

柔性显示基板材料研究进展

兰中旭¹, 韦嘉^{1*}, 俞燕蕾^{1,2}

(1. 复旦大学材料科学系, 上海 200433; 2. 华南师范大学华南先进光电子研究院, 广州 510006)

摘要: 随着显示技术的不断发展, 柔性显示以其质轻、可轻薄化、耐用和可收卷等优点, 成为最具发展潜力的下一代显示技术. 柔性显示技术的实现除了要求现有的设计和制造工艺进行改进之外, 对加工和使用过程中材料的性能提出了新的要求. 其中, 柔性基板作为柔性显示器件的重要组成部分, 基板材料要求具有良好的光学透明度、柔韧性、热稳定性和阻水阻氧等特性. 因此, 开发出具有优异的综合性能的基板材料成为实现柔性显示的关键环节. 目前, 可以作为柔性显示基板的材料包括聚合物基板、超薄玻璃基板、不锈钢基板、纸质基板和生物复合薄膜基板, 以前3种最常用. 文中首先针对近年来柔性显示基板材料的研究状况, 从光学透明度、热稳定性、机械性能、阻水阻氧性能和表面平坦性等方面对这5种基板材料的性能进行了比较. 聚合物基板相较于超薄玻璃基板和不锈钢基板, 不仅具有透明、柔性、质轻的优点, 而且耐用性优良, 具有非常广阔的应用前景. 最后, 对聚合物基板的研究进行了展望.

关键词: 柔性显示; 基板; 光学透明度; 热稳定性; 阻水阻氧性

中图分类号: O633.22+3 文献标志码: A 文章编号: 1000-5463(2017)01-0009-08

Research Progress on Materials for Flexible Display Substrate

LAN Zhongxu¹, WEI Jia^{1*}, YU Yanlei^{1,2}

(1. Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. South China Academy of Advanced Optoelectronics, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: With the continuous developments of display technology, flexible display is considered to be the potential next generation of display techniques due to their excellent properties such as light weight, thin, durability and roll. Implementation of the flexible display is dependent on not only the improvement of the existing manufacturing technology, but also the new design of satisfying materials. As a significant part of flexible display devices, the flexible substrate is crucial to flexible display and have drawn extensive attention, which is concentrated on the research of some essential properties to meet growing demands, such as optical transparency, flexibility, thermal stability, and water vapor and oxygen resistance. At present, five types of substrates are investigated for the flexible display, including polymer, ultra-thin glass, stainless steel, paper and bio-composite. Among these, the first three substrates are commonly used. This review shows recent research progress of available materials for flexible display substrates, and makes a comparison of these materials on optical transparency, thermal resistance, mechanical properties, and water vapor and oxygen resistance. Compared with ultra-thin glass and stainless steel, polymer substrates have advantages in transparency, flexibility, light weight and good durability. Finally, the future research direction of polymer substrate is presented.

Key words: flexible display; substrates; optical transparency; thermal stability; water vapor and oxygen resistance

柔性显示是指在柔性基板上制备的具备可挠曲性的平板显示器件^[1]. 随着材料研发与材料加工工

艺的不断发展, 柔性显示展现出巨大的发展潜力. 据市场研究公司 Displaybank 发布的一份研究报告

收稿日期: 2016-11-02 《华南师范大学学报(自然科学版)》网址: <http://journal.scnu.edu.cn/>

基金项目: 上海市2016年度“科技创新行动计划”基础研究领域项目(16JC1403700)

* 通讯作者: 韦嘉, 副教授, Email: weijia@fudan.edu.cn.

预测,到 2020 年,从智能手机到建筑物的巨屏,柔性屏幕的出货量将由 2015 年的 2 500 万片猛增 250 倍,达到 8 亿片,市场收入将从 11 亿美元飙升至 420 亿美元,约占平板显示市场的 13%。柔性显示将是未来电子信息领域最具发展前途的研究方向^[2]。柔性显示与传统平板显示相比,具有质轻、耐用、易大量储存、超薄和可收卷等优点。随着加工工艺的逐渐成熟,柔性显示设备的应用领域正在逐渐扩大,比如在电子纸、可穿戴型电子设备、电子海报和电子标签等领域均有应用。

目前可用于柔性显示的技术主要有:有机电致发光显示(OLED)、液晶显示(LCD)和电泳显示(EPD)等,其中,OLED 以其优异的性能脱颖而出,相比于其他类型的显示,它具有自发光、高对比度、色泽鲜艳和低能耗等特点,被公认为是下一代显示器件的中流砥柱,具有光明的前景。把 OLED 器件做在柔性基板上,开发出柔性 OLED 器件,有着巨大的潜力和广阔的市场前景^[3]。

本文综述了近年来柔性基板材料的发展状况,包括聚合物基板、超薄玻璃基板、不锈钢基板、纸质基板和生物复合薄膜基板,对这几种基板材料的各项性能进行了比较,如:光学透明度、热稳定性、机械性能、阻水阻氧性能和表面平坦性,最后对目前最具潜力的聚合物基板的研究进行了展望。

1 柔性基板材料的分类及特点

在柔性显示器件(以 OLED 为例,图 1)中,柔性基板作为器件的支撑部分,它的性能优劣对于器件的质量与寿命具有重要的影响。目前应用于柔性基板的材料可以大致分为 5 类:聚合物基板、超薄玻璃基板、不锈钢基板,以及新兴的纸质基板和生物复合薄膜基板。其中,研究较多的基板材料主要集中在前 3 种,表 1 对这 3 种柔性基板材料的性能作了简单的对比。

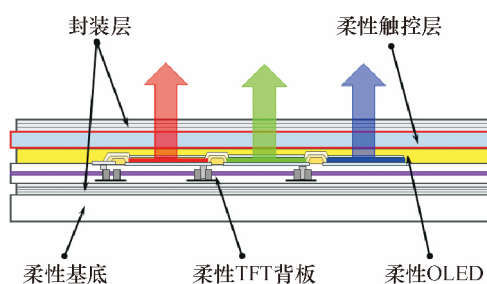


图 1 柔性 OLED 器件组成示意图

Figure 1 A general view of flexible OLED device

表 1 3 种用于柔性显示的基板材料性能对比^[4]

Table 1 Comparisons of properties of three kinds of substrates for flexible display^[4]

项目	聚合物基板	超薄玻璃基板	不锈钢基板
厚度	++	-	+
柔韧性	++	-	+
抗冲击性	++	-	+
成本	++	+	++
绝缘性	++	++	-
透明性	++	++	-
表面平坦性	+ / ++	++	-
高温尺寸稳定性	-	++	++
玻璃化转变温度	+	++	++
阻水阻氧特性	-	++	++

注: ++表示优; +表示良; -表示差。

在最常用的 3 种基板中,聚合物基板以其优异的综合性能成为研究的热点。随着生产工艺的改进,聚合物基板生产时可以采用“卷对卷”(Roll to roll)的工艺,从而能够大批量地进行生产,成本较低,近年来在柔性显示领域受到广泛重视^[5]。图 2 展示了聚合物基板的直观图。



图 2 聚合物基板示意图^[6]

Figure 2 Diagram of flexible plastic substrate^[6]

1.1 聚合物基板

聚合物材料应用于柔性显示领域,需要满足以下几个性能要求:

(1) 良好的光学透明度。当聚合物基板应用于底发射显示器件中时,聚合物基板的光学透明度要求在可见光范围内(400~800 nm)达到 85% 以上^[7]。通常聚碳酸酯(PC)和环烯烃共聚物(COC)在可见光范围内具有良好的透明度,传统聚酰亚胺薄膜(PI)的光学透明度较差,为了改善传统聚酰亚胺薄膜的光学透明度,已经有关于改善聚酰亚胺薄膜透明性的研究^[8]。

(2) 优异的耐热性能。如:玻璃化转变温度($T_g > 400\text{ }^\circ\text{C}$)、热膨胀系数($\text{CTE} < 7 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)等。以低温多晶硅(LTPS)驱动工艺为例,聚合物基板需经受多次 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温,真空镀膜时还要承受电浆轰击,这对于聚合物材料的耐热性能提出了巨大的挑

战; 基板材料处于高温程序中时, 如果不能保持优良
的尺寸稳定性, 在柔性显示器件制备过程中, 容易发
生基板翘曲, 造成良品率的降低, 一般情况下, 聚合
物基板的 CTE 应小于 $7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. 因此, 聚合物基
板的耐热稳定性是聚合物基板加工过程中的关键因素.

(3) 优良的阻水阻氧能力, 可以用水汽渗透率
(Water Vapor Transmission Rate, 简称 WVTR) 以及氧
气渗透率(Oxygen Transmission Rate, 简称 OTR) 来表
示. 柔性显示器件长期暴露于含水汽和氧气的环境
中, 会影响柔性显示器件的使用寿命, 因此, 聚合
物基板应具有类似玻璃基板一样较低的水汽渗透率
和氧气渗透率. 一般情况下, 要想保证 OLED 器件具
有 10 000 h 以上的寿命, 封装基板的 WVTR 应小于
 $1 \times 10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, OTR 应小于 $1 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ [9-10],
目前, 聚合物基板的阻水阻氧能力还有待进一步提
高.

(4) 一定的机械特性, 如柔韧性、表面硬度和机
械强度等. 柔性基板从最初的平面化, 发展到可弯

曲型、可卷曲型, 甚至可折叠型, 它的弯折曲率半
径也随之减小到 3 mm 以下, 因此, 优良的柔韧性是
实现柔性显示器件使用价值的重要因素.

(5) 表面粗糙度. 基板材料的表面质量(如清洁
度、表面平坦性)会影响导电层和水氧阻隔层的质
量. 基板表面存在细微的缺陷或裂纹时, 不仅会影
响器件多层结构的完整性, 而且也会在器件弯曲时
产生裂纹, 影响器件的寿命 [11]. 柔性显示一般要
求基板表面粗糙度(R_a) 达到 $R_a < 1 \text{ nm}$ 的精度.

(6) 聚合物基板的化学稳定性. 聚合物基板在
加工或清洁过程中, 会暴露于很多化学溶剂, 如: 甲
醇、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、硫酸和过氧化氢等,
因此, 具有优良的化学稳定性是保证加工工艺成功
的关键.

目前用于聚合物基板的材料有很多种, 如: PET、
PEN、PC 和 PI 等, 各类聚合物特征结构见图 3, 4 种
重要的聚合物基板材料的基本性能见表 2.

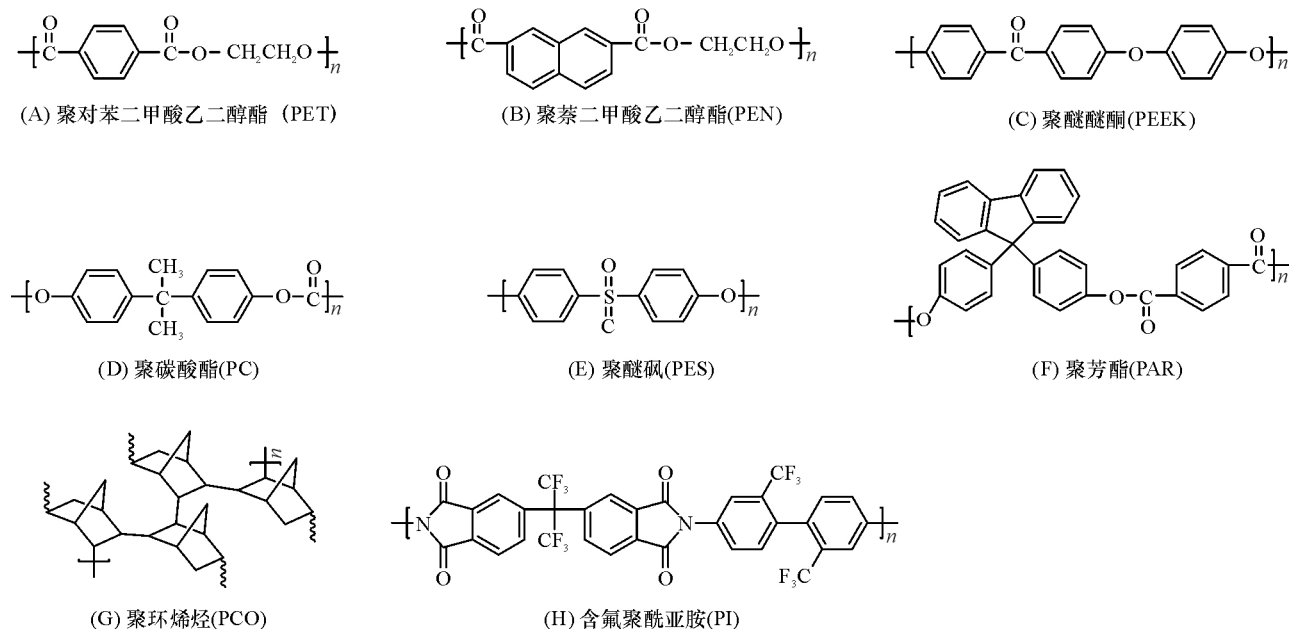


图 3 聚合物基板材料的特征结构 [12]

Figure 3 Characteristic structure of polymers for flexible display substrates [12]

表 2 商用聚合物柔性基板材料性能对比 [13-17]

Table 2 Comparisons of main properties of the commercially available polymer substrates for flexible display [13-17]

材料性能	PET	PEN	PI	PC
拉伸强度 /MPa	230	200	150	75
杨氏模量 /GPa	2.83.0	3.05.0	2.03.0	2.4
热导率 /($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	0.20	0.15	0.25	0.22
CTE /($\mu\text{m} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	33	20	30	66
$T_g / ^\circ\text{C}$	90100	120	270	145
可见光透过率 /%	>90	88	6570	90
吸湿率 /%	0.6	0.4	2.9	0.3
耐溶剂性	良好	良好	良好	较差

注: 厚度为 100 μm .

根据聚合物基板材料的结晶性、耐热稳定性和加工性能,可以分为 3 种类型:

(1) 热塑性半结晶聚合物,如 PET、PEN 和 PEEK^[18-19] 这几种基板材料具有良好的透明度、较低的热膨胀系数、良好的阻水阻氧性能,而且价格比较便宜,但是它们的玻璃化转变温度和熔融温度一般在 70300 °C,耐高温性较差.加工温度升高时,聚合物基板会发生收缩,ITO 薄膜会发生脱落,而且表面粗糙度较大,薄膜容易产生缺陷.对于这类传统聚合物,目前的研究主要致力于采用先进的加工技术来提高材料性能. JING 等^[20]采用转印和二次压印技术制备了一种 Ag-NWs-PET 薄膜,在 550 nm 处的光学透过率可以达到 93.4%,具有优良的可弯折性,可用于柔性显示、电子皮肤和可弯曲太阳能电池等领域; MAYDANNIK 等^[21]采用卷对卷原子层沉积技术制备了一种以 PEN 为基板的柔性光学薄膜,该薄膜具有较低的水汽透过率,在可见光范围内的透过率超过 80%,可以应用于柔性电子装置.

(2) 非结晶热塑性聚合物,如: PC、PES^[22-23],可采用溶剂注造或熔融注塑,具有较好的光学透明度和较高的玻璃化转变温度,但是耐溶剂性较差.当 PC、PES 薄膜的厚度达到 0.1 mm 时,在可见光范围内的透过率可以达到 85% 以上,玻璃化转变温度一般在 150300 °C.有研究^[24]表明,通过在 PC 基板上沉积一层 SiN_x,形成一种全新的聚对二甲苯/SiN_x/PC 多层结构薄膜,该薄膜具有优异的阻水阻氧性能和良好的柔韧性,经过 3 000 次弯折以后,WVTR 和 OTR 仍然可以达到 0.01 g/(m²·d) 和 0.1 mL/(m²·d) 在柔性显示领域具有潜在应用价值.

(3) 非结晶耐高温聚合物,如: PAR、PCO、PI^[25-27].PI 的玻璃化转变温度一般在 200400 °C 范围内,具有优异的耐热稳定性、化学稳定性和机械性能,成为未来柔性基板的首选材料^[28].但是也有一定的缺点:传统的 PI 薄膜,例如 DuPont 公司的 Kapton H 系列及钟渊化学公司的 Apical 系列薄膜,在可见光范围内透过率低,在 400 nm 处几乎被 100% 吸收,呈浅黄色或棕色,这源于分子间和分子内形成的电荷转移络合物(CTC)的作用^[29].为了制备柔性透明 PI 薄膜,研究者们开展了很多工作,总体思路可以概括为:在 PI 分子上引入含氟基团^[30-35]、脂环结构^[36-41]、砜基结构^[42],引入二酐或二胺间位取代基^[43-45],引入大体积取代基^[46-47]等方法. YEO 等^[30]

合成了一种八氟取代的二胺单体 8FBPOMDA,并与一系列二酐单体聚合制备 PI 薄膜,所制备的 10 μm 厚度的聚合物薄膜在 500 nm 处有较好的光学透过率,玻璃化转变温度在 280345 °C 范围,并具有较低的折射率. GUO 等^[36]以 4-甲基苯乙烯和顺丁烯二酸酐合成了一种新型的二酐单体 MTDA,MTDA 再与多种芳香族二胺聚合得到了多种 PI 薄膜,这种新型结构的 MTDA 由于引入了脂环结构,分子的不对称性结构降低了分子间 CTC 的形成,从而提高了 PI 薄膜的光学透明度. LIU 等^[42,48]通过引入砜基桥联结构,有效阻止了分子间 CTC 的形成,显著改善了 PI 薄膜的透明度,10 μm 厚度薄膜在 450 nm 处的光学透过率达到 85% 以上. YANG 和 CHIANG^[49]合成出一种新的芳香族含芴二胺单体,并与 6 种芳香二酐反应制得 PI 薄膜,这些薄膜不仅颜色较浅、耐热稳定性好,而且力学性能较好,还可以溶于多种溶剂,如 DMAc、DMF、DMSO 和 NMP. YEH 等^[50]在透明 PI 基板上制作了 7-TFT-LCD 器件(图 4),TFT 是在 200 °C 下进行装配的,使用的 PI 基板的 T_g 为 350 °C,该器件在可见光范围内透过率超过了 90%.

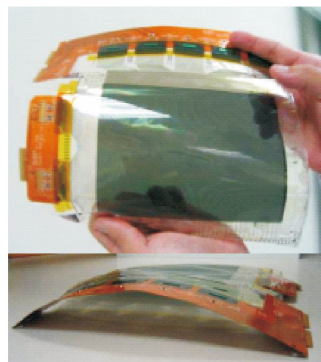


图 4 柔性面板的俯视图和侧视图^[50]

Figure 4 Top and side-view of flexible panel^[50]

1.2 超薄玻璃基板

由于传统玻璃本身是硬质型材料,应用于柔性基板,需要将其实现超薄化,才具有可挠性.超薄玻璃基板相对于普通平板玻璃而言,它们的厚度小于 0.1 mm,具有一定的弯曲性能,可以称为柔性玻璃(图 5).作为理想的柔性显示基板材料,超薄玻璃基板具有其他材料无法比拟的优点,如较好的化学稳定性和热稳定性、高透明性和电绝缘性、水汽透过率较低、热膨胀系数低和良好的平整度等^[51].

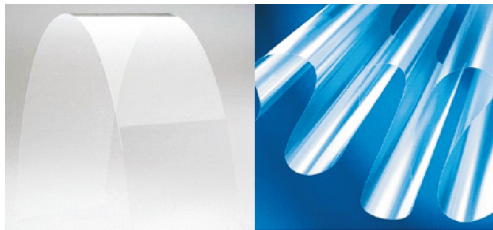


图 5 可弯曲超薄玻璃基板

Figure 5 Bendable ultra-thin glass substrates

2012 年,美国康宁公司采用高温高压和熔融溢流下拉技术,生产出一种超薄柔性玻璃“willow glass”,厚度为 0.1 mm,经钢化处理后,具有优良的强度、耐高温和可弯曲性^[52];2014 年,日本的旭硝子公司实现了 50 μm 厚度的超薄玻璃基板的工业化,成功卷成长 100 m、宽 1 150 mm 的圆卷状产品;2015 年,德国 Schott 集团生产出 0.031.10 mm 的 D263 Teco 和 AF32eco 的柔性玻璃.国内学者对柔性玻璃也有研究,2015 年 3 月,洛玻集团拉引出 0.25 mm 超薄玻璃;2015 年 4 月,蚌埠玻璃工业设计院成功拉引出厚度为 0.2 mm 的超薄玻璃.但是针对柔性玻璃的研发,还需要突破现有技术的障碍.智广林等^[53]采用二次熔融拉薄工艺,根据需要对加热装置各部分的温度进行单独控制,拉制出厚度为 0.030.20 mm、宽度为 202 000 mm、长度大于 5 m 的具有良好挠性的柔性玻璃;万青等^[54]分别采用碎玻璃粉熔凝技术和化学气相沉积法,制备出厚度在 1–50 μm 范围内的柔性超薄玻璃,可见光透过率达到 85% 左右.

虽然超薄玻璃基板具有很多的优势,但是它的劣势也是显而易见的.例如生产过程难以控制,需要精确控制成型、退火和切割过程,导致基板的良品率较低;超薄玻璃柔韧性不足,而且容易脆裂,现有的切割技术也容易引起边缘产生微裂痕缺陷;如果在玻璃表面和内部存在微裂纹,当外力作用时,会发生裂纹扩展,导致它的机械强度低;另外,超薄玻璃基板的运输也是一大难题,长距离运输会导致玻璃表面的划伤、抗震性能差,导致玻璃的破损.

1.3 不锈钢基板

不锈钢基板也是一种常见的柔性基板,当金属材料的厚度达到 100 μm 以下时,会表现出优异的弯曲性能,而金属材料具有优异的耐热性能,能够承受器件加工过程中高温加工工艺.与聚合物基板比较,不锈钢基板的热膨胀系数很低,更加接近玻璃的热膨胀系数,而且也不存在水汽透过率的问题,因此在柔性显示领域具有一定的应用价值^[55].YOO 等^[56]在

80 μm 厚度的超薄不锈钢基板上制作了一种柔性 AMOLED 器件(图 6),该器件沿着单轴的弯曲曲率可以达到 5 cm,整个显示器件的厚度为 250 μm ,亮度可以达到 100 cd/m^2 ,色彩重现能力达到 63%.

图 6 不锈钢基板柔性 AMOLED 器件弯曲示意图^[56]Figure 6 Bending demonstration of flexible AMOLED panels based on stainless steel substrate displayed in curvature^[56]

阻挠不锈钢基板在柔性显示领域应用的主要原因是其粗糙的表面,因此,表面粗糙度(R_a)成为衡量不锈钢基板质量的关键指标.目前,不锈钢基板的 R_a 大约在 0.6 μm 左右,TFT 器件是无法直接在这种表面上制作的,正是这样的原因限制了不锈钢基板的发展.现在可以采用抛光的方法来改善不锈钢基板表面的粗糙度,大致方法有电化学抛光、机械抛光及化学抛光等^[57].

1.4 纸质基板

在过去几年中,柔性纸质基板以其便宜、轻薄和可弯曲折叠等性能,引起了人们的关注^[58],与聚合物基板相比较,纸质基板的热膨胀系数低,但是纸质基板由于是纤维素结构,表面形貌粗糙,机械性能和耐化学腐蚀性能较差,因此容易吸附小分子,从而影响柔性显示器件的寿命.为改善表面光滑性,需要在其表面沉积不同功能性的钝化层^[59–60].YOON 和 MOON^[61]在复印纸上制备了一种柔性 OLED 器件(图 7),当施以驱动电压时,亮度可达 2 200 cd/m^2 .

图 7 以复印纸为基底的柔性显示器件^[61]Figure 7 Flexible display devices fabricated on the copy paper substrate^[61]

1.5 生物复合薄膜基板

虽然聚合物基板具备很多的优点,但是普遍存在的热膨胀系数较高的问题制约了它们的发展.针对这个缺点,近年来兴起了一种生物复合薄膜基板,当把细菌纤维素掺入到聚合物中后,复合薄膜的 CTE 会降低,一般会达到 $0.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[62]. LEG-NANI 等^[63]在细菌纤维素复合薄膜上沉积一层 SiO_2 层和 ITO 导电层,制备出一种亮度可以达到 $1\ 200 \text{ cd/m}^2$ 的柔性 OLED 器件. OKAHISA 等^[64]在 2009 年以树木粉末为原料,采用丙烯酸树脂和乙酰化纤维素纳米纤维制备出 OLED 的基板(图 8),基板具有较低的 CTE ($10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),并且在可见光范围内透光率超过 80%.

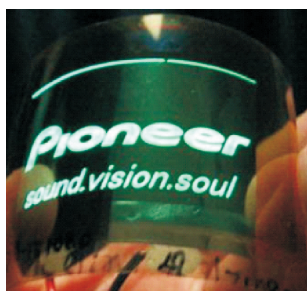


图 8 以木质纤维素纳米复合薄膜为基底的柔性显示器件^[64]
Figure 8 Flexible display device with the wood-cellulose nano-composite as substrate^[64]

2 展望

随着显示技术的发展,柔性显示展现出了巨大的市场规模,三星、LG、日本的 SEL、Apple、Philips、上海天马、京东方和微信诺等诸多行业巨头正在全力推进柔性显示器件的研发,特别是能够用于可穿戴化等新型光电产品的研发,柔性显示必将引领下一代显示技术的发展.柔性基板作为柔性显示器件的支撑组件,它的性能优劣对于器件的质量和寿命具有重要影响,因此,开发出符合柔性显示性能要求的基板成为重要的研究课题.

在目前研究的这 5 种基板材料中,聚合物基板以其优异的综合性能展现出巨大的发展潜力.聚合物材料具有化学结构设计性强的优势,通过合理的分子设计可以得到种类繁多的聚合物基板材料,以适应不同的市场需求.当然,聚合物基板材料仍存在的一些问题,比如热稳定性、高光学透明性很难同时满足,阻水阻氧性能有待提高.除了对聚合物本身巧妙的分子结构设计外,将聚合物与其他材料复

合也是解决问题的有效途径.此外,材料的使用寿命、生产成本也是需要考虑的问题.

参考文献:

- [1] 王杏,田大垒,赵文卿,等. OLED 柔性衬底封装材料研究进展[J]. 现代显示, 2008, 19(4): 48-52.
WANG X, TIAN D L, ZHAO W Q, et al. Research progress of flexible substrate materials for organic light-emitting device package [J]. Advanced Display, 2008, 19(4): 48-52.
- [2] 刘搏. 前景可观 2020 年柔性显示市场可达 420 亿 [EB/OL]. (2013-07-15) [2016-11-10]. <http://tv.zol.com.cn/385/3856376.html>.
- [3] 梁宁,李军建. OLED 封装技术进展[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(9): 22-27.
LIANG N, LI J J. Progress of encapsulation technology for OLED [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(9): 22-27.
- [4] 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]. 精细与专用化学品, 2014, 22(9): 1-6.
- [5] HANADA T, SHIROISHI I, NEGISHI T, et al. Plastic substrate technologies for flexible displays [C]. CHIEN L C. Emerging Liquid Crystal Technologies V. San Francisco, California [s.n.], 2010, 7618: 8pp.
- [6] FUJIKAKE H. Flexible displays [M]. New York: Wiley, 2015: 1-9.
- [7] CRAWFORD G P. Flexible flat panel display technology [M]. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [8] LIM H T, CHO W J, HA C S, et al. Flexible organic electroluminescent devices based on fluorine-containing colorless polyimide substrates [J]. Advanced Materials, 2002, 14: 1275-1279.
- [9] LEWIS J. Material challenge for flexible organic devices [J]. Materials Today, 2006, 9(4): 38-45.
- [10] PARK J S, CHAE H, CHUNG H K, et al. Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review [J]. Semiconductor Science and Technology, 2011, 26(3): Art 034001, 8pp.
- [11] LIM S F, KE L, WANG W, et al. Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(15): 2116-2118.
- [12] 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: 581-630.
- [13] KHAN S, LORENZELLI L, DAHIYA R S. Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review [J]. IEEE Sensors Journal, 2015, 15(6):

- 3164–3185.
- [14] SPEIGHT J G ,LANGE N A. Lange's handbook of chemistry [M]. 16th ed. New York: McGraw-Hill Companies , 2005.
- [15] MARTIENSSEN W ,WARLIMONT H. Springer handbook of condensed matter and materials data [M]. Berlin: Springer 2005: 477–522.
- [16] VAN DER VEGT A K ,GOVAERT L E. Polymeren ,van keten tot kunstof [M]. Netherlands: Delft Academic Press , 2003.
- [17] Teijin Dupont films Japan limited [EB/OL]. [2016-11-10]. <http://www.tejindupontfilms.jp/english/product/index.html>.
- [18] BURNS S E ,REYNOLDS K ,REEVES W ,et al. Flexible active-matrix displays [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers 2005 36: 19–21.
- [19] GELINCK G H ,HUITEMA H E A ,MIL M V ,et al. Rollable QVGA activematrix displays based on organic electronics [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers , 2005 36: 6–9.
- [20] JING M X ,LI M ,CHEN C Y ,et al. Highly bendable , transparent and conductive AgNWs-PET films fabricated via transfer-printing and second pressing technique [J]. Journal of Materials Science 2015 50(19) : 6437–6443.
- [21] MAYDANNIK P S ,KAARIAINEN T O ,LAHTINEN K ,et al. Roll-to-roll atomic layer deposition process for flexible electronics encapsulation applications [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum ,Surfaces ,and Films 2014 32(5) : Art 051603 7pp.
- [22] YAN M ,KIM T W ,ERLAT A G ,et al. A transparent high barrier and high heat substrate for organic electronics [J]. Proceedings of the IEEE 2005 93: 1468–1477.
- [23] JIN J ,HAN S H. High-performance OTFTs on flexible substrate [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers , 2005 36: 10–13.
- [24] CHIANG C C ,WU D S ,LIN H B ,et al. Deposition and permeation properties of SiNX/parylene multilayers on polymeric substrates [J]. Surface & Coating Technology , 2006 200: 5843–5848.
- [25] YEH Y H ,CHENG C C ,HO K Y ,et al. 7-inch color VGA flexible TFT LCD on colorless polyimide substrate with 200°C a-Si: H TFTs [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers 2007 38: 1677–1679.
- [26] ANGIOLINI S ,AVIDANO M. Polyarylate films for optical applications with improved UV-resistance [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers 2001 32: 651–653.
- [27] LONG K ,KATTAMIS A ,CHENG I C ,et al. High-temperature (250°C) amorphous silicon TFT's on clear plastic substrates [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers 2005 36: 313–315.
- [28] LIAWA D J ,WANG K L ,HUANG Y C ,et al. Advanced polyimide materials: syntheses ,physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science 2012 37: 907–974.
- [29] HASEGAWA M ,HORIE K. Photophysics ,photochemistry and optical properties of polyimides [J]. Progress in Polymer Science 2000 26(2) : 259–335.
- [30] YEO H ,GOH M ,KU B C ,et al. Synthesis and characterization of highly-fluorinated colorless polyimides derived from 4,4'-(perfluoro-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(oxy)bis(2,6-dimethylaniline) and aromatic dianhydrides [J]. Polymer 2015 76: 280–286.
- [31] CHOI C H ,SOHN B H ,CHANG J H. Colorless and transparent polyimide nanocomposites: comparison of the properties of homo- and co-polymers [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2013 19(5) : 1593–1599.
- [32] KIM J C ,CHANG J H. Quaternary Copolyimides with various monomer contents: thermal property and optical transparency [J]. Macromolecular Research ,2014 22(11) : 1178–1182.
- [33] 虞鑫海. 全芳型含氟无色透明聚酰亚胺薄膜及其制备方法: CN101597428A [P]. 2009-12-09.
- [34] 屠国力, 张子龙, 方省众. 一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料及其制备方法: CN102807675A [P]. 2012-12-05.
- [35] 鲁云华, 胡知之. 一种新型含氟共聚聚酰亚胺及其制备方法: CN101831074A [P]. 2010-09-05.
- [36] GUO Y Z ,SONG H W ,ZHAI L ,et al. Synthesis and characterization of novel semi-alicyclic polyimides from methyl-substituted tetralin dianhydride and aromatic diamines [J]. Polymer 2012 44: 718–723.
- [37] YU H C ,KUMAR S V ,LEE J H ,et al. Preparation of robust flexible transparent films from partially aliphatic copolyimides [J]. Macromolecular Research ,2015 23(6) : 566–573.
- [38] ZHAI L ,YANG S Y ,FAN L. Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines [J]. Polymer 2012 53(16) : 3529–3539.
- [39] 范琳, 翟磊. 无色高透明聚酰亚胺薄膜及其制备方法与应用: CN102634022A [P]. 2012-08-15.
- [40] 陈国飞, 郭俊超, 方省众. 一种透明聚酰亚胺及其制备方法: CN102911359A [P]. 2013-02-06.
- [41] 朱丹阳, 杨正华. 一种聚酰亚胺薄膜及其制备方法: CN102617876A [P]. 2012-08-01.
- [42] LIU J G ,NAKAMURA Y ,SUZUKI Y ,et al. Highly refractive and transparent polyimides derived from 4,4'-[m-sulfonylbis(phenylenesulfanyl)]diphthalic anhydride and various sulfur-containing aromatic diamines [J]. Macromole-

- cules 2007 40: 7902-7909.
- [43] 刘金刚,张秀敏,孔祥飞,等. 无色透明耐高温聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1496-1499.
- LIU J G, ZHANG X M, KONG X F, et al. Preparation and characterization of colorless high temperature resistant polyimide films [J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(9): 1496-1499.
- [44] CHOI M C, WAKITA J, HA C S, et al. Highly transparent and refractive polyimides with controlled molecular structure by chlorine side groups [J]. Macromolecules, 2009, 42(14): 5112-5120.
- [45] CHEN J C, LIU Y T, LEU C M, et al. Synthesis and properties of organosoluble polyimides derived from 2,2'-Dibromo- and 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-oxydianilines [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(2): 1144-1155.
- [46] WANG C Y, ZHAO X Y, LI G, et al. High solubility and optical transparency of novel polyimides containing 3,3',5,5'-tetramethyl pendant groups and 4-tert-butyltoluene moiety [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(9): 1526.
- [47] LIAW D J, WANG K L, CHANG F C. Novel organosoluble poly(pyridine-imide) with pendent pyrene group: synthesis, thermal, optical, electrochemical, electrochromic, and protonation characterization [J]. Macromolecules, 2007, 40(10): 3568-3574.
- [48] SUZUKI Y, LIU J G, NAKAMURA Y, et al. Synthesis of highly refractive and transparent polyimides derived from 4,4'-[p-sulfonylbis(phenylenesulfanyl)]diphthalic anhydride and various sulfur-containing aromatic diamines [J]. Polymer Journal, 2008, 40(5): 414-420.
- [49] YANG C P, CHIANG H C. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides based on 9,9-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl]fluorine and aromatic dianhydrides [J]. Colloid and Polymer Science, 2004, 282(12): 1347-1358.
- [50] YEH Y H, CHENG C C, HO K Y, et al. 7-inch color VGA flexible TFT LCD on colorless polyimide substrate with 200 °C a-Si: H TFTs [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers, 2007, 38(1): 1677-1679.
- [51] WEBER A, DEUTSCHBEIN S, PLICHTA A, et al. Thin glass/polymer systems as flexible substrates for displays [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers, 2002, 33: 53-55.
- [52] JUNGHAHNEL M, GARNER S. Glass meets flexibility [J]. Vakuum in Forschung und Praxis, 2014, 26(5): 35-39.
- [53] 智广林,袁坚,程金树,等. 一种用于二次熔融法拉制柔性玻璃的加热炉: CN104310766A [P]. 2015-01-28.
- [54] 万青,郭立强,杨园园,等. 一种柔性超薄玻璃的制备方法: CN104045221A [P]. 2014-09-17.
- [55] SHIN H S, KOO J B, JEONG J K, et al. 4.1 inch top-emission AMOLED on flexible metal foil [J]. Sid Symposium Digest of Technical Papers, 2005, 36: 1642-1645.
- [56] YOO J S, JUNG S H, KIM Y C, et al. Highly flexible AMOLED display with integrated gate driver using amorphous silicon TFT on ultrathin metal foil [J]. Journal of display technology, 2010, 6(11): 565-570.
- [57] 王玥,满瑞林,梁永煌,等. 不锈钢表面抛光技术的研究进展 [J]. 电镀与环保, 2012, 32(2): 1-4.
- WANG Y, MAN R L, LIANG Y H, et al. Progress in research on surface polishing technologies for stainless steel [J]. Electroplating & Pollution Control, 2012, 32(2): 1-4.
- [58] EDER F, KLAUK H, HALIK M, et al. Organic electronic on paper [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(14): 2673-2675.
- [59] KO S H, PAN H, GRIGOROPOULOS C P, et al. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles [J]. Nanotechnology, 2007, 18(34): 1351-1356.
- [60] HAMPSON M D, SHEN S C, SCHWINDT R S, et al. Polyimide passivated AlGaIn-GaN HFETs with 7.65 W/mm at 18 GHz [J]. IEEE Electron Device Letters, 2004, 25(5): 238-240.
- [61] YOON D Y, MOON D G. Bright flexible organic light-emitting devices on copy paper substrates [J]. Current Applied Physics, 2012, 12(1): 29-32.
- [62] NAKAGAITO A N, YANO H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure [J]. Applied Physics A, 2005, 80(1): 155-159.
- [63] LEGNANI C, VILANI C, CALIL V L, et al. Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices [J]. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1016-1020.
- [64] OKAHISA Y, YOSHIDA A, MIYAGUSHI S, et al. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light emitting diode displays [J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(11/12): 1958-1961.

【中文责编: 庄晓琼 英文审校: 肖菁】