

文章编号:1007-2780(2018)05-0365-10

柔性显示用纸质基板的研究进展

关丽霞, 许 军*

(复旦大学 材料科学系, 上海 200433)

摘要: 柔性显示因其轻薄、可折叠、不易碎、便于进行新型设计等优点备受人们的关注, 而柔性显示用基板对于整个柔性电子器件起了重要的作用。本文主要分析了柔性显示用基板的几个主要基本性能, 如热稳定性、表面性能、阻隔性能、电学性能、光学性能及机械性能等。介绍了柔性显示用基板在封装技术方面所常用的薄膜封装法, 同时对纸质基板应用于柔性显示所面临的挑战进行介绍, 最后对今后显示技术中纸质基板进行前景展望, 纸不仅满足柔性显示用的基本性能, 而且可弯曲、具有环保可降解性, 有取代聚合物基板之势, 发展前景广阔。

关键词: 柔性显示; 纸质基板; 电子器件; 性能; 阻隔层

中图分类号: TN141 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/JYXS20183305.0365

Research progress of paper substrate in flexible display

GUAN Li-xia, XU Jun*

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Flexible display has attracted much attention due to its advantages such as lightweight, foldable, non-friable, easy to design. And flexible substrate plays an important role in the flexible electronic devices. In this article, the basic performances of flexible display are introduced, including thermal stability, surface performance, barrier properties, electrical properties, optical properties and mechanical properties. The paper also describes one main packaging technology, for instance, film encapsulation, and some challenges of paper substrate may meet in the future. Finally, the development of paper substrate in display technology is prospected. Paper not only meets the basic performance of flexible display, but also can bend and has environmental degradability. It tends to displace polymer substrate and has a promising future.

Key words: flexible display; paper substrate; electronic devices; performance; barrier layer

1 引言

随着社会的发展, 显示技术在我们的生活中

扮演着越来越重要的角色。从阴极射线管显示(CRT)发展为平板显示(FPD), 到今天的柔性显示, 人们对显示画质的要求不断提高。柔性显示由于其轻薄、可弯曲折叠、抗震等优点而深受人们

收稿日期: 2017-12-13; 修订日期: 2018-01-17.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21373058)

Supported by the Natural Science Foundation of China (No. 21373058)

* 通信联系人, E-mail: junxu@fudan.edu.cn

的欢迎^[1-4]。

未来的显示技术将会颠覆传统的技术,趋向于曲面型、弯曲线、折叠型及可滚型的发展方向^[5]。同时,应用范围更加广泛,如设计可穿戴的医疗电子器件,进行 X 射线探测,从而对人体健康监测,以及可穿戴的丝带,可进行能量的获取与存储;便携式可卷曲笔记本,节省空间,易于携带;智能传感器,优选软性材料,仿造人体皮肤,随时进行人体温度的检测显示及对外界的触觉进行相应的信息反馈;物联网技术交通智能化,通过车载 GPS 导航显示及车载多媒体设备显示与道路设备交互,使出行更加舒适便捷等相关领域^[1,6-10]。据国际市场咨询公司 IHS 调研评估,从 2016 年起,柔性显示市场将会出现 300% 的惊人增长速度,到 2022 年,市场价值将会将从 2016 年的 37 亿美元增长到 155 亿美元^[11]。

有机发光显示(OLED)在柔性显示领域具有广阔的应用潜力,以其宽视角、快速响应、高精细度、宽色域、低能耗等优点而处于显著地位^[12-14]。但其还面临着许多挑战,如柔性基板的制备、薄膜的封装等问题^[15]。而柔性基板作为最基本的结构,它不仅支撑电子器件,还保护电子器件不受外界环境的侵蚀,延长器件使用寿命。目前应用于柔性电子领域的基板主要有超薄玻璃基板、金属箔基板及聚合物基板。但由于这 3 种基板生产成

本高、难以降解、不可折叠等因素限制了其在显示、新能源、电子及物联网等相关领域的广泛应用。

本文主要介绍了柔性显示用基板的性能要求,以及作为新型显示用纸质基板所面临的挑战,并对今后显示技术中纸质基板的发展进行展望。

2 柔性显示用纸质基板的性能

柔性基板作为柔性显示中的基本结构,它的性能好坏直接影响电子器件的使用寿命。基板的性能主要包括热稳定性、阻水性、阻氧性、表面性能、机械性、导电性、附着性、可降解性等。表 1 对玻璃基板、金属箔基板及聚合物基板的性能进行了比较。其中,玻璃基板的柔韧性及机械性能比较差,不适用于柔性显示的要求;金属箔基板有一定的导电性,并且表面粗糙度比较高,当基板进行弯曲时会导致基板上的导电器件脱落而失效;聚合物基板的耐热性能比较差,因此不适合应用于产生高热量的集成电路中,阻水阻氧性能相对较弱,对于电子器件的寿命产生了极大的威胁。因此,为了降低生产成本,使柔性材料更加具有环保性,并且性能优异,相关专家和学者对柔性显示用纸质基板的性能进行了探索和研究。

表 1 3 种柔性基板材料性能对比^[16]
Tab.1 Performance comparison of three kinds of flexible substrate materials

项目	热膨胀系数 (CTE)	阻水阻氧 (WVTR/OTR)	表面粗糙度 (RMS)	导电性	曲率 半径	透光性 (TLT)	弹性 模量
玻璃基板	●	△	●	×	×	●	△
金属箔基板	○	△	△	●	●	×	×
聚合物基板(PI)	△	×	○	×	●	△	●
纸质基板	○	×	×	×	●	×	●

注:●:优;○:良;△:中;×:差/无

2.1 热稳定性

电子产品产业正在向着信息传输高速化与高频化的方向发展,信息传输的高速化与高频化过程中产生的能量损耗与大量的热将直接影响电路元件的使用寿命^[17-18],而印刷电路板(PCB)的尺寸稳定性、可靠性及耐剥离性受基板的影响较

大^[19]。因此,对于电子器件产品的基板,具有良好的热稳定性显得至关重要。而应用于显示技术中基板的热性能主要用热膨胀系数(CTE)及热分解温度来进行定量比较,可应用于显示中的 CTE 要小于 50 ppm/℃ (1 ppm=1×10⁻⁶)。对于传统的聚酰亚胺基板,刘欢等通过二氧化硅掺

杂的方法降低了材料的 CTE(28 ppm/°C),同时提高了材料的透光率(80%)^[20]。对于纸质基板,纸的主要成分是纤维素,而纤维素的结构直接决定了纸的性能。大部分商业用纸的热膨胀系数比较低,接近于聚合物基板,因此在电子产品产业方面将具有很大的应用前景。Zhu 等采用真空过滤方法制备的微纳米纤维透明纸,其热膨胀系数小于 8.5 ppm/°C,低于塑料基板的热膨胀系数(50 ppm/°C),热分解温度大于 300 °C^[21]。图 1 为纳米纤维透明纸。Hsieh 等已经实现了将纳米纤维素透明纸作为基板在上面镀导电路来实现柔性器件质轻、柔性的特点^[22]。



图 1 纳米纤维透明纸^[21]

Fig.1 Nanofiber transparent paper

2.2 表面性能

柔性基板的表面粗糙度对后续阻隔层及导电层的涂覆有重要的影响^[23]。粗糙度比较大的基板材料会使后期涂覆的阻隔层及导电层在内部形成针峰状的缺陷,当材料受到弯曲折叠的时候会使阻隔层破裂及导电层的脱落,从而影响电子器件的使用寿命。而对于柔性显示用纸质基板的表面性能主要考察其表面粗糙度,应用于显示中的基板表面粗糙度要低于 1 nm。Zhu 等用直径为 5~10 nm 的纳米原生纤维素制备的透明纸具有较低的表面粗糙度,AFM 分析得到的该种纸的最大粗糙深度 $R_{\max}$ 是 5 nm,而均方根粗糙度(RMS)只有 1 nm,满足了显示基板的使用要求,在柔性电子领域具有很大的应用前景^[21]。Huang 等通过比较了纳米纸、普通纸及传统的柔性塑料基板,发现纳米纸不仅机械性能好、透明度高,而且表面平滑度高,所有的这些性能使纳米纸更加适合作为柔性基板并在上面制备电子设备^[24]。

对于市场上的商业用纸,其粗糙度比较大,达到几十纳米甚至上百纳米,这不符合应用显示的要求,可以通过在原来的基板表面镀膜来提高表面的光滑程度。Gaspar 等在探究热烧结与红外

烧结的不同方法对于不同纸基板及聚合物基板的导电结构影响时,所采用的 Hello Fat Matt 与 Lumi Silk 商业纸,表面均涂覆了一层碳酸钙,来降低表面粗糙度^[25]。Bollström 等在纸基板上设计了复合结构涂层,包括预涂层/平滑层/乳胶阻隔层/高岭土层,通过原子力显微镜测试其表面的 RMS 值为 55 nm,相对于造纸工业中规定纸的平滑度为 100 nm 认为相对比较光滑有了很大的改善^[26]。

2.3 阻隔性能

基板的阻隔性能对于电子器件的寿命有至关重要的作用。OLED 材料对于水汽和氧气的敏感度要比液晶显示器(LCD)高 10 000 倍。这首先是由于 OLED 电子器件的本身结构原因,任何表面 100 nm 的凸出峰都会造成缺陷。其次, OLED 在含有水汽及空气的环境中本身的化学性质不稳定,会发生化学降解从而失去显示功能^[23]。而对于纸质基板来说,纸是由相互交织的纤维素而形成的一种材料,其紧度比纤维素的密度要大 10 多倍,因此会存在大量的空隙,使材料更加透气,而纸作为基板,空气中的氧气更容易进入,对电子器件的寿命产生了威胁^[27];同时,纤维素含有大量的-OH 官能团,是一种亲水性材料。对纸质基板表面进行改性才可更好地应用于电子显示领域。

2.3.1 阻氧性能

对于纸质基板来说,其材料的本身性质使其空隙率比较高,孔隙半径大,空气中的氧气很容易渗入,这会使电子器件发生损坏,影响显示器件的寿命。传统上通常采用 Al 或者 Al/Si 的氧化物作为薄膜阻隔层^[28-29],显示用的基板阻氧值(OTR)要小于 10^{-5} cc/(m²·d)atm^[1]。目前所采用的改善表面性能的方法是提高表面膜的密度与设计多层复合结构。Sobrinho 等设计了一个气体可以通过涂层缺陷的模型,来观察统计缺陷数量与 OTR 的关系。结果发现通过等离子沉积的 SiO₂ 涂层的厚度越大,OTR 的值就越小^[30]。如图 2 表示 OTR 与 Al(o)、SiO_x(*)、SiN_x(■)缺陷密度关系。多层阻隔层的涂覆可以抑制缺陷的增长及阻止气体扩散路径的增加,从而有效地延长材料的使用寿命^[31]。Graff 等证明了设计多层阻隔层可以延缓气体的进入,这样气体渗入时间可以延长好几年^[32]。Chiang 等在 PC 基板上采

用等离子增强化学沉积的方法沉积了一层 SiN_x , 然后又镀了一层聚对二甲苯, 相比于 SiN_x/PC 单涂层结构, 聚对二甲苯/ SiN_x/PC 复合结构的阻水阻氧性能要比前者高出一个数量级。同时, 在 3 000 次的弯曲测试中, 双层的聚对二甲苯/ SiN_x 涂层的阻水阻氧值分别达到 $0.01 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, $0.1 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ [33]。

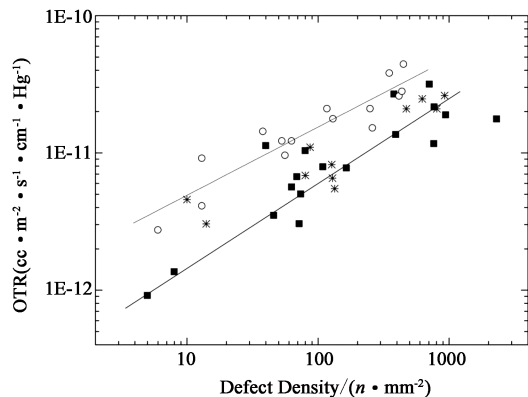


图 2 OTR 与 Al($\circ$)、 SiO_x ($*$)、 SiN_x ($\blacksquare$) 缺陷密度关系 [30]

Fig.2 OTR as a function of defect density for Al ($\circ$), SiO_x ($*$), and SiN_x ($\blacksquare$) films

2.3.2 阻水性能

绝大多数高性能有机半导体材料在接触到空气中的水汽时性能会发生衰减, 因此对于显示用纸质基板来说, 要尽可能地降低材料的透气性, 提高表面致密度, 阻止水汽的通过。对于使用寿命大于 10000 h 的 OLED 器件来说, 其水汽透过率 (WVTR) 应小于 $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。如图 3 所示, 对于薄膜晶体管液晶显示器 (TFT-LCDs) 来说, 水汽透过率则相对没有这么严格 [28]。通过原子层沉积方法得到的薄膜比较平滑致密, 没有缺陷。有文献证明通过这种沉积技术将单层的 Al_2O_3 直接沉积在基板上, 基板的水汽透过率为 $1 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ [34]。Dameron 等采用原子层沉积技术在基板上设计了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 多层复合结构, 其

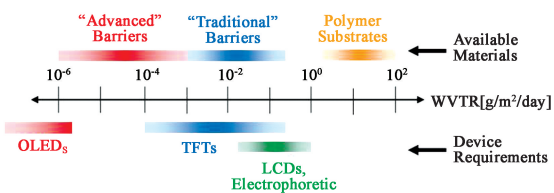


图 3 柔性电子器件及阻隔层材料的水汽透过率 [28]

Fig.3 WVTR requirements for common flexible electronic devices and the barrier materials

水汽透过率为 $1 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而在基板上设计两层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合结构, 水汽透过率又可以降低一个数量级 [35]。Chen 等设计了阻隔层/PES(基板)/ SiN_x 的复合结构, 不仅将基板的曲率半径提高到了 356 mm, 而且 WVTR 值也高达 $3.05 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 基本上满足了 OLED 使用要求 [36]。

2.4 电学性能

当在基板上镀上电路后, 它就可以支配电子器件的运行。而对于纸质基板来说, 表面多孔的粗糙结构及空隙对于电子电路的设计十分不利, 但近年来相关学者充分利用了纸质基板的这一特点, 可以为微型便携分析设备提供微型活性通道, 在纸上设计出了电子器件, 将这种以纤维素为主要成分的纸应用到传感器或制动器上, 还被形象地称作“电活性纸”或“智能纸” [37-38]。Huang 等采用喷墨印刷的方法用银纳米颗粒导电油墨在照片纸上印刷图案, 这种材料不仅可以弯曲, 具有良好的柔性, 烧结温度为 150°C 时导电性达到 $2.1 \times 10^7 \text{ S/m}$, 喷墨印刷形成的图案可以作为柔性电子器件中的导电通道 [39]。Hou 等采用化学沉积的方法在纸质基板上成功设计了铜导电图案, 其电阻值达到 $6.8 \mu\Omega\text{cm}$ 并在反复折叠及长时间置于空气中后, 性能仍不发生改变 [37]。Lee 等以真空过滤加工为主要技术将石墨烯基 pH 传感器制备在纸质基板上, 测量传感器的电阻敏感值为 $30.8 \Omega/\text{pH}$ 且与 pH 具有具有很强的线性关系 ($R^2 = 0.9282$) [40]。Han 等采用将液态金属嵌入到纸基板上的方法来制备纸基电子电路, 由于液态金属的导电性与微流动, 这种纸经过 1 000 次的 90° 弯折后仍具有较好的导电性与机械性能 [41]。Peng 等结合丝网印刷、激光打孔及热蒸发的方法在打印纸上制备出有机场效应晶体管 (OFET) 有源 (AM) 阵列, 并成功地驱动了 AMLED [42]。Li 等将有机半导体与介电聚合物的溶液相混合, 旋涂在相片纸基板上得到 TFTs, 不仅克服了纸基板光滑度比较低的问题, 而且得到的 TFTs 具有很好的电学性能 [43]。

2.5 光学性能

显示中的基板材料必须具有一定的光学透过率 (TLT), 一般要求 TLT 的值在可见光范围内要大于 85% [23]。对于玻璃基板来说, 其透光率比较高, 但易碎不适用于柔性显示领域; 塑料基板虽

具有一定的柔性,但其热膨胀系数(CTE)比较大,尤其是发生折叠时,CTE 的值超过 200 ppm/K。而传统的聚酰亚胺材料,其耐高温性能比较好,因而备受人们关注。由于聚酰亚胺(PI)是芳环型聚合物,电子易在分子内与分子间转移,材料本身呈现黄色,透光性比较差,范琳等通过探究 PI 的分子结构及光学性能,找到影响光学性能的因素,制备出了透光率超过 90% 的聚酰亚胺材料^[44]。相关专家学者探究新的材料来替代传统的基板材料。Nogi 等通过传统的方法在树木中提取出了直径为 15~20 nm 的纳米纤维,用其生产出的纸在光波为 600 nm 时其 TLT 值达到 71.6%,CTE 值为 8.5 ppm/K,这种纸在以后的柔性显示、太阳能电池、e-paper 等领域将具有广阔的前景^[45]。Yoon 等将商业复写纸作为背板使用,在涂覆了一层聚对二甲苯及 SiO₂ 缓冲层的复写纸上溅射沉积了 Ni 并热蒸发 Ca/Ag 分别作为正极和半透明阴极。这种方法制作的 OLEDs 在驱动电压为 13 V 时的发光强度达到 2 200 cd/m²,最大电流效率达到 0.7 cd/A^[46]。

2.6 机械性能

如图 4 所示,柔性基板发生弯曲变形时,其外表面受到拉应力,内表面受到压应力作用,应力使基板表面微裂纹发生扩展从而使电子器件失效。因此对于柔性显示用基板,我们可以用 $\epsilon_t = d/2r$ 来估计薄膜应变与曲率半径的关系,曲率半径越小,则材料柔韧性越好^[28]。White 等在 1.4 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的聚合物基板上制备了聚合物基有机发光二极管(PLEDs),其曲率半径小于 10 μm ,循环拉伸应变可达到 100%^[47]。对于柔性显示用纸质基板,其主要成分是纤维素,纤维具有一定的取向性,为了生产出机械性能优异的纸,Abe 等采用木粉在水中溶胀的方法提取出了直径均为 15 nm 的纳米纤维,将其生产为纤维素透明纸,测得模量达到 13 GPa,强度达到 223 MPa^[45,48]。胡伟婷将 Si 用来改性重质碳酸钙,并

将其作为填料用于纸的生产中,相比于未改性的纸,其抗张指数、撕裂指数等机械性能有了很大的提高^[49]。

3 柔性显示用纸质基板所面临的挑战

以 OLED 显示为例,柔性显示器件在使用过程中所面临的重要挑战就是电子器件的老化衰减,会影响其使用寿命。而作为具有广阔应用前景的 OLED 显示,人们对其器件老化机理的研究相对比较早也比较深入。最初对于 OLED 老化机理研究是从发光区域出现黑斑开始的。研究表明黑斑的产生与基板及阳极的平整度、颗粒污染及大气中水汽与氧气的侵蚀有很大的影响^[50]。因此,要想提高柔性显示器件的使用寿命,电子器件的封装及基板阻隔层薄膜的制备就显得至关重要。

3.1 柔性显示封装技术的改性

柔性显示基板的表面粗糙度过大,在施加电压后,器件的运行过程中,这些表面的突起会产生尖端放电,使表面的局部能量过热,产生短路现象,严重时会使有机材料在弯曲时表面的电子器件脱落。而空气中的水汽和氧气容易造成有机电子器件的老化,这些都是造成电子器件寿命短的原因。因此对电子器件进行有效的封装从而隔绝大气中的氧气及灰尘对器件性能的提高有很重要的影响。

传统的封装方法采用后盖式封装技术,通常使用玻璃或者金属作为盖板盖到基板材料上,再加上封装剂及干燥剂,这种传统的刚性封装结构不能使器件进行弯曲折叠,应用领域受到了限制。而应用于柔性电子器件的封装通常使用柔性薄膜法这种技术,即在柔性基板与薄膜封装层上涂覆阻隔层来降低气体的渗透性。常用的薄膜封装材料有无机材料、有机材料、有机/无机材料^[51]。原子层沉积技术(ALD)镀膜均匀、致密性高,备受人们的欢迎。周忠伟等采用 ALD 的方法制备出了应用于 OLED 封装的 Al₂O₃/TiO₂ 复合薄膜,通过对薄膜生长规律、水汽阻隔性及疏水性的研究,发现其水汽透过率达到 $2.1 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,将这种材料应用于柔性电子器件封装中,对于提高电子器件的寿命将有很大的帮助^[52]。Cho 等设计出 AlN_x/UVR (UV curable resin)/AlN_x 结构,

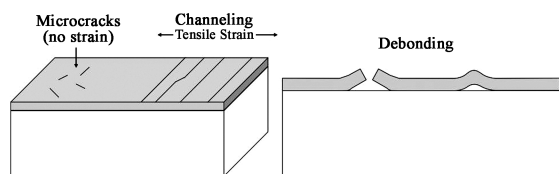


图4 基板表面的主要失效模式^[28]

Fig.4 Main failure modes on the substrate

将 AlN_x 作为主要的封装材料,相比于未封装的 OLED 器件,其机械性能及使用寿命有了很大的提高^[53]。环氧树脂作为传统的封装材料,其透明度高、机械性能好,但阻隔性能比较差^[54]。有研究者曾合成了一种液晶性环氧树脂用来改性氰酸酯树脂,结果表明改性后材料的介电特性、阻水特性、表面粗糙度等性能有了很大的提高,这在电子封装领域将具有广阔的应用前景^[55]。无机封装材料的综合性能比较好,但其与电子器件的相容性比较差,而有机材料的粗糙度低、均匀性好,但热稳定性、阻水阻氧性则相对较差,所以采用无机/有机复合薄膜材料进行封装,可以综合两者的优点,被认为是最具有前景的方法。Kang 等采用溶胶-凝胶法合成二氧化硅纳米颗粒,然后将其均匀分散到环氧树脂中,形成 SNP-EP 纳米复合材料,这种材料不仅改善了原有环氧树脂的阻水阻氧性能,还提高了表面硬度、耐化学腐蚀性^[56]。Subbarao 等在设计基于实验室气敏有机半导体装置时,采用双层的聚对二甲苯/Al 薄膜进行电子器件的封装,并用 OLEDs 进行性能测试,器件在空气中的寿命超过 500 h,这个值满足了绝大多数实验室的性能测试,但还未达到应用于人们日常生活中所需的寿命要求^[57]。

3.2 柔性显示用纸质基板的改性

柔性显示器件的寿命不仅受到封装材料的影响,柔性显示衬底也扮演者重要的角色。柔性显示基板在整个器件中不仅起着支撑的作用,其性能的优劣将直接影响显示质量、器件的使用寿命。而对于纸质基板来说,表面的透气度大、表面平滑度低,这些因素将限制了其在柔性显示中的应用。因此,对于纸质基板表面材料进行改性,使其表面性能更加满足柔性显示用基板的要求就显得至关重要。而最常用的方法就是基板阻隔层的制备。Ummartyotin 等采用等离子增强化学沉积(PECVD)的方法在细菌纳米纤维素复合材料上

镀了一层透明的 Si-O 薄膜,这层薄膜不仅提高了表面光滑度,还将材料的阻水性能提高了 2 个数量级,达到 $10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,通过调整 PECVD 参数,可进一步提高其阻水性能^[58]。单层阻隔层虽可以提高基板的表面性能,但当材料受到机械应力时,单层涂层表面会产生微裂纹,多层阻隔层的制备就显得尤为重要。Kim 等在纸质基板表面涂覆了一层聚对二甲苯薄膜,相比于原始基板的粗糙度值(31 nm),该基板的粗糙度值小于 11 nm,而如果增加聚对二甲苯的厚度或结合传统的 SiO_2 的涂覆方法,可将基板的表面粗糙度值降至 7 nm^[59]。Nam 等采用紫外光还原过程在塑料基板上制备了还原氧化石墨烯(rGO)/ TiO_2 复合结构薄膜,大大提高了材料的气体阻隔性^[60]。Kim 等采用等离子原子层沉积(PE-ALD)及自组装分子层(SAM)的方法在 PEN 基板上制备了 SAM/ Al_2O_3 /Ag/PEN 复合层结构,并分别使用 TMA 及 DDT 作为前躯体进行改性,复合层结构基板经过 25 000 次循环弯曲测试后,水汽阻隔性达到了 $5.0 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,在光波为 550 nm 时,透光率达到 82%^[61]。目前对于纸质基板表面改性的研究还不成熟,我们可以参考塑料基板的阻隔层制备改性方法,不同基板阻隔层材料及改性效果如表 2 所示。但阻隔层的制备对于材料表面性能改善的影响较大,对于机械性能、热性能等的提高还有待于对纸的成分结构进行探究。张素凤等在研究芳纶成纸热压后对纸张性能指标的影响时,发现纸张热压后逐渐冷却这一过程明显提高了芳纶纸的机械性能;同时,采用分层次多比例的纸张抄造方式,对于形成良好的纸张结构影响很大^[62]。Nogi 等从植物细胞壁中提取出的纤维素纳米纤维具有很高的热稳定性,在 150℃ 中加热 2 h,其热稳定性仍然保持不变,这在未来连续的卷对卷(R2R)加工中将具有很广阔的前景^[63]。

表 2 不同基板的阻隔层材料及改性效果

Tab.2 Barrier layer materials and modification effects of different substrate

基板	阻隔层	改性效果
细菌纳米纤维素复合材料	Si-O 薄膜	阻水性提高 2 个数量级
纸质基板	聚对二甲苯薄膜	表面粗糙度明显降低
塑料基板	(rGO)/ TiO_2 复合结构薄膜	气体阻隔性明显提高
PET 基板	SAM/ Al_2O_3 /Ag/PEN 复合层结构	阻水性 $5.0 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$

4 前景展望

目前,应用于柔性显示领域的纸质基板拥有广阔的发展前景,不仅满足了柔性显示基板的基本要求,而且可降解,具有环保性。但其仍

存在一些问题有待解决,如设计阻隔层降低材料的透气性,提高阻水阻氧性能;进行原材料填料的改性提高纸的机械性能;采用合适的纤维降低材料表面粗糙度,提高热分解温度。相信解决了上面的问题,纸质基板在柔性电子领域的应用更加广泛。

参 考 文 献:

- [1] Displaybank Co., Ltd. Flexible Display Technology and Market [R]. Gyeonggi-do, Korea; Displaybank Co., Ltd., 2007: 3.
- [2] ZHOU L S, WANG A, WU C, *et al.* All-organic active matrix flexible display [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(8): 083502.
- [3] 冯魏良,黄培.柔性显示衬底的研究及进展[J].液晶与显示,2012,27(5):599-607.
FENG W L, HUANG P. Advances in flexible displays substrates [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(5): 599-607. (in Chinese)
- [4] 兰中旭,韦嘉,俞燕蕾.柔性显示基板材料研究进展[J].华南师范大学学报:自然科学版,2017,49(1):9-16.
LAN Z X, WEI J, YU Y L. Research progress on materials for flexible display substrate [J]. *Journal of South China Normal University: Natural Science Edition*, 2017, 49(1): 9-16. (in Chinese)
- [5] Transparency Market Research. Flexible Display Market [EB/OL]. <http://www.transparencymarketresearch.com/flexible-displays-market.htm>. [2017-07-19].
- [6] LI C, ISLAM M, MOORE J, *et al.* Wearable energy-smart ribbons for synchronous energy harvest and storage [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13319.
- [7] 鲍哲南.呼之欲出:颠覆智能手机的新物种[EB/OL].财新网, <http://china.caixin.com/2017-10-18/101157902.html>. [2017-10-18].
BAO Z N. The new species that subverts smartphones is coming out [EB/OL]. Caixin, Oct.18, 2017. <http://china.caixin.com/2017-10-18/101157902.html> (in Chinese)
- [8] SMITH J, BAWOLEK E, LEE Y K, *et al.* Application of flexible flat panel display technology to wearable biomedical devices [J]. *Electronics Letters*, 2015, 51(17): 1312-1314.
- [9] ROBINSON S S, O'BRIEN K W, ZHAO H C, *et al.* Integrated soft sensors and elastomeric actuators for tactile machines with kinesthetic sense [J]. *Extreme Mechanics Letters*, 2015, 5: 47-53.
- [10] 刘云浩.物联网导论[M].2版.北京:科学出版社,2013:83-84.
LIU Y H. *Introduction to Internet of Things* [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2013: 83-84. (in Chinese)
- [11] KANG J. Wearable and Mobile Devices Leading to Rise in Flexible Displays, HIS Says [EB/OL]. IHS Markit, 2016. <https://technology.ihf.com/580906/wearable-and-mobile-devices-leading-to-rise-in-flexible-displays-ihf-says>. [2016-07-05].
- [12] SEO Y S, MOON D G. Highly efficient white light-emitting devices by direct excitation of phosphorescent guest molecules [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(30): 305101.
- [13] 邢艳芳,张延冬.基于 Zynq 的 OLED 驱动设计[J].液晶与显示,2014,29(2):224-228.
XING Y F, ZHANG Y D. OLED driver design based on Zynq [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2014, 29(2): 224-228. (in Chinese)
- [14] 刘健,谢文法.OLED 器件光电性能集成测试系统研制[J].液晶与显示,2013,28(1):132-137.
LIU J, XIE W F. Integrated optoelectronic performance test system for OLEDs [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(1): 132-137. (in Chinese)
- [15] KAO S C, LI L J, HSIEH M C, *et al.* The challenges of flexible OLED display development [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2017, 48(1): 1034-1037.

- [16] 刘金刚,倪洪江,郭远征,等.柔性显示器件用聚酰亚胺基板的研究与应用进展[J].精品与专用化学,2014,22(9): 1-6.
LIU J G, NI H J, GUO Y Z, *et al.* Research and applications of polyimide substrate for flexible display devices [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2014, 22(9): 1-6. (in Chinese)
- [17] 陈苑明,何为,王守绪,等.印制电路基板的温变热性能研究[J].印制电路信息,2012,25(S1):489-493.
CHEN Y M, HE W, WANG S X, *et al.* Thermal effects of PCB laminates in dynamic temperature [J]. *Printed Circuit Information*, 2012, 25(S1): 489-493. (in Chinese)
- [18] 杨雁,李盛涛.高频印制电路板研究进展[J].绝缘材料,2007,40(6):30-34.
YANG Y, LI S T. Progress in research on high-frequency printed circuit boards [J]. *Insulating Materials*, 2007, 40(6): 30-34. (in Chinese)
- [19] 杨根林.精密电子印制基板的材质、结构和热性能要求[C]//2014 中国高端 SMT 学术会议论文集.西安:四川省电子学会 SMT 专业委员会,2014.
YANG G L. Material, structure and thermal performance requirements of precision electronic printed substrate [C]//*Proceedings of Chinese High-End SMT Academic Conference*. Xi'an: Sichuan Electronic Society SMT Specialized Committee, 2014. (in Chinese)
- [20] 刘欢,莫松,杨士勇,等.低膨胀高透明性聚酰亚胺杂化薄膜的制备与性能研究[C]//2015 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集.苏州:中国化学会,2015.
LIU H, MO S, YANG S Y, *et al.* Study on the preparation and properties of low expansion and high transparency polyimide hybrid films [C]//*Proceedings of National High Polymer Academic Paper Conference*. Suzhou: China Chemical Society, 2015. (in Chinese)
- [21] ZHU H L, FANG Z Q, PRESTON C, *et al.* Transparent paper: fabrications, properties, and device applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(1): 269-287.
- [22] HSIEH M C, KIM C, NOGI M, *et al.* Electrically conductive lines on cellulose nanopaper for flexible electrical devices [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 9289-9295.
- [23] CRAWFORD G P. *Flexible Flat Panel Displays* [M]. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd., 2005.
- [24] HUANG J, ZHU H L, CHEN Y C, *et al.* Highly transparent and flexible nanopaper transistors [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(3): 2106-2113.
- [25] GASPAR C, PASSOJA S, OLKKONEN J, *et al.* IR-sintering efficiency on inkjet-printed conductive structures on paper substrates [J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 149: 135-140.
- [26] BOLLSTRÖM R, MÄÄTTÄNEN A, TOBJÖRK D, *et al.* A multilayer coated fiber-based substrate suitable for printed functionality [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(5): 1020-1023.
- [27] 吕晓慧,阳路,刘文波.纸张的孔隙及其结构性能[J].中国造纸,2016,35(3):64-70.
LV X H, YANG L, LIU W B. Pore in paper and its structural functions [J]. *China Pulp & Paper*, 2016, 35(3): 64-70. (in Chinese)
- [28] LEWIS J. Material challenge for flexible organic devices [J]. *Materials Today*, 2006, 9(4): 38-45.
- [29] CHOI M C, KIM Y, HA C S. Polymers for flexible displays: from material selection to device applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(6): 581-630.
- [30] DA SILVA SOBRINHO A S, CZEREMUSZKIN G, LATRÈCHE M, *et al.* Defect-permeation correlation for ultrathin transparent barrier coatings on polymers [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2000, 18(1): 149-157.
- [31] FAHLTEICH J, FAHLAND M, SCHÖNBERGER W, *et al.* Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(10): 3075-3080.
- [32] GRAFF G L, WILLIFORD R E, BURROWS P E. Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: lag time versus equilibrium permeation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(4): 1840-1849.
- [33] CHIANG C C, WUU D S, LIN H B, *et al.* Deposition and permeation properties of SiN_x/parylene multilayers on polymeric substrates [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(20/21): 5843-5848.

- [34] GRONER M D, GEORGE S M, MCLEAN R S, *et al.* Gas diffusion barriers on polymers using Al_2O_3 atomic layer deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(5): 051907.
- [35] DAMERON A A, DAVIDSON S D, BURTON B B, *et al.* Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by Al_2O_3 and rapid SiO_2 atomic layer deposition [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(12): 4573-4580.
- [36] CHEN T N, WU D S, WU C C, *et al.* Deposition and characterization of ultra-high barrier coatings for flexible electronic applications [J]. *Vacuum*, 2010, 84(12): 1444-1447.
- [37] HOU L, ZHAO H, LU Y X. Fabrication of user-defined copper conductive patterns onto paper substrate for flexible electronics by combining wax patterning with electroless plating [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(5): 4219-4228.
- [38] TOBJÖRK D, ÖSTERBACKA R. Paper electronics [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(17): 1935-1961.
- [39] HUANG Q J, SHEN W F, XU Q S. Properties of polyacrylic acid-coated silver nanoparticle ink for inkjet printing conductive tracks on paper with high conductivity [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 147(3): 550-556.
- [40] LEE C Y, LEI K F, TSA S W, *et al.* Development of graphene-based sensors on paper substrate for the measurement of pH value of analyte [J]. *BioChip Journal*, 2006, 10(3): 182-188.
- [41] HAN Y L, LIU H, OUYANG C, *et al.* Liquid on paper: rapid prototyping of soft functional components for paper electronics [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11488, doi: 10.1038/srep11488.
- [42] PENG B Y, REN X C, WANG Z R, *et al.* High performance organic transistor active-matrix driver developed on paper substrate [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6430, doi: 10.1038/Srep06430.
- [43] LI Y, LIU C, XU Y, *et al.* Solution-processed organic crystals for field-effect transistor arrays with smooth semiconductor/dielectric interface on paper substrates [J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(5): 815-819.
- [44] 范琳,刘欢,温钰,等.柔性基板用无色高透明性聚酰亚胺薄膜的研究[C]//2015年全国高分子学术论文报告会论文摘要集.苏州:中国化学会,2015.
- FAN L, LIU H, WEN Y, *et al.* The study of flexible substrate with colorless high transparent polyimide film [C]//*Proceedings of National High Polymer Academic Paper Conference*. Suzhou: China Chemical Society, 2015. (in Chinese)
- [45] NOGI M, IWAMOTO S, NAKAGAITO A N, *et al.* Optically transparent nanofiber paper [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(6): 1595-1598.
- [46] YOON D Y, MOON D G. Bright flexible organic light-emitting devices on copy paper substrates [J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(S1): e29-e32.
- [47] WHITE M S, KALTENBRUNNER M, GŁOWACKI E D, *et al.* Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs [J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(10): 811-816.
- [48] ABE K, IWAMOTO S, YANO H. Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(10): 3276-3278.
- [49] 胡伟婷.使用硅改性重质碳酸钙提高纸张的机械性能[J].造纸化学品,2016,28(3):21-26.
- HU W T. Mechanical properties of paper were improved by using silicon modified heavy calcium carbonate [J]. *Paper Chemicals*, 2016, 28(3): 21-26. (in Chinese)
- [50] 崔铮.印刷电子学:材料、技术及应用[M].北京:高等教育出版社,2012:3.
- CUI Z. *Printed Electronics: Material, Technologies and Applications* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2012: 3. (in Chinese)
- [51] 张贾伟,张国平,孙榕,等.基于 OLED 器件的封装材料研究进展[J].集成技术,2014,3(6):92-101.
- ZHANG J W, ZHANG G P, SUN R, *et al.* Research progress of encapsulation materials for OLED [J]. *Journal of Integration Technology*, 2014, 3(6): 92-101. (in Chinese)
- [52] 周忠伟,李氏,徐苗,等.原子层沉积方法制备低温多层 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合封装薄膜的研究[J].液晶与显示,2016,31(6):532-539.
- ZHOU Z W, LI M, XU M, *et al.* Low-temperature multi-layer $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite encapsulation thin film by atomic layer deposition [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(6): 532-539. (in Chinese)

- nese)
- [53] CHO A R, KIM E H, PARK S Y, *et al.* Flexible OLED encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket [J]. *Synthetic Metals*, 2014, 193: 77-80.
 - [54] ZHAN X B, ZHANG J Y, WANG X L, *et al.* Progress on silicone packaging materials for power LED [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 27: 687-692.
 - [55] ZHANG X Y, GU A J, LIANG G Z, *et al.* Liquid crystalline epoxy resin modified cyanate ester for high performance electronic packaging [J]. *Journal of Polymer Research*, 2010, 18(6): 1441-1450.
 - [56] KANG D J, PARK G U, PARK H Y, *et al.* A robust transparent encapsulation material: silica nanoparticle-embedded epoxy hybrid nanocomposite [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 144: 107-113.
 - [57] SUBBARAO S P, BAHLKE M E, KYMISSIS I. Laboratory thin-film encapsulation of air-sensitive organic semiconductor devices [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2009, 57(1): 153-156.
 - [58] UMMARTYOTIN S, JUNTARO J, SAIN M, *et al.* Si - O barrier technology for bacterial cellulose nanocomposite flexible displays [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(1): 337-342.
 - [59] KIM Y H, MOON D G, HAN J I. Organic TFT array on a paper substrate [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2004, 25(10): 702-704.
 - [60] NAM S, JEONG Y J, PARK C E, *et al.* Enhanced gas barrier properties of graphene-TiO₂ nanocomposites on plastic substrates assisted by UV photoreduction of graphene oxide [J]. *Organic Electronics*, 2017, 48: 323-329.
 - [61] KIM H G, LEE J G, KIM S S. Self-assembled monolayers as a defect sealant of Al₂O₃ barrier layers grown by atomic layer deposition [J]. *Organic Electronics*, 2018, 52: 98-102.
 - [62] 张素凤. 芳纶纤维/浆粕界面及结构与成纸性能相关性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2009.
ZHANG S F. Correlation between the interface and structure characteristics of meta-aramid fiber and the properties for sheetmaking [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2009. (in Chinese)
 - [63] NOGI M, KIM C, SUGAHARA T, *et al.* High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(18): 181911.

作者简介: 关丽霞 (1991—), 女, 山东济宁人, 硕士研究生, 主要从事液晶显示方面的研究。E-mail: lxguan16@fudan.edu.cn