郭をトレースすることにより、例示的鋳型を製造した。次にトレースした領域を除去し、鋳型の内側に一片のテープを用いて雲母紙 102 を取付けた。その後、鋳型を上面に沿って密封し、大型クリップを用いて、リングスタンドからこれを懸吊した。その後、雲母テープ 102 にゾルシルセスキオキサン 106 を噴霧し、上述の熱処理スケジュールに従ってこれを硬化させた。必要に応じて、細孔 104 の含浸済み品質をより良く促進するため、真空オープン内部において真空下で加熱を行なうことができた。鋳型が雲母紙 102 の小さい領域を被覆しこれらの領域は処理されなかったためにその縁部を往々にして除去する必要があったにせよ、この方法は最も透明で均等に含浸された雲母紙 102 を作り出した。この特定の方法は、比較的实施が容易であり、優れた結果をもたらした。

10

### 【0033】

#### 2B．含浸済み雲母紙の結果と特性

##### 目視による特性および顕微鏡による特性

比較的厚い US サマイカ雲母紙 102 は、5 cm の半径をもつ管のまわりに容易に巻きつけられかつ清澄度が極めて高いものの紙 102 を通した物体の視界をゆがめる光学散乱を有する含浸済み雲母紙 100 を作り出した。比較的薄いコジェビの雲母紙 102 は、5 mm の曲率半径のまわりに巻き付けるのに十分な可撓性を有するより透明で可撓性の高い製品を生成した。さらに、コジェビ雲母紙 102 は、US サマイカ雲母紙 102 と比較した場合光学散乱に起因するゆがみが著しく少なかった。図 2B は、シルセスキオキサン 106 での含浸 / 充填の前後のこれら 2 種類の雲母紙 102 の比較を示す。未含浸の US サマイカ雲母紙 102 a および含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a' が、左側の写真の中でブックカバーの上面に示されている。又、未含浸のコジェビ雲母紙 102 b および含浸済みコジェビ雲母紙 102 b' が、右側の写真の中で同じブックカバーの上面に示されている。

20

### 【0034】

#### 横断面電子顕微鏡法

2 つの含浸済み雲母紙 102 の研磨された横断面の SEM 顕微鏡写真が、図 2C (含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a') および図 2D (含浸済みコジェビ雲母紙 102 b') の中に示されている。一般的には、SEM 顕微鏡写真は、含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' が、(最も明るいコントラストで示された) 平行なシート内に大部分が方向づけされた雲母の層状ブック (laminar book) から成ることを表わしている。これらの写真は同様に、ゾル-ゲルシルセスキオキサン 106 が、大きな内部層状空隙空間ならびに小さい内部層状空間の両方の、複数のタイプの細孔構造を占有していたことをも示している。ここでわかるように、含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a' は、比較的薄いコジェビ雲母紙 102 b' に比べて、より粗い構造、より大きい雲母プレート (mica platelet) そしてより大きな内部層状空隙を有するように思われる。最も重要なことに、SEM 顕微鏡写真は、細孔 104 を含浸するのに用いられた硬化方法が期せずしてかなり有効であったこと、そして複合構造 102 a' および 102 b' が高密度であることを示している。実際、蒸発、オフガス処理または収縮から生じる可能性のある空隙が、SEM 顕微鏡写真中には見られなかった。

30

40

### 【0035】

#### 表面 SEM

未含浸の US サマイカ雲母紙 102 a (左側写真) および含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a' (右側写真) の表面は、図 2E の 250 倍 SEM 顕微鏡写真の中で示されている。そして、未含浸のコジェビ雲母紙 102 b (左側写真) および含浸済みコジェビ雲母紙 102 b' (右側写真) の表面が、図 2F の 250 倍の SEM 顕微鏡写真に示されている。これを見ればわかるように、未含浸 US サマイカ雲母紙 102 a の表面は、大きな雲母ブックの重ね合わさったプレートにより特徴づけられる。実際、US サマイカ雲母紙

50

102 a' は、非含浸雲母紙 102 a および硬化済みシルセスキオキサン 106 にほぼ等しい表面組成を有する一方で、深さが十数マイクロメートルであるように思われるすき間が見える。シルセスキオキサン 106 は、雲母紙 102 a 内の最も深い空隙の大部分に含浸すると思われたが、表面はなおも不均質であり、有意な表面粗度が明らかであった。これとは対照的に、コジェビ雲母紙 102 b は、まず粗度が比較的低く、その結果重複した粒子の広がり是比较的小さいものであった。含浸済みコジェビ雲母紙 102 b' は、わずかににより希薄であり、シルセスキオキサン 106 は、粒子を互いに粘着させておりかつ雲母紙 102 b の上部表面上に島状に存在しているのがわかる。この試験において使用された単純なプレス加工および硬化方法は、明らかに、細かく平坦化された表面を提供する場合よりも雲母片の間の大きな空間に含浸する場合により効率の良いものであった。

10

#### 【0036】

##### 表面品質 - 干渉分光法

いずれのディスプレイ基板 100 の表面テクスチャも、その表面上での電子部品の加工後被着を支持できるものである必要がある。例えば、ケイ素被着プロセスでは、粗度が 10 nm 未満の表面上に電子コンポーネントを被着させることが必要である。この実験においては、含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' の表面粗度を、WYCO 干渉分光法によって測定した。図 2 G および 2 H は、浸潤および 2 枚のシリコンプレート間でプレス加工することにより行なわれた圧密の前後の US サマイカ雲母紙 102 a および 102 a' の表面マップを示す。ここでわかるように、表面テクスチャは、含浸の前に 15 マイクロメートルそして含浸後に 8 マイクロメートルのピークツーバレー高さをもつ雲母片で占められていた。しかしながら、シルセスキオキサン 106 は、図 2 E の SEM 写真の中で示されたより頻度の高い粗度を削減した。図 2 I および 2 J はそれぞれ、非粘着性アルミニウムホイル単独、および剥離（剤）として非粘着性アルミニウムホイルを用いた 2 枚の鋼プレート間で圧密された含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a' の表面粗度を比較している。含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a' の表面テクスチャは、ホイルのものとはほぼ同一であり、これは、硬質プレス表面が雲母粒子および樹脂を立体配座表面 (conformational surface) 内に移動させることができるということを示している。事実、エンボス加工は極めて完全であり、そのため、ブランド名を表わすのに用いられたホイル内にスタンピングされた 15 マイクロメートルのドットのアレイは、含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a' の表面に複製された。含浸済み US サマイカ雲母紙 102 a' の粗度平均は、約 300 nm、つまり a-Si 被着に必要とされるものの 30 倍であった。この高忠実度のエンボス加工能力は、圧密の間に平滑エンボス加工方法を使用することにある、表面品質の問題を満たすのに用いることができる別の方法が存在するというを示唆していた。この平滑化プロセスは、付加的なシルセスキオキサン適用ステップとそれに続く連続的ローラー、静止プレスまたはその他のエンボス加工 / 平滑化方法を含んでいてもよい。さらに、特定の利用分野のための所要表面粗度を達成するために、充填された雲母紙 102 に対し付加的なシルセスキオキサン 106 の平坦化層を適用してもよい。

20

30

#### 【0037】

##### 硬化の機械的評価

充填済み雲母紙 102 の試料がひとたび加熱され圧力下で硬化されたならば、パッケージの故障を判定するため、硬化の進行度を監視するための非破壊的方法が望まれた。含浸済み雲母紙 102 の複合試料がその破壊なく受けた硬化の量を測定する方法が、図 2 K の中に示されたもののような片持ち幾何形状 210 を用いて実証された。ここでわかるように、含浸済み雲母紙 102 の試料は、支持体 / 壁 210 に付着された一方の端部とおもり 212 に付着されたもう一方の端部を有している。この試験は、含浸済み雲母紙 102 が荷重の下にある場合に曲がる度合の尺度である弾性たわみ  $f_B$  を決定する。弾性たわみ  $f_B$  は以下のように定義される：

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

式中、F = 含浸済み雲母紙 102 の先端に作用する力、

40

50

L = 含浸済み雲母紙 102 の長さ、

E = 弾性係数、

I = 慣性面積モーメント

(E \* I) は、含浸済み雲母紙 102 の剛性である。

【0038】

ここでわかるように、含浸済み雲母紙 102 のたわみは、含浸済み雲母紙 102 の剛性に反比例する。この関係は、以下のように表わすことができる：

$$f_B \propto 1 / \text{剛性}$$

【0039】

含浸済み雲母紙 102 が硬化するにつれて、剛性は増大し、かくしてたわみも同様に硬化度に反比例する。この関係は以下のように表わすことができる：

$$f_B \propto 1 / \text{「硬化度」}$$

【0040】

次に、印加された質量荷重についてのたわみを測定することにより、含浸済み雲母紙 102 の 4 つの試料についてのさまざまな温度における硬化時間と  $f_B$  の関係を表わす曲線が、図 2 L に示されているように構築された。この調査における試料は 5 cm × 5 cm であり、質量は 6.452 g であった。たわみは、試料中のねじれがほとんどまたは全くない状態できわめて均等であった。

【0041】

このプロットにおいては、200 で硬化された含浸済み雲母紙 102 の 2 つの試料は、まず最初に、粗たわみ (raw deflection) のわずかな増加を示し、その後より長い時間でたわみのわずかな減少を示すということが認められる。かくして、この低い温度で硬化されたこれら 2 つの試料についての合計たわみ変化 (最初から最後の時間 t まで) は、およそゼロであった。しかしながら、235 で硬化されたその他 2 つの含浸済み雲母紙 102 の試料からは、追加された硬化時間でたわみの定常な落ち込みがみられた。ここで、合計たわみ変化は多大であり、200 ~ 400 秒の硬化時間の後 6 ~ 10 mm の大きさであった。

【0042】

この分析をより容易なものとするため、両方の温度における剛性変化 % ( % EI ) 対時間のマスター曲線が、以下のようになるように構築された (図 2 M に示されたグラフも参照のこと)：

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

式中、 $EI_t$  = 時間 t における剛性変化、

$EI_0$  = 時間 0 における初期剛性、

$f_{B_0}$  = 時間 0 における初期たわみ、

$f_{B_t}$  = 時間 t におけるたわみ。

【0043】

図 2 M に示されているグラフから、より低い 200 の硬化温度については、420 秒までの硬化時間について基本的にいかなる変化もない (または非常にわずかな変化しかない) ということが観察できる。一方、235 というさらに高い硬化時間については、硬化時間が追加されるにつれて試料の含浸済み雲母紙 102 の剛性が増大したことは明白である。これら 2 つの曲線の勾配を単純に比較すると、235 での反応速度 (剛性増加) が 200 での反応速度のほぼ 7 倍であったことがわかる。

【0044】

光吸収分光法

ヒューレット・パッカード (Hewlett Packard) 8453 分光計を用いて 300 ~ 1100  $\mu\text{m}$  のスペクトル範囲にわたり光吸収について、含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' を評価した。ヒューレット・パッカード 8453 分光計は、電磁スペクトルの UV および可視領域内の光を吸収するにつれての分子の電子遷移をプローブ

10

20

30

40

50

探查することによって機能する。この試験は、透過型ディスプレイコンポーネントでは、可視範囲内での特定の吸収ピークが与えるあらゆる色を最小限におさえ、かつ合計透過を最大限にすることが望ましいことを理由として実施された。しかしながら、基板内部の幾分かの光学散乱度は、O L E D光抽出またはその他の目的のために有益であるかもしれない。この試験を実施するために、含浸されたU S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' (厚さ 8 0 マイクロメートル) および含浸済みコジェビ雲母紙 1 0 2 b ' (厚さ 1 5 マイクロメートル) を、分光計から約 5 c m のところで試料ホルダ内に取付けた。この試験で使用されたシルセスキオキサン 1 0 6 は、表 3 に指示されている通りの組成 # 1 を有していた。スペクトルは図 2 N に示されている。

#### 【 0 0 4 5 】

ここでわかるように、スペクトルは、U V から青への吸収テールならびに 6 0 0 および 8 0 0 n m 近くの小さな吸収を示す。より有意であるのは、全体的減衰がかなり高く、より薄いコジェビ雲母紙 1 0 2 b ' についての透過は 1 5 % 未満、そして U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' については 3 % 未満であった。そして、厚さについて正規化された場合、減衰は、含浸済み雲母紙の 2 つの試料 1 0 2 a ' および 1 0 2 b ' 間でほぼ等しいものであった。図 2 O は、積分球検出器の備わった日立 U V / V I S 分光計を用いて含浸済みコジェビ雲母紙 1 0 2 b ' 上で吸収実験を反復することにより測定された、テクスチャード加工済み試料 1 0 2 a ' および 1 0 2 b ' の光散乱の影響を示している。この試験においては、プロット内の最高測定値は、積分球検出器で得られ、プロット内の最低測定値は標準透過率検出器設備で得られた。この試験は、含浸済みコジェビ雲母紙 1 0 2 b ' の後方に散乱した光を捕捉するように設計されており、従って減衰は、吸収、前方散乱および反射損失に起因すると考えられた。図 2 O を見ればわかるように、U V テールからの強い吸収度は青色における透過に影響を与えたが、合計透過はなおも 8 0 % 近くであった。散乱は、光経路内部の多数の屈折率差から生じると考えられた。残念ながら、試料の複合雲母紙 1 0 2 b ' は、シルセスキオキサン 1 0 6 と雲母紙 1 0 2 が同じ屈折率を有するように完全に同調されておらず、その結果、数多くの反射界面が存在し、これが光数の大部分を占めていた。

#### 【 0 0 4 6 】

##### 熱膨張

図 2 P は、ダイナミック・メカニカル ( D y n a m i c M e c h a n i c a l ) 分析器によって測定された通りの、含浸済み U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' の膨張挙動を示すグラフである。この試験においては、含浸済み U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' の 2 x 2 c m 片を 2 0 ~ 3 0 0 の温度範囲にわたる寸法変化について測定した。加熱曲線 2 1 4 および冷却曲線 2 1 6 の両方において線形応答が観察され、いかなるヒステリシスも観察されなかった。このことは、含浸済み U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' が測定中に締め固めされないことを表わしていた。これは寸法上の安定性を示している。曲線 2 0 2 および 2 0 4 の勾配から、膨張係数の値は 7 p p m / であるものと計算された。

#### 【 0 0 4 7 】

この特定の含浸済み U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' の C T E は、無機シルセスキオキサン 1 0 6 の膨張によって支配され、そのためケイ素層に関する膨張ペナルティ ( e x p a n s i o n p e n a l t y ) はわずか 3 p p m / にすぎなかった ( ケイ素は約 4 p p m / の膨張を有する ) 。これとは対照的に、大部分の重合体基板は、2 0 p p m / の範囲内にある高い膨張により特徴づけられている。かくして、従来の重合体基板上に 2 0 0 で被着される非晶質ケイ素製品について導出された応力を含浸済み U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' 上の 3 0 0 の被着プロセスの場合と対比して予想すると、( モジュラスの差を無視し重合体フィルムおよび含浸済み雲母紙 1 0 2 a ' についてのそれぞれの比例する C T E \* T 値すなわち重合体基板については [ 2 0 0 - 4 0 ] \* 1 8 0 、含浸済み雲母紙 1 0 2 a ' については [ 7 0 - 4 0 ] \* 2 8 0 を計算することにより推定されるように ) 、重合体基板において 3 . 5 倍高い応力が示される。

#### 【 0 0 4 8 】

## ヘリウム浸透

複合 / 含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' のシートを固定具内に設置し片面を He で加圧しもう一方の面を排気することにより、ヘリウム浸透を測定した。試料の複合雲母紙 102 a' および 102 b' を通過したヘリウムを、次に残留気体分析装置で測定した。この測定に先立ち、システムの完全バージを確実にを行う一助となるよう約 14 時間、試料の複合雲母紙 102 a' および 102 b' を排気した。ヘリウムの破過までの時間を測定することにより、比較用浸透挙動を推定した。実際、これは、酸素および水の浸透についての代理測定であり、ヘリウムの拡散率をはるかに高いことからヘリウムの測定によって迅速な評価が可能になるという考えに基づく。

## 【0049】

図 2 Q は、フレキシブルディスプレイの中で使用できる複数のタイプの有利な材料について測定されたヘリウム流束を示す。従来のトパーズ (Topaz) 重合体基板は、その他の重合体システムと比べた場合かなり低い拡散率を提供することがわかっている高温重合体である。合計 4 つの US サマイカ雲母紙 102 a' およびコジェビ雲母紙 102 b' 試料についてのヘリウム流束測定値が、75 マイクロメートルの厚さをもつ従来のコーニング (Corning) 0211 マイクロシート (Micro sheet) ガラス基板を用いて行なわれた測定と共にプロットされた。このタイプの拡散率測定においては、流束が拡散率に正比例し、厚さに対し反比例することを認識すべきである。測定された試料のうち 2 つのコジェビ雲母紙 102 b' は、その他の試料の厚さが 80 マイクロメートル (US サマイカ雲母紙 102 a') から最高 500 マイクロメートル (トパーズ重合体基板) までの範囲内であったのに対し、15 マイクロメートルと群を抜いて最薄であった。この測定の 2 つの局面、すなわち、(時間あたりのヘリウム信号の初期勾配により示される通りの) 薄い試料を通してのヘリウムの拡散速度、および定常状態流束が特に重要である。類似の試料についてはこれらの値は互いに相関関係を有していたが、類似ではない試料については、これらの値の各々を定性的に調査することが必要であった。結果は、低い拡散率のマイクロシートガラス基板とかなり浸透性の高い重合体基板の中間位置を、含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' が占めていることを示した。1 つのケースにおいては、試料の US サマイカ雲母紙 102 a' (複合材 A) は、非常に低いヘリウム流束を示し、これは、マイクロシートガラス基板にきわめて近いものであった。別のケースにおいては、US サマイカ雲母紙 102 a' (複合材 B) および 2 つのコジェビ雲母紙 102 b' は各々、より実質的なものであるヘリウム流束を有していたが、これは、試料の雲母紙 102 a' および 102 b' がトパーズ重合体基板より 6 ~ 33 倍薄いものであるにもかかわらず、トパーズ重合体の流束の 1 / 10 以下であった。

## 【0050】

図 2 R は、時間の関数としての複数の含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' の相対的 He 浸透のプロットである。ここでわかるように、(厚さが 5 分の 1 であった) プレス加工された雲母紙 102 a' および 102 b' の性能は、高い浸透率の US サマイカ雲母紙 102 b' (図 2 Q に示されている複合材 B) と類似していた。さらに、300 で 10 時間、コジェビ含浸済み雲母紙 102 b' の 1 つを経時変化させることにより、流束は約 6 倍に増大したことがわかる。注釈: この試験で使用された低い屈折率のシルセスキオキサン 106 をより高い屈折率のシルセスキオキサン 106 と交換したとすると、流束はさらに 2 分の 1 に削減され得たと考えられている。

## 【0051】

浸透試験の定性的評価の間に見られた試験対象の複合含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' の挙動は、それらが (ポリプロピレン基板よりも 1 ケタ優れたものであることがわかった) トパーズ重合体基板よりも実質的に低い浸透速度を有することを示した。ただし、究極的な性能は、複合含浸済み雲母紙 102 a' および 102 b' の特定の加工によって左右されるように思われた。例えば、浸透は欠陥に敏感であり、試験された雲母紙 102 a' および 102 b' で観察された変動の多くが、最適化度の低い加工に起因するものと考えられた。実際、さらなる実験から、含浸済み雲母紙 102 における He 浸透速

10

20

30

40

50



度が、基板の表面粗度の影響を受ける可能性があり、これにより、試験用器具内のヴィトン ( V i t o n ) ガスケットと基板の間のギャップを通した試料含浸済み雲母紙 1 0 2 のまわりの浸透が可能となりうるということがわかった。類似の複合材基板で、U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' 複合材 A について得られた性能のいくつかの複製が実証されてきた。さまざまなシルセスキオキサン 1 0 6 の浸透速度はわかっていない ( これらがシリコーンおよび重合体に比べてはるかに網状化した構造であることに起因する ) もの、これらが著しく優れた浸透抵抗性を有することが発見されたのは当然であった。

#### 【 0 0 5 2 】

##### 熱重量分析による熱耐久性

この試験においては、部分的に硬化したコジェビ含浸済み雲母紙 1 0 2 b ' について熱重量分析を実施した。コジェビ雲母紙 1 0 2 b の複数の試料にシルセスキオキサン 1 0 6 を噴霧により含浸させ、その後試験前に 1 時間 1 3 0 まで予備硬化させた。図 2 S は、質量損失事象が 2 6 0 、 5 3 7 および 6 0 0 超を中心としていた、2 0 ~ 1 0 0 0 の温度範囲にわたる熱重量分析結果を示すグラフである。ここでわかるように、部分硬化した雲母紙 1 0 2 b ' は、実験全体を通して 1 0 % の重量損失を示した。シルセスキオキサン 1 0 6 は試料の合計重量の約 3 0 % を構成していることから、損失重量の全てが有機基の焼き払い ( b u r n o f f ) に由来していたという仮定に基づいて、このことは、含浸済み材料 1 0 6 中の約 3 0 % の重量損失と相関関係を有していた。グラフ内の示差的トレースは、質量損失事象が次に 3 つの部域内で発生することを示した：

1 . 試料が完全に硬化するにつれての水の除去に対応する、2 0 0 ~ 3 0 0 での約 2 % の損失。試料は、当初の水除去のためこれらの温度において熱安定性があるものと予想された。

2 . シルセスキオキサン 1 0 6 のマトリクス相からのメチルおよびフェニル基の分解に起因する 4 0 0 ~ 7 0 0 での約 7 % の損失。

3 . 7 0 0 超で約 0 . 5 ~ 1 % の損失が、シルセスキオキサン 1 0 6 の連続的酸化、または雲母紙 1 0 2 の脱水に対応していた可能性がある。

#### 【 0 0 5 3 】

これらの結果は、複合含浸済み雲母紙 1 0 2 a ' および 1 0 2 b ' が、網状組織を完全に凝縮させるために 2 5 0 近くで加工されるべきであり、潜在的にはこれらを 4 0 0 近くの温度で加工することができるという概念を強調した。

#### 【 0 0 5 4 】

##### 熱経時変化による熱 S E M 耐久性

含浸済み U S サマイカ雲母紙 1 0 2 a ' および含浸済みコジェビ雲母紙 1 0 2 b ' の試料をまず最初に 1 6 分間 1 3 0 で、次に 1 0 分間 1 8 0 で硬化させることによって、これらの試料についての熱耐久性試験を行なった。予備硬化させた含浸済み雲母紙 1 0 2 a ' および 1 0 2 b ' を次に、異なる温度でさまざまな時間、箱形炉の中で経時変化させた。熱処理の前後に、含浸済み雲母紙 1 0 2 a ' および 1 0 2 b ' の質量を監視した。さらに、変色またはテクスチャ変化があった場合には、熱処理前にこれを監視した。この試験の結果は、表 4 および 5 に提示されている。

10

20

30

【表 4】

表 4 (USサミカ雲母紙 102a') \*

試験	初期重量	最終重量	損失/利得%	コメント
85/85 24時間	.2317	.2316	-0.04%	変色なし。ブリスタリングなし。テクスチャの剛性がより高く、未処理試料と同様、脆性の変化なし。
85/85 1週間	.2198	.2182	-0.7%	変色なし。ブリスタリングなし。テクスチャは、85/85 24時間の場合より剛性が高い。脆性の変化なし。
200° C 10時間	.2522	.2499	-0.9%	変色なし。ブリスタリングなし。テクスチャの剛性はより高い。脆性はわずかに低い。
250° C 10時間	.2101	.2085	-0.8%	変色なし。中央に小さいブリスタ。テクスチャは200/10時間の場合より剛性がわずかに高い。脆性は 200/10時間の場合と同じ。
300° C 1時間	.2484	.2450	-1.4%	変色なし。1/2の試料上に幾つかの小さなブリスタあり。剛性は200/10時間の場合と同じ。脆性は250/10時間の場合よりわずかに高い。
300° C 10時間	.2500	.2467	-1.3%	変色なし。1/2の試料上に幾つかの小／中ブリスタあり。300/1時間の場合より剛性はより高く、脆性はより低い。
RT H <sub>2</sub> O浸漬 24時間	.2067	.2075	+0.4%	未処理試料と同じ。
100° H <sub>2</sub> O 浸 漬 4時間	.2581	.2602	+0.8%	変色なし。テクスチャは柔らかい。可撓性が最低、亀裂を発生させずに曲げるのが最も困難。60° ×2時間の加熱後、試料重量は0.2582g。

\*使用された特定のシルセスキオキサン 106は表3の組成#1を有していた。

10

20

30

【表 5】

表 5 (コジェビ雲母紙 1 0 2 b') \*

試験	初期重量	最終重量	損失/利得%	コメント
85/85 24時間	0.0832	0.0827	-0.6%	特徴づけされていない試料と比較して、透明性、テクスチャまたは脆性の変化なし。
85/85 1週間	.0799	.0795	-0.5%	透明性の変化なし。特徴づけされていない試料と比較して、剛性、脆性がより高い。
200° 10時間	.0781	.0768	-1.7%	透明性の変化なし。剛性、脆性がわずかにより高い。
250° 10時間	.0917	.0895	-2.5%	透明性の変化なし。剛性、脆性がより高い。
300° 1時間	.0812	.0798	-1.7%	透明性の変化なし。テクスチャの剛性はより高く、脆性の変化なし。
300° 10時間	.0946	.0923	-2.4%	透明性の変化なし。テクスチャの剛性はより高く、脆性は増大。
350° 10時間	.0868	.0839	-3.3%	透明性の変化なし。テクスチャの剛性は増大傾向、脆性は300° /10時間の場合に等しい。
400° 10時間	.0848	.0811	-4.4%	透明性の変化なし。剛性は400° /10時間の場合より高い。脆性は300° /10時間の場合に等しい。
450° 10時間	.0860	.0803	-6.6%	透明性の変化なし。剛性はるかに高い。脆性は300° /10時間の場合に等しい。
500° 10時間	.0845	.0811	-4.0%	未処理試料と比較してわずかに暗く反射性がより高い。剛性および脆性は450° /10時間の場合と同程度。
550° 10時間	.0905	.0844	-6.8%	はるかに暗く、色むらのある外観。テキストはまだ十分に読解可能。剛性および脆性が非常に高い。他の試料が耐えた応力下で亀裂発生。
800° 10時間	.0802	.0725	-9.6%	灰黒色、紙が巻き上がり、テキストの読解困難。剛性及び脆性は極めて高いが、それでもまだ容易に曲がる。
RT H <sub>2</sub> O 浸漬 24 時間	0.0851	0.0867	+1.9%	透明性、テクスチャまたは脆性の変化なし。
100° H <sub>2</sub> O 浸漬 4時間	.0806	.0824	+2.2%	透明性の変化なし。RT試料と比較してテクスチャはわずかにより柔らかく、脆性はより高い。

\*使用された特定のシルセスキオキサン 1 0 6 は表 3 の組成 # 1 を有していた。

## 【 0 0 5 5 】

含浸済み雲母紙 1 0 2 a' および 1 0 2 b' の試料が完全に硬化しなかったことを考えると、より穏やかな条件（水浸漬 8 5 / 8 5、最高 3 0 0 で最長 1 0 時間の曝露）下での挙動は、きわめて良好であった。

## 【 0 0 5 6 】

化学的耐久性

両方のタイプの含浸済み雲母紙 1 0 2 a' および 1 0 2 b' をまず最初に 4 5 分間 1 5

10

20

30

40

50

0 そして30分間180 で硬化させ、その後硬化した含浸済み雲母紙102a'および102b'を一連の化学的曝露に付すことによって、これらの雲母紙についての化学的耐久性試験を実施した。半導体の利用分野において遭遇する可能性のある異なるタイプの加工環境をシミュレートするために、異なる曝露が選択された。

#### 【0057】

#### 化学的抵抗性研究

薄いコジェビ含浸済み雲母紙102b'の複数の試料(ここで使用されたシルセスキオキサン106は表3中の組成#1を有していた)を1時間、化学的処理マトリクスに曝露させた。その後1時間試料を60 のオープン内で乾燥させ、再度秤量し、外観およびテクスチャの変化について観察した。さらに、この要領で加工されなかった薄型コジェビ含浸済み雲母紙102b'の試料が2つ存在し、これらを代りにアセトンとイソプロピルアルコールで処理し、再度秤量する前に1時間空気乾燥させた。この試験の結果は表6に示されている。

#### 【表6】

表6

化学的処理	質量変化	外観	テクスチャ
ITOエッチング	-1.64%	変化なし	変化なし
Alエッチング	+7.38%	変化なし	より可撓性がありより柔らかい
1M KOH	-10.95%	わずかに暗い	より厚い感触
アセトン	-5.49%	変化なし	変化なし
IPA	-0.68%	変化なし	変化なし
フォトレジスト剥離剤	-18.85%	より暗く、より不透明で退色あり	より粗く、乾燥度がより高い。可撓性が少ない。
フォトレジスト現像剤	-6.29%	わずかにより暗い	より粗い、より厚い感触

註:

ITO = v/vで18.5%のHCl; 4.5%のHNO<sub>3</sub>; 77%のH<sub>2</sub>O

Al = v/vで64%のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 8%のHNO<sub>3</sub>; 10%のCH<sub>3</sub>COOH

フォトレジスト剥離剤 = Shipley Microposit Remover 1165

フォトレジスト現像剤 = Shipley Microposit 351 Developer

#### 【0058】

ここでわかるように、塩基曝露における耐久性は、サンプリングされたコジェビ雲母紙102b'の質量損失および分解を引き起こした。これは、薄型コジェビ雲母紙102bにおける一次雲母相の耐久性の低さに起因する可能性が高かった。これとは対照的に、酸および有機曝露はさほど厳しくなかったが、強リン酸は実際マトリクスの幾分かの軟化を引き起こした。

#### 【0059】

シルセスキオキサンベースの複合材のためには、出発材料としてその他の多孔質形態を使用してもよい。以下の実施例は、可撓性材料100を形成するための前述のプロセスが、無機組成においても多孔率の量および形態においても、多孔質無機形態を広く包含できるということを示している。例えば、シルセスキオキサン106を日本板硝子(Nippon Sheet Glass)製の市販の紙(TGP-010)の中に含浸させることによって、可撓性テープ100が調製された。この実験は、かなり高密度の雲母紙102(前述の通り)から非常に多孔質のガラス繊維紙102(後述の通り)に至るまでの加工能力全般を実証するために行なわれた。この実験は同様に、無機充填材および形状といっ

たようなパラメータにより、充填された多孔質ガラス繊維紙 100 の特性がいかに影響されるかをも実証した。この実験においては、使用された TGP010 紙 102 は、90% 超の多孔率を有する押出し加工された短繊維であった。紙 102 の試料を切断し、シルセスキオキサン樹脂 106 の目標含浸体積をセットするべく秤量した。最終的硬化済み複合材 100 の目標重量は、原初繊維紙 102 のマット重量の 8.2 倍であり、これは、紙 102 の内部の細孔 104 を充填するためにどれほどのシルセスキオキサン樹脂 106 が必要とされるかを表わしていた。

#### 【0060】

次に、表 3 から処方物 2 として、所要量のシルセスキオキサン樹脂 106 を調製した。シルセスキオキサン樹脂 106 を一晚乾燥させ、秤量した。次に、シルセスキオキサン樹脂 106 を、処方物の調製されたままの状態の質量の 0.914 倍まで希釈した。適切な樹脂対ガラス繊維比を提供するべく、紙 102 に繊維マット 1 グラムあたり 19.4 g の希釈したシルセスキオキサン樹脂を配合した。紙がきわめて脆いことから、紙 102 をセッター上に支持させながら、紙 102 にゾル 106 を浸漬させた。各々規定の希釈樹脂 106 体積の約半分を用いる 2 回の配合手順が必要とされ、それに続いて 12 時間室温で乾燥させた。その後、充填された紙 102 を 10 分間、200 で真空オープン内で予備硬化させ、これにより、粘着性の可撓性テープが残った。

10

#### 【0061】

最終的な硬化および表面形成のためには、充填されたテープ 102 が剥離パッケージ内の 2 層の間に置かれるホットプレス方法が用いられ、ここで各々の層には、アルミニウムホイルテープの 1 層とポリイミドフィルムの 1 層が含まれていた。次に組立てられたパッケージを、カルバー (Carver) 油圧プレス内の平行なホットプラテン間に置き、1~2 分間、250 で均衡化させた。その後、プラテンに対し約 100~1000 ポンド (約 45~454 kg) または典型的に約 100~200 psi (約 690~1380 kPa) を印加し、パッケージを 30 分間 250 で加圧下に保持した。その後圧力を解除し、剥離パッケージを冷却した。(無色でわずかに半透明のテープ 100 である) ガラス繊維充填樹脂 100 を、A1 ホイルおよびカプトンフィルムから剥ぎ取った。このパッケージでは、A1 ホイル表面は比較的平滑であり、カプトン表面はプレスプロセス中に粗度を防止するのに役立った。代替的なホットプレスパッケージオプションとしては、(1) 両方の表面上により多くの残留紙テクスチャを保持する 2 つのカプトン層を使用すること、または (2) A1 ホイルの厚さ変動に起因して全圧力を受けず、従って平滑な表面に完全に適合しないテープ 102 の領域を導く可能性のある 2 層のホイルを使用することが含まれる。

20

30

#### 【0062】

図 2 T は、十分に分散した低いガラス繊維画分を示す、結果として得られた充填済みテープ 100 の横断面の SEM を示している。ガラス繊維は、より暗いシルセスキオキサン 106 マトリクス内で白色の特長として写っている。複合材テープ 100 は可撓性であり、7 mm のシリンダ全体にわたる多数の曲げに耐えることができる。光吸収試験は、ガラス繊維 102 とシルセスキオキサン 106 の屈折率不整合から生じる散乱損失と共に、スペクトル的に中間の色を示した。CTE は、25~30 ppm/ であるものと測定され、これは、短繊維からの複合効果がほとんどない状態で、シルセスキオキサン 106 の膨張を反映していた。

40

#### 【0063】

代替的な一実施形態においては、別の形態の可撓性充填複合材 100 を実証するために、カーボンナノチューブ紙 102 を使用した。この実施形態においては、表 3 からの処方 2 としてシルセスキオキサン 106 を調製した。一晚乾燥した後、シルセスキオキサン 106 を 10 分間、カーボン紙と共に 140 まで加熱した。その後、真空下で 5 分間ゾル 106 上にカーボンナノチューブ紙ディスク 102 を浮遊させ、それからシステムを通過させた後、紙 102 をひっくり返して真空処理を反復した。システムの通気後、紙 102 を真空オープン中垂直方向に保持し、その一方でこれを 250 まで 1 時間加熱してシル

50

セスキオキサン 106 の硬化を完了させた。温度の上昇中に、一部のシルセスキオキサン樹脂 106 はカーボン紙 102 から外に流出した。硬化の後、結果として得たブラックテープ 100 は、革状で可撓性を有していた（当初 0.035 g の重さであった紙 102 がこのプロセスの後 0.498 g であったという点に留意されたい）。

#### 【0064】

もう 1 つの実施形態においては、雲母紙 102 を充填するために含浸用材料 106 としてケイ酸カリウムを使用した。1 つの試験においては、US サマイカ雲母紙 102 に、2.5 という  $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$  の重量比でケイ酸カリウムの 29% 固形分水溶液を含浸させた（注釈：PQ コーポレーション（PQ Corporation）は、そのカシル（Kasil）（登録商標）製品ライン内でさまざまなケイ酸カリウムを提供している）。溶液を、試料の US サマイカ雲母紙 102 a' の表面に塗布し、中に浸漬させた。その後試料の US サマイカ雲母紙 102 a' を室温で一晩空気乾燥させ、その後オープン内において 150 で乾燥させた。形成されたガラス表面に雲母紙 102 を固着するため、ケイ酸カリウム溶液 106 をはけ塗りを介してガラスに薄膜として塗布し、その後、その塗布面でガラスに対し雲母紙 102 を貼り付けた。その後、試料の US サマイカ雲母紙 102 a' を乾燥させ硬化させた。これは、隙間または空隙を含む無機材料を含浸させることのできる別の方法および材料システムの一例として役立つ。このタイプの複合材を製造するために必要とされる加工ステップは、1000 未満の温度にあり、300 超の温度に耐えることができかつ 5 cm 未満の曲げ半径を有する複合材を提供する。所望の場合、複数の付加的なステップを実施して、化学的硬化を行ない、含浸用材料の機械的耐久性を改変し、化学的耐久性を改変し、或いは又その局所的組成を改変することができる。

#### 【0065】

市販の含浸用材料の別の例は、ゲレスト（Gelvest）からハードシル（Hard Sil）（商標）AP のブランド名で販売されている。この含浸用材料は、最高 360 の耐用温度をもつ硬化性ポリシルセスキオキサン T - 樹脂である。

#### 【0066】

#### 結論

ディスプレイ技術における傾向は、コスト削減および新しい形状因子が将来において増々重要となることを示している。例えば、可撓性基板 102 のロールを連続するシーケンスで一連の加工ステーション内に通過させ、これにより製造効率を改善することのできる、ディスプレイのリールツーリール式加工が、多大なコスト削減方法とみなされている。引張り応力が加えられた状態で直径 30 cm のローラーの周囲における曲げに耐えることのできる可撓性基板 102 の能力は、最終的商品の性能のために望まれるその他の機械的特性に付加的な 1 つの必要条件を構成している。さらに、適正な靱性を維持しながら最終的ディスプレイを一定サイズに容易に切断する能力も重要である。さらに、ディスプレイの不活動状態が直径 2 cm 未満のロールである、スクロール形態でディスプレイを保管し得る新しい形のフレキシブルディスプレイが想定されている。ここでも又、この極度の可撓性は、画像処理の機能性にとって必要とされるその他の特性に付加的な必要条件である（表 1 参照）。これらの将来の技術を支持するために、受動および能動マトリクス電子部品を用いる透過型および反射型システム設計の OLED、電気泳動、コレステリック液晶およびケイ素技術を含めた、増大する多数のディスプレイ技術も開発されつつある。その結果、以下の特性の何らかの組合せを可撓性基板 100 内に有することが重要であると考えられている：（1）30 cm 未満、5 cm 未満、1 cm 未満または 0.5 cm 未満の半径に対する反復的曲げを可能にするための可撓性；（2）300 超、350 超または 400 超の a-Si 加工またはその他の電子部品を可能にするための熱耐久性；（3）透明性；（4）気体および水に対する低い浸透性；（5）20 ppm / 未満、10 ppm / 未満または 7 ppm / 未満の低い膨張；（6）半導体加工液に対する化学的耐久性；（7）85 / 85% RH といったような困難な使用条件下での安定性；（8）0.5 マイクロメートル未満、0.3 マイクロメートル未満または 0.1 マイクロメートル未満の表面粗度（Ra）値；（9）1000 未満、600 未満または 300 未満の複

合製造温度；(10)  $1.3 \text{ g/cm}^3$  超、 $1.6 \text{ g/cm}^3$  超、 $2 \text{ g/cm}^3$  超の密度；(11) 200 MPa 超の引張り強度；(12)  $1 \text{ cc/m}^2$  / 日未満、 $0.05 \text{ cc/m}^2$  / 日未満、 $0.001 \text{ cc/m}^2$  / 日未満（最大）の酸素透過速度；および(12)  $1 \text{ g/m}^2$  / 日未満、 $0.05 \text{ g/m}^2$  / 日未満、 $0.001 \text{ g/m}^2$  / 日未満（最大）の水蒸気遷移速度。ここでわかるように、本明細書で記述された例示的可撓性基板 100 は、実際、以下のいくつかの所望の有力な特性を有する：

- ・ CTE = 7 ppm / 、重合体基板よりもはるかに優れた Si に対する整合。
- ・ 重合体基板よりも(2~3 ケタ分)低いもののコーニング・マイクロシートガラス基板よりもはるかに高い He 浸透率。
- ・ 厚い方の US サマイカ雲母紙 102 a' については約 5 cm、薄い方のコジェビ雲母紙 102 b' については 5 mm という曲げ半径能力。
- ・ 質量損失または締め固めの無い、350 に対する熱安定性。
- ・ 1 週間の期間にわたる 85 / 85 % RH での経時変化による著しい影響無し。
- ・ 溶剤中での優れた化学的耐久性。
- ・ 500 未満の複合材製造温度。

#### 【0067】

図 3 は、本発明の別の実施形態に従ったガラス基板 300 上の保護コーティングとして使用されている可撓性基板 100 (含浸済み無機材料 100) の横断側面図である。例えば、ガラス基板 300 は、厚さが 50 ~ 100 マイクロメートルであり得、保護されていない表面の上に形成された電子デバイス(例えば OLED、半導体、RFID)を有することができる。この利用分野では、ガラス基板 300 は、全体的バリア性能を提供すると考えられ、可撓性基板 100 は耐スクラッチ性を提供すると考えられる。特に、可撓性基板 100 内の無機粒子は、ガラス基板 300 の表面まで欠陥が伝播するのを阻害することができる。そして可撓性基板 100 内の無機粒子は、穿刺物体の力を分布させることによってガラス基板 300 を保護することができる。

#### 【0068】

この概念を実証するため、2つの異なる材料すなわちケイ酸カリウムガラス 106 (例えば  $\text{SiO}_2 / \text{K}_2\text{O}$  重量比が 2.5 であるケイ酸カリウムガラス)およびゾル-ゲルシルセスキオキサン 106 をそれぞれ使用することによって、イーグル(Eagle)(登録商標)ガラス基板(コーニング社製)に対し2つの未含浸雲母紙 102 を接着させた。両方のケースにおいて、それぞれの固着剤 106 は雲母紙 102 に含浸させ、その後雲母粒子は硬化ステップ後にガラス基板 300 の表面に固着した。

#### 【0069】

別の試験においては、ケイ酸カリウムガラス 106 を用いて 75  $\mu\text{m}$  のコーニング 0211 マイクロシートガラス基板 300 に、未含浸の市販の雲母紙 102 をラミネート加工させた。その後、雲母紙がラミネート加工されたマイクロシートガラス基板 100 / 300 の上で、リングオンリング強度測定を行なった。さらに、同じ構成のその他の2つの試料セット(300 および 100 / 300)を紙やすりで研磨した。研磨は、ラミネート加工された雲母紙が存在する場合、それを有する試料面で行なわれた。3つの試料セット 300 および 100 / 300 全てを次に、研磨された面(存在する場合)に張力を加えた状態で強度試験した。図 4 は、これらの試料セット 300 および 100 / 300 の各々を破断させるのに必要な平均荷重(力)を比較するプロットである。研磨を受けたおよび受けていないラミネート加工済み試料 100 / 300 の試験の結果、類似の破壊荷重が得られた。ただし、裸の研磨済みガラス 300 の試験は、はるかに低い破壊荷重という結果をもたらした。

#### 【0070】

以下に記すのは、本発明の一部の利点、特徴および用途である：

1. 可撓性基板 100 は、今日用いられている従来の重合体基板に比べて改善された CTE、加熱能力、 $\text{O}_2$  および水バリア特性、機械的安定性を提供する。これらの特性は全て、最終的利用分野ならびに製造プロセスの両方において利点を提供する。その上、これ

らの設計における基板材料がその他の重合体基板に比べて低い $O_2$ および水浸透値を有するという事実は、潜在的に、低性能/低コストのバリア層108の使用を可能にする。

2. 可撓性基板100は、基板の耐久性、寿命、バリア層の微小亀裂に対する抵抗性および製造可能性(フォトリソグラフィによる)を有効に改善する高い寸法安定性を有する。

3. 可撓性基板100を薄いガラス基板300にラミネート加工することにより、未保護の薄型ガラス基板に比べ耐久性および耐スクラッチ性が改善される。

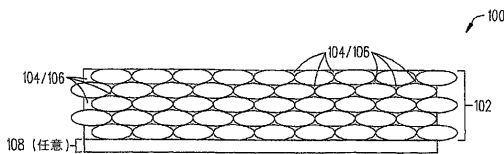
4. 可撓性基板100は改善された機械的耐久性を有し、存在する可能性のある何らかの表面および縁部欠陥の伝播に起因する破損に対しきわめて高い抵抗性を有する。このことの1つの結果として、潜在的に低コストの切断方法が、機械的耐久性または達成可能な曲げ半径を実質的に減少させずに使用されることになる。

10

#### 【0071】

本発明の2つの実施形態が添付図面の中に示され、以上の詳細な説明の中で記述されてきたが、本発明は開示された実施形態に制限されず、以下の請求の範囲により規定され定義されている通りの本発明の趣旨から逸脱することなく、数多くの再配置、修正および置換が可能であるということを理解すべきである。

【図1】



【図2B】

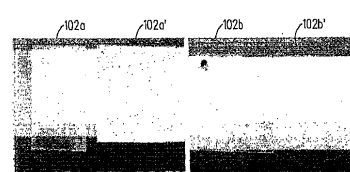


FIG. 2B

【図2A】

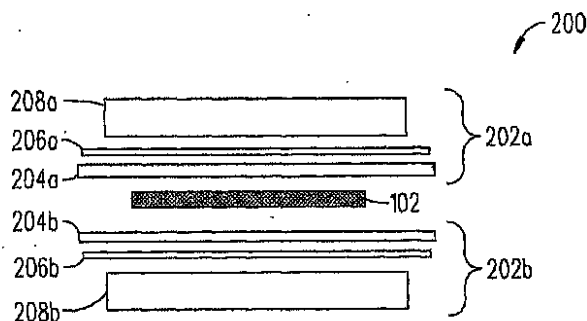


FIG. 2A

【図2C】

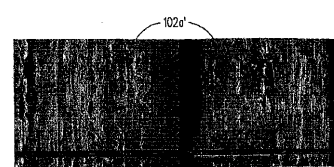


FIG. 2C



【図 2 D】

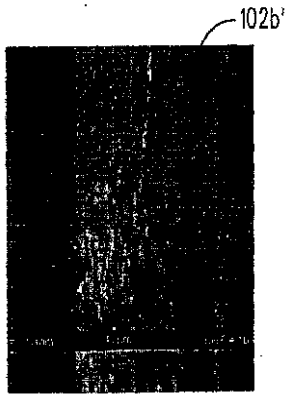


FIG. 2D

【図 2 E】



FIG. 2E

【図 2 H】

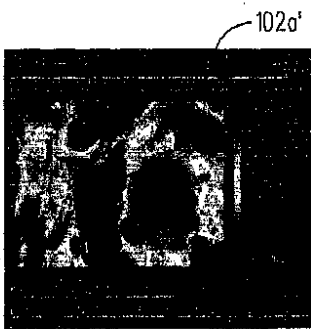


FIG. 2H

【図 2 I】

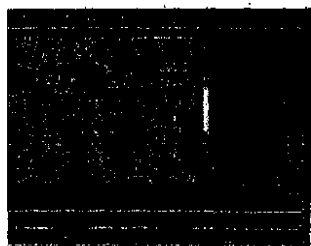


FIG. 2I

【図 2 F】

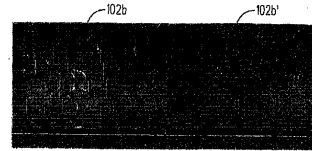


FIG. 2F

【図 2 G】

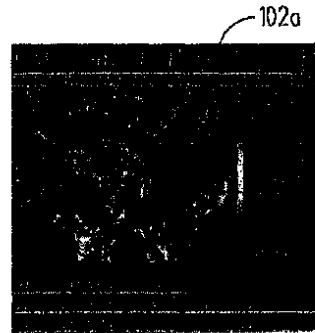


FIG. 2G

【図 2 J】

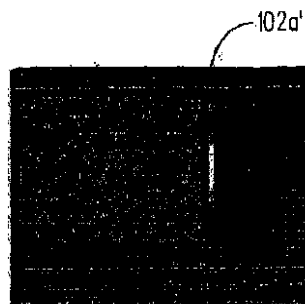
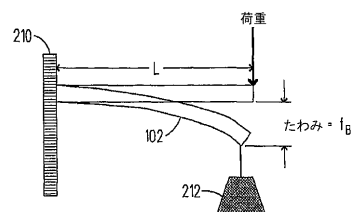
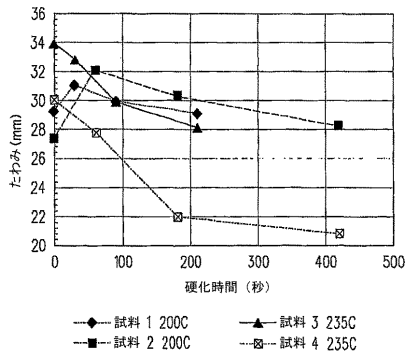


FIG. 2J

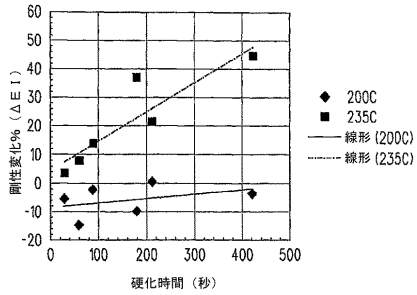
【図 2 K】



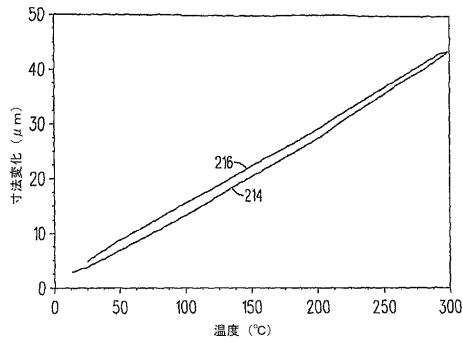
【図 2 L】



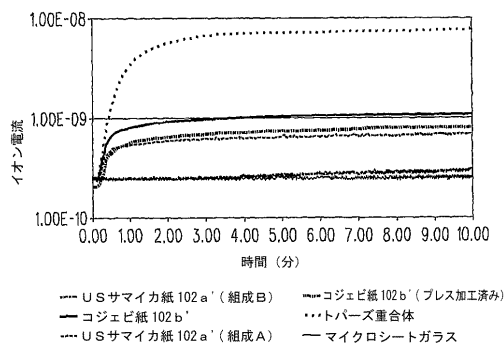
【図 2 M】



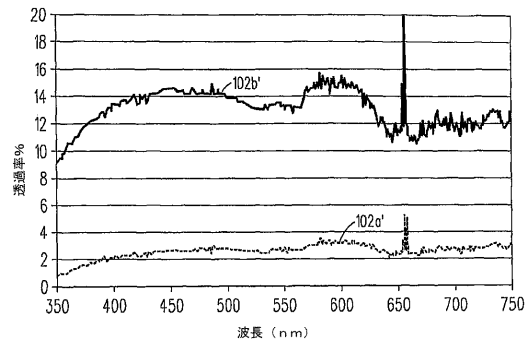
【図 2 P】



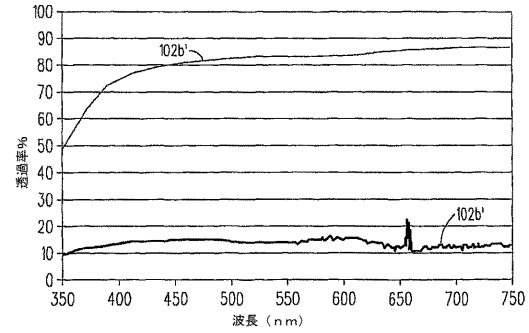
【図 2 Q】



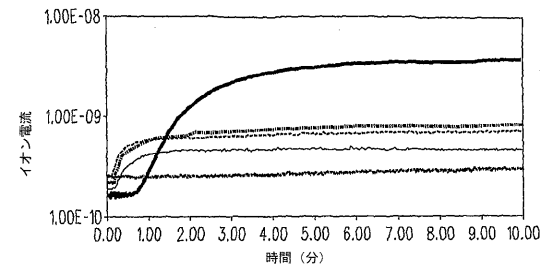
【図 2 N】



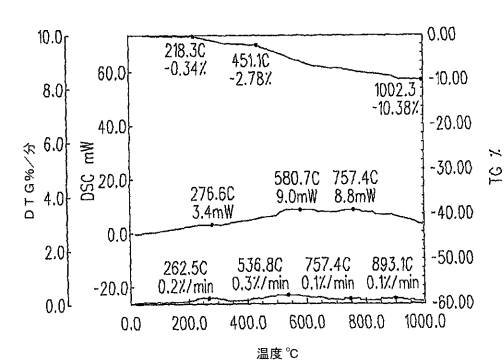
【図 2 O】



【図 2 R】



【図 2 S】



【図 2 T】

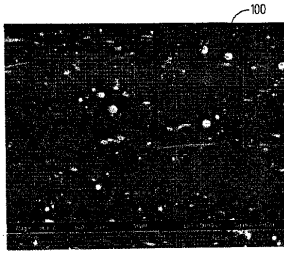


FIG. 2T

【図 3】

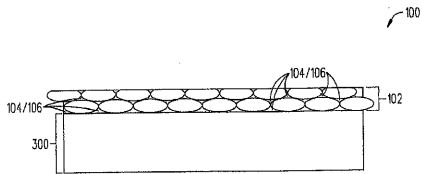
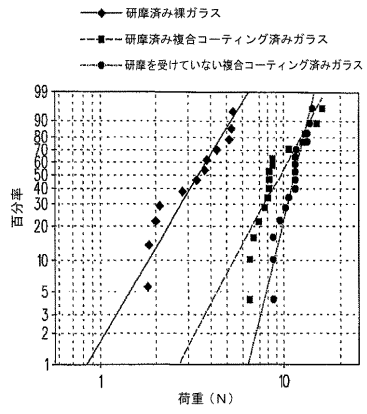


FIG. 3

【図 4】



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/US 07/16295																								
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B32B 5/02 (2007.10) USPC - 442/59 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																										
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) ? B32B 5/02 (2007.10) USPC ? 442/59 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST: @pd < 20060726 and (Impregnated with inorganic with paper)(ti,ab); @pd < 20060726 and (((paper or impregnated) with mica) and (surface adj1 roughness) or smooth)(bi) Google Scholar: : impregnated silica OR silicate "mica paper"; impregnated silsesquioxane "mica paper"																										
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 60%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 30%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X — Y</td> <td>US 2,953,466 A (BROWN) 20 September 1960 (20.09.1960) Col. 1 at lines 57-61; col. 3 at lines 5-19; col. 5 at line 74 to col. 6 at line 10; col. 6 at lines 13, 19-20, 26, 43 and 47-52; col. 8 at lines 42-48.</td> <td>1-2, 6-7, 9-10, 12, 14 and 17-18  3-5, 8, 11, 13, 15-16 and 19-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2,595,727 A (SWISS) 06 May 1952 (06.05.1952) Col. 4 at line 71 to col. 5 at line 1; col. 6 at lines 17-37.</td> <td>3-4, 15 and 27-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2,647,069 A (STRIKER) 28 July 1953 (28.07.1953) Col. 3 at lines 62-64; col. 3 at line 70 to col. 4 at line 1; col. 7 at line 68.</td> <td>5, 11, 16 and 25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2006/0214556 A1 (NISHIMI et al.) 29 September 2005 (29.09.2005) Table 1; para. [0010], [0041], [0052] and [0158].</td> <td>8, 19-21 and 24</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2,948,329 A (GAINES et al.) 09 August 1960 (09.08.1960) Col. 5 at lines 3-8.</td> <td>13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4,559,264 A (HODA et al.) 17 December 1985 (17.12.1985) Col. 2 at lines 44-47.</td> <td>22-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2005/0062409 A1 (YAMAZAKI et al.) 24 March 2005 (24.03.2005) Para. [0087] and [0091].</td> <td>22-28</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X — Y	US 2,953,466 A (BROWN) 20 September 1960 (20.09.1960) Col. 1 at lines 57-61; col. 3 at lines 5-19; col. 5 at line 74 to col. 6 at line 10; col. 6 at lines 13, 19-20, 26, 43 and 47-52; col. 8 at lines 42-48.	1-2, 6-7, 9-10, 12, 14 and 17-18  3-5, 8, 11, 13, 15-16 and 19-28	Y	US 2,595,727 A (SWISS) 06 May 1952 (06.05.1952) Col. 4 at line 71 to col. 5 at line 1; col. 6 at lines 17-37.	3-4, 15 and 27-28	Y	US 2,647,069 A (STRIKER) 28 July 1953 (28.07.1953) Col. 3 at lines 62-64; col. 3 at line 70 to col. 4 at line 1; col. 7 at line 68.	5, 11, 16 and 25	Y	US 2006/0214556 A1 (NISHIMI et al.) 29 September 2005 (29.09.2005) Table 1; para. [0010], [0041], [0052] and [0158].	8, 19-21 and 24	Y	US 2,948,329 A (GAINES et al.) 09 August 1960 (09.08.1960) Col. 5 at lines 3-8.	13	Y	US 4,559,264 A (HODA et al.) 17 December 1985 (17.12.1985) Col. 2 at lines 44-47.	22-28	Y	US 2005/0062409 A1 (YAMAZAKI et al.) 24 March 2005 (24.03.2005) Para. [0087] and [0091].	22-28
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X — Y	US 2,953,466 A (BROWN) 20 September 1960 (20.09.1960) Col. 1 at lines 57-61; col. 3 at lines 5-19; col. 5 at line 74 to col. 6 at line 10; col. 6 at lines 13, 19-20, 26, 43 and 47-52; col. 8 at lines 42-48.	1-2, 6-7, 9-10, 12, 14 and 17-18  3-5, 8, 11, 13, 15-16 and 19-28																								
Y	US 2,595,727 A (SWISS) 06 May 1952 (06.05.1952) Col. 4 at line 71 to col. 5 at line 1; col. 6 at lines 17-37.	3-4, 15 and 27-28																								
Y	US 2,647,069 A (STRIKER) 28 July 1953 (28.07.1953) Col. 3 at lines 62-64; col. 3 at line 70 to col. 4 at line 1; col. 7 at line 68.	5, 11, 16 and 25																								
Y	US 2006/0214556 A1 (NISHIMI et al.) 29 September 2005 (29.09.2005) Table 1; para. [0010], [0041], [0052] and [0158].	8, 19-21 and 24																								
Y	US 2,948,329 A (GAINES et al.) 09 August 1960 (09.08.1960) Col. 5 at lines 3-8.	13																								
Y	US 4,559,264 A (HODA et al.) 17 December 1985 (17.12.1985) Col. 2 at lines 44-47.	22-28																								
Y	US 2005/0062409 A1 (YAMAZAKI et al.) 24 March 2005 (24.03.2005) Para. [0087] and [0091].	22-28																								
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>																										
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           * Special categories of cited documents:            "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art            "&amp;" document member of the same patent family         </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																						
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																									
Date of the actual completion of the international search 20 November 2007 (20.11.2007)		Date of mailing of the international search report <div style="font-size: 1.2em; font-weight: bold;">13 DEC 2007</div>																								
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>																								

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 4 B 41/49 (2006.01)</b>		C 0 4 B 41/49	
<b>C 0 4 B 41/50 (2006.01)</b>		C 0 4 B 41/50	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ダウエス, スティーヴン ピー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング イー フォース ストリート 4

(72)発明者 フェールナー, フランシス ピー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング イー フォース ストリート 8 3

(72)発明者 ガドカリー, キショー ピー  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 1 4 ビッグ フラッツ オーチャード ドライヴ 1  
 5

(72)発明者 ガーナー, ショーン エム  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 9 0 5 エルミラ フォスター アヴェニュー 4 1 5

(72)発明者 クエサダ, マーク エイ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 9 4 5 ホースヘッズ アンブローズ ドライヴ 3

F ターム(参考) 4L055 AF01 AF03 AF04 AF44 AG04 AG05 AG99 BE10 BE20 EA07  
 EA08 EA20 EA27 EA29 FA13 FA18 FA19 GA01 GA38 GA50