



(10) 授权公告号 CN 106661227 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 22

(21) 申请号 201580044448.6

(22) 申请日 2015.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106661227 A

(43) 申请公布日 2017.05.10

(30) 优先权数据
20145605 2014.06.19 FI
62/014,149 2014.06.19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2015/050456 2015.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02015/193557 EN 2015.12.23

(73) 专利权人 英克伦股份有限公司
地址 芬兰02630艾斯波库多詹堤2 B

(72) 发明人 朱哈·连达拉 亚克·海基宁
剑倪·其玛

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 陶敏 臧建明

(51) Int.Cl.
C08G 77/14 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/00 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
G02F 1/1333 (2006.01)
H01L 33/56 (2010.01)

(56) 对比文件
EP 2485091 A1, 2012.08.08
CN 101111580 A, 2008.01.23

审查员 庞明娟

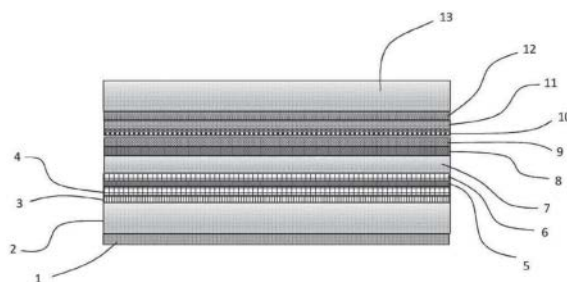
权利要求书7页 说明书23页 附图12页

(54) 发明名称

介电膜及其制造方法、显示器及其制造方法、组成物以及触控面板

(57) 摘要

本发明提供一种介电膜及其制造方法、显示器及其制造方法、组成物以及触控面板。所述制造介电膜的方法,包含提供基板,在所述基板上沉积硅氧烷起始材料及粒子,其中所述硅氧烷起始材料具有硅氧烷聚合物、硅氧烷寡聚物和/或硅烷单体,且其中所述粒子的平均粒度小于400纳米。在沉积之后,将热能和/或电磁能施加至硅氧烷粒子层以固化所述层且在所述基板上形成介电膜。形成的膜对可见光为光学透射的且透射至少80%的入射于其上的可见光,且为电绝缘的且薄层电阻为1000 Ω /sq或更大。因此,本发明可解决至少一部分与已知材料相关的问题。



1. 一种介电膜,包括:

形成于支撑基板上的介电层,包括硅氧烷聚合物及在所述硅氧烷聚合物内且平均粒度小于1微米的粒子,

通过聚合第一化合物及第二化合物制造所述硅氧烷聚合物,其中所述第一化合物具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$,其中a为1至3, R^1 为反应性基团,且 R^2 为烷基或芳基,且所述第二化合物具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$,其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团,且 R^5 为烷基或芳基,且其中b=1至2,且c=1至(4-b),

所述粒子包括硅、锌、铝、钪、镱、钨、钛硅、钛、锆、钇、镍、镍钴、钼、镁、锰、镧系元素、铁、铟锡、铜、钴铝、铬、铈或钙的氧化物,或所述粒子为氮化铝、氮化钽、氮化硼、氮化钛、氮化铜、氮化钼、氮化钨、氮化铁、氮化硅、氮化铟、氮化镓或氮化碳,

在所述硅氧烷聚合物中不具有-OH基团,在所述硅氧烷聚合物中不具有直接结合至Si的-H基团,

其中所述介电层对可见光为光学透射的且透射至少75%的入射于其上的光,且

其中所述介电层为电绝缘的且薄层电阻为 $1000 \ \Omega/\text{sq}$ 或更大。

2. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述介电层的薄层电阻为 $1 \times 10^5 \ \Omega/\text{sq}$ 或更大。

3. 根据权利要求1或2所述的介电膜,其中所述介电层的薄层电阻为 $1 \times 10^7 \ \Omega/\text{sq}$ 或更大。

4. 根据权利要求1所述的介电膜,其雾度低于5%。

5. 根据权利要求4所述的介电膜,其雾度低于2%。

6. 根据权利要求1所述的介电膜,其折射率为1.5至2.0。

7. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述粒子为平均粒度为400纳米或小于400纳米的纳米粒子。

8. 根据权利要求7所述的介电膜,其中所述纳米粒子的平均粒度为200纳米或小于200纳米。

9. 根据权利要求8所述的介电膜,其中所述纳米粒子的平均粒度小于50纳米。

10. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述粒子的平均粒度为25纳米或小于25纳米。

11. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述介电膜为包括电性绝缘部分及导电部分的光刻膜。

12. 根据权利要求1所述的介电膜,其透射至少85%的入射于其上的可见光。

13. 根据权利要求12所述的介电膜,其透射至少90%的入射于其上的可见光。

14. 根据权利要求13所述的介电膜,其透射至少95%的入射于其上的可见光。

15. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述支撑基板包括玻璃、石英、蓝宝石、有机聚合物或杂化有机-无机聚合物。

16. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述支撑基板包括聚对苯二甲酸乙酯或聚甲基丙烯酸甲酯。

17. 根据权利要求1所述的介电膜,其为显示器的一部分。

18. 根据权利要求17所述的介电膜,其为触控显示器的一部分。

19. 根据权利要求1所述的介电膜,其为OLED装置的一部分。

20. 根据权利要求17所述的介电膜,其为LCD显示器的一部分。
21. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述支撑基板为柔性基板。
22. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述硅氧烷聚合物包括有机芳基。
23. 根据权利要求22所述的介电膜,其中有机芳基为苯基。
24. 根据权利要求6所述的介电膜,其折射率为1.6至1.9。
25. 根据权利要求1所述的介电膜,其中所述介电膜为热稳定的,当加热至至少200℃时,质量损失小于4%。
26. 根据权利要求25所述的介电膜,其中所述介电膜为热稳定的,当加热至至少200℃时,质量损失小于2%。
27. 根据权利要求26所述的介电膜,其中所述介电膜为热稳定的,当加热至至少200℃时,质量损失小于1%。
28. 根据权利要求1所述的介电膜,其为接著剂。
29. 根据权利要求28所述的介电膜,其为触控显示器中的接著剂。
30. 一种制造介电膜的方法,包括:
提供基板;以及
在所述基板上沉积具有硅氧烷起始材料及粒子的组成物以形成硅氧烷粒子层,
其中所述硅氧烷起始材料包括硅氧烷聚合物,且
其中所述粒子的平均粒度小于400纳米;
其中将热能和/或电磁能施加至所述硅氧烷粒子层以固化所述硅氧烷粒子层且在所述基板上形成介电膜;
其中所述介电膜对可见光为光学透射的且透射至少80%的入射于其上的可见光;
且其中所述介电膜为电绝缘的且薄层电阻为1000 Ω/sq 或更大,其中所述硅氧烷起始材料不具有-OH基团,在所述硅氧烷起始材料中不具有直接结合至Si的-H基团,
其中通过聚合第一化合物及第二化合物制造所述硅氧烷聚合物,其中所述第一化合物具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$,其中a为1至3, R^1 为反应性基团,且 R^2 为烷基或芳基,且所述第二化合物具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$,其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团,且 R^5 为烷基或芳基,且其中b=1至2,且c=1至(4-b),
其中所述粒子包括硅、锌、铝、钪、镱、钨、钛硅、钛、锆、钪、钕、镍、镍钴、钼、镁、锰、镧系元素、铁、铟锡、铜、钴铝、铬、铯或钙的氧化物,或所述粒子为氮化铝、氮化钼、氮化硼、氮化钛、氮化铜、氮化钼、氮化钨、氮化铁、氮化硅、氮化铟、氮化镓或氮化碳。
31. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料在无溶剂的条件下与所述粒子一起沉积在所述基板上。
32. 根据权利要求30或31所述的制造介电膜的方法,其中所述粒子为平均粒度小于200纳米的氧化物纳米粒子,且其中所述介电膜的折射率为1.6至1.9。
33. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料不具有直接结合至硅的氢。
34. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料包括在硅氧烷主链中结合至Si的选自芳基和/或烷基的有机基团。
35. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷粒子层在固化之前以

及固化之后的质量损失小于4%。

36. 根据权利要求35所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷粒子层在固化之前以及固化之后的质量损失小于2%。

37. 根据权利要求36所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷粒子层在固化之前以及固化之后的质量损失小于1%。

38. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料为光交联性聚合物。

39. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料包括添加剂。

40. 根据权利要求39所述的制造介电膜的方法,其中所述添加剂为还原剂、稳定剂、表面活性剂、粘合促进剂和/或抗氧化剂。

41. 根据权利要求39所述的制造介电膜的方法,其中所述添加剂为热固化剂或光引发剂。

42. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述基板上的所述硅氧烷起始材料通过掩模或图案化光致抗蚀剂层暴露于UV光,以形成被未暴露区域中的软区域围绕的暴露于UV光的硬区域,接着选择性地移除所述未暴露区域以形成图案化的所述介电膜。

43. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述粒子的平均粒度小于50纳米。

44. 根据权利要求43所述的制造介电膜的方法,其中所述粒子的平均粒度小于25纳米。

45. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述组成物包括光引发剂。

46. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述组成物包括热引发固化剂。

47. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料经软烘烤,接着选择性地暴露于UV光,接着以显影剂移除选定区域。

48. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述介电膜的薄层电阻为1000 Ω/sq 或更大。

49. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述介电膜的薄层电阻为10000 Ω/sq 或更大。

50. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述介电膜透射至少85%的入射于其上的可见光。

51. 根据权利要求50所述的制造介电膜的方法,其中所述介电膜透射至少95%的入射于其上的可见光。

52. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料在低于120℃的温度下经热固化。

53. 根据权利要求52所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料在低于110℃的温度下经热固化。

54. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料在低于125℃的温度下经热固化且经紫外线固化。

55. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷粒子层在固化之后,当加热200℃30分钟时,质量损失小于4%。

56. 根据权利要求55所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷粒子层在固化之后,当加热200℃30分钟时,质量损失小于2%。

57. 根据权利要求56所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷粒子层在固化之后,当加热200℃30分钟时,质量损失小于1%。

58. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料包括为烯烃、炔烃、环氧、氧杂环丁烷或丙烯酸酯基团的官能性交联基团。

59. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料在硅氧烷聚合物内具有苯基及环氧基。

60. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料在硅氧烷聚合物内具有苯基及甲基丙烯酸酯基。

61. 根据权利要求30所述的制造介电膜的方法,其中所述硅氧烷起始材料在低于100℃的温度下经热固化且未施加紫外线。

62. 一种显示器,包括:

矩阵中的复数个像素,所述像素各自包括:

液晶层和/或发光二极管层;

复数个基板,其对可见光为光学透射;以及

接着剂,将第一基板粘结至第二基板且为形成的电绝缘材料,所述电绝缘材料的薄层电阻大于1000 Ω/sq 且包括硅氧烷材料及平均粒度小于400纳米的粒子,

且其中所述电绝缘材料为热稳定的,其中若加热至至少200℃,将具有小于2%的质量损失,所述硅氧烷材料不具有-OH基团,在所述硅氧烷材料中不具有直接结合至Si的-H基团,

其中通过聚合第一化合物及第二化合物制造所述硅氧烷材料,其中所述第一化合物具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$,其中a为1至3, R^1 为反应性基团,且 R^2 为烷基或芳基,且所述第二化合物具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$,其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团,且 R^5 为烷基或芳基,且其中b=1至2,且c=1至(4-b),

其中所述粒子包括硅、锌、铝、钇、镱、钨、钛硅、钛、锑、钐、镍、镍钴、钼、镁、锰、镧系元素、铁、铟锡、铜、钴铝、铬、铯或钙的氧化物,或所述粒子为氮化铝、氮化钽、氮化硼、氮化钛、氮化铜、氮化钼、氮化钨、氮化铁、氮化硅、氮化铟、氮化镓或氮化碳。

63. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述电绝缘材料为透射至少85%的入射于其上的可见光的光学透射层。

64. 根据权利要求62或63所述的显示器,其中所述电绝缘材料透射至少90%的入射于其上的可见光。

65. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述电绝缘材料的薄层电阻为10000 Ω/sq 或更大。

66. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述粒子的平均粒度小于50纳米。

67. 根据权利要求66所述的显示器,其中所述粒子的平均粒度小于25纳米。

68. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述复数个基板上具有液晶组件的所述第一基板以及作为覆盖基板的所述第二基板。

69. 根据权利要求68所述的显示器,其中所述复数个基板包括上面具有液晶元件的所述第一基板、上面包括电容式触控传感器的所述第二基板以及第三基板,所述第三基板为覆盖基板。

70. 根据权利要求62所述的显示器,其中LCD像素为扭曲向列液晶。

71. 根据权利要求69所述的显示器,其中提供第二接着层以粘结所述第二基板及所述第三基板。

72. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述像素为发光二极管像素。

73. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述像素为OLED像素。

74. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述像素为AMOLED像素。

75. 根据权利要求62所述的显示器,其中所述第一基板为柔性聚合物基板且显示器为OLED显示器。

76. 根据权利要求62所述的显示器,其为触控显示器。

77. 一种制造显示器的方法,包括:

提供上面具有像素元件的阵列的第一基板,其中所述像素元件各自包括液晶材料和/或发光二极管材料;

提供第二基板,所述第二基板为覆盖基板;以及

通过接着剂将所述第一基板及所述第二基板接着在一起,

其中所述接着剂包含电绝缘材料,所述电绝缘材料的电阻率大于 $1000\ \Omega/\text{sq}$ 且包括硅氧烷材料及平均粒度小于400纳米的粒子;

其中通过施加热和/或UV光使在所述第一基板及所述第二基板之间的所述硅氧烷材料固化及硬化,以使所述第一基板及所述第二基板粘结在一起,所述硅氧烷材料不含-OH基团,在所述硅氧烷材料中不具有直接结合至Si的-H基团,

其中通过聚合第一化合物及第二化合物制造所述硅氧烷材料,其中所述第一化合物具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$,其中a为1至3, R^1 为反应性基团,且 R^2 为烷基或芳基,且所述第二化合物具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$,其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团,且 R^5 为烷基或芳基,且其中b=1至2,且c=1至(4-b),

其中所述粒子包括硅、锌、铝、钇、镱、钨、钛硅、钛、锆、钪、钇、镍、镍钴、钼、镁、锰、镧系元素、铁、铟锡、铜、钴铝、铬、铈或钙的氧化物,或所述粒子为氮化铝、氮化钽、氮化硼、氮化钛、氮化铜、氮化钼、氮化钨、氮化铁、氮化硅、氮化铟、氮化镓或氮化碳。

78. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法,其中所述硅氧烷材料固化之后的质量损失小于2%。

79. 根据权利要求77或78所述的制造显示器的方法,其中所述硅氧烷材料固化之后的质量损失小于1%。

80. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法,其中固化通过施加紫外线进行。

81. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法,其中固化通过施加120°C至150°C的热进行。

82. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法,其中固化包括软烘烤所述硅氧烷材料、对所述硅氧烷材料进行UV图案化以及选择性地移除部分所述硅氧烷材料以留下电绝缘图案。

83. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法,其中固化包括通过掩模或抗蚀剂层施加UV光以UV图案化所述硅氧烷材料。

84. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法,其为卷对卷制程且其中所述第一基板为卷所提供的柔性基板。

85. 根据权利要求84所述的制造显示器的方法, 还包括第二卷所提供的所述第二基板, 所述第二基板为与所述第一基板接着的柔性基板。

86. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法, 其中所述第一基板及所述第二基板为透明聚合物材料。

87. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法, 其中在固化之后, 当所述硅氧烷材料加热至200℃时, 质量损失小于2%。

88. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法, 其中所述硅氧烷材料包括有机芳基或烷基。

89. 根据权利要求77所述的制造显示器的方法, 其中所述硅氧烷材料包括芳基但不包括烷基。

90. 根据权利要求89所述的制造显示器的方法, 其中芳基为直接结合至所述硅氧烷材料中的硅的苯基。

91. 一种组成物, 包括:

具有 $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]_n$ 的重复主链的硅氧烷聚合物, 所述重复主链上具有a) 烷基或芳基, 且所述重复主链上具有b) 官能性交联基团; 以及

粒子, 所述粒子为平均粒度小于400纳米的氧化物纳米粒子或氮化物纳米粒子,

其中所述硅氧烷聚合物的分子量为300克/摩尔至10,000克/摩尔, 且

其中所述组成物在5 rpm粘度计及25℃下的粘度为1000兆帕-秒至75,000兆帕-秒, 且

其中所述硅氧烷聚合物中不含-OH基团, 在所述硅氧烷聚合物中不具有直接结合至Si的-H基团,

其中通过聚合第一化合物及第二化合物制造所述硅氧烷聚合物, 其中所述第一化合物具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$, 其中a为1至3, R^1 为反应性基团, 且 R^2 为烷基或芳基, 且所述第二化合物具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$, 其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团, 且 R^5 为烷基或芳基, 且其中b=1至2, 且c=1至(4-b),

其中所述粒子包括硅、锌、铝、钪、镱、钨、钛硅、钛、锆、钽、钕、镍、镍钴、钼、镁、锰、镧系元素、铁、铟锡、铜、钴铝、铬、铯或钙的氧化物, 或所述粒子为氮化铝、氮化钽、氮化硼、氮化钛、氮化铜、氮化钼、氮化钨、氮化铁、氮化硅、氮化铟、氮化镓或氮化碳。

92. 根据权利要求91所述的组成物, 其中所述粒子的平均粒度为25纳米或小于25纳米。

93. 一种触控面板, 包括:

透明基板;

第一导电层;

介电层, 其包括硅氧烷聚合物及平均粒度为400纳米或更小的粒子; 以及

第二导电层,

其中所述硅氧烷聚合物包括芳基且不含-OH基团, 在所述硅氧烷聚合物中不具有直接结合至Si的-H基团,

且其中所述硅氧烷聚合物加热至200℃时具有小于1%的质量损失,

且其中所述介电层的电阻率为1000 Ω/sq 或更大,

且其中所述介电层对于可见光的光学透射率为至少85%,

其中通过聚合第一化合物及第二化合物制造所述硅氧烷聚合物, 其中所述第一化合物

具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$, 其中a为1至3, R^1 为反应性基团, 且 R^2 为烷基或芳基, 且所述第二化合物具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$, 其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团, 且 R^5 为烷基或芳基, 且其中b=1至2, 且c=1至(4-b),

其中所述粒子包括硅、锌、铝、钪、镱、钨、钛硅、钛、锆、钇、镍、镍钴、钼、镁、锰、镧系元素、铁、铟锡、铜、钴铝、铬、铯或钙的氧化物, 或所述粒子为氮化铝、氮化钽、氮化硼、氮化钛、氮化铜、氮化钼、氮化钨、氮化铁、氮化硅、氮化铟、氮化镓或氮化碳。

介电膜及其制造方法、显示器及其制造方法、组成物以及触控面板

技术领域

[0001] 本发明涉及介电膜。特定言之，本发明尤其涉及含有粒子的硅氧烷膜、生产此类膜的方法、包括所述膜的显示器以及生产此类显示器的方法、组成物以及触控面板。

背景技术

[0002] LED及LCD出现于自照明灯具(LED)至显示器(LED及LCD两个)的多种产品中，诸如消费产品及家庭或商业中的智能手机、平板电脑、台式电脑、电脑监视器、电视、显示器以及触控屏幕等。

[0003] LED装置及LCD装置均可包含介电层。此类介电层可以LED装置或LCD装置内的钝化层、密封剂、厚膜或薄膜介电质等形式出现。其出现的一个区域为显示器的触控屏幕部分中的两个导电层之间。

[0004] 介电膜材料揭示于US 2011051064、US 5645901以及KR 20120119020中。仍需要具有稳定性及延长的存放期特性的经改良材料。

发明内容

[0005] 本发明的一个目标为解决至少一部分与已知材料相关的问题。

[0006] 本发明的一个目标为提供一种包括硅氧烷聚合物及硅氧烷聚合物内的粒子的介电膜。

[0007] 本发明的另一目标为提供一种生产硅氧烷聚合物膜的方法。

[0008] 本发明的第三目标为提供一种显示器。

[0009] 本发明的第四目标为提供一种制造显示器的方法。

[0010] 本发明的第五目标为提供一种包括具有 $[-Si-O-Si-O]_n$ 重复主链的硅氧烷聚合物及粒子的组成物。

[0011] 本发明的第六目标为提供一种触控面板。

[0012] 根据本发明，提供介电膜，其包括形成于支撑基板上的介电层，所述介电层包括硅氧烷聚合物及在硅氧烷聚合物内且平均粒度小于1微米的粒子；其中所述介电层对可见光为光学透射的且透射至少75%的入射于其上的光；且

[0013] 其中介电层为电绝缘的且薄层电阻为 $1000\ \Omega/\text{sq}$ 或更大。

[0014] 通常，硅氧烷聚合物的分子量为300克/摩尔至10,000克/摩尔；且

[0015] 其中组成物在5rpm粘度计及25℃下的粘度为1000兆帕-秒至75,000兆帕-秒；且其中实质上不含-OH基团。

[0016] 本发明提供一种制造介电膜的方法，包括提供基板；以及在所述基板上沉积具有硅氧烷起始材料及粒子的组成物，其中所述硅氧烷起始材料包括硅氧烷聚合物、硅氧烷寡聚物和/或硅烷单体，且其中所述粒子的平均粒度小于400纳米；其中将热能和/或电磁能施加至所述硅氧烷粒子层以固化所述层且在所述基板上形成介电膜；其中所述膜对可见光为

光学透射的且透射至少80%的入射于其上的可见光;且其中所述膜为电绝缘的且薄层电阻为 $1000\ \Omega/\text{sq}$ 或更大。

[0017] 本发明提供一种显示器,包括矩阵中的复数个像素,所述像素各自包括液晶层和/或发光二极管层;复数个基板,其对可见光为光学透射;以及接着剂,将第一基板粘结至第二基板且为形成的导电材料,所述导电材料的薄层电阻大于 $1000\ \Omega/\text{sq}$ 且包括硅氧烷材料及平均粒度小于400纳米的粒子,且其中所述电绝缘材料为热稳定的,其中若加热至至少 200°C ,将具有小于2%的质量损失。

[0018] 本发明提供一种制造显示器的方法,包括提供上面具有像素元件的阵列的第一基板,其中所述像素元件各自包括液晶材料和/或发光二极管材料;提供第二基板,所述第二基板为覆盖基板;以及通过接着剂将所述第一基板及所述第二基板接着在一起,其中所述接着剂包含电绝缘材料,所述电绝缘材料的电阻率大于 $1000\ \Omega/\text{sq}$ 且包括硅氧烷材料及平均粒度小于400纳米的粒子;其中通过施加热和/或UV光使在所述第一基板及所述第二基板之间的所述硅氧烷材料固化及硬化,以使所述第一基板及所述第二基板粘结在一起。

[0019] 本发明提供一种组成物,包括具有 $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]_n$ 的重复主链的硅氧烷聚合物,所述重复主链上具有a) 烷基或芳基,且所述重复主链上具有b) 官能性交联基团;以及粒子,所述粒子为平均粒度小于400纳米的氧化物纳米粒子或氮化物纳米粒子,其中所述硅氧烷聚合物的分子量为300克/摩尔至10,000克/摩尔,且其中所述组成物在5rpm粘度计及 25°C 下的粘度为1000兆帕-秒至75,000兆帕-秒,且其中所述硅氧烷聚合物中不含-OH基团。

[0020] 本发明提供一种触控面板,包括透明基板;第一导电层;介电层,其包括硅氧烷聚合物及平均粒度为400纳米或更小的粒子;以及第二导电层,其中所述硅氧烷聚合物包括芳基且不含-OH基团,且其中所述硅氧烷聚合物加热至 200°C 时具有小于1%的质量损失,且其中所述介电层的电阻率为 $1000\ \Omega/\text{sq}$ 或更大,且其中所述介电层对于可见光的光学透射率为至少85%。

[0021] 实现相当大的优势。因此,揭示光学透明、电绝缘、纳米粒子-硅氧烷复合介电质,连同含有其的装置。非导电粒子可为球形、分支、片状或线材,其沉积于硅氧烷复合物内或经其围绕。在所有情况下,在1.2与2.0之间的折射率下达成高光学透射。

[0022] 涂层也可根据本文所揭示的各种图案化方法图案化。形成的透明电绝缘介电质较佳包括至少一种类型的电绝缘粒子,诸如高纵横比粒子,例如薄片,及至少一种类型的硅氧烷聚合物。必要时,可包含额外低纵横比粒子(例如纳米粒子),以调节膜的折射率、热导率、电导率、机械特性、热稳定性或耐化学性。

[0023] 如本文中所揭示,透明绝缘介电质可为触控传感器、显示器、OLED装置、垂直发射极InGaN LED、IME遮罩的一部分或可为受益于电绝缘膜及透明膜的任何其他装置的一部分。

附图说明

[0024] 自结合附图获取的以下实施方式将更清楚地理解实例实施例,在所述附图中:

[0025] 图1为单元上(on-cell)触控电容面板显示装置的截面图。

[0026] 图2为单元内(in-cell)电容触控面板显示装置的截面图。

[0027] 图3为触控面板显示装置的简化视图。

- [0028] 图4为玻璃上(on-glass)电容触控面板显示装置的截面图。
- [0029] 图5a至图5d说明一种对绝缘硅氧烷粒子膜进行图案化的方法。
- [0030] 图6a至图6d说明对绝缘硅氧烷粒子膜进行图案化的替代方法。
- [0031] 图7显示不同粒子负载的折射率相对于波长的图。
- [0032] 图8为透射率相对于粒子负载的图。
- [0033] 图9说明在热诱导聚合期间的硅氧烷聚合物的质量改变。
- [0034] 图10说明在沉积及聚合之后的硅氧烷材料的热稳定性。

具体实施方式

[0035] 将在下文中参看图示一些实例实施例的附图以更充分地描述各种实例实施例。然而,本发明概念可以许多不同形式体现,且不应被理解为限于本文所阐述的实例实施例。相反地,提供此等实例实施例以使得本说明书将为透彻且完整的,且将向本领域的技术人员充分传达本发明概念的范畴。在附图中,为了清楚起见,可能会夸大层及区域的大小及相对大小。

[0036] 应理解,当一元件或层被称作在另一元件或层“上”、“连接至”或“耦接至”另一元件或层时,所述元件或层可直接在另一元件或层上、直接连接至或耦合至另一元件或层,或可能存在介入元件或层。相较之下,当元件被称作“直接在另一元件或层上”、“直接连接至另一元件或层”或“直接耦接至另一元件或层”时,不存在介入元件或层。全文中类似标号是指类似元件。如本文中所使用,术语“和/或”包含相关联所列项目中的一或多个的任何及所有组合。

[0037] 也应理解,尽管可能在本文中使用术语第一、第二、第三等描述各种元件、组件、区域、层和/或区段,但此等元件、组件、区域、层和/或区段不应受此等术语限制。此等术语仅用以将一个元件、组件、区域、层或区段与另一元件、组件、区域、层或区段区别。因此,在不脱离本发明概念的教示的情况下,下文论述的第一元件、组件、区域、层或区段可被称为第二元件、组件、区域、层或区段。

[0038] 本文所用的术语仅出于描述特定实施例的目的且并不意欲为限制性的。如本文所使用,除非上下文另作明确指示,否则单数形式“一”及“所述”意欲也包含复数形式。应进一步理解,术语“包含”或“包括”在用于本说明书中时指定所陈述特征、区域、整数、步骤、操作、元件和/或组件的存在,但不排除一或多个其他特征、区域、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其群组的存在或添加。

[0039] 此外,相对术语,诸如“下部”或“底部”及“上部”或“顶部”可在本文中用于描述一个元件与另一元件的关系,如附图中所说明。将理解,相对术语意欲涵盖除附图中所描绘的定向以外的装置的不同定向。举例而言,若一个附图中的装置翻转,则描述成位于其他元件的“下部”侧面上的元件将接着定向于所述其他元件的“上部”侧面上。因此,例示性术语“下部”可因此取决于附图的特定定向而涵盖“下部”及“上部”的定向。类似地,若将附图中的一个中的装置翻转,则描述为在其他元件“下方”或“的下”的元件将定向于其他元件“上方”。因此,例示性术语“下方”或“的下”可涵盖上方及下方两种定向。

[0040] 应注意,除非上下文另外明确规定,否则如本文所用,单数形式“一”及“所述”包含复数个指示物。另外应理解,当术语“包括”用于本说明书中时,指定所陈述特征、步骤、操

作、元件和/或组件的存在,但不排除添加一或多个其他特征、步骤、操作、元件组件和/或其族群。

[0041] 用于单体及聚合物的下式中的小写字母尤其表示整数。

[0042] 除非另有定义,否则本文使用的全部术语(包含技术及科学术语)的意义与本发明所属领域的一般技术者通常理解的意义相同。应进一步理解,术语(诸如,常用词典中所定义的术语)应解释为具有与其在相关技术及本发明的上下文中的意义一致的意义,且除非本文中明确地如此定义,否则将不以理想化或过度形式化意义进行解释。

[0043] 如本文中所揭示,在可见光谱内为光学透射且电绝缘的新颖硅氧烷粒子组成物可用于利用电绝缘层的半导体装置及微电子及光电子装置,诸如显示器(例如LED显示器,诸如OLED/AMOLED或LCD显示器)中。特定言之,但不限于此,为触控屏幕显示器,诸如用于智能手机、平板电脑、台式电脑以及笔记本电脑、电脑监视器的电阻或电容触控屏幕,以及数位相机、摄录影机、携带型游戏装置、个人多媒体播放机、电子书阅读器、印刷机、汽车显示器、GPS/PND导航装置等上的触控屏幕,以及零售、商业以及工业环境中的触控屏幕。

[0044] 然而,此类产品的非触控屏幕型式也可受益于如本文中所揭示的硅氧烷粒子绝缘及透光材料。

[0045] 如上文所论述,LED装置及LCD装置均可包含介电层。此类介电层可以钝化层、密封剂、厚膜或薄膜介电质等形式出现在LED装置或LCD装置内。其出现的一个区域为显示器的触控屏幕部分中的两个导电层之间。以下实例是关于触控屏幕显示器,然而,如本文中所揭示的介电材料可用于需要介电材料区域的任何地方,特定言之,可用于需要透明绝缘材料的光电装置中。

[0046] 在电阻型触控屏幕中,可挠性透明顶部基板(例如塑胶膜,诸如聚酯)与更刚性底部基板(例如玻璃基板)间隔开地安置,其间具有气隙。当使用者的手指触控可挠性顶部基板时,其弯曲以与底部基板发生接触。可测量接触点的电压及计算接触点的位置。在电容型触控面板中,在显示器(例如LCD或LED像素的阵列)上连接额外一或多个基板,其可为任何适合的材料,诸如玻璃、聚酯、丙烯酸系物等。基板具有导电线矩阵,其间具有介电层。顶盖透镜经粘结以封闭整个组件。当使用者的手指触控覆盖基板时,其增加最接近触控点的电极的测量电容,其中可测量电容的改变且用于计算触控位置。表面电容或投射电容实例均可包含如本文中所揭示的导电材料。各种基板为显示器的一部分,诸如在上面形成滤色器的基板、在上面形成TFT阵列的基板、覆盖基板等,且通过较佳绝缘且对可见光高度透射的接着剂粘结在一起。无论层为两个导电层之间的介电质充当电容器、钝化层或密封层、接着剂等,如本文中所揭示的硅氧烷粒子透明及绝缘膜可适用。

[0047] 图1为单元上触控屏幕电容型显示器的截面图。如此图中可见,基板2(其可为适合透明基板,诸如玻璃或聚合物)上具有偏光器层1。在玻璃上形成薄膜晶体管阵列3,及液晶单元阵列4。在玻璃基板7上安置VCOM层5(共同电极)及滤色器6。装置的触敏式部分由图案化导电层8、绝缘层9以及图案化导电层10形成。在图案化导电层10中,图案线自页面中出来,而在图案化导电层8中,图案与图案化导电层10中的线正交(也即在页面上沿左-右方向水平地)运行。安置于两个图案化导电层8与10之间的为绝缘层9。第二偏光器显示为层11,且盖玻璃13经由接着剂层12粘结至结构的其余部分。

[0048] 在图1中,绝缘层9及接着剂层12可为具有相同或不同调配物的如下文中所揭示的

硅氧烷粒子透明及绝缘层。尽管介电层可不含粒子,其较佳包括粒子,诸如平均粒度小于1微米的陶瓷粒子。取决于选择的硅氧烷材料及粒子材料及尺寸(如下文将论述),可调谐透明度及折射率。也有可能的是装置中的导电部分,诸如图案化导电层8及图案化导电层10也由硅氧烷粒子材料制成,如将在下文中更深入论述。对于装置中电绝缘以及导电的多个层使用相同或类似材料帮助匹配CTE与折射率且可改良装置的总体光学及使用期限品质。

[0049] 图2为单元内触控屏幕电容型显示器的截面图。如图2中可见,在玻璃基板22上提供偏光层21及薄膜晶体管阵列23。在其上提供显示器的电容触控屏幕部分,其中在导电层24及导电层26之间具有绝缘层25。在此实例中,导电层26中的图案化电线自页面突出,而导电层24的图案化线在页面上从左向右水平地运行。也说明透明基板29上的LCD单元层27及滤色器28。另外提供偏光层30及接着剂层31,用于在顶部上粘结额外透明基板32。图1及图2中的透明基板可独立地由玻璃或聚合物(聚酯/聚对苯二甲酸仲乙酯、丙烯酸/聚甲基丙烯酸甲酯等)或其他适合透光基板制成。如同图1,接着剂层31及绝缘层25可由绝缘且透光的硅氧烷粒子材料制成。另外,导电层24及导电层26也可由导电且对可见光高度透射的硅氧烷粒子材料制成,如下文中将另外论述。

[0050] 如图3中可见,例示性电容触控显示器41的截面以放大形式说明。如图3、图9中所示为液晶显示层(液晶材料、滤色器、支撑基板等)的简化视图。在其上安置透光基板48,其可为任何适合的材料,诸如玻璃、聚酯、丙烯酸等。在透光基板48上的为导电图案47,其为延伸出图3平面的线且视情况由如上所述的导电硅氧烷粒子材料制成。此等导电带跨越显示器的长度延伸。形成于导电带上的为电容器层-绝缘层46,其可经沉积以填充导电图案47之间的空间且在上面形成绝缘层。此绝缘层较佳为如上所述的硅氧烷粒子材料,较佳具有选择的粒子以提供电绝缘层,诸如陶瓷粒子(例如氧化物粒子或氮化物粒子)及可见光谱内的光学透明度。导电图案47及绝缘层46均应对可见光为透射的,较佳各自透射至少70%,但更佳至少80%,且更佳至少90%、至少92.5%或至少95%的入射于其上的可见光。

[0051] 如图3中另外可见,提供额外图案化导电带层5。在此状况下,导电带形成为与介电层45的对边上的导电图案47垂直(或以其他方式不平行)延伸的条带。介电层45可为显示器的驱动线且导电图案47可为感测线。也显示上部透光基板43,其可为玻璃、聚酯、丙烯酸或其他透射可见光谱内的光的适合材料。透光基板43经由也应透射可见光的接着剂44接着,且其可通过如本文中所揭示的硅氧烷材料(其中具有或不具有粒子)制得。对于装置中的多个层使用相同或类似材料帮助匹配CTE与折射率且可改良装置的总体光学及使用期限品质。

[0052] 介电层45(和/或导电图案47)之间的区域可为电绝缘且光学透射的如本文中所揭示的具有粒子的硅氧烷材料。应注意区域49可为除LCD像素以外的显示像素(电浆、LED等),且导电区域可并入区域49内,诸如在如上所述的单元内触控显示器的情况下。单元上、单元内以及单元外(out-cell)触控显示器可全部使用如本文中所揭示的电绝缘硅氧烷粒子材料,也可使用其中利用介电膜的非触控屏幕显示器。

[0053] 玻璃上触控屏幕显示器说明于图4的截面中。如图4中所示,在透光基板50上安置透明导电层51、导电跨接线52以及介电层53(例如UV固化绝缘层)。也说明金属迹线54、导电图案55、钝化层56以及额外介电外涂层57。导电跨接线52可在高温下沉积,导电图案55沉积于低温下。导电层可提供为如本文中所揭示的硅氧烷聚合物,但具有金属粒子以在热固化

之后制造导电层,而介电层可提供为如本文中所揭示的硅氧烷材料,具有陶瓷粒子,诸如氧化物或氮化物粒子,且通过热处理或UV处理固化。

[0054] 尽管应用硅氧烷组成物不需要溶剂,但若需要极薄层,则可能需要添加非极性或极性(质子性或非质子性)的有机溶剂,而以低粘度液体形式提供硅氧烷材料以使沉积层的厚度最小化。降低为组成物的一部分的硅氧烷聚合物的分子量,或使用单体(例如第一化合物、第二化合物和/或第三化合物)替代组成物中的硅氧烷聚合物可降低粘度且在必要时帮助使膜厚度最小化(且因此增加光透射率)。可添加使硅氧烷组成物在暴露于UV光时能够反应的界面活性剂及UV敏感添加剂。将官能性反应性基团选择为丙烯酸酯可帮助在UV光下聚合。

[0055] 如图5a至图5d中可见,说明UV可图案化沉积方法。在图5a中,可提供基板70,其为任何适合的基板,诸如玻璃、石英、蓝宝石、聚合物、半导体、陶瓷、金属等。在基板70上沉积如本文中所揭示且较佳包括如上文所揭示的粒子的硅氧烷组成物。硅氧烷粒子组成物可沉积为流体,例如液体或凝胶,较佳通过诸如注射器沉积或网板印刷的方法分配。可使用其他沉积法,诸如旋涂、浸渍、喷墨、帘幕式涂布、滴沥、凹版印刷、反向偏移、挤压涂布、狭缝涂布、喷涂、柔性版等。另外,基板70可自晶圆单粒化或可尚未自晶圆单粒化,但可替代地为整个晶圆,或为自大型薄片(诸如用于显示面板、太阳能电池或类似物的大型玻璃片)切割的部分。在卷轴式(roll to roll)方法中沉积于大型薄片上为可能的。此外,基板70可以晶圆级接着至支撑基板,两个基板一起单粒化为个别晶粒。对于显示器或光电池,较佳为可并入至卷轴式方法中的沉积法。

[0056] 如图5b中可见,与硅氧烷层相邻安置遮罩75且UV光经由遮罩中的孔提供至硅氧烷层。UV光固化及硬化暴露区72a中的硅氧烷层,而未暴露区72b保持软性,如图5c中所说明。如图5d中可见,显影剂用于移除未暴露区72b,将暴露区72a留在原地。可使用各种烘烤或干燥步骤,诸如在初始应用硅氧烷材料72之后的软烘烤,及移除未暴露区72b之后的硬烘烤。

[0057] 作为如上文所论述的使用遮罩对硅氧烷材料直接图案化的替代方案,也有可能经由沉积于上面的光致抗蚀剂层对硅氧烷材料图案化。在此类方法中,在沉积及软烘烤硅氧烷层之后,光致抗蚀剂层沉积于其上。光致抗蚀剂可为任何适合的光致抗蚀剂材料,包含正性光致抗蚀剂,其中暴露于光的光致抗蚀剂部分变得对光致抗蚀剂显影剂可溶,且其中不暴露于光的光致抗蚀剂部分仍对显影剂不溶。或者,可使用负性光致抗蚀剂,其中暴露于光的光致抗蚀剂部分变得对显影剂不溶,且光致抗蚀剂的未曝光部分对显影剂可溶。可使用任何适合的光致抗蚀剂,诸如SU-8、PMMA、DNQ/酚醛、PMGI等。无论使用何种类型的光致抗蚀剂,当图案形成于光致抗蚀剂材料内时,图案充当选择性地暴露底层硅氧烷材料的UV的遮罩,以形成图案化硅氧烷层。

[0058] 如上文所提及,硅氧烷粒子层较佳为电绝缘、光学透射且可图案化的。然而,考虑到消费装置及其他装置中的热积聚的一般问题,也有可能提供用于热耗散的硅氧烷粒子层。硅氧烷层可因此提供为导热层,诸如光学透射、图案化或非图案化且电绝缘或非电绝缘的导热层。可基于热传导特性而不是电绝缘特性对粒子进行选择,粒子为电绝缘材料(如本文中所提及的各种氮化物、氧化物等)。当然,若基板并非光学透射的,或装置内的位置不需要可见光谱内的高光学透射率,则热传导及电绝缘层可取决于选择的粒子(类型、量以及尺寸)而为光反射或光吸收的。

[0059] 另外,介电硅氧烷层可提供为固体膜,不经图案化,而是仅暴露于UV光以固化为连续膜。膜可在不施加任何热的情况下仅通过UV交联,或其可通过UV及热的组合固化,诸如其中对于热敏性装置,热低于120℃或甚至低于100℃。在一些情况下,可能需要UV诱导的自由基或光酸产生剂在介电膜中侧向移动至非暴露区域,以引起非暴露区域中的交联及固化,诸如在非UV透明盖玻璃框下。

[0060] 硅氧烷组成物可包括如本文中所揭示的偶合剂、固化剂、抗氧化剂、接着促进剂以及类似物。特定言之,硅氧烷材料包括当施加入射UV光时具反应性的Si-O主链上的反应性基团。显影剂可为任何适合的显影剂,诸如TMAH、KOH、NaOH等。也有可能通过雷射图案化而非UV光对硅氧烷材料进行图案化。

[0061] 如图6a至图6d中可见,说明提供电绝缘材料图案的替代方法。如图6a中所示,在基板80上沉积导电层82。导电层可为任何适合的导电膜,但较佳为如本文中所揭示的硅氧烷材料,其中具有粒子。若存在粒子,则其应为提供导电特性的粒子-例如金属粒子。如图6b中所示,导电层82诸如通过UV光图案化。图案化也可通过雷射图案化或其他适合方法,诸如热压印。一旦导电层82经由遮罩85暴露于UV光86(如图6c中所示),移除未曝光部分以在基板80上留下空区域或凹槽82b及导电部分82a(图6d)。此后,将如本文中所揭示的电绝缘材料提供至空区域,以在基板80上提供电绝缘图案。

[0062] 对于图6a至图6d,沉积于形成的凹槽或线中的电绝缘材料较佳为如本文中所揭示的硅氧烷粒子材料,且其中粒子较佳为陶瓷粒子,诸如二氧化硅、石英、氧化铝、氮化铝、涂布有二氧化硅的氮化铝、硫酸钡、三水合氧化铝、氮化硼、或钛、钽、铝、锆、钪或锆的氧化物。硅氧烷粒子材料可用于导电部分及电绝缘部分两个,在一个实例中,两种硅氧烷具有类似或较佳相同的有机取代基,例如第一化合物 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$ 的 R^2 基团,其中a为1至3, R^1 为反应性基团,且 R^2 为烷基或芳基,如上文所提及,或相同单体 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$ 用于针对导电材料及电绝缘材料两个制造硅氧烷聚合物。此有助于导电部分及绝缘部分的膜稳定性及较接近CTE值。另外,在电绝缘材料安置于与导电材料不同的层中的实例中,诸如对于电容触控屏幕显示器中的图案化导电层之间的电容器部分,可使用相同 R^2 基团和/或相同起始单体。

[0063] 形成图案化导电层的替代方法,有可能首先与硅氧烷材料分开地将粒子沉积至基板上。在此情况下,粒子可沉积于有机溶剂或水性溶剂溶液或其他载剂中以在基板上形成纳米线「矩阵」。在干燥或移除溶剂的其他适合方法之后,保留粒子「膜」。在其上沉积如本文中所揭示的硅氧烷材料。硅氧烷材料可与溶剂一起沉积,另外干燥及聚合(例如施加热和/或UV光)硅氧烷,以形成组合的最后固化的硅氧烷纳米线层。或者,硅氧烷可在不添加任何溶剂的情况下以提供所需粘度的所需分子量沉积,接着施加热或UV光以硬化及固化硅氧烷材料。也有可能在此阶段提供含硅单体(例如第一化合物、第二化合物或其他视情况选用的组分,例如视情况选用的第三化合物、偶合剂等),接着施加热和/或UV光至包括粒子及聚合硅氧烷的层。

[0064] 如本文中所揭示的电绝缘层可提供为装置内的多个层,诸如第一图案化电绝缘硅氧烷粒子层,及第二电绝缘层(图案化或未图案化)。也有可能在同一层内的电绝缘部分之间具有为相同或类似硅氧烷材料但具有提供电导率的粒子的区域。另外,介入导电层可提供于复数个电绝缘硅氧烷层之间。在导电部分及电绝缘部分由相同或类似的如本文中所揭示的硅氧烷材料制得的情况下,可降低CTE失配的问题。

[0065] 更特定言之,关于上文提及的硅氧烷粒子组成物,在提供硅氧烷聚合物的情况下制得组成物。较佳地,聚合物具有氧化硅主链,其具有芳基(或烷基)取代基以及官能性交联取代基。填充剂材料与硅氧烷聚合物混合。填充剂材料较佳为包括平均粒度为100微米或小于100微米,较佳10微米或小于10微米的粒子的粒状材料。添加催化剂,当向组成物提供热或UV光(或其他活化方法)时,催化剂与硅氧烷聚合物中的官能性交联基团反应。

[0066] 单体(或低聚)偶合剂包含于组成物中,较佳具有如同在硅氧烷聚合物中,当施加热或光时同样具反应性的官能性交联基团。取决于组成物的最终用途,也可添加额外材料,诸如稳定剂、抗氧化剂、分散剂、接着促进剂、塑化剂、软化剂以及其他可能组分。尽管可添加溶剂,但在一较佳实施例中,组成物不含溶剂且为无溶剂的粘滞流体,所述组成物照此储存及运送。

[0067] 如上文所指出,如本文中所揭示制造的组成物包括硅氧烷聚合物。为了制造硅氧烷聚合物,提供具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$ 的第一化合物,其中a为1至3, R^1 为反应性基团,且 R^2 为烷基或芳基。也提供具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$ 的第二化合物,其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团,且 R^5 为烷基或芳基,且其中b=1至2,且c=1至(4-b)。连同第一化合物及第二化合物提供视情况选用的第三化合物以与其聚合。第三化合物可具有化学式 $\text{SiR}_f^9\text{R}_g^{10}$,其中 R^9 为反应性基团且f=1至4,且其中 R^{10} 为烷基或芳基且g=4-f。第一化合物、第二化合物以及第三化合物可以任何顺序提供,且可提供这些化合物中的任一个的低聚部分聚合型式来替代上文所提及的单体。

[0068] 第一化合物、第二化合物及第三化合物以及下文中叙述的任何化合物,若此类化合物具有多于一个单一类型的“R”基团,诸如复数个芳基或烷基,或复数个反应性基团,或复数个交联官能基等,则独立地选择多个R基团以在每次出现时相同或不同。举例而言,若第一化合物为 $\text{SiR}^{12}\text{R}^{22}$,则独立地选择多个 R^1 基团以使彼此相同或不同。同样,独立地选择多个 R^2 基团以使彼此相同或不同。除非另外明确陈述,否则本文中提及的任何其他化合物为相同情况。

[0069] 也提供催化剂。催化剂可为碱催化剂,或如下文所提及的其他催化剂。提供的催化剂应能够将第一化合物及第二化合物聚合在一起。如上所述,添加化合物及催化剂的次序可为任何所需次序。一起提供的各种组分经聚合以产生具有所需分子量及粘度的硅氧烷聚合物材料。在聚合之后,添加粒子,诸如微米粒子、纳米粒子或其他所需粒子,连同其他视情况选用的组分,诸如偶合剂、催化剂、稳定剂、接着促进剂以及类似物。组成物的组分的组合可按任何所需次序进行。

[0070] 更特定言之,在一个实例中,通过聚合第一化合物及第二化合物制造硅氧烷聚合物,其中第一化合物具有化学式 $\text{SiR}_a^1\text{R}_{4-a}^2$,其中a为1至3, R^1 为反应性基团,且 R^2 为烷基或芳基,且第二化合物具有化学式 $\text{SiR}_b^3\text{R}_c^4\text{R}_{4-(b+c)}^5$,其中 R^3 为交联官能基, R^4 为反应性基团,且 R^5 为烷基或芳基,且其中b=1至2,且c=1至(4-b)。

[0071] 第一化合物可具有1至3个结合至化合物中的硅的烷基或芳基(R^2)。不同烷基的组合、不同芳基的组合或烷基及芳基两个的组合为可能的。在烷基的情况下,烷基较佳含有1至18个,更佳1至14个且尤其更佳1至12个碳原子。预想较短烷基,诸如1至6个碳(例如2至6个碳原子)。烷基可与一或多个,较佳两个C1至C6烷基在 α 位置或 β 位置处分支。特定言之,烷基为含有1至6个碳原子的低碳数烷基,其视情况携有1至3个选自甲基及卤素的取代基。甲

基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基以及第三丁基尤其更佳。环烷基也为可能的,如环己基、金刚烷基、降冰片烯或降冰片烷基。

[0072] 若 R^2 为芳基,则芳基可为苯基,其视情况在环上携有1至5个选自卤素、烷基或烯基的取代基,或萘基,其视情况在环结构上携有1至11个选自卤素烷基或烯基的取代基,所述取代基视情况经氟化(包含全氟化或部分氟化)。若芳基为多环芳基,则多环芳基可例如为蒽、萘、菲、并四苯,其视情况可携有1-8个取代基或也可视情况通过含有1至12个碳的烷基、烯基、炔基或芳基与硅原子“间隔开”。诸如苯基的单环结构也可以此方式与硅原子间隔开。

[0073] 通过在第一化合物与第二化合物之间进行聚合反应(较佳碱催化的聚合反应)制得硅氧烷聚合物。如下文阐述的视情况选用的额外化合物可包含为聚合反应的一部分。

[0074] 第一化合物可具有任何适合的反应性基团 R^1 ,诸如羟基、卤素、烷氧基、羧基、胺或酰氧基。若举例而言,第一化合物中的反应性基团为-OH基团,则第一化合物的更特定实例可包含硅烷二醇,尤其为诸如二苯基硅烷二醇、二甲基硅烷二醇、二异丙基硅烷二醇、二正丙基硅烷二醇、二正丁基硅烷二醇、二-第三丁基硅烷二醇、二异丁基硅烷二醇、苯基甲基硅烷二醇以及二环己基硅烷二醇。

[0075] 第二化合物可具有任何适合的反应性基团 R^4 ,诸如羟基、卤素、烷氧基、羧基、胺或酰氧基,其可与第一化合物中的反应性基团相同或不同。基团 R^5 若完全存在于第二化合物中,则独立地为烷基或芳基,诸如针对第一化合物中的基团 R^2 。烷基或芳基 R^5 可与第一化合物中的基团 R^2 相同或不同。

[0076] 第二化合物的交联反应性基团 R^3 可为任何可通过酸、碱、自由基或热催化的反应交联的官能基。此等官能基可例如为任何环氧化物、环氧丙烷(oxetane)、丙烯酸酯、烯基或炔基。

[0077] 在环氧基团的情况下,其可为具有三个可使用酸、碱以及热催化的反应交联的环原子的环醚。此等含有交联基团的环氧化物的实例为缩水甘油氧基丙基及(3,4-环氧环己基)乙基(仅举数例)。

[0078] 在环氧丙烷基团的情况下,其可为具有四个可使用酸、碱以及热催化的反应交联的环原子的环醚。此类含有环氧丙烷的硅烷的实例包含3-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(3-甲基-3-氧杂环丁基甲氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)丙基三甲氧基硅烷或3-(3-甲基-3-氧杂环丁基甲氧基)丙基三甲氧基硅烷(仅举数例)。

[0079] 在烯基的情况下,此类基团可具有较佳2至18个、更佳2至14个且尤其更佳2至12个碳原子。烯基(也即与双键键结的两个碳原子)基团较佳位于相对于分子中的Si原子的位置2或更高位置。分支链烯基较佳在 α 位置或 β 位置与一个且更佳两个C1至C6烷基、烯基或炔基、视情况存在的氟化或全氟化烷基、烯基或炔基分支。

[0080] 在炔基的情况下,其可具有较佳2至18个、更佳2至14个且尤其更佳2至12个碳原子。炔基基团(也即与参键键结的两个碳原子)较佳位于相对于分子中的Si原子或M原子的位置2或更高位置。分支链炔基较佳在 α 位置或 β 位置与一个且更佳两个C1至C6烷基、烯基或炔基、视情况存在的全氟化烷基、烯基或炔基分支。

[0081] 在巯基的情况下,其可为任何含有碳键结的硫氢基的有机硫化合物。含巯基的硅烷的实例为3-巯基丙基三甲氧基硅烷及3-巯基丙基三乙氧基硅烷。

[0082] 第二化合物中的反应性基团可为烷氧基。烷氧基的烷基残基可为直链或分支链的。较佳地,烷氧基由具有1至6个碳原子的低碳数烷氧基(诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基以及第三丁氧基组成)。第二化合物的特定实例为硅烷,尤其为诸如2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯、3-(三甲氧基硅基)丙烯酸丙酯、(3-缩水甘油基氧基丙基)三甲氧基硅烷或3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0083] 第三化合物可连同第一化合物及第二化合物提供以与其聚合。第三化合物可具有以下化学式: $\text{SiR}_f^9\text{R}_g^{10}$,其中 R^9 为反应性基团,且 $f=1$ 至 4 ,且其中 R^{10} 为烷基或芳基,且 $g=4-f$ 。一个此类实例为四甲氧基硅烷。其他实例尤其包含苯基甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、丙基乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。

[0084] 尽管第一化合物及第二化合物的聚合可使用酸催化剂进行,碱催化剂为较佳的。用于第一化合物与第二化合物之间的碱催化聚合的碱催化剂可为任何适合的碱性化合物。此等碱性化合物的实例尤其为任何胺,如三乙胺,及任何钡氢氧化物,如氢氧化钡、单水合氢氧化钡、八水合氢氧化钡。其他碱性催化剂包含氧化镁、氧化钙、氧化钡、氨、过氯酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾、咪唑或正丁胺。在一个特定实例中,碱催化剂为 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 。可相对于在一起的第一化合物及第二化合物以小于0.5%的重量%,或以较低量,诸如以小于0.1%的重量%提供碱催化剂。

[0085] 聚合可在熔融相或液体介质中进行。温度在约20℃到200℃,通常约25℃到160℃,尤其约40℃到120℃范围内。总体上,聚合在环境压力下进行且最大温度通过使用的任何溶剂的沸点设定。聚合可在回流条件下进行。其他压力及温度也为可能的。第一化合物与第二化合物的摩尔比可为95:5至5:95,尤其90:10至10:90,较佳80:20至20:80。在一较佳实例中,第一化合物与第二化合物(或第二化合物加上参与聚合反应的其他化合物-参见下文)的摩尔比为至少40:60,或甚至45:55或更高。

[0086] 在一个实例中,第一化合物具有-OH基团作为反应性基团且第二化合物具有烷氧基作为反应性基团。较佳地,就添加的第一化合物的量而言-OH基团的总数不大于第二化合物中的反应性基团(例如烷氧基)的总数,且较佳小于第二化合物中(或第二化合物加上与烷氧基一起添加的任何其他化合物,例如添加的四甲氧基硅烷或聚合反应中涉及的其他第三化合物(如本文所提及)中)的反应性基团的总数。在烷氧基数目超过羟基的情况下,所有或基本上所有-OH基团将反应且自硅氧烷移除,诸如甲醇(若烷氧基硅烷为甲氧基硅烷)、乙醇(若烷氧基硅烷为乙氧基硅烷)等。尽管第一化合物中的-OH基团的数目及第二化合物中的反应性基团(较佳除-OH基团以外)的数目可基本上相同,较佳的是第二化合物中的反应性基团的总数在数目上超过第一化合物中的-OH基团10%或更多,较佳25%或更多。在一些实施例中,第二化合物反应性基团的数目超过第一化合物-OH基团40%或更多,或甚至60%或更多,75%或更多,或高达100%或更多。在聚合之后移除甲醇、乙醇或聚合反应的其他副产物(取决于所选化合物),较佳在干燥腔室蒸发出。

[0087] 获得的硅氧烷聚合物具有任何所需(重量平均)分子量,诸如500克/摩尔至100,

000克/摩尔。分子量可在此范围的下端(例如500克/摩尔至10,000克/摩尔或更佳500克/摩尔至8,000克/摩尔)或有机硅氧烷材料的分子量可在此范围的上端(诸如10,000克/摩尔至100,000克/摩尔或更佳15,000克/摩尔至50,000克/摩尔)。可能需要将具有较低分子量的聚合物有机硅氧烷材料与具有较高分子量的有机硅氧烷材料混合。

[0088] 取决于聚合物的最终所需用途,获得的硅氧烷聚合物可接着与额外组分组合。较佳地,硅氧烷聚合物与填充剂组合以形成组成物,诸如具有平均粒度小于100微米,较佳小于50微米,包含小于20微米的粒子的微粒填充剂。额外组分可为组成物的一部分,诸如催化剂或固化剂、一或多种偶合剂、分散剂、抗氧化剂、稳定剂、接着促进剂和/或其他所需组分,其取决于硅氧烷材料的最终所需用途。在一个实例中,包含可将氧化表面还原为其金属形式的还原剂。还原剂可在粒子为具有表面氧化的金属粒子的情况下自粒子移除氧化,和/或自例如金属接合垫或已经氧化的其他金属或导电区域移除氧化,以改良硅氧烷粒子材料与其所沉积或接着的表面之间的电连接。还原剂或稳定剂可包含乙二醇、 β -D-葡萄糖、聚环氧乙烷、甘油、1,2-丙二醇、N,N二甲基甲酰胺、聚-丙烯酸钠(PSA)、具有聚丙烯酸的 β -环糊精、二羟基苯、聚乙烯醇、1,2-丙二醇、肼、硫酸肼、硼氢化钠、抗坏血酸、对苯二酚家族、五倍子酸、连苯三酚、乙二醛、乙醛、戊二醛、脂族二醛家族、三聚甲醛、锡粉、锌粉、甲酸。也可添加添加剂,诸如稳定剂,例如抗氧化剂,诸如艳佳诺克司(Irganox)(如下文中所提及)或二噻吩生物。

[0089] 交联硅或非硅类树脂及寡聚物可用于增强硅氧烷聚合物之间的交联。通过硅氧烷聚合物的官能性选择添加的交联寡聚物或树脂的官能性。若举例而言,在硅氧烷聚合物的聚合期间使用环氧类烷氧基硅烷,则可使用环氧官能性寡聚物或树脂。环氧寡聚物或树脂可为任何二官能性、三官能性、四官能性或更高官能性环氧寡聚物或树脂。此等环氧寡聚物或树脂的实例可为1,3-双2-(3,4-环氧环己基)乙基1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-双环氧丙氧基丙基1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、己二酸双(3,4-环氧环己基甲基)酯、3,4-环氧基环己烷甲酸3,4-环氧环己基甲酯、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、1,2-环己烷二甲酸二缩水甘油酯(仅举数例)。

[0090] 添加至最终调配物的固化剂为可起始和/或加速硅氧烷聚合物中的官能基的固化过程的任何化合物。此等固化剂可为热和/或UV活化的。如上所述的硅氧烷聚合物中的交联基团较佳为环氧化物、环氧丙烷、丙烯酸酯、烯基或炔基。基于硅氧烷聚合物中的交联基团选择固化剂。

[0091] 在一个实施例中,用于环氧基及环氧丙烷基团的固化剂可选自显示经阻断或减少的活性的含氮固化剂,诸如一级胺和/或二级胺。定义“显示经阻断或减少的反应性的一级胺或二级胺”应意指由于化学或物理阻断而不能与树脂组分反应或仅具有与树脂组分反应的极低能力,但可在释放胺之后再生其反应性,例如通过在升高的温度下使其熔化、通过移除外鞘或涂层、通过压力或超音波或其他能量类型的作用,开始树脂组分的固化反应的彼等胺。

[0092] 热可活化固化剂的实例包含至少一种有机硼烷或硼烷与至少一种胺的复合物。胺可为复合有机硼烷和/或硼烷且可在必要时解复合以释放有机硼烷或硼烷的任何类型。胺可包括多种结构,例如任何一级胺或二级胺或含有一级胺和/或二级胺的多元胺。有机硼烷可选自烷基硼烷。此等热可活化、尤其更佳硼烷化合物的实例为三氟化硼。适合的胺/(有

机) 硼烷复合物购自诸如金氏工业 (King Industries)、空气产品 (Airproducts) 以及ATO技术公司 (ATO-Tech) 的商业来源。

[0093] 用于环氧基的其他热活化固化剂为热酸产生剂,其可在高温下释放强酸以催化环氧基的交联反应。此等热酸产生剂可例如为具有 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 以及 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 型复合阴离子的任何鎓盐,如硫鎓盐及碘鎓盐。此等热酸产生剂的商业实例为金氏工业制造的K-PURE CXC-1612及K-PURE CXC-1614。

[0094] 另外,就含有聚合物的环氧化物和/或环氧丙烷而言,可使用经设计以参与或促进接着剂调配物的固化的固化剂、共固化剂、催化剂、引发剂或其他添加剂,如酸酐、胺、咪唑、硫醇、羧酸、酚、二氰二胺、脲、胍、酰肼、胺基-甲醛树脂、三聚氰胺-甲醛树脂、四级铵盐、四级磷盐、三芳基硫端盐、二芳基碘端盐、重氮盐以及类似物。

[0095] 对于丙烯酸酯,烯基及炔基交联基团固化剂可为热或UV活化的。热活化的实例为过氧化物及偶氮化合物。过氧化物为含有不稳定氧-氧单键的化合物,所述单键易于经由溶血性裂解拆分成反应性自由基。偶氮化合物具有可分解为氮气及两个有机自由基的 $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ 官能基。在此两种情况下,自由基均可催化丙烯酸酯、烯基及炔基键的聚合。过氧化物及偶氮化合物的实例为二-第三丁基过氧化物、2,2'-双(第三丁基过氧基)丁烷、过乙酸第三丁酯、2,5-二(第三丁基过氧基)-2,5-二甲基-3-己炔、过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、二-第三戊基过氧化物、过氧基苯甲酸第三丁酯、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2-甲脒基丙烷)二盐酸盐、二苯基二氮烯、偶氮二甲酸二乙酯以及1,1'-偶氮双(环己烷甲腈)(仅举数例)。

[0096] 光引发剂为当暴露于光时分解为自由基且因此可促进丙烯酸酯、烯基以及炔基化合物的聚合的化合物。此等光引发剂的商业实例为由巴斯夫 (BASF) 制造的艳佳固 (Irgacure) 149、艳佳固184、艳佳固369、艳佳固500、艳佳固651、艳佳固784、艳佳固819、艳佳固907、艳佳固1700、艳佳固1800、艳佳固1850、艳佳固2959、艳佳固1173、艳佳固4265。

[0097] 将固化剂并入至系统的一种方法为将固化剂或可充当固化剂的官能基附接至硅烷单体。因此,固化剂将加速硅氧烷聚合物的固化。附接至硅烷单体的此等种类的固化剂的实例为 γ -咪唑基丙基三乙氧基硅烷、 γ -咪唑基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-(三乙氧基硅基)丙基丁二酸酐、3-(三甲氧基硅基)丙基丁二酸酐、3-胺基丙基三甲氧基硅烷以及3-胺基丙基三乙氧基硅烷(仅举数例)。

[0098] 接着促进剂可为组成物的一部分且可为可增强固化产品与已涂覆产品的表面之间的接着的任何适合的化合物。最常用的接着促进剂为官能性硅烷,其中包含烷氧基硅烷及1至3个官能基。用于晶粒附接产物中的接着促进剂的实例可为辛基三乙氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷、氰基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯、3-(三甲氧基硅基)丙烯酸丙酯、(3-缩水甘油基氧基丙基)三甲氧基硅烷或3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以及3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0099] 形成的聚合硅氧烷将具有 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]_n$ 重复主链,其上的有机官能基取决于含硅起始材料。然而,也有可能达成 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}]_n$ 或甚至 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}]_n$ (其中Me为金属)主链。

[0100] 为了获得 $[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}]$ 主链,具有以下式的化学品:



[0102] 其中

[0103] a为1至3,

[0104] b为1至3,

[0105] R^1 为如上文解释的反应性基团,

[0106] R^2 为烷基、烯基、炔基、醇、羧酸、二羧酸、芳基、聚芳基、多环烷基、杂环脂族基、杂环芳族基且

[0107] R^{11} 独立地为烷基或芳基,

[0108] 或其分子量小于1000克/摩尔的寡聚物,

[0109] 可与如上所述的第一化合物、第二化合物以及第三化合物或此等的任何组合一起聚合。

[0110] 此等化合物的实例为1,2-双(二甲基羟基硅烷基)乙烷、1,2-双(三甲氧基硅烷基)乙烷、1,2-双(二甲氧基甲基硅烷基)乙烷、1,2-双(甲氧基二甲基硅烷基)乙烷、1,2-双(三乙氧基硅烷基)乙烷、1,3-双(二甲基羟基硅烷基)丙烷、1,3-双(三甲氧基硅烷基)丙烷、1,3-双(二甲氧基甲基硅烷基)丙烷、1,3-双(甲氧基二甲基硅烷基)丙烷、1,3-双(三乙氧基硅烷基)丙烷、1,4-双(二甲基羟基硅烷基)丁烷、1,4-双(三甲氧基硅烷基)丁烷、1,4-双(二甲氧基甲基硅烷基)丁烷、1,4-双(甲氧基二甲基硅烷基)丁烷、1,4-双(三乙氧基硅烷基)丁烷、1,5-双(二甲基羟基硅烷基)戊烷、1,5-双(三甲氧基硅烷基)戊烷、1,5-双(二甲氧基甲基硅烷基)戊烷、1,5-双(甲氧基二甲基硅烷基)戊烷、1,5-双(三乙氧基硅烷基)戊烷、1,6-双(二甲基羟基硅烷基)己烷、1,6-双(三甲氧基硅烷基)己烷、1,6-双(二甲氧基甲基硅烷基)己烷、1,6-双(甲氧基二甲基硅烷基)己烷、1,6-双(三乙氧基硅烷基)己烷、1,4-双(三甲氧基硅烷基)苯、双(三甲氧基硅烷基)萘、双(三甲氧基硅烷基)蒽、双(三甲氧基硅烷基)菲、双(三甲氧基硅烷基)降冰片烯、1,4-双(二甲基羟基硅烷基)苯、1,4-双(甲氧基二甲基硅烷基)苯以及1,4-双(三乙氧基硅烷基)苯(仅举数例)。

[0111] 在一个实施例中,为了获得[Si-O-Si-C]主链,具有下式的化合物

[0112] $R_{3-(c+d)}^5 R_d^4 R_c^3 Si R^{11} Si R_e^3 R_f^4 R_{3-(e+f)}^5$

[0113] 其中

[0114] R^3 为交联官能基,

[0115] R^4 为反应性基团,且

[0116] R^5 为烷基、烯基、炔基、醇、羧酸、二羧酸、芳基、聚芳基、多环烷基、杂环脂族基、杂环芳族基,

[0117] R^{11} 独立地为烷基或芳基,且其中

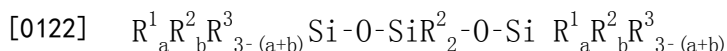
[0118] $c=1$ 至 2 , $d=1$ 至 $(3-c)$, $e=1$ 至 2 , 且 $f=1$ 至 $(3-e)$,

[0119] 或其分子量小于1000克/摩尔的寡聚物,与本文中如所提及的第一化合物、第二化合物、第三化合物或此等的任何组合一起聚合。

[0120] 此等化合物的实例为1,2-双(乙烯基二甲氧基硅烷基)乙烷、1,2-双(乙炔基二甲氧基硅烷基)乙烷、1,2-双(乙炔基二甲氧基)乙烷、1,2-双(3-缩水甘油氧基丙基二甲氧基硅烷基)乙烷、1,2-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基二甲氧基硅烷基]乙烷、1,2-双(甲基丙烯酸丙酯二甲氧基硅烷基)乙烷、1,4-双(乙烯基二甲氧基硅烷基)苯、1,4-双(乙炔基二甲氧基硅烷基)苯、1,4-双(乙炔基二甲氧基硅烷基)苯、1,4-双(3-缩水甘油氧基丙基二甲氧基

硅烷基)苯、1,4-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基二甲氧基硅烷基]苯、1,4-双(甲基丙烯酸丙酯二甲氧基硅烷基)苯(仅举数例)。

[0121] 在一个实施例中,具有以下分子式的硅氧烷单体



[0123] 其中

[0124] R^1 为如上文解释的反应性基团,

[0125] R^2 为如上文解释的烷基或芳基,

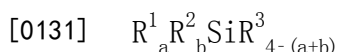
[0126] R^3 为如上文解释的交联官能基,且

[0127] $a=0$ 至 3 , $b=0$ 至 3 ,

[0128] 与先前提及的硅烷聚合或作为添加剂添加至最终调配物。

[0129] 此等化合物的实例为1,1,5,5-四甲氧基-1,5-二甲基-3,3-二苯基三硅氧烷、1,1,5,5-四甲氧基-1,3,3,5-四苯基三硅氧烷、1,1,5,5-四乙氧基-3,3-二苯基三硅氧烷、1,1,5,5-四甲氧基-1,5-二乙烯基-3,3-二苯基三硅氧烷、1,1,5,5-四甲氧基-1,5-二甲基-3,3-二异丙基三硅氧烷、1,1,1,5,5,5-六甲氧基-3,3-二苯基三硅氧烷、1,5-二甲基-1,5-二乙氧基-3,3-二苯基三硅氧烷、1,5-双(巯基丙基)-1,1,5,5-四甲氧基-3,3-二苯基三硅氧烷、1,5-二乙烯基-1,1,5,5-四甲氧基-3-苯基-3-甲基三硅氧烷、1,5-二乙烯基-1,1,5,5-四甲氧基-3-环己基-3-甲基三硅氧烷、1,1,7,7-四甲氧基-1,7-二乙烯基-3,3,5,5-四甲基四硅氧烷、1,1,5,5-四甲氧基-3,3-二甲基三硅氧烷、1,1,7,7-四乙氧基-3,3,5,5-四甲基四硅氧烷、1,1,5,5-四乙氧基-3,3-二甲基三硅氧烷、1,1,5,5-四甲氧基-1,5-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-3,3-二苯基三硅氧烷、1,1,5,5-四甲氧基-1,5-(3-缩水甘油氧基丙基)-3,3-二苯基三硅氧烷、1,5-二甲基-1,5-二甲氧基-1,5-2-(3,4-环氧环己基)乙基]-3,3-二苯基三硅氧烷、1,5-二甲基-1,5-二甲氧基-1,5-(3-缩水甘油氧基丙基)-3,3-二苯基三硅氧烷(仅举数例)。

[0130] 添加至组成物(在聚合如上文所指出的硅氧烷材料之后)的添加剂可为具有下式的硅烷化合物:



[0132] 其中

[0133] R^1 为反应性基团,如羟基、烷氧基或乙酰氧基,

[0134] R^2 为烷基或芳基,

[0135] R^3 为交联化合物,如环氧基、环氧丙烷、烯基、丙烯酸酯或炔基,

[0136] $a=0$ 至 1 且 $b=0$ 至 1 。

[0137] 此类添加剂的实例为三-(3-缩水甘油氧基丙基)苯基硅烷、三-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]苯基硅烷、三-(3-甲基丙烯酰氧基)苯基硅烷、三-(3-丙烯酰氧基)苯基硅烷、四-(3-缩水甘油氧基丙基)硅烷、四-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]硅烷、四-(3-甲基丙烯酰氧基)硅烷、四-(3-丙烯酰氧基)硅烷、三-(3-缩水甘油氧基丙基)对甲苯基硅烷、三-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]对甲苯基硅烷、三-(3-甲基丙烯酰氧基)对甲苯基硅烷、三-(3-丙烯酰氧基)对甲苯基硅烷、三-(3-缩水甘油氧基丙基)羟基硅烷、三-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]羟基硅烷、三-(3-甲基丙烯酰氧基)羟基硅烷、三-(3-丙烯酰氧基)羟基硅烷。

[0138] 添加剂也可任何有机或硅酮聚合物,其可与主要聚合物基质反应或可不与主要

聚合物基质反应,因此充当塑化剂、软化剂或基质改质剂,如硅酮。添加剂也可可为无机聚缩合物,诸如 SiO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 、 TaO_x 、 HfO_x 、 ZrO_x 、 SnO_x 、聚硅氮烷。

[0139] 对于图案化或非图案化的介电层,添加至硅氧烷组成物的粒子可由不导电材料(诸如涂布有二氧化硅、硫酸钡、三水合氧化铝、氮化硼的二氧化硅、石英、氧化铝、氮化铝、氮化铝等)形成。填充剂可呈粒子或片状形式,且可为微米尺寸或纳米尺寸。填充剂可包括为金属或半金属的氮化物、氮氧化物、碳化物以及碳氧化物的陶瓷化合物粒子为可能的。特定言之,填充剂可为粒子,所述粒子为硅、锌、铝、钪、钇、钨、钛硅、钛、锆、钽、镍、镍钴、钼、镁、锰、镧系元素、铁、铟锡、铜、钴铝、铬、铯或钙的氧化物的陶瓷粒子。粒子可替代地为氮化物粒子,诸如氮化铝、氮化钽、氮化硼、氮化钛、氮化铜、氮化钼、氮化钨、氮化铁、氮化硅、氮化铟、氮化镓或氮化碳。

[0140] 粒子填充剂也可由导电材料(诸如用于相同装置内的导电层或其他层),诸如碳黑、石墨、石墨烯、金、银、铜、铂、钯、镍、铝、镀银铜、镀银铝、铋、锡、铋-锡合金、镀银纤维、镀镍铜、镀银及镍的铜、镀金铜、镀金及镍的铜,或其可为镀金、银-金、银、镍、锡、铂、钛的聚合物,诸如聚丙烯酸酯、聚苯乙烯或硅酮,但不限于此。填充剂也可可为半导体材料,诸如硅、n型或p型掺杂硅、GaN、InGaN、GaAs、InP、SiC,但不限于此。此外,填充剂可为量子点或表面电浆子粒子或磷光体粒子。其他半导体粒子或量子点,诸如Ge、GaP、InAs、CdSe、ZnO、ZnSe、 TiO_2 、ZnS、CdS、CdTe等也为可能的。

[0141] 或者,用于例如导电层的填充剂可为粒子,其为任何适合的金属或半金属粒子,诸如选自金、银、铜、铂、钯、铟、铁、镍、铝、碳、钴、锆、锌、钼、钛、钨、镀银铜、镀银铝、铋、锡、铋-锡合金、镀银纤维或其他的合金或组合。预想为过渡金属粒子(无论前过渡金属或后过渡金属)的金属粒子,如同半金属及类金属一样。预想半金属或非金属粒子,诸如砷、锑、碲、锗、硅以及铋。

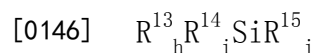
[0142] 也可能的为包括碳的粒子且选自碳黑、石墨、石墨烯、金刚石、碳氮化硅、碳氮化钛、碳纳米芽(nanobud)以及碳纳米管。填充剂的粒子可为碳化物粒子,诸如碳化铁、碳化硅、碳化钴、碳化钨、碳化硼、碳化锆、碳化铬、碳化钛或碳化钼。

[0143] 取决于最终应用,可使用任何适合尺寸的粒子。在许多情况下,使用平均粒度小于100微米,且较佳小于50微米或甚至20微米的小粒子。然而,为了获得较高光学透射率,也预想亚微米粒子,诸如小于1微米,或例如1纳米至500纳米,诸如小于200纳米,诸如1纳米至100纳米,或甚至小于10纳米的粒子。在其他实例中,提供平均粒度为5纳米至50纳米、或15纳米至75纳米、小于100纳米或50纳米至500纳米的粒子。合意的为平均粒度小于50纳米,例如小于25纳米的纳米粒子。一般而言,对于改良的光学透射率,可能需要提供平均粒度小于自其穿过的电磁辐射的波长的粒子。对于具有400纳米至700纳米内的可见光的可见光装置(显示器、灯等),较佳的是粒子的平均粒度小于700纳米且更佳小于400纳米。

[0144] 并非细长,例如实质上球形或正方形的粒子,或具有扁平盘形外观(具有平滑边缘或粗糙边缘)的薄片为可能的,如同细长晶须、圆筒、导线以及其他细长粒子,诸如具有5:1或更大,或10:1或更大的纵横比的粒子。极细长粒子,诸如具有极高纵横比的纳米线及纳米管也为可能的,但出于光学透射率目的,小于400纳米的最大平均尺度为较佳的。H纳米线或纳米管的高纵横比可为25:1或更大、50:1或更大或甚至100:1或更大。纳米线或纳米管的平均粒度是参考最小尺寸(宽度或直径),因为长度可相当长,甚至达至几厘米长。如本文所

用,术语“平均粒度”是指50体积%的粒子的直径小于所述值的累积体积分布曲线处的D50值。

[0145] 为了增强与填充剂及硅氧烷聚合物的偶合,可使用偶合剂。此偶合剂将增加填充剂与聚合物之间的接着且因此可增加最终产物的导热性和/或导电性。偶合剂可为任何具有下式的硅烷单体:



[0147] 其中

[0148] R^{13} 为反应性基团,如卤素、羟基、烷氧基、乙酰基或乙酰氧基,

[0149] R^{14} 为烷基或芳基,且

[0150] R^{15} 为包含如环氧基、酸酐、氰基、环氧丙烷、胺、巯基、烯丙基、烯基或炔基的官能基,

[0151] $h=0$ 至 4 , $i=0$ 至 4 , $j=0$ 至 4 且 $h+i+j=4$ 。

[0152] 偶合剂可在制备最终产物时直接与填充剂、硅氧烷聚合物、固化剂以及添加剂混合,或填充剂粒子可在其与粒子混合的前通过偶合剂处理。

[0153] 粒子可在具有或不具有表面处理的情况下提供至硅氧烷材料。若首先经处理表面,则表面可涂布有有机材料,诸如羧酸、PVP或PVA,且可为胺、硫醇、硅烷或其组合。

[0154] 若粒子在用于最终调配物的前以偶合剂处理,则可使用不同方法,如自醇溶液沉积、自水溶液沉积、大量沉积至填充剂上以及无水液相沉积。在自醇溶液沉积中,制备醇/水溶液且将溶液pH调节至略微酸性(pH 4.5-5.5)。将硅烷添加至此溶液且混合几分钟以允许部分水解。接着,添加填充剂粒子且持续不同时间段自室温至回流温度混合溶液。在混合之后,过滤粒子,用乙醇冲洗且在烘箱中干燥以通过偶合剂获得表面处理的粒子。自水溶液沉积类似于自醇溶液沉积,但使用纯水而非醇作为溶剂。若使用非胺官能化,则通过酸再次调节pH。在将粒子与水/硅烷混合物混合之后,过滤粒子,冲洗且干燥。

[0155] 大量沉积方法为硅烷偶合剂与溶剂在无任何水或pH调节的情况下混合的方法。使用如喷涂的不同方法使填充剂粒子涂布有硅烷醇溶液且接着在烘箱中干燥。

[0156] 在无水液相沉积中,硅烷与如甲苯、四氢呋喃或烃的有机溶剂混合,填充剂粒子在此溶液中回流且通过真空或过滤移除额外溶剂。粒子也可随后在烘箱中干燥,但由于回流条件下粒子与填充剂之间的直接反应,其有时不需要。

[0157] 此类硅烷偶合剂的实例为双(2-羟乙基)-3-胺基丙基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基硅烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-胺基丙基三乙氧基硅烷、3-胺基丙基三甲氧基硅烷、(N-三甲氧基硅烷基丙基)聚乙二胺、三甲氧基硅烷基丙基二仲乙基三胺、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、1-三甲氧基硅基-2(对,间氯甲基)苯乙烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、异氰酸丙酯三乙氧基硅烷、双[3-(三乙氧基硅基)丙基]四硫化物、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(二苯膦基)乙基三乙氧基硅烷、1,3-二乙烯基四甲基二硅氮烷、六甲基二硅氮烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-胺基乙胺基)丙基三甲氧基硅烷、N-(三乙氧基硅烷基丙基)脲、1,3-二乙烯基四甲基二硅氮烷、乙烯基三乙氧基硅烷以及乙烯基三甲氧基硅烷(仅举数例)。

[0158] 取决于添加的粒子的类型,硅氧烷-粒子固化最终产物可为热传导层或膜,诸如在最终热固化或UV固化之后具有大于0.5瓦/米·克耳文(kelvin) (W/(m·K))的热导率。取决于选择的粒子的类型,较高热导率材料为可能的。硅氧烷组成物中的金属粒子可产生热导率大于2.0瓦/米·克耳文,诸如大于4.0瓦/米·克耳文或甚至大于10.0瓦/米·克耳文的固化最终膜。然而,在其他应用中,可选择粒子以在必要时产生具有低热导率的材料,诸如用于如本文中所揭示的透明介电层。

[0159] 对于具有高电阻率的介电层,例如大于的薄层电阻。另外,必要时,最终固化产物可具有高电阻率,诸如大于 $1 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$,较佳大于 $1 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$,诸如大于 $1 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$,或甚至更高,例如大于 $1 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ 。如本文中所提及,绝缘层也可与硅氧烷粒子导电层结合使用,在此情况下,此类层将较佳具有 $200 \Omega/\text{sq}$ 或更小,较佳 $100 \Omega/\text{sq}$,例如 $50 \Omega/\text{sq}$ 的薄层电阻。

[0160] 在一些情况下,在诸如显示器的LED或LCD装置中或在绝缘硅氧烷组成物将涂覆于需要光学特征的装置中的情况下,尽管在一些情况下可能需要最终固化硅氧烷具有光学吸收或光学反射特性,更可能的是材料将合意地高度透射可见光谱内(或操作最终装置的光谱内)的光。作为透明材料的实例,厚度为1微米至50微米的最终固化层将透射至少85%的垂直入射至其的可见光,或较佳透射至少90%,更佳至少92.5%且最佳至少95%。作为反射层的实例,最终固化层可反射至少85%的入射至其的光,较佳反射至少95%以90度的角入射至其的光。

[0161] 本发明的材料也可含有稳定剂和/或抗氧化剂。添加此等化合物以保护材料免于由通过诸如热、光或来自原料的残余催化剂的物质诱导的与氧气的反应而引起的降解。

[0162] 本文中可适用的稳定剂或抗氧化剂中的为高分子量受阻酚及多官能性酚,诸如含硫及磷的酚。受阻酚已为本领域的技术人员所熟知,且可表征为也含有与其酚类羟基非常接近的立体大型(sterically bulky)自由基的酚类化合物。特定言之,第三丁基一般在相对于酚类羟基的至少一个邻位取代至苯环上。羟基附近的此等立体大型经取代自由基的存在用以延缓其拉伸频率,且相应地延缓其反应性;此位阻因此提供具有其稳定化特性的酚类化合物。代表性受阻酚包含:1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯甲基)-苯;四-3(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)-丙酸异戊四醇酯;3(3,5-二-第三丁基-4-羟基苯基)-丙酸正十八烷酯;4,4'-亚甲基双(2,6-第三丁基-酚);4,4'-硫基双(6-第三丁基邻甲酚);2,6-二-第三丁基酚;6-(4-羟基苯氧基)-2,4-双(正辛基-硫基)-1,3,5三嗪;3,5-二-第三丁基-4-羟基-苯甲酸二正辛硫基)乙酯;以及山梨糖醇六[3-(3,5-二-第三丁基-4-羟基-苯基)-丙酸酯]。抗氧化剂的商业实例为例如由巴斯夫制造的艳佳诺克司1035、艳佳诺克司1010、艳佳诺克司1076、艳佳诺克司1098、艳佳诺克司3114、艳佳诺克司PS800、艳佳诺克司PS802、艳佳诺克司168。

[0163] 取决于产物的最终用途,硅氧烷聚合物与填充剂之间的重量比在100:0至5:95之间。硅氧烷聚合物与交联硅或非硅类树脂或寡聚物之间的比率在100:0至75:25之间。计算自硅氧烷聚合物量的固化剂的量为0.1%至20%。基于调配物的总量的接着促进剂的量为0至10%。基于调配物的总重量的抗氧化剂的量为0至5%。

[0164] 硅氧烷-粒子组成物可用于多个领域。其可用于电子学或光电子学封装、LED及OLED前端及后端处理、3D、光伏打及显示器钝化及绝缘中的接着剂或密封剂以及用于封装、

印刷电子装置、功率电子装置及EMI、触控传感器及其他显示器以及热或UV可固化密封剂或介电质中。

[0165] 取决于固化机制及催化剂活化的类型,最终调配物通常通过加热材料至较高温度固化。举例而言,若使用热酸产生剂,则将材料置于烘箱中特定时段。也可能的为通过电磁辐射,诸如UV光固化。

[0166] 由聚合第一化合物及第二化合物形成的硅氧烷聚合物的分子量为约300克/摩尔至10,000克/摩尔,较佳约400克/摩尔至5000克/摩尔,且更佳约500克/摩尔至2000克/摩尔。聚合物与任何所需尺寸的粒子组合,平均粒度较佳小于100微米,更佳小于50微米,或甚至小于20微米。硅氧烷聚合物以10%至90%的重量%添加,且粒子以1%至90%的重量%添加。若硅氧烷材料的最终用途需要光学透明度,则粒子可为以较低重量%,诸如1重量%至20重量%添加的陶瓷粒子。然而,若粒子的平均粒度小于可见光的波长,例如较佳小于400纳米(例如小于200纳米,或甚至更小,诸如小于100纳米或小于50纳米平均粒度),则较高重量百分比负载为可能的,诸如20%至50%,或大于50%,大于75%,或甚至大于90%,同时仍达成所需光学透明度(例如甚至在75%的负载下,对于可见光的光学透射率可大于90%或甚至大于95%)。

[0167] 进行第一及第二化合物的聚合,且粒子与其混合以形成粘度为50兆帕-秒至100,000兆帕-秒,较佳1000兆帕-秒至75,000兆帕-秒且更佳5000兆帕-秒至50,000兆帕-秒的粘滞流体。粘度可通过粘度计,诸如布氏(Brookfield)粘度计或科尔-帕默(Cole-Parmer)粘度计测量,所述粘度计旋转流体样品中的圆盘或圆筒且测量克服针对诱导运动的粘滞抗性所需的扭矩。可以任何所需速率,诸如1rpm至30rpm,较佳5rpm,且较佳在材料在25℃下测量的情况下旋转。

[0168] 在聚合之后,可添加任何额外所需组分至组成物,诸如粒子、偶合剂、固化剂等。组成物以无需冷却或冷冻而在环境温度下运送的容器中的粘滞材料形式运送给客户。作为最终产物,材料可应用于上文所提及的多种用途中,通常经热固化或UV固化以形成固体固化聚合硅氧烷层。

[0169] 如本文中所揭示的组成物较佳无任何实质性溶剂。可临时添加溶剂,诸如用于将固化剂或其他添加剂与聚合粘滞材料混合。在此情况下,例如固化剂与溶剂混合以形成可随后与粘滞硅氧烷聚合物混合的流体材料。然而,由于有时可能需要将实质上无溶剂的组成物运送给客户,及随后应用于客户装置上,在干燥腔室中移除已临时添加的溶剂。然而,尽管组成物实质上不含溶剂,可能存在不能够在干燥过程期间移除的痕量残留溶剂。通过减少最终固化过程期间的收缩以移除此溶剂,有助于本文所揭示的组成物的沉积,在装置使用期限期间内随时间推移使收缩最小化,并在装置使用期限期间内有助于材料的热稳定性。然而,如上文所提及,尽管应用硅氧烷组成物不需要溶剂,但若需要极薄层,则可能需要添加非极性或极性(质子性或非质子性)的有机溶剂,而以低粘度液体形式提供硅氧烷材料以使沉积层的厚度最小化。

[0170] 知道组成物的最终应用、组成物的所需粘度以及待包含的粒子,有可能精细调谐硅氧烷聚合物(起始化合物、分子量、粘度等),以使得当并入具有粒子及其他组分的组成物中时,达成就后续传递给客户而言的所需最终特性。由于组成物的稳定性,有可能无需分子量或粘度的任何实质性改变而在环境温度下运送组成物,即使在制造后一周或甚至一个月

至客户最终使用时也是如此。

[0171] 实例：

[0172] 提供以下硅氧烷聚合物实例以说明本发明，且不意欲为限制性的。

[0173] 通过布氏粘度计(主轴14)测量硅氧烷聚合物的粘度。通过安捷伦(Agilent)GPC测量聚合物的分子量。

[0174] 硅氧烷聚合物i：以二苯基硅烷二醇(60克,45摩尔%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(55.67克,36.7摩尔%)以及四甲氧基硅烷(17.20克,18,3摩尔%)填充具有搅拌棒及回流冷凝器的500毫升圆底烧瓶。烧瓶在氮气氛围下加热至80℃且将0.08克溶解于1毫升甲醇中的单水合氢氧化钡逐滴添加至硅烷的混合物中。在二苯基硅烷二醇与烷氧基硅烷反应期间在80℃下搅拌硅烷混合物30分钟。在30分钟之后,在真空下蒸发出形成的甲醇。硅氧烷聚合物的粘度为1000mPas且Mw为1100。

[0175] 硅氧烷聚合物ii：以二苯基硅烷二醇(30克,45摩尔%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(28.1克,37摩尔%)以及二甲基二甲氧基硅烷(6.67克,18摩尔%)填充具有搅拌棒及回流冷凝器的250毫升圆底烧瓶。烧瓶在氮气氛围下加热至80℃且将0.035克溶解于1毫升甲醇中的单水合氢氧化钡逐滴添加至硅烷的混合物中。在二苯基硅烷二醇与烷氧基硅烷反应期间在80℃下搅拌硅烷混合物30分钟。在30分钟之后,在真空下蒸发形成的甲醇。硅氧烷聚合物的粘度为2750mPas且Mw为896。

[0176] 硅氧烷聚合物iii：以二苯基硅烷二醇(24.5克,50摩尔%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(18.64克,33.4摩尔%)以及四甲氧基硅烷(5.75克,16.7摩尔%)填充具有搅拌棒及回流冷凝器的250毫升圆底烧瓶。烧瓶在氮气氛围下加热至80℃且将0.026克溶解于1毫升甲醇中的单水合氢氧化钡逐滴添加至硅烷的混合物中。在二苯基硅烷二醇与烷氧基硅烷反应期间在80℃下搅拌硅烷混合物30分钟。在30分钟之后,在真空下蒸发形成的甲醇。硅氧烷聚合物的粘度为7313mPas且Mw为1328。

[0177] 硅氧烷聚合物iv：以二苯基硅烷二醇(15克,50摩尔%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(13.29克,38.9摩尔%)以及双(三甲氧基硅基)乙烷(4.17克,11.1摩尔%)填充具有搅拌棒及回流冷凝器的250毫升圆底烧瓶。烧瓶在氮气氛围下加热至80℃且将0.0175克溶解于1毫升甲醇中的单水合氢氧化钡逐滴添加至硅烷的混合物中。在二苯基硅烷二醇与烷氧基硅烷反应期间在80℃下搅拌硅烷混合物30分钟。在30分钟之后,在真空下蒸发形成的甲醇。硅氧烷聚合物的粘度为1788mPas且Mw为1590。

[0178] 硅氧烷聚合物v：以二苯基硅烷二醇(15克,45摩尔%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(13.29克,35摩尔%)以及乙烯基三甲氧基硅烷(4.57克,20摩尔%)填充具有搅拌棒及回流冷凝器的250毫升圆底烧瓶。烧瓶在氮气氛围下加热至80℃且将0.018克溶解于1毫升甲醇中的单水合氢氧化钡逐滴添加至硅烷的混合物中。在二苯基硅烷二醇与烷氧基硅烷反应期间在80℃下搅拌硅烷混合物30分钟。在30分钟之后,在真空下蒸发出形成的甲醇。硅氧烷聚合物的粘度为1087mPas且Mw为1004。

[0179] 硅氧烷聚合物vi：以二异丙基硅烷二醇(20.05克,55.55摩尔%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(20.0克,33.33摩尔%)以及双(三甲氧基硅基)乙烷(7.3克,11.11摩尔%)填充具有搅拌棒及回流冷凝器的250毫升圆底烧瓶。烧瓶在氮气氛围下加热至80℃且将0.025克溶解于1毫升甲醇中的单水合氢氧化钡逐滴添加至硅烷的混合物中。在

二苯基硅烷二醇与烷氧基硅烷反应期间在80℃下搅拌硅烷混合物30分钟。在30分钟之后，在真空下蒸发出形成的甲醇。硅氧烷聚合物的粘度为150mPas且Mw为781。

[0180] 硅氧烷聚合物vii:以二异丁基硅烷二醇(18.6克,60摩尔%)及2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(17.32克,40摩尔%)填充具有搅拌棒及回流冷凝器的250毫升圆底烧瓶。烧瓶在氮气氛围下加热至80℃且将0.019克溶解于1毫升甲醇中的单水合氢氧化钡逐滴添加至硅烷的混合物中。在二苯基硅烷二醇与烷氧基硅烷反应期间在80℃下搅拌硅烷混合物30分钟。在30分钟之后,在真空下蒸发出形成的甲醇。硅氧烷聚合物的粘度为75mPas且Mw为710。

[0181] 封端材料的实例:

[0182] 实例1

[0183] 将含二苯基硅烷二醇(100.0克,0.46摩尔)、3-(三甲氧基硅基)甲基丙烯酸丙酯(62.6克,0.25摩尔)、甲基三甲氧基硅烷(17.2克,0.13摩尔)以及BaO(0.1克)的甲醇置于500毫升烧瓶中且回流1小时。在减压下蒸发挥发物且获得透明树脂。

[0184] 通过安捷伦(Agilent)GPC测量聚合物的重量平均分子量(Mw)。聚硅氧烷E1的Mw为1530克/摩尔。进行FTIR分析以检测OH-基团及甲氧基。聚硅氧烷E1实质上不含-OH基团(在3390厘米⁻¹的Si-OH频带处未观测到峰)。其余的烷氧基可观测为2840厘米⁻¹处的Si-OCH₃频带。

[0185] 实例2

[0186] 25克获自实例1的聚合物树脂溶解于50克丙酮。添加0.01M HCl直至溶液混浊。在室温下继续搅拌8小时。添加过量水以沉淀聚合物且此后分离及干燥获得的聚合物。聚合物溶解于30克甲基第三丁基醚(MTBE)中且添加5克六甲基二硅氮烷,接着添加0.05克吡啶盐酸盐。在室温下继续搅拌24小时。在减压下蒸发非反应组分且通过使用MTBE-水提取洗涤获得的树脂。在减压下蒸发溶剂且获得透明树脂(22.9克)。

[0187] 聚硅氧烷E2的Mw为1670克/摩尔。进行FTIR分析以检测OH-基团及甲氧基。在FTIR分析中,聚硅氧烷E2实质上不含-OH基团,且2840厘米⁻¹处的Si-OCH₃峰已消失。

[0188] 组成物实例

[0189] 提供以下组成物实例以说明本发明,且不意欲为限制性的。

[0190] 比较例1,银填充接着剂:使用高剪切混合器将具有环氧基作为交联官能基的硅氧烷聚合物(18.3克,18.3%)、平均尺寸(D50)为4微米的银片(81克,81%)3-甲基丙烯酸丙酯三甲氧基硅烷(0.5克,0.5%)以及金氏工业K-PURE CXC-1612热酸产生剂(0.2%)混合在一起。组成物的粘度为15000mPas。

[0191] 比较例2,氧化铝填充接着剂:使用三辊研磨机将具有环氧基作为交联官能基的硅氧烷聚合物(44.55克,44.45%)、平均尺寸(D50)为0.9微米的氧化铝(53克,53%)、3-甲基丙烯酸丙酯三甲氧基硅烷(1克,1%)、艳佳诺克司1173(1克,1%)以及金氏工业K-PURE CXC-1612热酸产生剂(0.45克,0.45%)混合在一起。组成物的粘度为20000mPas。

[0192] 比较例3,BN填充接着剂:使用三辊研磨机将具有环氧基作为交联官能基的硅氧烷聚合物(60克,60%)、平均尺寸(D50)为15微米的氮化硼薄片(35克,35%)、艳佳诺克司1173(1.3克,1.3%)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷(3.4克,3.4%)以及金氏工业K-PURE CXC-1612热酸产生剂(0.3克,0.3%)混合在一起。组成物的粘度为25000mPas。

[0193] 比较例4,半透明材料:使用三辊研磨机将具有甲基丙烯酸酯作为官能基的硅氧烷聚合物(89克,89%)、平均尺寸(D50)为0.007微米的烟雾状二氧化硅(5克,5%)、艳佳诺克司1173(2克,2%)以及艳佳固917光引发剂(4克,4%)混合在一起。组成物的粘度为25,000mPas。

[0194] 比较例5,透明材料:将含二苯基硅烷二醇(20.0克,92毫摩尔)、9-菲基三甲氧基硅烷(16.6克,56毫摩尔)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(9.2克,37毫摩尔)以及BaO(25毫克)的甲醇置于100毫升烧瓶中且回流1小时。减压蒸发挥发物。获得透明聚合物树脂(37克)。

[0195] 比较例6,高折射率材料:将8.6克如实例X1中所描述制备的具有高折射率的聚合物树脂于5.7克ZrO₂纳米粒子溶液在固体含量为50%的1,2-丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)中掺合。0.26克光引发剂(巴斯夫的达若可(Darocur) 1173)、0.4克作为接着促进剂的低聚3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以及20毫克界面活性剂(毕克化学(BYK Chemie)的BYK-307)添加至溶液中。

[0196] 所获得的材料以2000rpm旋涂于100毫米硅晶圆上。膜在80℃下在热板上烘烤5分钟且以3000毫焦/平方厘米的剂量经UV固化。通过更改聚合物树脂与ZrO₂纳米粒子的重量比调节折射率。

[0197] 表

	样品	重量比	折射率(在633 纳米下)	折射率(在450 纳米下)	透射率(%，大约30微米 膜；在450纳米下)
[0198]	1.树脂:ZrO ₂	1:0	1.61	1.64	98.6
	2.树脂:ZrO ₂	3:1	1.63	1.66	98.3
	3.树脂:ZrO ₂	1:1	1.67	1.70	97.5
	4.树脂:ZrO ₂	1:3	1.72	1.75	96.1

[0199] 必要时,可基于选择的硅氧烷粒子材料选择折射率。可提供1.25至2.0,例如1.4至1.7,或其他所需数值(1.5至1.9、1.5至1.65等)的折射率,折射率于632.8纳米波长下测量。可通过提供聚合至硅氧烷聚合物中的含金属单体达成较高折射率,例如高于玻璃,诸如1.6至2.0的折射率。如上所述,有可能获得[Si-O-Me-O]_n(其中Me为金属)主链。尤其具有诸如钛、钽、铝、锆、钪或锗的金属的含金属单体可帮助增加折射率。此类含金属单体可替代如上文所提及的第一化合物、第二化合物或第三化合物使用,或额外使用。

[0200] 另外,有可能基于粒子的选择增加折射率(替代地或除将金属并入至如上所述的硅氧烷聚合物中的外)。特定氧化物粒子,尤其诸如钛、钽、铝、锆、钪或锗的氧化物可帮助增加折射率。另外,可选择改良将粒子并入至硅氧烷聚合物中的偶合剂以帮助增加折射率。作为一个实例,偶合剂具有化学式(R¹⁶Ar)_iSiR¹_j,其中i=1或2,且j=4-i,其中R₁₆为当施加热或UV光时与硅氧烷聚合物经历交联的官能性交联基团,其中Ar为芳基,且其中R₁为反应性基团,诸如羟基、卤素、烷氧基、羧基、胺或酰氧基。因此,化合物包括结合至一个或两个芳基(所述芳基具有交联取代基)的硅原子且硅原子也结合至两个或三个反应性基团,较佳烷氧基。芳基可为苯基、萘、菲、蒽等且R₁₆官能性交联基团可为环氧基、丙烯酸酯、乙烯基、烯丙基、乙炔、醇、胺、硫醇、硅烷醇等。也可选择偶合剂以具有金属原子,诸如钛、钽、铝、锆、钪或

硒等来替代硅。

[0201] 如图7中可见,相对于光的波长标绘如本文中所揭示的固化硅氧烷粒子材料的折射率,且每一图具有不同量的作为硅氧烷材料的一部分的粒子,其中自无粒子添加至组成物至75%粒子负载。如图7中可见,在无粒子的情况下可达成可见光谱内的1.60或更大的折射率,且在此实例中在具有粒子的情况下可达成可见光谱内1.70或更大的折射率。如图8中可见,相对于光的波长标绘硅氧烷材料的透射率%。如此图中所说明,标绘自无粒子至75%的不同粒子负载,且在可见光谱内具有大于90%(实际上大于95%)的可见光的透射率%。因此,即便负载有高百分比的粒子的硅氧烷材料也为极透明的且适用于多种光学应用。

[0202] 考虑到揭示的方法及材料,形成稳定组成物。组成物可有一部分为具有 $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]_n$ 重复主链的硅氧烷聚合物,所述主链上具有烷基或芳基,且所述主链上具有官能性交联基团,且有另一部分为与硅氧烷材料混合的粒子,其中粒子的平均粒度小于100微米,粒子为任何适合的粒子但较佳为陶瓷粒子,诸如氮化物或氧化物粒子,且较佳为平均粒度小于可见光的范围-例如小于400纳米的纳米粒子。运送给客户的组成物可具有300克/摩尔至10,000克/摩尔的分子量,及在5rpm黏度计下1000兆帕·秒至75,000兆帕·秒的黏度。

[0203] 粘滞(或液体)硅氧烷聚合物实质上不含-OH基团,因此提供延长的存放期,且允许必要时在环境温度下储存或运送。较佳地,硅氧烷材料不具有可自FTIR分析检测的-OH峰。形成的硅氧烷材料的稳定性增加以允许在使用的前储存,其中在储存期间粘度(交联)的增加幅度最小,诸如在室温下储存2周时段小于25%,较佳经2周时段小于15%,且更佳小于10%。另外,储存、运送以及随后由客户应用可全部在不存在溶剂的情况下进行(除了在干燥以移除溶剂之后保留的可能的微量残余物),避免随后形成于最终产物的层中的溶剂捕获(solvent capture)、聚合期间的收缩、装置使用期间随时间推移质量损失等问题。在不施加较佳高于100℃的热或UV光的情况下,在运送及储存期间不出现实质性交联。组成物以及最后实质上不存在Si-H键。

[0204] 当组成物经沉积及聚合(例如通过施加热或UV光)时,观测到质量的极小收缩或减少。图9中,x轴为时间(以分钟为单位),左y轴为就起始质量的%而言的层的质量,且右y轴为以摄氏度为单位的温度。如图9中可见,如本文中所揭示的硅氧烷粒子混合物快速加热至150℃,接着在150℃保持大致30分钟。在此实例中,硅氧烷粒子具有具有苯基及环氧基的Si-O主链,且粒子为银粒子。在经此时段的热固化之后,质量损失小于1%。合意地,质量损失通常小于4%,且一般小于2%。然而,在许多情况下,固化的前与之后间的硅氧烷粒子组成物的质量差异小于1%。固化温度一般小于175℃,尽管较高固化温度为可能的。通常,固化温度将为160℃或更低,更通常150℃或更低。然而,较低固化温度为可能的,诸如125℃或更低。

[0205] 如图10中可见,无论上文所揭示的组成物用作接着剂、导热层、密封剂、图案化导电层、图案化介电层、透明层、光反射层等,一旦组成物经沉积及聚合以及视需要硬化,硅氧烷粒子层或质量为极热稳定的。举例而言,在通过热聚合或UV聚合硬化之后以每分钟升高10℃的升温速率将原位材料加热至600℃,在200℃及300℃两个下观测到小于4.0%,较佳小于2.0%,例如小于1.0%的质量损失(通常在200℃观测到小于0.5%的质量损失,或如同图10的实例中,在200℃观测到小于0.2%的质量损失)。在300℃下,在图10的实例中观测到小于1%,或更特定言之小于0.6%的质量损失。可通过仅在200℃或300℃下加热聚合材料1

小时观测到类似结果。通过在375℃或高于375℃加热聚合沉积材料至少1小时导致小于1%质量损失的结果为可能的。如图10中可见,甚至在高于500℃的温度下观测到5%或小于5%的质量损失。此类热稳定材料为所需的,特定言之可在低温(例如低于175℃,较佳低于150℃,或低于130℃,30分钟固化/烘烤时间)下沉积,或可通过UV光聚合如本文中所揭示的热稳定材料。

[0206] 前述内容说明实例实施例,且并非解释为限制性的。尽管已描述了数个实例实施例,但本领域的技术人员将易于了解,在实质上不偏离新颖教导内容及优点的情况下,在实例实施例中许多修改有可能。因此,所有此类修改意欲包含于如权利要求中所界定的本发明的范畴内。因此,应理解,前述内容说明各种实例实施例但不应解释为限于所揭示的特定实施例,且对所揭示实施例以及其他实施例的修改意欲包含在所附权利要求的范畴内。

[0207] 工业适用性

[0208] 本发明组成物可用于半导体装置及微电子及光电子装置,诸如显示器,例如LED显示器,诸如OLED/AMOLED及LCD显示器。实例包含触控屏幕显示器,诸如用于智能手机、平板电脑、台式电脑以及笔记本电脑、电脑监视器的电阻或电容触控屏幕,以及数位相机、摄影机、携带型游戏装置、个人多媒体播放机、电子书阅读器、印刷机、汽车显示器、GPS/PND导航装置等上的触控屏幕,以及零售、商业以及工业环境中的触控屏幕。然而,非触控屏幕型式受益于如本文中所揭示的硅氧烷粒子绝缘及透光材料。

[0209] 引用清单

[0210] 专利文献

[0211] US 2011051064

[0212] US 5645901

[0213] KR 20120119020

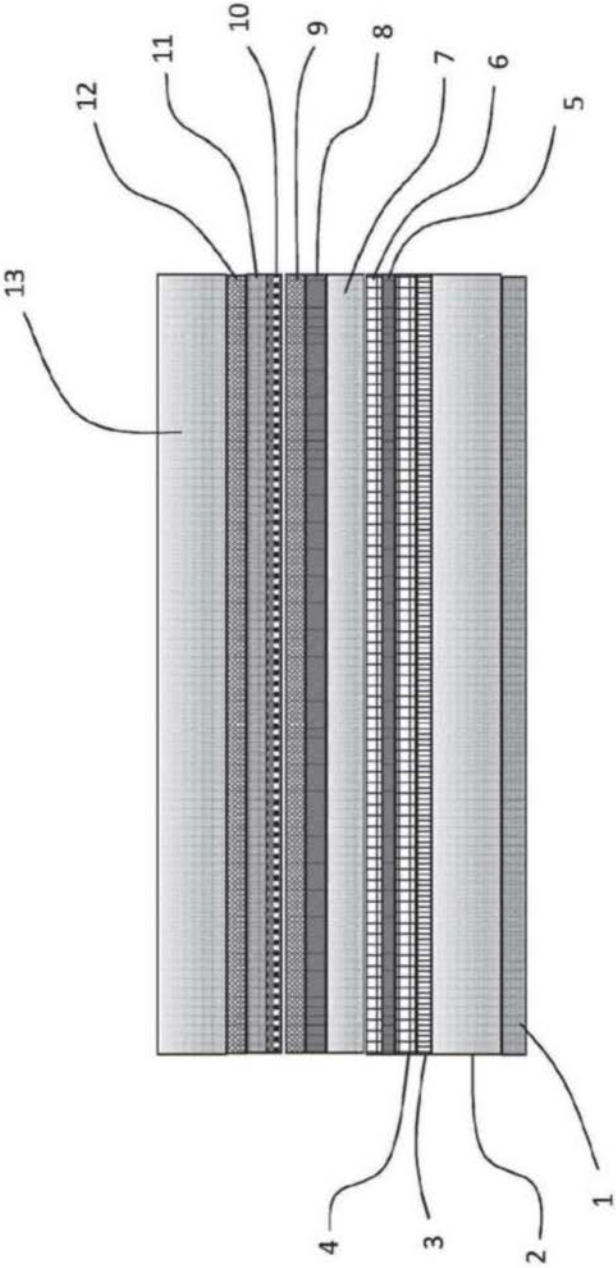


图1

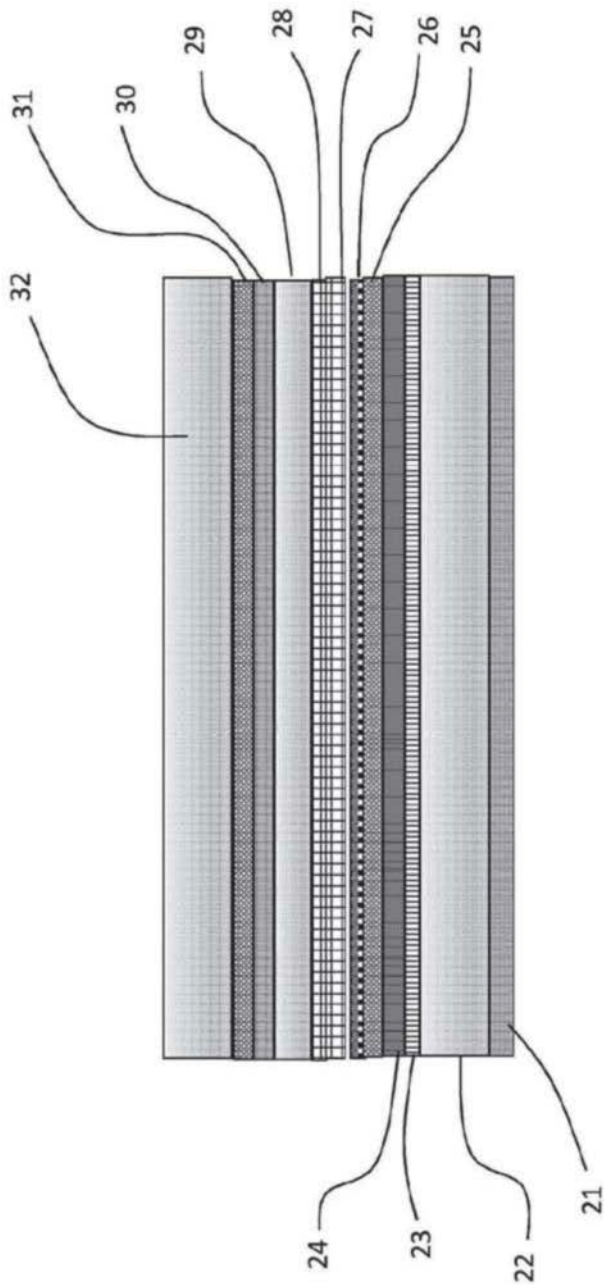


图2

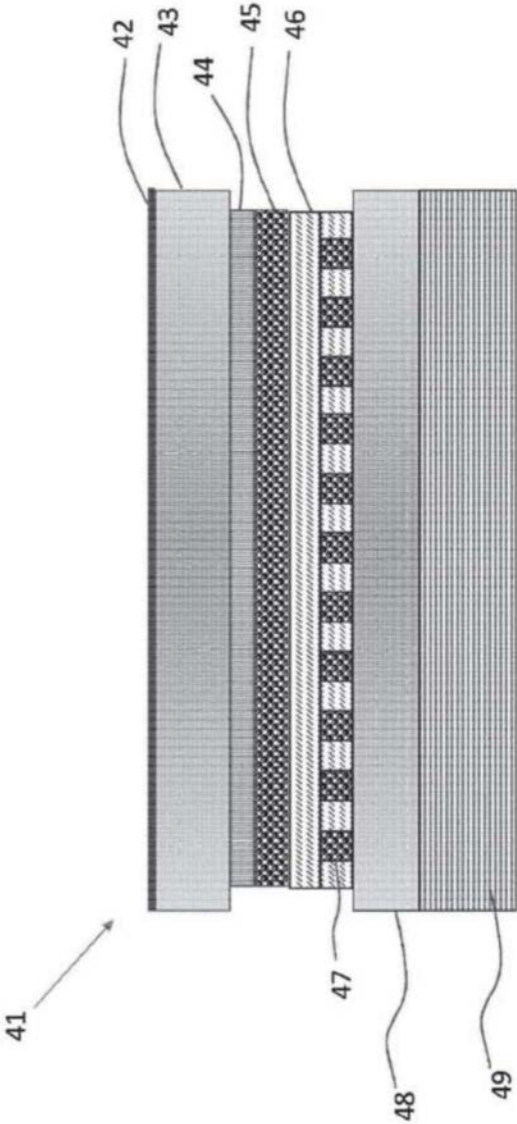


图3

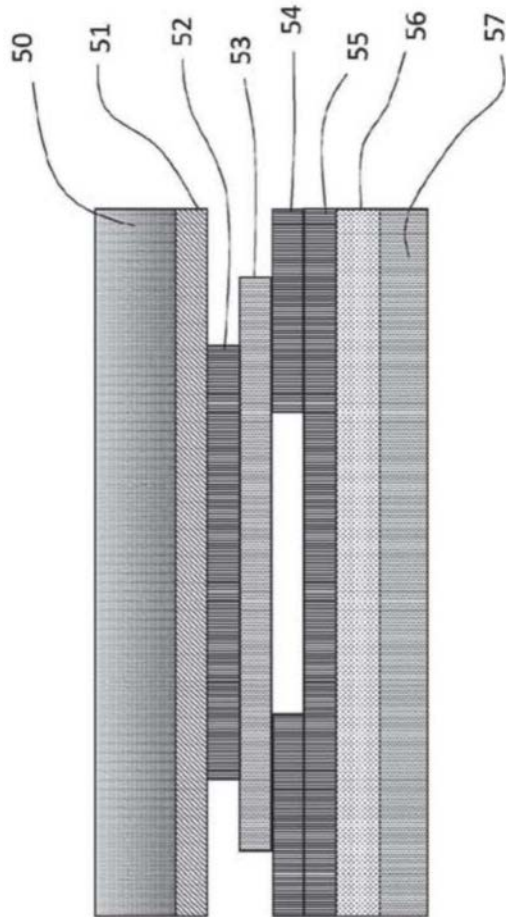


图4



图5a

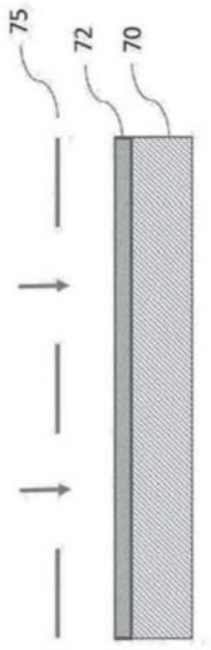


图5b



图5c



图5d



图6a

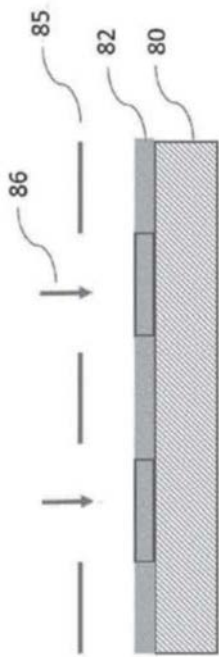


图6b

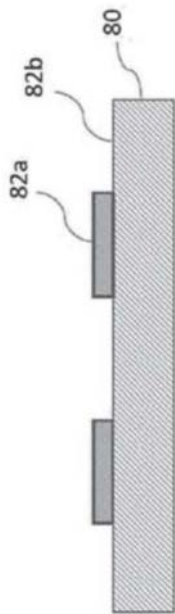


图6c



图6d

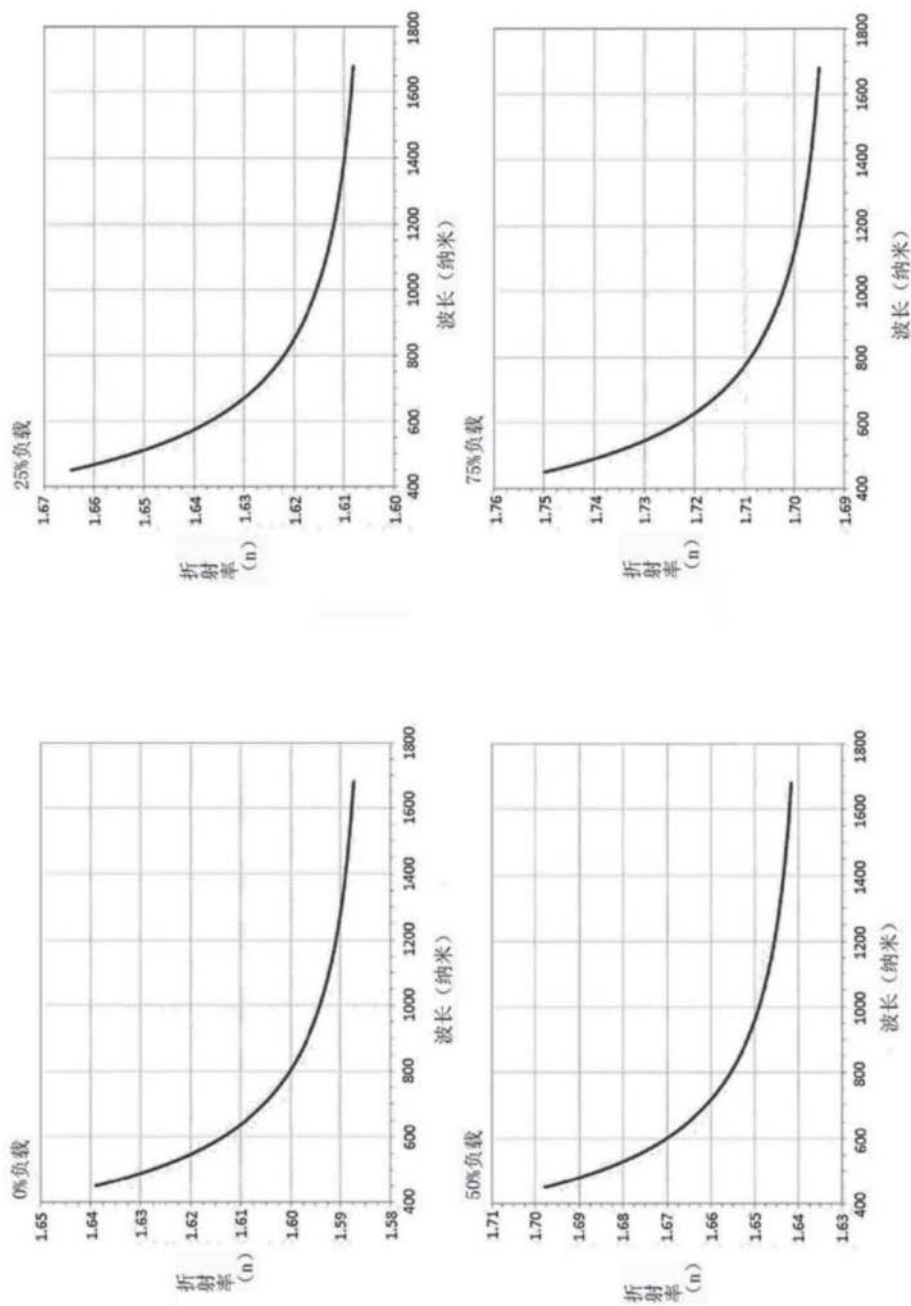


图7

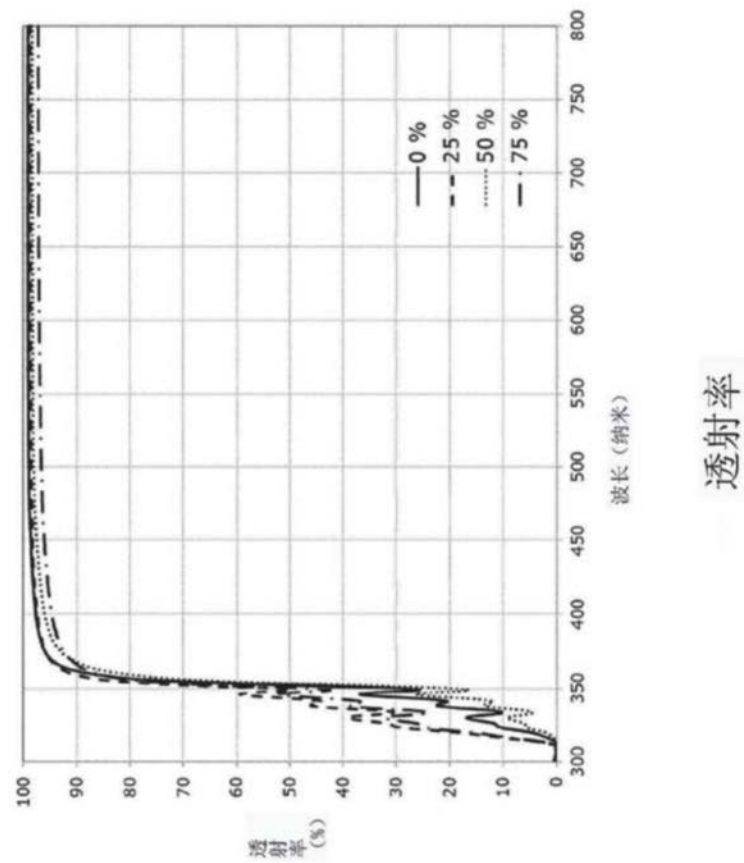


图8

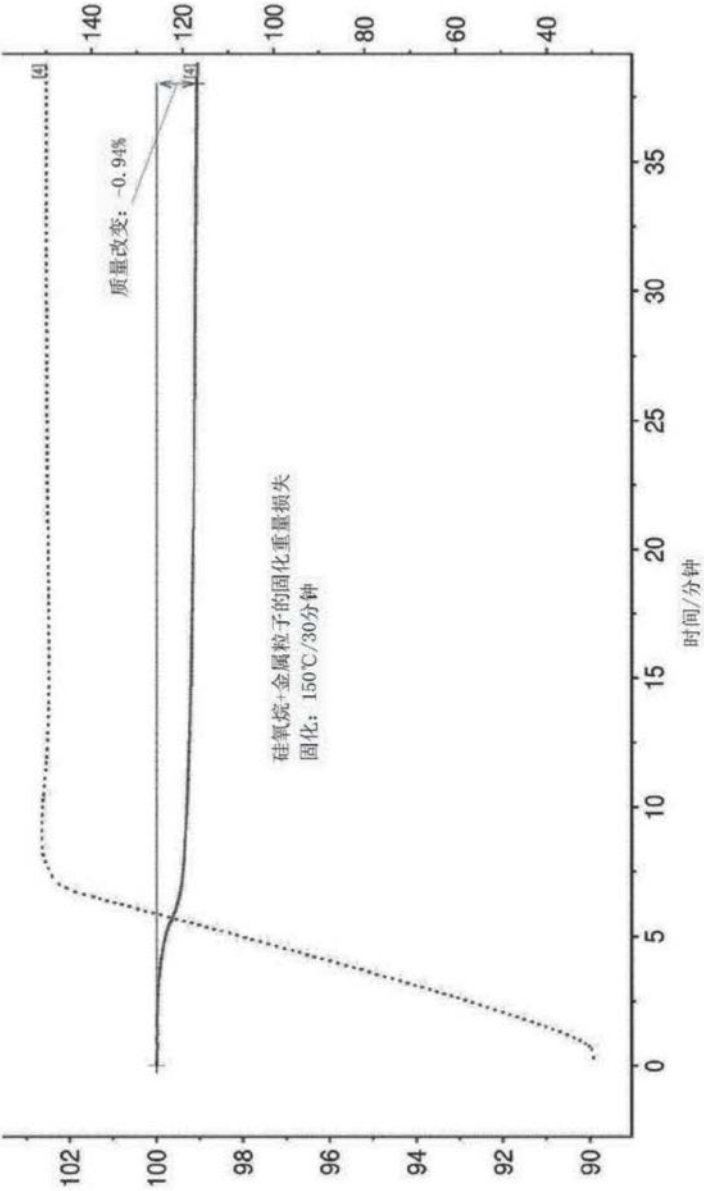


图9

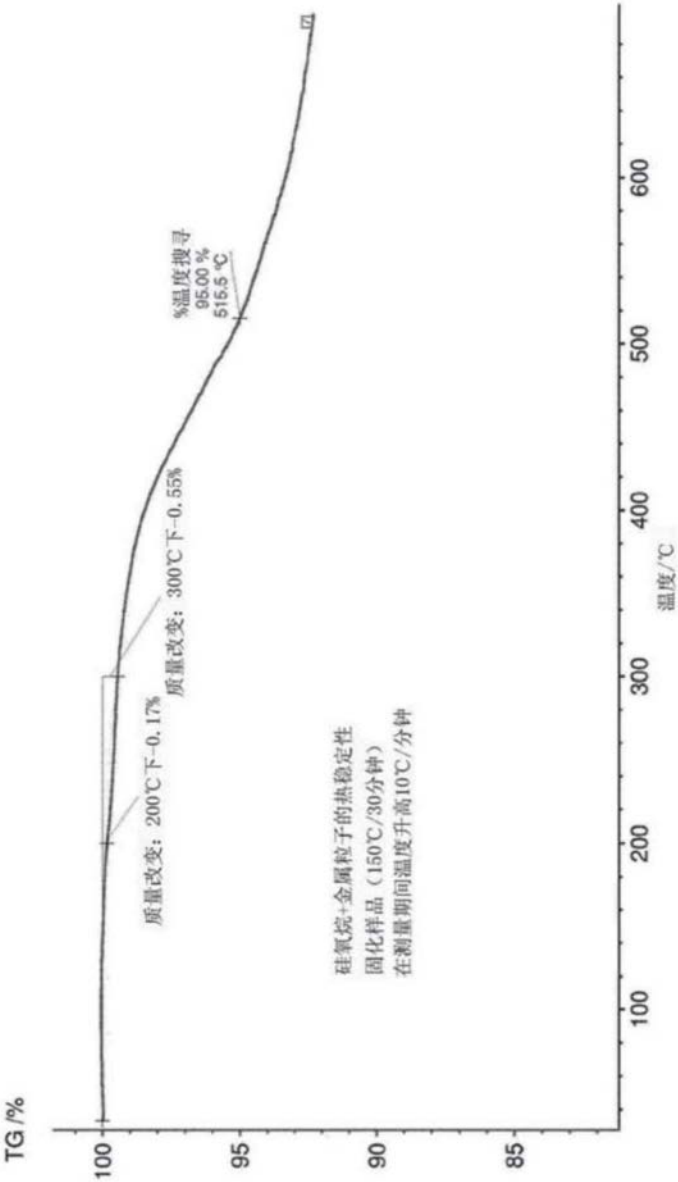


图10