

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B32B 17/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02820033.0

[45] 授权公告日 2008年2月20日

[11] 授权公告号 CN 100369744C

[22] 申请日 2002.9.12 [21] 申请号 02820033.0

[30] 优先权

[32] 2001.10.12 [33] EP [31] 01203913.7

[86] 国际申请 PCT/IB2002/003791 2002.9.12

[87] 国际公布 WO2003/034514 英 2003.4.24

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.9

[73] 专利权人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 R·威伯格-弗里德

P·P·科伊特斯

[56] 参考文献

WO 0170492 A 2001.9.27

US 5736207 A 1998.4.7

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 傅康梁永

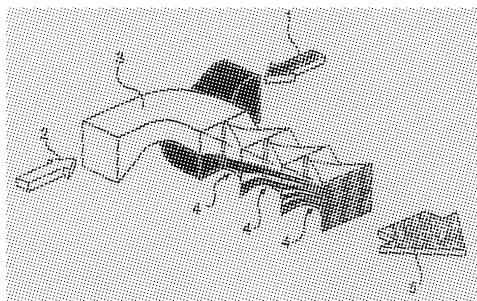
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

[54] 发明名称

阻挡层及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及阻挡层、尤其是用于电子显示器件的阻挡层的制造方法，包括至少一种无机材料的熔融体与至少一种有机材料的熔融体的共同挤出步骤，其中共同挤出该至少一种无机材料和该至少一种有机材料作为连续片。



1. 一种用于电子显示器件的阻挡层的制造方法，包括至少一种无机玻璃的熔融体和至少一种具有玻璃转化温度的聚合物的熔融体的共同挤出步骤，其中共同挤出所述至少一种无机玻璃和至少一种聚合物作为连续片。
2. 根据权利要求1的方法，包括通过至少包括一个倍增元件的共同挤出通道共同挤出所述至少一种无机玻璃的熔融体和所述至少一种聚合物的熔融体的步骤。
3. 根据权利要求1的方法，其中该连续片包括至少10个无机玻璃和聚合物的交替层。
4. 根据权利要求1的方法，其中无机玻璃具有低于300°C的玻璃转化温度。
5. 根据权利要求1的方法，其中无机玻璃是磷酸盐玻璃。
6. 根据权利要求1的方法，其中所述聚合物的玻璃转化温度低于300°C。
7. 根据权利要求1的方法，包括在一定的温度和变形率下将有机和无机熔融体的粘度调整为尽可能接近相等值的步骤。
8. 根据权利要求1的方法，包括足够接近地匹配无机材料和有机材料的折射率的步骤，以减小界面处的反射。
9. 根据权利要求1的方法，包括在连续片的至少一侧上施加塑性覆盖层的步骤。
10. 一种用于电子显示应用的阻挡层，包括根据权利要求1-9任一项权利要求制造的无机玻璃和具有玻璃转化温度的聚合物的交替层。
11. 根据权利要求10的阻挡层，其中所述阻挡层基本上包括透明的无机玻璃和具有玻璃转化温度的聚合物。
12. 一种显示器件用于电子显示应用的显示器件，包括根据权利要求10-11中任意一项权利要求的阻挡层。

## 阻挡层及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及阻挡层的制造方法，尤其是用于包括至少一种无机材料和至少一种有机材料的交替层的电子显示器件的阻挡层。

### 背景技术

对于电子显示器件来说，阻挡层非常重要，尤其是基本透明的阻挡层。阻挡层保护器件免受像氧那样的气体和潮湿的影响，并且应具有低渗透性，到目前为止工业上主要使用无机玻璃。对于像在 OLED、聚合物 LED 和 CRT 中的许多应用来说，可以仅通过连续的无机层来满足阻挡要求，至于透明部件，仅使用无机玻璃。然而，希望更柔软的显示器用于各种不同的应用，对于这些显示器来说，由于玻璃的脆性，因此不适合用玻璃。无机玻璃片上的有机涂层是一个解决这些问题的方案，但是当切割该片时，这些阻挡层容易出现裂纹，这些缺陷和裂纹会缩短阻挡膜中的扩散路径。此外，由于不同的渗透性和界面影响的协同作用，与单层相比，多层有机材料具有改进之处。使阻挡层具有足够挠性的另一个途径是在聚合物材料中使用片状无机填料。然而，以可加工性为代价，尤其是高容量载荷，上述途径也提供了足够的改善。然而，使用玻璃片负面影响透光。因此，已经开发并广泛使用在聚合物基片上涂覆包括无机阻挡层的阻挡层。

在 US5607789 中，根据现有技术描述了具有保护阻挡层的有机电致发光器件。该文献公开了由一种有机阻挡层和在该有机阻挡层上的一种无机阻挡层构成的双层。该有机阻挡层优选由固化的单体或者具有玻璃转化点的低聚物形成。该无机阻挡层优选由抗潮湿或多或少稳定的材料制成，并且通过汽相技术淀积而成，以便在有机阻挡层顶部上形成连续的阻挡层。

然而，当该阻挡层经受机械变形时，该阻挡层不能保持足够好的阻挡特性，主要是因为涂层中的缺陷，如针孔和裂纹，这些缺陷会导致通过该层的扩散路径的形成。

## 发明内容

因此,本发明的一个目的是提供一种阻挡层,尤其是用于电子显示器件的阻挡层,克服上述现有技术的问题。

通过包括至少一种有机材料和至少一种无机材料的交替层的阻挡层实现这些和其它目的,该阻挡层通过包括所述至少一种无机材料的熔融体与至少一种有机材料的熔融体的共同挤出(co-extruding)步骤的方法制造,其中将所述至少一种无机材料和所述至少一种有机材料共同挤出为连续片。通过至少包括一个倍增元件的共同挤出通道共同挤出所述至少一种无机材料的熔融体和所述至少一种有机材料的熔融体,该连续片至少包括10个无机材料和有机材料的交替层。

无机材料优选是具有低玻璃转化温度的无机玻璃,有机材料通常是具有玻璃转化温度的聚合物。该玻璃转化温度优选低于 $300^{\circ}\text{C}$ ,更优选在 $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$ 区间内。此外,在一定的工作温度和变形率下,无机和有机材料的熔融体的粘度优选调整为尽可能接近相等的值。

适宜地,根据本发明的优选实施例,该阻挡层是透明的,合理地匹配无机玻璃和有机聚合物的折射率,以便减小无机和有机层之间界面处的反射。

最后,本发明还涉及包括如上所述阻挡层的显示器件,其中该阻挡层优选是透明的,并且包括无机和有机材料的交替层。下面参考实施例阐述本发明的这些和其它方案,并且通过下面的阐述,本发明的这些和其它方案是显而易见的。

## 附图说明

下面将参考附图更详细地描述本发明目前的优选实施例。

图1a示出了在共同挤出通道中的层倍增(layer multiplication)器件的示意图;

图1b示出了倍增元件。

图2是表示在剪切速率 $\dot{\gamma} = 10\text{s}^{-1}$ 下Ultem1020的粘度 $\nu$  [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]作为温度 $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]的函数的曲线图。

图3是表示在插入温度(308, 317, 326, 335和 $344^{\circ}\text{C}$ )下磷酸盐玻璃的粘度 $\nu$  [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ]作为剪切速率 $\dot{\gamma}$  (转/秒)的函数的曲线图。

图4是本发明的挤出的阻挡层复合体的截面照片(放大倍数 $65\times$ )。

### 具体实施方式

本发明涉及通过单一方法制造的阻挡层，该阻挡层为可加热成形和可重新塑形，并且具有足够好的阻挡性能，适合用作电子显示应用的阻挡层。本发明的方案基于无机材料的熔融体与有机材料的熔融体的共同挤出。该方法简单、不耗时、便宜，并且可以包括各种原始材料，例如在淀积技术中可能难以使用的材料。可以利用静止混合器结合层倍增进行共同挤出。以这种方式，在挤出熔融体流中形成多层，然后通过模具挤出以便形成可调整厚度的片。得到的阻挡层包括有机和无机材料的交替连续层。层的数量取决于应用，原则上单层玻璃提供了足够的阻挡效果，但只在该层中没有缺陷的情况下。优选，建立几层直到几千层的阻挡层，即多层阻挡层。可以按指数的方式进行层的倍增，但也可以按装料块 (feed block) 的方式倍增。在这种情况下，层的数量一般低于 20，而利用指数倍增，可以得到几千层。

图 1A 是在共同挤出通道中的层的倍增的示意图。设置无机材料 1 和有机材料 2 的熔融体使其通过层倍增设备 3，在共同挤出通道中，由倍增元件 4 堵塞层倍增设备 3。图 1B 示意性地示出了倍增元件 4。最终的阻挡层 5 的层的数量是连续的片且由共同挤出通道中倍增元件 4 的数量确定，并且可以高达几千。此外，倍增元件 4 的数量及由此得到的层的数量不影响加工条件。

理论上层厚不限制，并且已经证明了小于 50nm 的厚度。实际限制来源于材料的流动特性和界面张力，并且可以通过在层倍增设备 3 入口处的材料流量调整。可以通过在加热的圆筒中移动活塞或者在聚合物加工技术中公知的其它增塑单元提供材料。本领域技术人员从用来挤出有机多层材料的文献可以找到类似的设备。如果需要复杂的形状，那么使用原理相同的注入模制工艺代替挤出。

为了使倍增器件适当地工作，在需要的加工温度和变形率下，应将有机和无机熔融体 1, 2 的粘度尽可能调整为相等的值。实际上，这将影响所构建的层的质量。如果这方面的要求不是这么苛刻，可以放松该要求。

对于有机和无机材料的粘度匹配，优选无机材料的玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 低于 300°C，更优选在 150-300°C 区间内，优选有机材料具有尽可能接近无机材料的  $T_g$  值的  $T_g$  值。相对于无机材料，有机材料的脆性

应更小。在温度标准化为  $T_g$  的情况下，脆性是粘度的相对变化。增加脆性意味着增加熔融态下粘度的温度敏感性。 $T_g$  和脆性的结合确定在某温度下的粘度。实际上，调整  $T_g$  是调整熔融体粘度的容易的方式。

在通常温度下，无机材料和有机材料都优选是固态的。无机材料是无机玻璃，优选是具有足够低粘度的磷酸盐玻璃，有机材料优选是聚合物。对于好的透明度来说，不仅单个材料应具有高的透光度，而且应合理匹配折射率，以便减小有机和无机材料之间界面处的反射。另一方面，当不需要透明度时，可以使用聚合物与填料的混合物作为提高粘度匹配和最后阻挡层的机械性能的方式。可以组合聚合物与低熔融玻璃的混合物作为全玻璃层或者全聚合物层的替代物。聚合物可以包括提高机械性能、与玻璃的粘接强度和其它需要的阻挡性能的添加剂。

通过利用在应用温度处于玻璃态的聚合物，形成了刚性复合体，仅在像玻璃片自身那样非常薄的厚度，该复合体表现出挠性。有机和无机材料之间的粘接应良好，以避免处理之后阻挡层的分层。然而，由于在连续的无机玻璃层之间的连续聚合物层，因此耐冲击性将比玻璃片（像安全玻璃）高很多。由于阻挡层仍然是热塑性材料，因此可以使用热成型或者重新塑形工艺调整用于所需应用的形状。因为连续的有机层阻碍了裂纹的扩展，减少了由于切割引起的开裂问题。在表面处包括阻挡涂层的阻挡膜的情况下，通过多层实现了在机械变形下保持的优良阻挡性能，使得当变形时在脆性的无机层中可能出现的缺陷或者裂纹不会引起扩散路径的缩短。为了增加挠性，也可以使用橡胶状聚合材料，尽管实际上对于这种组合来说匹配熔融体粘度更困难。

该阻挡层还可以包括用于保护的一侧或者两侧上的塑性覆盖层，并且作为在各种应用中可以附着于阻挡层上的、与其它元件的适当的界面。

下面将描述本发明的实施例。利用与包含 8 个倍增元件的倍增通道连接的填塞系统挤出阻挡层，以便生产大约 0.2mm 厚的 256 层阻挡复合体。所使用的聚合物为 GE Plastics 的 Ultem1020、具有  $200^{\circ}\text{C}$  的  $T_g$  值的聚醚酰亚胺。利用 Ray et al (Ray, N H, Plaisted, R J, Robinson, W D, Glass Techn 17(1976), 66-71) 的配方合成玻

璃，配方如下：70  $P_2O_5$ ，5  $B_2O_3$ ，10  $Li_2O$ ，10  $BaO$  和 5 $MgO$ 。T<sub>g</sub>值为 200° C，如 DSC 推导的。聚合物和玻璃熔融体的粘度分别示于图 2 和 3。可以看出，无机玻璃熔融体的粘度明显比聚合物的粘度高。

在 320°C 进行层倍增的共同挤出，得到多层阻挡层，该阻挡层是半透明的，但不清楚。然而，通过将两种材料的折射率调整到充分接近的值，可以得到完全透明的阻挡层。阻挡层中构建的层示于图 4。该图是在显微镜（放大倍数 65×）下从阻挡层的截面截取的。可以看出在截面的主要部分上保存了规则的层结构。然而，在阻挡层的中心出现断裂。

有机和无机材料的粘接是合理的，但是多次弯曲之后观察到了分层。所用的磷酸盐玻璃是吸湿的。当存储在潮湿环境中时，这将导致玻璃随着时间局部分解。然而，这可以通过使用具有更好稳定性、以稍高的 T<sub>g</sub> 值为代价的不同玻璃成份来改进。这会增加粘度的不匹配，但也仍然可以增加玻璃的脆性以及聚合物的分子量，以便匹配粘度。

虽然已经示出和描述了本发明的优选实施例，但应理解本发明并不限于该实施例。在不离开如附加权利要求所述的本发明范围的情况下，对于本领域技术人员来说，各种修改、改变和变化都是显而易见的。这种阻挡层主要用于聚合物 LED、OLED、CRT 和 LCD，但也可以用于任何需要优异的阻挡特性的地方；FDS、TV、计算机、如光源等的光应用等。此外，所述阻挡层可以包含彩色物质以便逐渐降低阻挡层的透明度，或者无机和/或有机材料可以通过自身染色。此外，还可以利用宽范围的无机和有机材料制造阻挡层，这些材料为最后的阻挡层提供了不同的性能，只要本发明的共同挤出可以实现。此外，可以利用多于一种类型的聚合物和多于一种类型的玻璃来构建阻挡层，这些材料可以利用该共同挤出技术以简单的方式制造。而且，可以在各个层中利用几种聚合物和玻璃制造阻挡层，以便形成在不同层中具有不同性能的阻挡层。

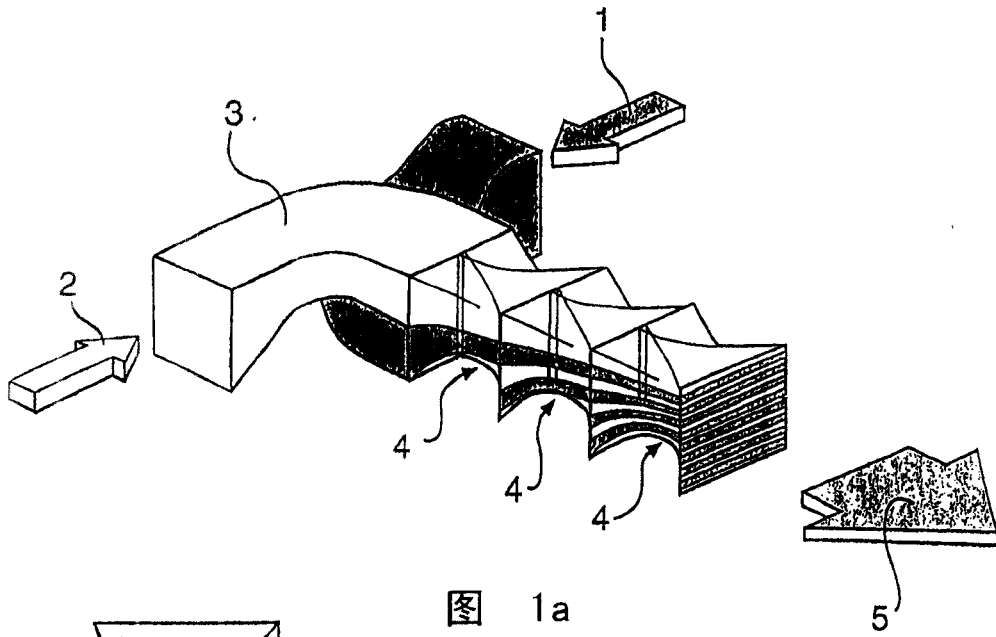


图 1a

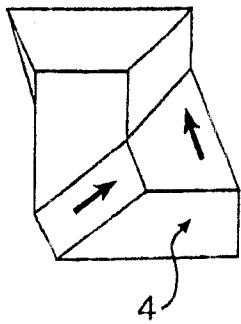


图 1b

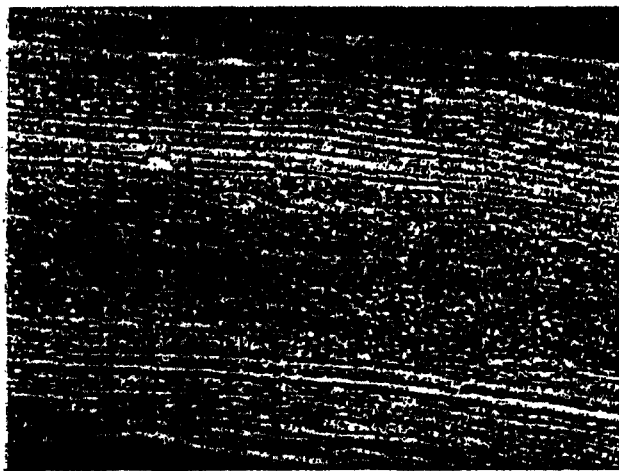


图 4



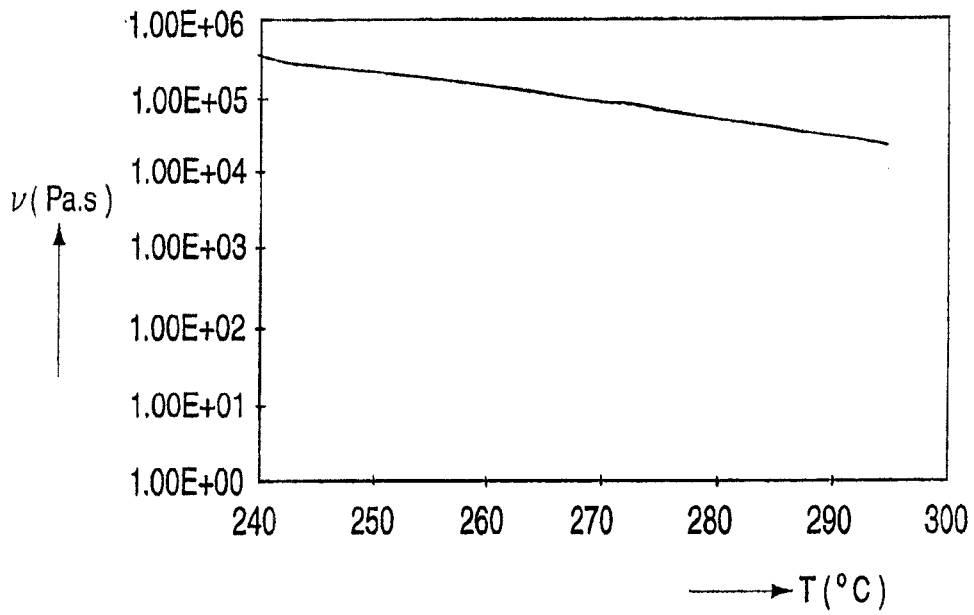


图 2

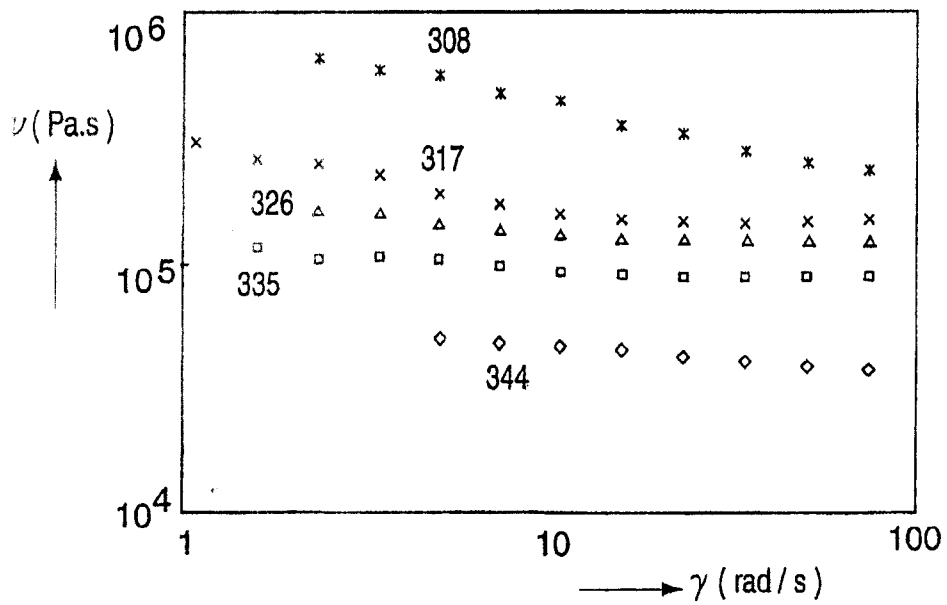


图 3