研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2023.03.012

基于层状结构设计的显示器用高导电性硅橡胶研究

袁汉钦¹,铁清木²,赵唯贤^{3,4*},邱旭蒙^{3,4},郑 赛^{3,4}, 吴添德^{3,4},王 晨^{3,4},杨 斌^{3,4}

(1. 海军装备部驻合肥地区军事代表室,合肥 230000; 2. 云南大学 软件学院,昆明 650504; 3. 中国电子科技集团有限公司第五十五研究所,南京 210016; 4. 国家平板显示工程技术研究中心,南京 210016)

摘 要:针对当前液晶显示器前壳缝隙开口处的填充材料工艺设计复杂的问题,选取高导电性的金属粒子填充层作为导电面层,碳布层作为屏蔽面层,柔性硅橡胶作为中间基体层,设计一种层状结构导电橡胶。通过结构设计实现了导电橡胶低硬度和高导电性的协同。结果表明,当硅橡胶的硬度为35,体积电阻率为0.01Ω•cm时可满足显示器产品的密封、防水和电磁屏蔽应用要求。

关键词:液晶显示器;硅橡胶;高导电性;层状结构

中图分类号: TN27 文献标志码: A 文章编号: 1005-488X(2023)03-0255-06

Research on High Conductive Rubber Based on Multi-layered Structure Design for TFT-LCD

YUAN Hanqin, TIE Qingmu, ZHAO Weixian, QIU Xumeng, ZHENG Sai, WU Tiande, WANG Chen, YANG Bin

- (1. Military Representative Office of the Naval Equipment Department in Hefei Aera, Hefei 230000, CHN; 2. National Pilot School of Software, Yunnan University, Kunming 650504, CHN;
 - 3. The 55th Research Institute of China Electronics Technology Corporation, Nanjing 210016, CHN;
 - 4. National Flat Panel Display Engineering Technology Research Center, Nanjing 210016, CHN)

Abstract: Multi-layered conductive rubber was designed, aiming at the complicated process design of the filling material at the gap opening of the front shell of TFT-LCD. The metal particle filling layer with high conductivity was selected as the conductive surface layer, meanwhile the carbon cloth layer was used to realize the electromagnetic shielding function. Whereas, the flexible silicone rubber was used as the intermediate matrix layer. The synergy of low hardness and high conductivity of conductive rubber was achieved through multi-layered structure. Results showed that when the shore A hardness of silicone rubber was 30, the volume resistivity was $0.01~\Omega \cdot cm$, which could meet the application requirements of sealing, waterproof and EMI shielding of TFT-LCD.

Key words: TFT-LCD; silicone rubber; high conductivity; multi-layered structure

收稿日期:2023-05-30

作者简介:袁汉钦(1983—),男,工程师,主要从事雷达系统质量监督工作;(E-mail:503554694@qq.com) 铁清木(2002—),男,主要从事软件工程类研究;

赵唯贤(1998一),男,助理工程师,主要从事液晶显示器件加固工艺技术研究。

引言

在显示器加固工艺设计领域中,为满足液晶显示器的电磁屏蔽、防水、缓震等需求,通常在前壳体与液晶屏间贴相应厚度的导电泡棉,使其具备缓震和屏蔽性能,然后使用室温固化硅橡胶填充前屏开口缝隙^[13],这就容易造成装配工序复杂,返工困难等问题。导电橡胶具有良好的防水性、耐候性和导电性能,但目前使用的高导电橡胶中金属粒子填充量过高,比重大,邵氏A硬度约在60~70之间,很难实现前屏密封材料的缓冲效果,导致显示器出现黄斑、压痕等不良现象。因此,研制优异导电性和低硬度兼具的新型导电橡胶材料具有重要意义。

1 材料设计、制备及表征

1.1 层状结构设计及制备

导电橡胶一般是通过机械共混、溶液共混、熔融共混等方法制备,将橡胶基体与填充在基体中的导电填料复合而成。因此导电填料的种类、填充量和分散状况对导电橡胶的性能有着至关重要的影响。液晶显示器用导电橡胶需要具备优异的导电性能,一般使用金属粒子作为导电填料大量填充进入甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)中。由于导电填料用量极大,通常达到400~500 phr(表示每100质量份橡胶基体中导电填料的添加量),制得的导电硅橡胶邵氏A硬度可达60~70,失去缓震效果。

为了解决均匀结构导电硅橡胶存在的高导电性和硬度之间的矛盾,考虑对导电硅橡胶进行结构设计。如图1所示,在不影响材料体积电阻率和电磁屏蔽性能的前提下,借助硅橡胶良好的界面结合作用,引入导电层和基体层,制备得到CC/MVQ(A)-MVQ(B)-Cu@Ag/MVQ(C)三层结构导电硅橡胶,制备流程图如图2所示。



图 1 CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层导电硅橡胶的结构示意图

Fig.1 Schematic of CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/CYMVQ triple-layered conductive silicone rubber

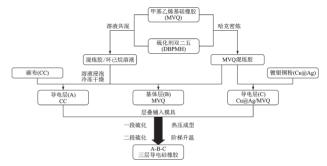


图 2 CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构导电橡胶设计流程图

Fig.2 The flow chart CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/CYMVQ triple-layered conductive silicone rubber

1.2 机理分析及表征

Cu@Ag/MVQ导电层的导电机理符合宏观的 渗流理论^[4]。如图 3 所示,当复合材料中导电填料的 添加量相对较少时,材料整体的电阻率较大,依然 属于绝缘体系;随着导电填料填充量的提升,填料 粒子间距离逐渐变小直至互相接触,在绝缘基体内 形成三维导电网络,导电橡胶的电导率快速提升; 继续添加导电填料时,由于导电填料的添加量已经 足够多,基体内的导电网络已经趋于完善,所以填 料添加量的提升对体系电阻率的影响变得不明显。 在第二阶段内会发生逾渗现象,即当导电填料添加 量超过一定值后,橡胶复合材料的导电性能大幅提 升。CC/MVQ导电层借助碳布自身固有的三维导 电网络,有助于进一步提高导电硅橡胶复合材料的 电磁屏蔽性能。

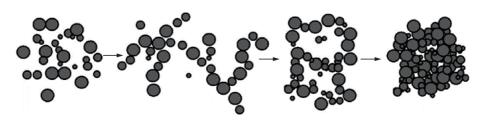
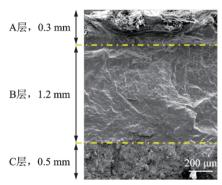


图 3 导电橡胶的导电通路形成图示

Fig.3 Diagram for the conductive path formation of conductive rubber

中间层为橡胶基体层,借助硅橡胶良好的界面相容性,给层状结构复合材料提供橡胶固有的高弹性,降低材料的硬度。从图4(a)中可以看出,导电填料在导电层橡胶中大量分布,粒子相对距离很近,甚至部分接触,可以形成有效的导电网络结构。由于硅橡胶的良好界面结合作用,三层硅橡胶的上下导电层和中间基体层紧密结合,并未出现明显的分层情况,界面层间无缺陷、破损和空洞。此外,从材料拉断后的光学图片图4(b)也可看出,三层结构导电橡胶经拉伸后发生标距内拉伸破坏,断面形貌呈锯齿状,界面层间未发生剥离破坏,这一现象也能表明同种橡胶基体硫化后层间粘接效果很好,可保持橡胶复合材料的均一性。



(a) CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构 导电硅橡胶的SEM图片



(b) CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构 导电硅橡胶拉断后断面的光学图片

图 4 CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构导电硅橡胶 的结构表征

Fig.4 The structural characterization of CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ triple-layered conductive silicone rubber

2 性能分析

2.1 材料性能验证

2.1.1 常规性能测试

采用粒径为 50 μm 的 Cu@Ag 导电填料填充硅橡胶基体,研究导电填料的填充量对导电硅橡胶体积电阻率和硬度的影响,使用超高阻微电流测试仪和四探针电阻仪对复合材料的体积电阻率进行测

试,得到 Cu@Ag/MVQ 的渗流曲线。根据已知 Cu@Ag 和硅橡胶的密度,可将横坐标导电填料添加质量份(phr)转化为体积分数(vol %),结果如图 5(a)所示。

从图中可以看出,随着导电填料填充量的增加,导电橡胶的体积电阻率先缓慢减小,随后急剧减小,到一定程度后又缓慢减小趋于稳定,这与导电橡胶的典型渗流曲线相符合。当Cu@Ag用量在27 vol%~33 vol%(300 phr~400 phr)时,复合材料的体积电阻率出现了明显的快速下降,这表明导电橡胶的渗流阈值点处于此区间范围内,在此范围内导电网络在复合材料内部逐步形成直至完善。当导电填料的填充量小于27 vol%时,硅橡胶基体内部几乎没有形成完整的导电网络,电阻率大于10°Ω·cm,尚属于绝缘体。当填料的填充量大于33 vol%时,较为完整的导电网络已经在硅橡胶内部形成,绝缘硅橡胶转变为导体,具有良好的导电性能。尤其是当50 μm的 Cu@Ag/MVQ的体积电阻率达到0.007 Ω·cm。

图 5(b)是 Cu@Ag 导电填料在不同填充量下制备的导电硅橡胶的邵氏 A 硬度。从图中可看出,随着导电填料用量的提升,导电硅橡胶的邵氏 A 硬度

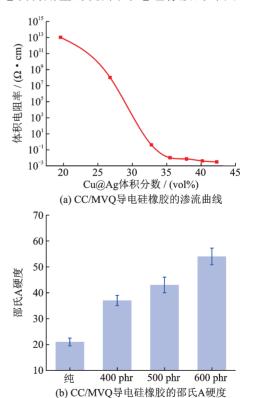


图 5 CC/MVQ导电硅橡胶的体积电阻率和硬度变化图 Fig.5 The volume resistivity and hardness curve of CC/

MVQ conductive silicone rubber

逐渐增加。当Cu@Ag的用量达到600 phr时,导电硅橡胶已经出现表面开裂的现象,丧失橡胶材料固有的高弹性,填料用量在400 phr~500 phr区间内的Cu@Ag/MVQ的邵氏A硬度处于35~45区间内。

综上所述,使用Cu@Ag作为导电填料,体积分数为40 vol%左右,即导电填料的添加量为400 phr~500 phr时,Cu@Ag/MVQ的体积电阻率较低,满足指标要求,同时不影响橡胶的加工性,邵氏A硬度处于35~45区间内。因此本研究选用Cu@Ag用量为400 phr~500 phr的配比制备层状硅橡胶的导电层,并进行后续的性能指标调控研究。

由表1可见,与均匀结构导电橡胶样品(2)相比,引入三层结构后,由于导电层厚度减小,导电橡胶的体积电阻率约上升了1个数量级。但与此同时,导电橡胶的比重和硬度大幅下降,其体积电阻率为0.01 Ω•cm,电磁屏蔽效能为45 dB,邵氏A硬度降至35,仍可满足显示器用导电橡胶屏蔽材料的高导电标准和低硬度要求。

表 1 材料常规性能测试对比表

Tab.1 Various properties of conductive silicone rubber prepared in this study

prepared in this study			
测试项目	(1)	(2)	(3)
	MVQ	500 phr	CC/MVQ-MVQ
		Cu@Ag/	-500 phr
		MVQ	Cu@Ag/MVQ
密度/(g•cm ⁻³)	1.1	3.6	1.8
邵氏A硬度	34	43	35
体积电阻率/(Ω•cm)	10^{15}	0.007	0.01
电磁屏蔽效能/dB	_	69	50
拉断后体积电阻率/(Ω•cm)	10^{15}	0.01	0.01

2.1.2 环境可靠性测试

对于液晶显示器产品用导电橡胶而言,材料的导电性和硬度是最重要的性能指标。温度和时间是影响导电橡胶老化程度的主要因素,因此需要结合显示器产品的使用环境,依据表2中环境试验测试标准^[5],研究材料老化程度对导电橡胶体积电阻率和邵氏A硬度的影响。

图 6 为高低温环境下导电橡胶的相对体积电阻率和邵氏 A 硬度的变化曲线。其中,相对体积电阻率是指经老化后的样品与室温样品体积电阻率的比值。从图中可以看出,相同温度环境下老化时间越长,导电橡胶的相对体积电阻率上升,导电性能有所下降。当老化时长相同时,高温 95 ℃储存下导电橡胶的导电性能与室温相比变化不大,低温环境

表 2 导电橡胶样品的环境试验方法

Tab.2 Testing methods of cconductive silicone rubber used in LCD

环境试验类别	试验条件
高温存储	95℃,时间:24/72/120/240/500 h
低温存储	-55℃,时间:24/72/120/240/500 h
温度循环	-55 ℃~85 ℃,循环次数:10/20/30/40/50,
	每个循环4h
高温高湿	85°C/85%RH,时间:24/72/120/240/500h

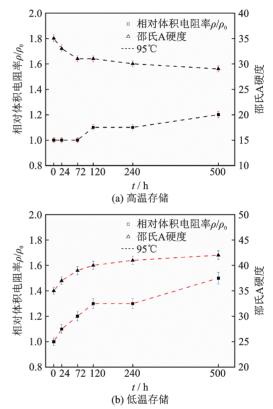


图 6 高低温环境下导电橡胶的相对体积电阻率和邵氏 A 硬度变化曲线

Fig.6 Relative volume resistivity and Shore A hardness curves of conductive rubber under in high and low temperature

下材料的相对体积电阻率有所提高,其中-55℃下 老化500 h后相对体积电阻率为1.5,即电阻率变化 不超过1个数量级。因此可认为三层结构导电橡胶 在高低温老化环境中的导电稳定性较好。

高温95℃储存导电橡胶的邵氏A硬度变化不大。在-55℃低温环境下,随储存时间变长材料的邵氏A硬度上升。这是由于,在接近材料玻璃化转变温度的低温下长时间储存,橡胶分子链刚性增大,分子间作用力增强,链间滑移减小。宏观上表现为橡胶材料的邵氏A硬度变大,弹性降低。

同时由图7可以发现,层状结构导电橡胶在低温环境下仍可长时间保持橡胶基体固有的弹性,界









(a) 储存0 h

(b) 储存72 h

(c) 储存240 h

(d) 储存500 h

图 7 CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构导电硅橡胶 在-55℃下储存的光学图片

Fig.7 Optical pictures of CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ triple-layered conductive silicone rubber composite at -55 °C

面间不会发生剥离破坏。

有氧环境中橡胶材料通常会发生缓慢的交联 和降解反应,当导电橡胶经历温度冲击或高温试验 时,橡胶老化将加速进行,从而引起材料外观和理 化性质的变化。从图 8 中(a)和(b)曲线可以看出,进 行双85试验后,由于高温和高湿度的共同作用,材 料的体积电阻率提高,导电性能劣化。湿热环境 下,硅橡胶主链部分乙烯基发生化学反应导致其力 学性能下降,此外导电粒子也会受到一定程度的氧

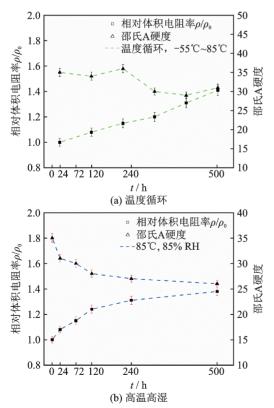


图 8 温度冲击和高温高湿环境下导电橡胶的相对体积电 阻率和邵氏A硬度变化曲线

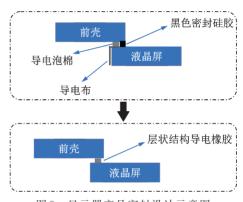
Fig.8 Relative volume resistivity and Shore A hardness curves of conductive rubber under aging environment

化,影响导电橡胶的导电性。

2.2 产品级验证

2.2.1 产品设计思路

如图 9 所示,为了实现前壳体与液晶屏接缝处 的电磁屏蔽功能,通常在镀膜屏蔽玻璃边缘包裹一 层导电布,用导电泡棉填充间隙,最后在前屏表面 点一圈黑色硅胶密封。本研究通过结构设计制备 出 CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构导电 橡胶作为替代,通过多层结构材料的协同作用实现 导电连续、电磁屏蔽和防水密封功能。此举可简化 工艺流程,便于操作和后续返工,提高生产效率。



显示器产品密封设计示意图

The sealing design schematic of TFT-LCD

2.2.2 显示效果测试

根据上述材料级验证结果,延续显示器产品设 计思路,使用本研究制备的CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构导电橡胶作为显示器前屏 密封材料,安装完成后对成品显示器进行点亮显示 测试,室温和60℃高温下的显示图像如图10所示。 试验表明,液晶显示器显示正常,未出现黄边、黄 斑、压痕等不良现象。

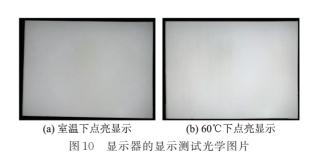


Fig.10 Optical pictures of the displayed TFT-LCD

2.2.3 电磁兼容测试

为满足高分辨率显示器的电磁兼容要求,需要 对屏蔽体上每一条接缝进行电磁密封。本研究制 备的导电橡胶可作为导电泡棉的替代材料填充接缝处,进而满足前屏所需的屏蔽要求[6]。对上述液晶显示器进行产品规定的电磁兼容试验,图11为电场辐射发射水平和垂直方向的测试曲线,其中(a)、(c)为使用导电泡棉加密封硅胶填充的产品;(b)、(d)为使用层状结构导电硅橡胶填充的产品。由图可

见,实测值明显低于测试限值(红色),并且对比发现更换密封材料后测试结果变化不大。这表明使用本研究制备的 CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构导电橡胶作为显示器前屏密封材料可实现良好的屏蔽效果,有效抑制辐射干扰,电磁兼容测试结果满足指标要求。

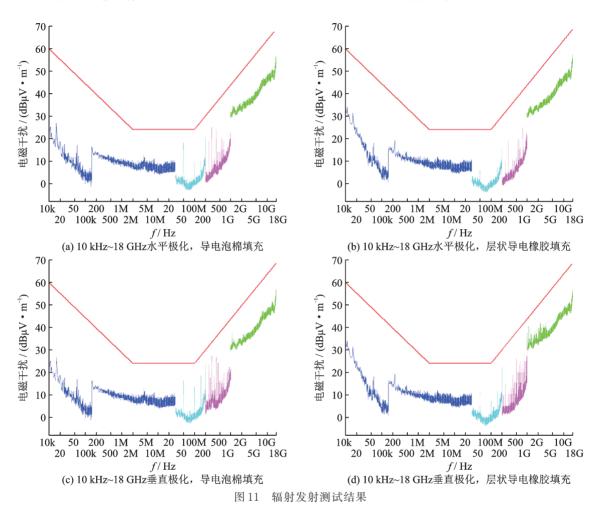


Fig.11 Test curves of electric field radiation emission

3 结 论

本研究通过层状结构设计,制备得到 CC/MVQ-MVQ-Cu@Ag/MVQ三层结构导电橡胶,它的体积电阻率可达 0.01,电磁屏蔽效能为 45 dB,硬度约为 35,实现了导电橡胶高导电性和高柔韧性的协同。作为通常所采用的导电泡棉加硅胶密封的替代方案,将其用作密封材料填充显示器前屏,显示器的显示效果正常,无压痕、mura、黄斑等现象,可简化工艺操作流程和返工步骤,满足显示器产品的环境可靠性和电磁兼容要求。

参考文献

- [1] 曹 允,王 勇,范 彬,等.加固液晶显示器关键技术[J]. 光电子技术,2011,31(2):73-77.
- [2] 姚慧慧, 冯奇斌, 陆吕晨, 等. 航空液晶显示模块加固优化分析[J]. 电光与控制, 2015, 22(1): 76-79.
- [3] 刘昌禄.综合显示与加固平板显示器的技术发展[J].情报指挥控制系统与仿真技术,2004,26(2):68-71.
- [4] Scarisbrick R M. Electrically conducting mixtures [J]. J. Phys. D: Appl. Phys, 1973, 6(17): 2098-2110.
- [5] 黄晓刚,王 璐,郑国兵,等.液晶显示器用有机高分子材料的老化与评价方法研究[J].光电子技术,2020,40(1):39.
- [6] 赵 丽, 余 雷, 高慧芳. 高分辨率液晶显示器的 EMC 设计 [J]. 光电子技术, 2016, 26(2): 68-71.