

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/32

B32B 17/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00802622. X

[43] 公开日 2002 年 3 月 20 日

[11] 公开号 CN 1341083A

[22] 申请日 2000.1.11 [21] 申请号 00802622. X

[30] 优先权

[32] 1999.1.11 [33] DE [31] 19900713.6

[32] 1999.4.30 [33] EP [31] 99108440.1

[86] 国际申请 PCT/EP00/00119 2000.1.11

[87] 国际公布 WO00/41978 德 2000.7.20

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.9

[71] 申请人 肖特显示玻璃有限责任公司

地址 德国美因茨

[72] 发明人 罗兰·伯克尔 西尔克·多伊奇贝恩
赖纳·莫科 卡尔-海因茨·索森海莫
安德烈亚斯·韦伯 库尔特·纳特曼
沃尔克·塞伯特
莱因哈德·卡斯纳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

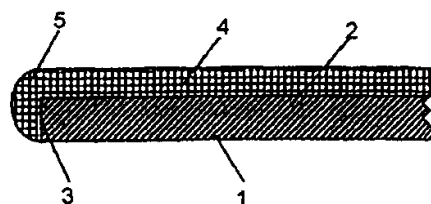
代理人 范明娥

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 涂敷有聚合物的薄玻璃膜基质

[57] 摘要

本发明涉及一种玻璃-塑料复合膜及其制备方法。传统的玻璃-塑料复合膜只能用于特定应用的需要。本发明的目的是创造一种可以在广泛的范围内应用并且能够简单地制造的新的复合膜。结果得到了一种涂敷有液相聚合物而不使用粘合剂的玻璃-塑料复合膜。这种膜具有高质量的最终表面和低光滞后。特别适用于制造基于液晶或光辐射层的显示器。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 玻璃-塑料复合膜, 特别适用于电子元件和器件, 例如显示器, 它由一层厚度为 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的玻璃膜和一层至少涂敷到其一个侧面的厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$, 优选 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的聚合物层所构成, 其特征在于, 聚合物层直接涂敷在至少一个侧面上。

2. 权利要求 1 所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 其表面的至少一个侧面的波纹度小于 100nm 。

3. 权利要求 2 所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 至少一个侧面的粗糙度 $R_T > 30\text{nm}$ 。

4. 权利要求 3 所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 光滞后不超过 20nm 。

5. 权利要求 1 - 4 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 其表面的两个侧面的波纹度均小于 100nm , 粗糙度 R_T 均小于 30nm 。

6. 权利要求 1 - 5 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 玻璃厚度为 10 至 $400\mu\text{m}$, 优选 10 至 $200\mu\text{m}$, 特别优选 10 至 $100\mu\text{m}$ 。

7. 权利要求 1 - 6 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 聚合物层的厚度为 2 至 $100\mu\text{m}$, 优选 2 至 $50\mu\text{m}$ 。

8. 权利要求 1 - 7 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 膜在至少一个边棱上也具有聚合物层。

9. 权利要求 1 - 8 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 聚合物层的弹性模量 $< 5000\text{N/mm}^2$, 优选 $< 2600\text{N/mm}^2$, 特别优选 $< 1500\text{N/mm}^2$ 。

10. 权利要求 1 - 9 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 玻璃-塑料复合膜的透射率大于未涂敷玻璃膜的 90% , 由聚合物层造成的浊度的增长小于 1% 。

11. 权利要求 1 - 10 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 表面的粗糙度 $R_T \leq 20\text{nm}$, 优选 $\leq 10\text{nm}$, 表面的波纹度 $\leq 80\text{nm}$, 优选 $\leq 50\text{nm}$, 光滞后不超过 15nm 。

12. 权利要求 1 - 11 之一所述的玻璃-塑料复合膜, 其特征是, 在持续使用中膜能够耐 130°C 的温度, 短时加热时能够耐 140°C 的温度, 优选耐 180°C , 特别优选耐 200°C 。

13. 权利要求 1 - 12 之一所述的玻璃-塑料复合膜,其特征是,聚合物层是由硅氧烷聚合物、溶胶-凝胶-聚合物、聚碳酸酯、聚醚砜、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、环烯烃共聚物或者多芳基化合物组成。

14. 权利要求 1 - 13 之一所述的玻璃-塑料复合膜,其特征是,玻璃膜
5 是由硅酸硼玻璃,优选是无碱的硅酸硼玻璃组成。

15. 权利要求 1 - 14 之一所述的玻璃-塑料复合膜的制备方法,包括以下步骤:

- 用 Down-draw 方法以 2 至 12m/s 的拉伸速度制造一种厚 10 至 500 μ m 的玻璃膜;

- 10 - 对玻璃膜表面进行预处理;
 - 直接涂敷一种厚 1 至 200 μ m 的液相聚合物层;
 - 分出涂敷了聚合物层的玻璃膜。

16. 权利要求 1 - 15 之一所述的玻璃-塑料复合膜的制备方法,包括以下步骤:

- 15 - 用 Down-draw 方法以 2 至 12m/s 的拉伸速度制造一种厚 10 至 500 μ m 的玻璃膜;
 - 分出玻璃膜;
 - 对玻璃膜表面进行预处理;
 - 直接涂敷一种厚 1 至 200 μ m 的液相聚合物层。

20 17、权利要求 16 所述的方法,其特征是,通过旋涂法或者旋转喷涂法涂敷聚合物层。

18、权利要求 15 或 16 所述的方法,其特征是,通过浇注、辊轧、喷涂或者浸渍涂敷聚合物层。

25 19、权利要求 15 - 18 之一所述的方法,其特征是,除侧表面外还涂敷了至少一个边棱。

20. 权利要求 15 - 19 之一所述的方法,其特征是,在 Down-draw 工艺的玻璃拉伸线中制备厚度为 10 至 400 μ m, 优选 10 至 200 μ m, 特别优选 1 至 100 μ m 的玻璃膜。

30 21. 权利要求 15 - 20 之一所述的方法,其特征是,涂敷 2 - 100 μ m、优选 2 至 50 μ m 厚的聚合物层。

22. 权利要求 15 - 21 之一所述的方法,其特征是,在涂敷之前通过在

含臭氧的气氛中进行紫外线照射、电晕处理或者进行火焰处理来进行表面处理。

23. 权利要求 15 - 22 之一所述的方法，其特征是，涂敷后借助于紫外线照射固化聚合物层和/或在加热条件下干燥。

5 24. 权利要求 15 - 23 之一所述的方法，其特征是，作为聚合物使用硅氧烷聚合物、溶胶-凝胶-聚合物、聚碳酸酯、聚醚砜、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、环烯烃共聚物或者多芳基化合物。

25. 权利要求 15 - 24 之一所述的方法，其特征是，使用一种硅酸硼玻璃，优选无碱的硅酸硼玻璃来制造玻璃膜。

10 26. 权利要求 1 - 14 之一所述的玻璃-塑料复合膜在制造电子元件和光电子器件尤其是基于液晶或光辐射层器件中的应用。

说明书

涂敷有聚合物的薄玻璃膜基质

5 本发明涉及一种玻璃-塑料复合膜，特别是用于电子元件和器件，例如显示装置中，该膜具有一层厚度为 $10 - 500\mu\text{m}$ 的玻璃膜和一层直接涂敷在其至少一侧表面上的厚度为 $1 - 200\mu\text{m}$ 的聚合物层。本发明还涉及该玻璃-塑料复合膜的制备方法及其应用。

10 平面玻璃基质适合在许多应用中作为合适的基质材料，在这些应用中要求透明性、高的耐化学腐蚀和耐热性以及确定的化学和物理性能。尤其是使用薄层和厚层技术方法的应用领域，例如显示装置、薄层或厚层传感器、太阳能电池、微型机械零件和石板印刷术掩模。对新的产品功能和应用领域的需求近来一直要求越来越薄或超薄的基质，这些基质不但要具有玻璃基质已知的良好性能，有的还要具有新的性能如柔韧性。典型的应用领域还是电子
15 应用如传感器或膜元件。

 特别是在显示器，例如液晶显示器（LCD）领域，趋向于越来越高的需要满足新性能的设计要求。特别是例如便携式袖珍设备使用的超薄和特别轻的显示器、具有园角外壳的装置如手机或园的笔状设备使用的灵活的显示器或者智能卡或标价牌使用的显示器，或者基于有机或无机光辐射层的显示器
20 器，称为光辐射有机聚合物显示器（OLED）。

 这种显示器通常按下述方法制造：核心零件是一个容纳液晶或包括聚合物的光电元件，它具有前后护板，以使电极装在其上。在多数液晶显示器中，光电元件的前后护板与起偏器相连接。在反射显示器中，在后起偏器的后面有一个反射器板。在使用辐射聚合物的情况下，在显示器用后护板关闭之前，
25 对应电极能直接真空敷金属到聚合物上。为了使显示器尽可能好地运转，必须保证例如液晶尽可能一致，所有电极对尽可能具有相同的距离，否则会导致显示图像的失真或局部强度波动。其影响因素之一是制造每个元件时所使用的基质的表面质量。

 制造单个元件优选的基质材料是玻璃和塑料。玻璃特殊的优点在于，它是化学和光化学惰性的、光学各向同性的、耐热和机械稳定的，此外还具有
30 坚硬的表面。但它虽然有较高的密度，却是脆性的，从而非常易碎。生产过

程出现玻璃破碎不但导致因废品率高而使厂家蒙受损失，而且还由于每次必须停止生产过程，以便为机器清除形成的碎片。

塑料的密度较低，有弹性而不易碎，但也具有各种不同的缺点：近年来开发并制造了基于高质量塑料膜的基质材料以用于制造显示器，作为薄层玻璃基质的替代品。所有这些薄膜都需要昂贵的特殊制备工艺，才能达到所需的性能。这些昂贵的制备工艺使得该基质的成本明显提高。此外，业已证明，尽管进行了大量的研究开发，但这些基质膜的透水性和透气性还不能降低到足够的程度。其结果是，由这些基质膜制造的 LCD 的质量和使用寿命非常有限。在制造的光辐射有机聚合物显示器中，通过膜扩散进去的氧会导致有机半导体层和由不贵重的金属构成的电极的氧化，从而同样使得显示器的使用寿命降低。在使用塑料作为显示器保护板时，其易受刮刀损坏的性质降低了使用寿命。

基于安全玻璃工业的要求，试图将玻璃的有利性能与塑料的良好性质相结合：在 DE-OS 36 15 277 A1 中，通过熔融法用塑料涂敷玻璃片作为破碎保护层。在 DE-OS 31 27 721 A1 中公开了涂敷有玻璃膜作为刮痕保护层的塑料片，其中涂层在使用压力和/或热的条件下形成，优选使用位于其间的熔体粘合膜的条件形成。

与此类似，显示器技术领域已经公开了许多将玻璃和塑料的性质相结合的例子。韩国公开说明书 KR-A 98-3695 公开了一种具有塑料保护层的玻璃附件。该玻璃非常可能是通过蚀刻制成所需的厚度的，塑料保护层应当封住蚀刻产生的孔，并防止玻璃断裂。其断裂保护作用首先在于可以防止已经形成的裂纹的扩展。除了注明树脂是由硬塑料类树脂构成外，没有进一步说明聚合物的选择。也没有详细说明如何涂敷保护层。在该发明申请的时刻，用于显示器制造常用的玻璃厚度通常是 0.55-1.1mm，蚀刻的玻璃表面不能满足当时显示器应用要求的玻璃-塑料复合材料。KR-A 98-3695 也没有公开保护层的厚度。

在起偏器膜制造方面，DE-OS 196 06 386 A1 公开了一种拉伸的光学活性塑料制的染料膜，该膜为了机械稳定目的而通过压制、熔化、优选的粘结而涂敷在玻璃膜上。粘合剂对染料膜起到了辅助的机械稳定作用。玻璃膜的厚度在 10 至 200 μ m 之间，染料膜厚度在 5 至 60 μ m 之间。

染料膜的涂敷也不是一帆风顺的：压制时由玻璃破碎形成的废品率很

高，熔化是一个昂贵的过程，该过程可能对染料膜的性质形成不良的影响，
5 粘结具有以下缺点：如这里的薄膜粘结是聚合物膜与玻璃膜的粘结过程，也
称为层压。层压通常在借助于轧辊使用压力的条件下进行。由此形成了对玻
璃膜的明显应力，这特别是对薄层玻璃膜容易导致破裂或者损伤，例如在表
10 面上形成刮痕。至少需要四个单独的制造步骤，即，薄层玻璃制造、薄膜制
造、粘合剂涂敷和层压过程，从而使得成本明显提高。另外，对粘结和层压
技术的要求也很高，原因是产品特别是在显示器中应用的产品不允许含有空
气和灰尘颗粒。在选择粘合剂时要考虑，粘合剂通常只具有有限的耐热性和
耐溶剂性。由于可塑性粘合剂层的厚度波动，不能足够地保证玻璃层压制品
具有均匀的厚度。

15 聚合物膜本身的使用也有许多困难，原因是其在层压制品中由于交联度
高而在温度波动时形成明显的压拉应力。塑料的热膨胀系数比玻璃大一个数
量级。此外，所有塑料膜在温度循环接近塑料的玻璃化转变温度时都有明显
的不可逆收缩，这会导致层压制品不断的扭曲。这种效果常常是不均匀的，
在拉伸膜中可能是各向异性的。

20 另外，聚合物膜通常表示完全不是不明显的光滞后（双折射），明显超
过 20nm。在利用液晶双折射效果的显示器中，膜的各向异性是不允许的。
薄膜中的侧面双折射 Δn 是由平行和垂直于膜的工艺方向的折射率之差而
得到。一个厚度 d 的膜的光滞后 γ 由平行和垂直于膜的工艺方向的折射率的
差与膜厚度的乘积而得到。

对于利用液晶双折射的 LCD 应用，只能使用光滞后 $<20\mu\text{m}$ 的基质或者
基质膜。大多数市售拉伸膜具有该数值的多倍。只能得到少数低于该数值的
膜，但由于其制备工艺昂贵而价格不菲。

25 对于非常薄的聚合物膜而言，它们在层压工艺中非常难以处理，从而产
率很差。它们很难在层压时不出现扭曲，这又会导致另外的应力和层压制品
的扭曲。工业规模和经济地制备聚合物膜厚度 $<25\mu\text{m}$ 的膜层压制品几乎是不
可能的。

30 日本公开说明书 JP-A 4-235527 公开了一种塑料基质，上面涂敷有一层
玻璃膜，为了改进塑料基质的表面质量，在其上还可以涂敷一层导电层以设
置电极。作为塑料基质的材料优选是透明的环氧树脂。基质的厚度可以为
100 μm 至 10 μm ，根据所需要的应用，特别是根据要制造的显示器面积的大

小而定。玻璃膜的厚度为 $10\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。或者将玻璃膜和塑料基质相互粘结在一起，或者将树脂浇注到玻璃上。粘结时出现已经提及的困难，这可能会对最终产品的光学性质和表面质量带来不利的影响。基质厚度 $>100\mu\text{m}$ 的缺点是，玻璃-塑料复合膜的柔韧性将受到限制。

5 在所有迄今为止能够想象的最终产品中，由最终产品本身即可予知，哪个侧面可以进一步加工和如何进一步加工。JP-A 4-235527 第一次试图对此作出纠正，在塑料基质的两侧涂敷一种玻璃膜。为此至少需要附加一个工艺步骤，在粘结时甚至至少两个另外的工艺步骤，以及更多的材料。也就是说，要制备一种可以两侧进一步加工的最终产品，其费用要昂贵得多。

10 EP 0 838 723 A 公开了一种在玻璃基片上具有一涂层材料。该材料适合于石板印刷术和液晶显示。该材料包括一种玻璃基片，该玻璃的厚度 $<1.2\text{mm}$ ，可以抗 $5 \times 10^7\text{Pa}$ 的拉伸应力。另外，其长度方向的边缘为半圆型，半圆的半径约为基片厚度的 1.5 倍。

15 EP 0 272 875 A 描述了一种光学存储卡和其一种制备方法，其中卡由塑料和铝构成。

EP 0 759 565 A 描述了一种制造滤色器系列元件的方法。其中在一个水平方向呈刚性的薄载体上涂敷一种象素蜂窝状彩色图案。此后或者在载体的侧面或者在象素蜂窝的侧面层压一种透明的载体，其中首先通过旋涂用聚碳酸酯涂敷一种薄的玻璃片 ($127\mu\text{m}$)。

20 制成象素蜂窝后，在压力下在象素蜂窝上叠加一层硅酸硼玻璃板。

EP 0 669 205 A 公开了一种透明的玻璃-塑料复合片，它由至少一层透明的塑料片、至少一层玻璃片和一层起粘结作用的中间层组成。玻璃片为层厚 30 至 $1000\mu\text{m}$ 的玻璃膜。由于该复合片要在交通工具上用作轻而耐刮的窗玻璃，塑料片有几毫米厚。

25 GB 131 98 46 公开了一种玻璃-塑料复合膜，包括一层 4 至 $200\mu\text{m}$ 厚的玻璃膜，其一或两个表面上涂敷有 2 至 $200\mu\text{m}$ 厚的塑料。其制造借助于一种粘合剂或者助粘剂完成。也可以直接涂敷液体塑料。可以使用的塑料有聚烯烃、PVC、PA、聚亚乙烯氯、纤维素、纤维素乙酸酯、聚苯乙烯或者这些聚合物的混合物或共聚物。特别优选聚酯或聚对苯二甲酸乙酯。GB 131 98
30 46 公开的玻璃-塑料复合膜优选用作图画或不透气和真空包装材料的膜材料。因此，在电子元件制造领域非常重要的光学性质在 GB 131 98 46 中是无

足轻重的，而且在该文献中从未提及。

后公开的申请 WO 99/21707 和 WO 99/21708 描述了由玻璃基质和至少一种透明塑料基片组成的层压制品。玻璃层厚度为 10 至 450 μm ，塑料层厚度 $>500\mu\text{m}$ 。塑料层也可以不用粘合剂而通过真空层压而敷在玻璃上。其中
5 建议采用连续的辊轧。如果使用粘合剂，其应当在 200 $^{\circ}\text{C}$ 是热稳定的。在真空层压时特别重要的是，塑料和玻璃要有较低的表面粗糙度。但对此没有进一步量化。粘合层建议为聚硅氧烷、丙烯酸酯和可借助于紫外线交联的聚合物。如果需要在玻璃上涂敷一层功能层，也可以在其上涂敷一层助粘剂如环氧硅氢化合物。整个层压制品必要时可以涂敷一层溶胶-凝胶。由于层压制品
10 特别是用于显示器，应当选择的塑料和玻璃，要使其具有尽可能相似的折射率。

WO 99/21708 描述了一种制造半导体器件的方法，其中在基质上涂敷有一种功能层，该基质为一种由基片和厚度小于 700 μm 的玻璃层组成的层压制品。基本上是 WO 99/21707 所描述的层压制品。

后公开的 GB 233 58 84 公开了一种在光电子或电子元件中用作保护元件的构件，包括至少一层电活性有机层，其中该构件包括一层厚度 $>200\mu\text{m}$ 的玻璃层和一层塑料层，塑料层的厚度 $>1\text{mm}$ ，优选为 200 μm 。GB 233 58 84
15 的缺点是活性有机功能层的加工要求一种复杂的工艺。

本发明的任务在于，提供一种尽可能广泛应用的膜，特别是在显示器制造中作为所有元件制造的基础，例如液晶光电元件、在 OLEDs 中吸收光辐射层的光电元件或者电极层。其中，不但要满足如今而且要满足未来对膜质量的要求，既要具有玻璃也要具有塑料的有利性质。制造方法的工艺步骤应当尽可能少，并且费用尽可能低。
20

该任务由如下的玻璃-塑料复合膜所完成，其特征在于，在一种上述定义的玻璃-塑料复合膜中，将聚合物层直接涂敷在至少一个侧面上，以便避免特别是层压制品的缺点。
25

对于电子元件和器件领域的应用来说，当至少一个侧面表面上的皱纹(也称波纹度)小于 100nm 和/或粗糙度 $R_T > 30$ 和或光滞后不大于 20nm 时，是特别有利的。如果所涂敷聚合物层的厚度范围在 1 至 100 μm 之间，可以得到特别柔韧的复合膜。
30

另外，该任务由下面两种方法完成：

第一种方法包括按照 Down-draw 法以 2 至 12m/s 的拉伸速度制造 10 至 500 μ m 厚的玻璃膜、对玻璃膜表面进行预处理、直接涂敷 1 至 200 μ m 厚的液相聚合物层和对聚合物涂敷的玻璃膜进行分出的步骤。

第二种方法包括同样的步骤，其中玻璃膜在制造后和对表面进行预处理和涂敷塑料之前分出。

与公知的方法相反，由本方法可以在玻璃膜上产生很薄而均匀的塑料膜。

本发明的玻璃-塑料复合膜由于表面质量高，在显示器制造中既适合用于进一步加工成为起偏器膜，也适合用作电极的支撑板，还适合用作最外层保护板。塑料层使得膜抗断裂和更轻便，玻璃膜使得膜耐刮、坚硬、机械稳定和 10 对化学品呈惰性。根据玻璃侧面或者塑料侧面被进一步加工，不是塑料侧面作为断裂保护，就是玻璃侧面作为刮痕保护。由于双折射低，本发明的玻璃-塑料复合膜特别适合于光电子元件和器件方面的应用。复合膜的高表面质量对液晶显示器和基于光辐射层的光电显示器的制造特别重要。粗糙的 15 表面可能导致显示的缺陷，因为粗糙的表面容易使得液晶在涂敷的定向层造成不一致的取向。皱纹导致活性层(例如液晶)的层厚波动，并因此造成显示的图像不均匀。

粗糙度 R_T 也称为粗糙深度，按照 DIN 4762 1-08.60 测定，相当于一个基准长度内图形顶部与图形底部的最大距离。它与粗糙度 R_A 不能混淆，后者 20 相当于所有距离的算术平均值，通常为 R_T 的一个部分。粗糙度描述的是与一个理想平表面偏离的简短波动部分，而波动度（按照 DIN/ISO 11562 借助于 0.8-8.0mm 的截止频率(cut-off)和 2CRPC 50-滤波器测定）表示平均波长的偏差。

在一个优选的实施方式中，玻璃-塑料复合膜的两个侧面都具有很高的 25 表面质量，其波动度小于 100nm，粗糙度 R_T 小于 30nm。因此，该玻璃-塑料复合膜具有多种多样的应用，原因是其两个侧面都可以完全一样地进一步加工，也就是说，开辟了其两侧进一步加工的可能性。

为了得到尽可能轻便、尽可能薄和表面质量尽可能高的玻璃-塑料复合膜，必不可少的是复合膜仅仅由聚合物和玻璃组成，而不能具有粘合剂层。

尤其在光电子应用方面，为了减少由复合膜造成的光学信号的失真，光 30 滞后(Retartation) ≤ 20 nm，优选 ≤ 15 nm。

为了降低显示器的重量和厚度，玻璃膜层优选厚 10 至 400 μm ，更优选 10 至 200 μm ，特别优选 10 至 100 μm ，聚合物层优选厚 2 至 100 μm ，特别优选 2 至 50 μm ，光滞后不超过 15nm。

- 5 由于大多数玻璃膜的玻璃裂口起因于边缘处的微细裂纹，因此，该玻璃-塑料复合膜优选至少一个边缘完全由塑料所覆盖。由此不仅能防止新的裂纹的形成，而且可以防止已有裂纹的扩展。

10 为了使得玻璃-塑料复合膜对点应力例如针状物体的碰撞不敏感，业已证明，按如下方式选择塑料层的聚合物是有利的：其弹性模量 $<5000\text{N/mm}^2$ ，优选 $<2600\text{N/mm}^2$ ，更优选 $<1500\text{N/mm}^2$ 。所形成的应力负荷由聚合物层分散到较大的面积上，从而大大降低。

15 一层极薄的塑料层的弹性模量可以借助于应力透入深度而测定。为此，将一个特定几何形状测试体（通常为磨削成锥形的钻石）用增加的载重压入表面，接着重新消除应力。弹性模量由松弛直线的增加（与取决于负荷的透入深度）而得到。测定借助于一种称为皮可压头(Pikoindenter)的仪器进行，由其可以测出 10 至 100nm 的极小的透入深度。如果透入深度超过层厚的 10%，基质就会影响测量，因而必须采用上述措施。

业已证明，特别有利的是这样选择塑料层的聚合物，使得玻璃-塑料复合膜的透射率超过未涂敷玻璃膜的 90%，与未涂敷的玻璃膜相比，聚合物涂层造成的浊度增加不超过 1%。

- 20 为了具有玻璃-塑料复合膜的尽可能多的加工可能性以及保证由玻璃-塑料复合膜制成的产品具有高的使用寿命，该玻璃-塑料复合膜优选可以耐 130 $^{\circ}\text{C}$ 的持续高温（几小时以上），并能够耐 140 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 180 $^{\circ}\text{C}$ ，特别优选 200 $^{\circ}\text{C}$ 的短时高温（几分钟）稳定性。

- 25 对于 LCD 和 OLED 显示器的制造来说，业已证明，特别有利的是玻璃-塑料复合膜的表面粗糙度 $R_T < 10\text{nm}$ ，特别优选 $<3\text{nm}$ ，波动度 $<80\text{nm}$ 。

为了得到最佳的玻璃-塑料复合膜，优选的塑料层材料是硅氧烷聚合物、溶胶-凝胶-聚合物、聚碳酸酯、聚醚砜、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、环烯烃聚合物或多芳基化合物，对玻璃层优选材料是硅酸硼玻璃，更优选是无碱的硅酸硼玻璃。

- 30 为了制造玻璃-塑料复合膜，必须首先制造玻璃膜本身。为了制造所要求表面质量的玻璃膜，按照 Down-draw 法以 2 至 12m/s 的拉伸速度进行。玻

玻璃膜的表面质量是玻璃-塑料复合膜的塑料侧面达到相应表面质量的前提条件。制造玻璃膜以后, 或者直接对其进行进一步处理, 或者, 如果玻璃膜表面预处理和涂敷聚合物层的步骤与玻璃膜的制造在空间上是分开的, 则首先分出, 这在少量和中等量制造时是优选的。对玻璃膜表面进行预处理的目的是为了保证聚合物层良好的粘结。

通过将液相聚合物直接涂敷到玻璃膜表面上而不用粘合剂, 其效果是等于聚合物层的表面形成所谓玻璃膜的表面, 具有出色的表面质量。如果设计玻璃膜的制造以及预处理和涂敷是连续的工艺, 则分出涂敷了聚合物的玻璃膜。

10 通过将液相涂敷到刚性的玻璃膜上, 还保证了在聚合物膜中没有方向失真形成, 从而使得聚合物膜和以致于复合膜的光滞后小于 20nm。

如果在涂敷之前分出玻璃膜和想要实现极薄的聚合物层, 则涂敷优选通过旋涂或喷雾旋涂。适合用于连续工艺的涂敷方法是浇注、辊轧和喷雾。如果要在玻璃膜的两个侧面涂敷聚合物层, 这优选浸渍。

15 为了提高抗断裂性, 膜至少有一个边缘同时被共涂敷。在连续工艺中, 平行于拉伸方向的边缘被涂敷, 而单个的膜块可以涂敷所有的四个边缘。

考虑到要制造的玻璃-塑料复合膜的性质, 优选使用厚 10 至 400 μ m 的玻璃膜, 更优选 10 至 200 μ m, 特别优选 10 至 100 μ m, 以及涂敷厚 1 至 200 μ m 的聚合物层, 优选 2 至 100 μ m, 特别优选 10 至 85 μ m。

20 为了提高聚合物层在玻璃膜上的粘结力, 通过在含臭氧的气氛中对玻璃膜表面进行紫外线照射、电晕处理或者火焰处理(Beflammen)而进行表面处理, 可以得到最好的结果。

为了帮助聚合物层的固化, 用紫外线照射膜和/或加热干燥。

25 如果使用硅氧烷聚合物、溶胶-凝胶-聚合物、聚碳酸酯、聚醚砜、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、环烯烃聚合物或者多芳基化合物作为聚合物, 则可以得到性能特别优良的玻璃-塑料复合膜。另外, 对于该工艺来说, 使用硅酸硼玻璃, 优选无碱的硅酸硼玻璃来制造玻璃膜是特别有利的。

此外, 应当保护的还有用于制造电子元件和器件(特别是基于液晶或光辐射层)的本发明玻璃-塑料复合膜的化合物。

30 下面, 借助于附图及其所表示的实施例进一步说明本发明。其中:

图 1 为玻璃-塑料复合膜一边缘处的剖面图;

图 2 为制造玻璃-塑料复合膜的工艺流程图。

图 1 是玻璃-塑料复合膜一边缘处的剖面图。在玻璃膜 1 的玻璃膜表面 2 上直接涂敷了一层聚合物膜 4。该聚合物膜 4 延伸到玻璃边缘 3 以外，形成一个完全覆盖了玻璃边缘 3 的边缘凸缘 5。以此方式保护了玻璃-塑料复合膜的边缘不受碰撞，并防止了边缘中可能存在的微细裂纹在边缘中的扩大。

图 2 是可制造玻璃-塑料复合膜的工艺流程图。在所谓改性的 Down-draw 工艺中，在玻璃拉伸线 10 中制备了玻璃膜 15，其中玻璃膜 15 在一个热成型步骤中由玻璃储罐 11 和拉模口 12 拉出，并在冷却段 13 中进一步成型。通过直接连接涂敷段，使得在涂敷之前玻璃表面的污染和表面改变最小化，这对于聚合物层的粘结性是特别有利的。另外，通过使处理、输送和中间贮存步骤的数目降低到最少，使得表面受损和颗粒污染的可能性也降至最低。为了平衡工艺速度和容许的误差相适应，在玻璃生产线 10 后设置了一个回路形状的缓冲段 16，由此使得玻璃拉伸与涂敷步骤分开。通过自由悬挂玻璃膜 15，避免了玻璃膜 15 不允许出现的过大张力（这可能导致破裂）以及玻璃表面的污染。

玻璃膜 15 在下面的流程中由输送辊 20 输送，并由牵引辊 21 调节其拉伸应力，以便保证均匀的输送速度和拉伸应力，避免玻璃膜 15 断裂。待涂敷的表面在表面处理单元 22 中在臭氧气氛下进行紫外线照射。为了调节聚合物涂敷之前所必需的玻璃温度，在涂敷模件 24 之前有一个恒温处理单元 23，在此将玻璃带预热到一个明确规定的均匀的温度。在涂敷模件 24 中进行涂敷涂层。其中聚合物 25 通过扁平喷嘴 26 流到传送辊 27 上，并由此在施用最小压力的条件下($<1\text{kg/cm}^2$)辊轧到玻璃膜上。在第一干燥段 28，溶剂被蒸发。蒸发的溶剂在处理或提纯后送回工艺，以减少环境污染和消耗。提高玻璃膜 15 的温度可加速溶剂的蒸发，而不会形成表面的干皮，该干皮可能会妨碍在密闭体积内的溶剂的蒸发。聚合物层的固化和干燥在紫外线照射段 30 和第二干燥段 31 中完成。在该段的尾部有一个卷绕单元 33，其中有一个中间层退绕辊 32，由此在玻璃-塑料复合膜之间卷绕入一层间隔层。此后，玻璃-塑料复合膜被送往分出的设备中。

实施例 1

通过轧辊涂层制造一种 $100\mu\text{m}/40\mu\text{m}$ 的玻璃/聚硅氧烷复合物

使用一种 D 263 类型的由硅酸硼玻璃制成的玻璃膜 (Schott-DESAG 公司标准), 玻璃膜厚度为 $100\mu\text{m}$, 由 Down-Draw 的玻璃拉制法制备, 玻璃带的拉伸速度为 5.5m/分钟 。玻璃基质表面的波纹度为 60nm , 粗糙度 R_T 为 9nm 。通过电晕处理活化玻璃带的表面。多限量测量仪金属电极的宽度为 500mm , 电极与玻璃表面的距离为 2mm 。频率为 $30\text{-}50\text{kHz}$ (自动频率调整), 功率为 150W 。用轧辊涂层方法涂敷的基于聚二甲基硅氧烷的两组份硅氧烷聚合物膜 (产品名称 Elastosil, 两种硅氧烷组份的混合比为 $9:1$) 的厚度为 $40\mu\text{m}$ 。轧辊的直径为 238mm , 轧辊的长度在 0.5kg/cm^2 的中等压力下为 550mm 。在后面的退火过程中, 涂敷了硅氧烷的玻璃带在 150°C 固化 10 分钟, 接着进行分出。硅氧烷层的弹性模量为 1100N/cm^2 , 表面的波纹度为 50nm , 粗糙度为 20nm 。通过轧辊涂层涂敷, 平行于轧辊方向的侧边棱被硅氧烷聚合物所覆盖。光滞后为 15nm 。

实施例 2

通过旋涂方法制造一种 $50\mu\text{m}/2\mu\text{m}$ 的玻璃/聚硅氧烷复合物

使用一种 AF 45 类型的无碱硅酸硼玻璃膜 (Schott-DESAG 公司标准), 玻璃膜厚度为 $50\mu\text{m}$, 波纹度为 80nm , 粗糙度 R_T 为 4nm , 由 Down-Draw 法制备, 玻璃带的拉伸速度为 10m/分钟 。膜的尺寸为 $300 \times 200\text{mm}^2$ 。玻璃基质通过一个洗涤程序清洗, 接着通过紫外线臭氧处理 (汞齐低压辐射器, 500W), 在 184.9nm 形成臭氧, 在 253.7nm 形成氧游离基, 对表面活化 5 分钟。用旋涂方法 (转速 2400 1/分钟) 对玻璃膜涂敷一种单组份聚二甲基硅氧烷 (溶解在己烷中, 聚合物/己烷质量比为 $1:21$), 接着在 120°C 的循环空气炉中干燥 15 分钟。层厚为 $2\mu\text{m}$ 。通过旋涂涂敷, 所有 4 个侧边棱均被硅氧烷聚合物所覆盖。硅氧烷层的弹性模量为 500N/cm^2 , 表面的波纹度为 67nm , 粗糙度 R_T 为 9nm 。光滞后为 5nm 。

实施例 3

通过旋涂方法制造一种 $145\mu\text{m}/3\mu\text{m}$ 的 D 263 玻璃/聚碳酸酯复合物

使用一种 D 263 类型的玻璃膜 (Schott-DESAG 公司标准) 作为玻璃基质, 厚度为 $145\mu\text{m}$, 由 Down-Draw 法制备, 玻璃带的拉伸速度为 4.2m/分钟 , 其中波纹度为 28nm , 粗糙度 R_T 为 8nm 。玻璃基质通过一个洗涤程序清洗, 接着通过紫外线臭氧处理 (汞齐低压辐射器, 1000W), 在 184.9nm 形成臭氧, 在 253.7nm 形成氧游离基, 对表面活化 5 分钟。用旋涂方法 (转速 1400

1/分钟)对玻璃膜涂敷一种聚碳酸酯膜(聚碳酸酯/二氯甲烷,质量比为1:19),接着在80℃的循环空气炉中干燥20分钟。层厚为3 μm 。通过旋涂涂敷,所有4个侧边棱均被聚碳酸酯膜所覆盖。硅氧烷层的弹性模量为1350N/cm²,表面的波纹度为30nm,粗糙度R_T为9nm。光滞后为9nm。

5 实施例4

通过挤压方法制造一种200 μm /85 μm 的AF45玻璃/聚醚砜(PES)

使用一种AF45类型的无碱硅酸硼的玻璃膜(Schott-DESAG公司标准),玻璃膜厚度为200 μm 。玻璃基质表面的波纹度为55nm,粗糙度R_T为7nm。玻璃带的拉伸速度为2.8m/分钟。

10 通过电晕处理活化玻璃带的表面。棒状电极的宽度为500mm,电极与玻璃表面的距离为4.5mm。频率为30-50kHz(自动频率调整),功率为250W。用挤压方法在拉伸速度为2.8m/分钟和380℃条件下涂敷的PES膜的厚度为85 μm 。玻璃-PES复合物进行5分钟冷却后进行分离。PES层的弹性模量为3200N/cm²,表面的波纹度为68nm,粗糙度为15nm。通过挤压涂敷,平行于轧辊方向的侧边棱被PES聚合物所覆盖。光滞后为18nm。

实施例5

通过喷涂方法制造一种50 μm /10 μm 的AF45玻璃/聚丙烯酸酯复合物

使用一种AF45类型的无碱硅酸硼玻璃(Schott-DESAG公司标准),玻璃膜厚度为50 μm ,波纹度为80nm,粗糙度R_T为4nm。玻璃带是在拉伸速度为10m/分钟下的down-draw方法制造。膜的尺寸为300×200mm²。玻璃基质通过一个洗涤程序清洗,接着通过紫外线臭氧处理(汞齐低压辐射器,500W),在184.9nm形成臭氧,在253.7nm形成氧游离基,对表面活化5分钟。用喷涂方法由丙烯酸酯气溶胶产生10 μm 厚的聚丙烯酸酯层,其中所有4个侧边棱均被聚合物所覆盖。使用高压低容法(HPLV)作为喷涂方法。预热到40℃的10%的聚碳酸酯/N,N-二甲基甲酰胺溶液通过一个直径0.6mm的喷嘴喷涂,其中喷雾压力为0.55巴,喷嘴的入口压力为4巴。聚丙烯酸酯层的弹性模量为5000N/cm²,表面的波纹度为75nm,粗糙度R_T为10nm。光滞后为8nm。

实施例6

30 通过挤压制造一种145 μm /15 μm 的D263玻璃/环烯烃共聚物(COC)

使用一种D263类型的玻璃膜(Schott-DESAG公司标准)作为玻璃基

质，厚度为 $145\mu\text{m}$ ，由 Down-draw 方法制备，其中波纹度为 28nm ，粗糙度 R_T 为 8nm 。通过电晕处理活化玻璃带的表面。三个前后排列的多限量测量仪金属电极的宽度为 500mm ，电极与玻璃表面的距离为 7mm 。频率为 $30\text{--}50\text{kHz}$ （自动频率调整），每个金属电极的功率为 120W 。玻璃膜的拉伸速度为 4.2 m/分钟 。 $15\mu\text{m}$ 厚的 COC 膜以 4.2 m/分钟 的速度在 270°C 条件下通过挤压方法涂层，其平行于轧辊方向的侧边棱被聚合物所覆盖。冷却 7 分钟后，分出涂敷后的玻璃带。表面的波纹度为 26nm ，粗糙度 R_T 为 15nm ，弹性模量为 2800N/cm^2 。光滞后为 10nm 。

实施例 7

- 10 通过浸渍方法制造一种 $145\mu\text{m}/3.5\mu\text{m}$ 的 D 263 玻璃/聚丙烯酸酯复合物
 使用一种 D 263 类型的玻璃膜（Schott-DESAG 公司标准）作为玻璃基
 质，厚度为 $145\mu\text{m}$ ，以 Down-draw 方法制备，其波纹度为 28nm ，粗糙度
 R_T 为 8nm 。膜的尺寸为 $200 \times 200\text{mm}^2$ 。玻璃基质通过一个洗涤程序清洗，
 接着通过紫外线臭氧处理（汞齐低压辐射器， 1000W ），在 184.9nm 形成臭
 15 氧，在 253.7nm 形成氧游离基，对表面活化 5 分钟。聚丙烯酸酯在 130°C 的
 炉子中预干燥，使用钠干燥的甲苯作为溶剂。用浸渍方法（聚丙烯酸酯/甲苯，
 质量比 1 : 18，工艺温度 80°C ）在氮气氛下涂敷 $35\mu\text{m}$ 厚的聚丙烯酸酯膜，
 在后面 160°C 的退火程序中干燥 10 分钟。所有 4 个侧边棱均被 $3.5\mu\text{m}$ 厚的
 聚丙烯酸酯膜所覆盖。弹性模量为 2400N/cm^2 ，表面的波纹度为 19nm ，粗
 20 糙度 R_T 为 10nm 。光滞后为 8nm 。

符号说明

- | | |
|----|----------|
| | 1 玻璃膜 |
| | 2 玻璃膜表面 |
| | 3 玻璃边棱 |
| 25 | 4 聚合物膜 |
| | 5 边缘凸缘 |
| | 10 玻璃生产线 |
| | 11 玻璃储罐 |
| | 12 拉模口 |
| 30 | 13 冷却段 |
| | 14 轧辊 |

	15	玻璃膜
	16	缓冲段
	20	传送辊
	21	轧辊
5	22	表面处理单元
	23	退火单元
	24	涂层模具
	25	聚合物
	26	扁平喷嘴
10	27	传送轧辊
	28	第一干燥段
	29	抽吸
	30	紫外线照射段
	31	第二干燥段
15	32	夹层退绕辊
	33	缠绕单元

说明书附图

图 1

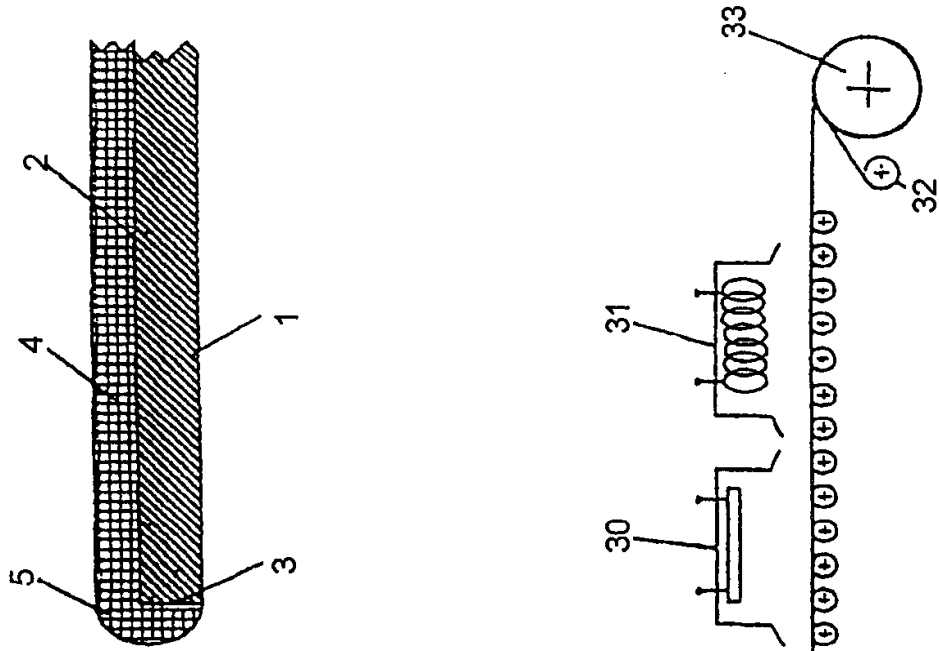


图 2

