



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98809600.5

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1142832C

[22] 申请日 1998.9.29 [21] 申请号 98809600.5

[30] 优先权

[32] 1997.9.29 [33] US [31] 08/939,240

[86] 国际申请 PCT/US98/20742 1998.9.29

[87] 国际公布 WO99/16557 英 1999.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.3.28

[71] 专利权人 巴特勒记忆研究所

地址 美国华盛顿州

[72] 发明人 J·D·阿菲尼托 J·G·达拉布

M·E·格罗斯

审查员 徐东勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制备第一固体复合的聚合物层的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备第一固体复合的聚合物层的方法。该方法包括以下步骤：(a)混合液体单体与在液体单体中基本上不溶的颗粒，形成单体颗粒混合物；(b)闪蒸该单体颗粒混合物形成复合蒸汽；(c)将所述复合蒸汽连续地在冷的基板上低温冷凝，并在其上交联低温冷凝的膜，由此形成聚合物层。

1. 一种制备第一固体复合的聚合物层的方法，该方法包括以下步骤：
- 5 (a)混合液体单体与在液体单体中基本上不溶的颗粒，形成单体颗粒混合物；
- (b)在真空环境中闪蒸所述单体颗粒化合物，形成复合蒸汽；和
- (c)将所述复合蒸汽连续地在冷的基板上低温冷凝，并在其上交联低温冷凝的单体层，由此形成所述的聚合物层。
- 10 2. 权利要求 1 所述的方法，其中液体单体是选自各种（甲基）丙烯酸类单体和其组合。
3. 权利要求 1 所述的方法，其中丙烯酸类单体是选自二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、单丙烯酸三丙二醇酯、丙烯酸己内酯、和其组合。
- 15 4. 权利要求 1 所述的方法，其中颗粒是选自有机固体、液体，和其组合。
5. 权利要求 4 所述的方法，其中有机固体是选自 N,N' -双（3-甲基苯基）- N,N' -二苯基联苯胺、三（8-喹啉醇化物）铝 III、和其组合。
- 20 6. 权利要求 1 所述的方法，其中颗粒是选自苯基乙炔衍生物、三苯基二胺衍生物、喹丫酮、和其组合。
7. 权利要求 1 所述的方法，其中所述交联是辐射交联。
8. 权利要求 1 所述的方法，还包括在低温冷凝前使复合蒸汽通过辉光放电电极的步骤，其中所述交联是自身固化。
- 25 9. 权利要求 1 所述的方法，还包括将其他的气体加到闪蒸器的复合蒸汽出口上游的复合蒸汽中。
10. 权利要求 9 所述的方法，其中所述其他的气体是稳定气体。
11. 权利要求 9 所述的方法，其中所述其他的气体是反应气体。
12. 权利要求 11 所述的方法，其中反应气体是氧气，并且复合蒸汽包括六甲基二硅氧烷。
- 30 13. 权利要求 1 所述的方法，该方法包括以下步骤：
- (a)混合液体单体与在液体单体中基本上不溶的颗粒，形成单体颗

粒混合物；

(b)在低于单体颗粒混合物的分解温度和聚合温度下，将所述单体颗粒混合物的液流连续地提供到真空环境中；

(c)连续地将单体颗粒混合物雾化成连续的微滴流；

5 (d)通过连续地使微滴接触温度在液体单体和颗粒的沸点或以上，但是低于分解温度的加热表面，连续地蒸发微滴，形成复合蒸汽；和

(e)将所述复合蒸汽连续地在冷的基板上低温冷凝，并在其上交联低温冷凝的单体层，由此形成所述的聚合物层。

14. 权利要求 1 所述的方法，其中所述交联是辐射交联。

10 15. 权利要求 1 所述的方法，还包括在低温冷凝前将复合蒸汽通过辉光放电电极的步骤，其中所述交联是自身固化。

16. 权利要求 1 所述的方法，其中颗粒是选自苯基乙炔衍生物、三苯基二胺衍生物、喹丫酮、和其组合。

15

制备第一固体复合的聚合物层的方法

5

发明领域

本发明一般地涉及制备复合的聚合物膜的方法。更具体地说，本发明涉及由在液体单体中含有不溶性颗粒（共轭或非共轭）的混合物制备复合的聚合物膜。也可以在真空下加上附加的聚合物层或金属层。本文所用的术语“（甲基）丙烯酸类的”是指“丙烯酸类的或甲基丙烯酸类的”。本文所用的术语“低温冷凝”和其形成物是指气体接触温度低于该气体露点的表面时，发生从气相到液相的相转变的物理现象。

本文所用的术语“共轭的”是指碳原子链上碳原子之间单键和双键交替的化学结构。

15

发明背景

闪蒸的基本方法描述于美国专利 4,954,371,该专利在此引入作为参考。这种基本方法也可以称为聚合物多层（PML）闪蒸法。简述之，将可聚合和/或可交联的材料在低于该材料的分解温度和聚合温度之下供料。将该材料雾化成微滴大小为约 1-约 50 微米的微滴。然后使这些微滴与高于材料沸点、但低于将引起材料分解温度的加热表面接触进行蒸发。蒸汽被低温冷凝，然后聚合或交联成为非常薄的聚合物层。

但是，很多电子装置要求聚合物复合层的元件，包括但不限于分子掺杂聚合物（MDP）、发光聚合物（LEP）和发光电化学电池（LEC）。现在这些元件是通过旋转涂敷或物理蒸汽沉积（PVD）的方法制备的。物理蒸汽沉积既可以蒸发也可以溅射。旋转涂敷覆盖的表面积受限制，按比例扩大到大表面积需要多个平行的装置，而不是较大的单个装置。还有，物理蒸汽沉积法对针孔比较敏感。

在所有这些现有技术方法中，起始的单体是（甲基）丙烯酸类单体。当 R_1 是氢（H），该化合物是丙烯酸酯，当 R_1 是甲基（ CH_3 ），该化合物是甲基丙烯酸酯。如果侧连到（甲基）丙烯酸酯基团的 R_2 基是全共轭的，则 O-C 链中断了这种共轭，并使该单体成为非导电性的。在光引发剂的存在下，暴露在电子束或 UV 辐射下，单体通过在（甲

基)丙烯酸酯链节的($C=C$)双键上产生的自由基而引发聚合。聚合后,两个发生交联的(甲基)丙烯酸酯双键($C=C$),被转变为($C-C$)单键。所以,交联步骤也中断了共轭,并使其不能导电。

因而,就需要一种设备和高沉积速率的方法来制备复合的聚合物膜,该方法可以采用单一的装置按比例扩大到覆盖较大的表面积,并且对针孔不敏感。也需要一种保存单体共轭性的方法。

发明简述

本发明是制备第一固体复合的聚合物层的方法。该方法包括以下的步骤:

10 (a)混合液体单体与在液体单体中基本上不溶的颗粒,形成单体颗粒混合物;

(b)在低于单体颗粒混合物的分解温度和聚合温度下,将所述单体颗粒混合物的液流提供到真空环境中;

(c)连续地将单体颗粒混合物雾化成连续的微滴流;

15 (d)通过连续地使微滴接触温度在液体单体和颗粒的沸点或以上,但是低于热解温度的加热表面,连续地蒸发微滴,形成复合蒸汽;和

(e)将所述复合的蒸汽连续地在冷的基板上低温冷凝,由此形成所述复合的聚合物层。

虽然由于固化步骤液体单体可以不是共轭的,但是使用的共轭颗粒可以在聚合物材料中保持共轭。如果闪蒸还与等离子体沉积相结合,则共轭颗粒和单体二者都是共轭的。

所以,本发明的一个目的是提供一种经由闪蒸制备复合的聚合物的方法。

本发明另一个目的是提供一种经由闪蒸制备共轭聚合物的方法。

25 本发明的一个优点是可以通过闪蒸制备复合层。本发明的另一个优点是可以使多层材料组合起来。例如,如美国专利 5,547,508 和 5,395,644、5,260,095,这些文献在此引入作为参考,所述的多聚合物层、聚合物和金属交替层和其他的层可以采用本发明的方法在真空的环境中制备。

30 在本说明书的结论部分特别指出了本发明的重点并清楚地要求专利保护。但是,操作的组织和方法二者,与本发明其他的优点和目的一起,通过参考下面的详述,并结合涉及相同原理的具有同样参考性

质的附图，可以得到最好的理解。

附图简述

图 1 是现有技术的辉光放电等离子发生器与无机化合物与闪蒸相组合的截面图。

5 图 2 是本发明的闪蒸和辉光放电等离子体沉积相组合的设备的截面图。

图 2a 是本发明设备的端截面视图。

图 3 是本发明的截面图，其中基板是电极。

优选实施方案的描述

10 根据本发明，第一固体复合的聚合物层通过以下步骤制备：

(a)混合液体单体与在液体单体中基本上不溶的颗粒，形成单体颗粒混合物；

(b)闪蒸该单体颗粒混合物形成复合蒸汽；

(c)将所述复合的蒸汽连续地在冷的基板上低温冷凝，并在其上交
15 联低温冷凝的单体层，由此形成复合的聚合物层。

闪蒸的步骤有：

(a)在低于单体颗粒混合物的分解温度和聚合温度下，将所述单体颗粒混合物的液流连续地提供到真空环境中；

(b)连续地将单体颗粒混合物雾化成连续的微滴流；

20 (c)通过连续地使微滴接触温度在液体单体和颗粒的沸点或以上，但是低于分解温度的加热表面，连续地蒸发微滴，形成复合的蒸汽。

不溶是定义为不溶解。基本上不溶是指任何量的颗粒物质都不溶解于液体单体。实例包括不溶于或部分溶于液体单体中的固体颗粒；不溶混的液体，即全部或部分溶混/不溶于液体单体的液体；及可溶的
25 固体，即该固体在单体中的含量大于单体的溶解度极限，所以这些量的可溶解固体仍然是不溶的。

液体单体可以是任何用闪蒸法制备聚合物膜的液体单体。液体单体包括但不限于丙烯酸类单体，例如二丙烯酸三丙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、单丙烯酸三丙二醇酯、丙烯酸己内酯和它们的组合；甲
30 基丙烯酸酯类单体；和它们的组合。（甲基）丙烯酸酯类单体在制备分子掺杂聚合物（MDP）、发光聚合物（LEP）和发光电化学电池（LEC）方面是特别有用的。

不溶的颗粒可以是其沸点低于在闪蒸方法中的加热表面温度类型的
的不溶或部分不溶的颗粒。对于 LEP/LEC 元件, 优选的不溶颗粒是有
机化合物, 包括但不限于 N,N-双(3-甲基苯基)-N,N-二苯基联苯胺
(TPD) - 一种用于 LEP 和 MDP 的空穴输送材料, 和三(8-喹啉醇化
5 物)铝 III (Alq3) - 一种用于 LEP 和 MDP 的电子输送材料。为了得
到 LEC, 必须加入一种电解质, 通常是盐, 例如双三氟甲基磺酰基酰
亚胺、三氟甲磺酸锂(CF₃SO₃Li), 和其组合。

所述颗粒可以是共轭或非共轭的, 且该单体可以是共轭或非共轭
的。共轭的颗粒或单体包括但不限于苯基乙炔衍生物, 例如反-聚苯基
10 乙炔、聚(亚苯基 1,2-亚乙基)和其组合; 三苯基二胺衍生物; 喹丫酮
和其组合。

不溶颗粒的体积优选小于或等于约 5000 立方微米(直径约 21 微
米), 更优选小于或等于约 4 立方微米(直径约 2 微米)。在一个优
选的实施方案中, 对于颗粒的密度和液体单体密度及粘度来说, 该不
15 溶颗粒是足够小的, 因而在液体单体中的颗粒的沉降速率比将颗粒液
体单体混合物从储存器输送到雾化喷嘴的速率大几倍。应该注意, 需
搅拌在储存器中的颗粒液体单体混合物, 以保持颗粒的悬浮并避免沉
降。

单体和不溶的或部分溶解的颗粒的混合物可以是浆液、悬浮液或
20 乳液, 颗粒可以是固体或液体。该混合物可以通过几种方法得到。方
法之一是将特定大小的颗粒混入单体。特定大小的不溶固体颗粒可以
直接市购得到, 也可以通过任何一种标准的方法制到, 包括但不限于
研磨大颗粒、从溶液中沉淀、在控制的气氛下熔融/喷雾、来自溶液中的
前体的快速热分解, 如美国专利 5,652,192 所述, 该文献在此引入
25 作为参考。美国专利 5,652,192 的步骤是制备可溶的前体在溶剂中的溶
液, 随后使溶液流过一个反应器, 加压和加热该流动的溶液, 形成基
本上不溶的颗粒, 骤冷该加热的流动溶液, 阻止颗粒的增长。另一种
方法是, 将较大粒径的固体材料混入液体单体中, 然后, 例如通过超
声搅拌的方法使固体材料粉碎成足够的大小。

30 液体颗粒可以通过将不溶混液体与单体液体混合, 再用超声或机
械混合搅拌生成在液体单体中的液体颗粒。不溶混的液体包括, 例如
氟化的单体。

喷雾后，微滴可以是单独的颗粒、被液体单体包围的颗粒和单独的液体单体。因为液体单体和颗粒是被蒸发的，所以无论那种情况都无关紧要。但是，重要的是，微滴要足够小，使其能完全地蒸发。所以，在优选的实施方案中，微滴的大小为约 1 - 约 50 微米。

5

实施例 1

根据本发明的方法制备第一固体聚合物层。具体地说，50.75ml 丙烯酸四乙二醇酯，加上 14.5 ml 单丙烯酸三丙二醇酯，加上 7.25 ml 丙烯酸己内酯，加上 10.15 ml 丙烯酸，加上 10.15 ml EZACURE（一种 Stomer 公司，Exton Pa.，出售的二苯甲酮掺混物光引发剂）的丙烯酸类单体掺混物与 36.25 gm 的 N,N-双（3-甲基苯基）-N,N-二苯基联苯胺固体颗粒混合，该固体颗粒具有从非常细到沙粒大小的宽范围粒径。该混合物然后用 20 kHz 超声组织破碎机搅拌约 1 小时，粉碎固体颗粒，形成细的悬浮液。发现含约 40%（体积）或 72.5 gm 的颗粒的起始的混合物/悬浮液，会堵塞 1.3 毫米（0.051 英寸）的喷嘴，所以，要将混合物稀释到约 20%（体积）或 36.25 gm，以避免出现堵塞。本领域的技术人员都很清楚，增加喷嘴的孔径，可适应较高浓度。混合物被加热到约 45℃并搅拌以防止沉降。混合物通过一个内径 2.0 毫米（0.08"）和约 610 毫米（24"）长的毛细管泵到 1.3 毫米（0.051 英寸）的喷嘴（超声雾化器，25 kHz），使混合物雾化成微滴，微滴落在保持在约 343℃（650°F）的表面上。闪蒸室壁的温度保持在约 288℃（550°F），以防止单体低温冷凝在闪蒸室壁上。蒸汽低温冷凝在聚酯（PET）网上，聚酯网用引入的温度约 13℃（55°F）的冷却水保持在低温，随后通过 UV 固化。

固化的聚合物是透明的，其厚度为约 4 微米，并且该聚合物以 4 m/min. 的速率沉降。尽管几百米/分钟的速率也可达到。

实施例 2

根据本发明的方法制备第一固体聚合物层。除了以下的变动外，采用实施例 1 规定的参数。所述固体颗粒是 19.5 gm（约 10.75%（体积））的三（8-喹啉醇化物）-铝 III，由一些直径超过 6.4 毫米（0.25"）的固体块组成。连接喷嘴的毛细管的内径为 0.81 毫米（0.032"），长

约 610 毫米 (24")。

固化聚合物的厚度为约 4 微米并以 4 m/min 的速率生成。

实施例 3

- 5 如实施例 1 和 2 那样进行试验,但是采用实施例 1 和实施例 2 的混合物的组合,以及 5 gm 电解质盐双三氟-甲基磺酰基酰亚胺。固化的聚合物是透明的,其厚度为约 4 微米,并且该聚合物以 1 m/min 的速率生成。

另外的实施方案

- 10 本发明的方法可以通过辐射固化或通过自身固化得到聚合物层。在辐射固化(图 1)中,单体液体可以包含光引发剂。闪蒸器 106 在真空环境或室中,用于将单体层沉积在基板 104 的表面 102 上。此外,在闪蒸装置的下游提供一个电子束枪或紫外光(未示出),以交联或固化低温冷凝的单体层。辉光放电等离子装置 100 可用于蚀刻表面
- 15 辉光放电等离子装置 100 有一个罩住电极 112 的外壳 108,该电极可以是光滑的或有带尖头的发射装置 114。入口 110 允许进入蚀刻的气体,如氧或氩。在自身固化时,使用闪蒸器和辉光放电等离子发生器相组合,不用电子束枪或紫外光。

- 自身固化的设备如图 2 所示。本发明的设备和方法优选在低压(真空)的环境中或室中。压力优选为 $13.33 - 0.000133\text{Pa}$ ($10^{-1} - 10^{-6}$ 托)。
- 20 闪蒸器 106 有一个带单体入口 118 的外壳 116 和一个雾化喷嘴 120。物流通过喷嘴 120 雾化成颗粒或微滴 122,它冲击加热的表面 124,在那里颗粒或微滴闪蒸成气体,蒸发物或复合蒸汽流经一系列折流板 126 到达复合蒸汽出口 128,并低温冷凝在表面 102 上。通过加热折流板 126
- 25 和其他表面到温度高于复合蒸汽的低温冷凝温度或露点,以防止复合蒸汽低温冷凝在折流板 126 和其他内表面上。虽然也可以采用其他的气流分布模式,但是发现,折流板 126 提供了适宜的气流分布或均匀性,同时使易于扩展到大表面 102。复合蒸汽出口 128 使气体朝向辉光放电电极 204,从复合气体中产生辉光放电等离子体。在图 2 所示的实施方案中,辉光放电电极 204 是置于带有复合蒸汽进口 202 的外壳 200
- 30 内,复合蒸汽进口 202 紧靠复合蒸汽出口 128。在该实施方案中,辉光放电外壳 200 和辉光放电电极 204 的温度保持在高于复合蒸汽的露点

之上。辉光放电等离子体离开辉光放电外壳 200 并低温冷凝在基板 104 的表面 102 上。低温冷凝在基板上的辉光放电单体等离子体, 通过在辉光放电等离子体中产生的自由基进行交联, 从而达到自身固化。优选将基板 104 冷却。在这个实施方案中, 基板 104 是移动的, 并可以是非导电的、导电的, 或施以外加的偏压。辉光放电电极 204 优选的形状如图 2a 所示。在该优选的实施方案中, 辉光放电电极 204 做成这样形状, 使得从复合蒸汽进口 202 来的复合蒸汽流基本上通过电极的开孔 206。

任何形状的电极都可用于产生辉光放电, 但是, 电极 204 优选的形状是不遮蔽来自复合蒸汽的等离子体, 并且它是相对于单体出口缝 202 对称的, 沿基板的宽度方向提供均匀的等离子体, 同时由于基板的移动在横跨宽度的方向上也提供均匀的等离子体。

电极 204 与基板 104 之间的空间是允许等离子体冲击到基板上的间隙或距离。此等离子体从电极延伸的距离将取决于蒸发物的种类、电极 204/基板 104 的几何形状、电压和频率, 和在一种标准方法中的压力, 所述标准方法详述于“气体中的放电”, F. M. Penning, Gordon and Breach 科学出版社, 1965, 并汇总于“薄膜加工”, J. L. Vossen, W. Kern, 编辑, 科学出版社, 1978, 第 II 部分, II-1 章, 辉光放电溅射沉积, 该两个文献在此引入作为参考。

一种适合于间歇操作的设备如图 3 所示。在该实施方案中, 辉光放电电极 204 充分靠近部件 300 (基板), 使等离子体冲击到部件 300 上。这个等离子体从电极延伸的距离将取决于蒸发物的种类、电极 204/基板 104 的几何形状、电压和频率和在一种标准方法中的压力, 所述标准方法详述于“气体中的放电”, F. M. Penning, Gordon and Breach 科学出版社, 1965, 该文献在此引入作为参考。因而, 部件 300 是被单体冷凝物涂敷, 并自身固化成聚合物层。充分靠近可以是连接到、靠上、与其直接接触、或分开一个间隙或距离。此等离子体从电极延伸的距离将取决于蒸发物的种类、电极 204/基板 104 的几何形状、电压和频率和在一种标准方法中的压力, 所述标准方法详述于“气体中的放电”, F. M. Penning, Gordon and Breach 科学出版社, 1965。在这个实施方案中, 优选基板 300 在低温冷凝过程中是不移动的或静止的。但是, 最好使基板 300 转动或侧移以控制低温冷凝其上的单体层的厚

度和均匀性。由于低温冷凝是在几秒钟内快速发生的，所以该部件在涂敷后及在它超过涂敷温度的限制之前要取出。

操作时，无论是作为高分子量单体材料在基板上的等离子体增加化学蒸汽沉积法，还是制备自身固化聚合物层（特别是多聚合物层（PML））的方法，都可以通过低温冷凝辉光放电的复合单体等离子体在基板上，并在其上使辉光放电的等离子体交联的方法形成复合的聚合物。交联是辉光放电等离子体中产生的自由基引起的，由此可以进行自身固化。

液体单体可以是任何可用于闪蒸制备聚合物膜的液体单体。当采用图 2 的设备得到自身固化时，优选单体材料或液体具有低的蒸汽压，优选在 83°F (28.3°C) 低于约 1333Pa (10 毛)，更优选在 83°F (28.3°C) 低于约 133.3Pa (1 毛)，和最优选在 83°F (28.3°C) 低于约 1.333Pa (10 毫毛)。对于同一化学家族的单体，低蒸汽压的单体通常也具有较高的分子量，并且比较低的蒸汽压，较低分子量的单体更容易低温冷凝。低蒸汽压的单体比低分子量的单体更容易低温冷凝。

通过采用闪蒸，单体的汽化非常迅速，以致于通常将液体单体加热到蒸发温度会发生的反应完全不会发生。

除了液体单体的蒸发物以外，其他的气体也可以通过入口 130 加入，入口 130 位于闪蒸器 106 内蒸发物出口 128 的上游，优选在加热表面 124 和最靠近加热表面 124 的第一折流板 126 之间。

其他的气体可以有机的或无机的，其目的包括但不限于稳定、反应和其组合。稳定是指提供足够的分子保持等离子体在低蒸发物流动速率的环境中发出辉光。反应是指形成不同于蒸发物的化合物的化学反应。稳定气包括但不限于周期表 VIII 族的氢、氧、氮、氟、溴、多原子气体包括例如二氧化碳、一氧化碳、水蒸气和其组合。例举的一个反应是将氧气加入到单体蒸发物六甲基二硅氧烷中得到二氧化硅。

结束语

尽管已经显示和描述了本发明优选的实施方案，但是本领域的技术人员显然可以进行很多的变动和改进，而在其较宽的各方面不会偏离本发明。所以后附的权利要求打算覆盖所有在本发明真实的精神和范畴内的变动和改进。

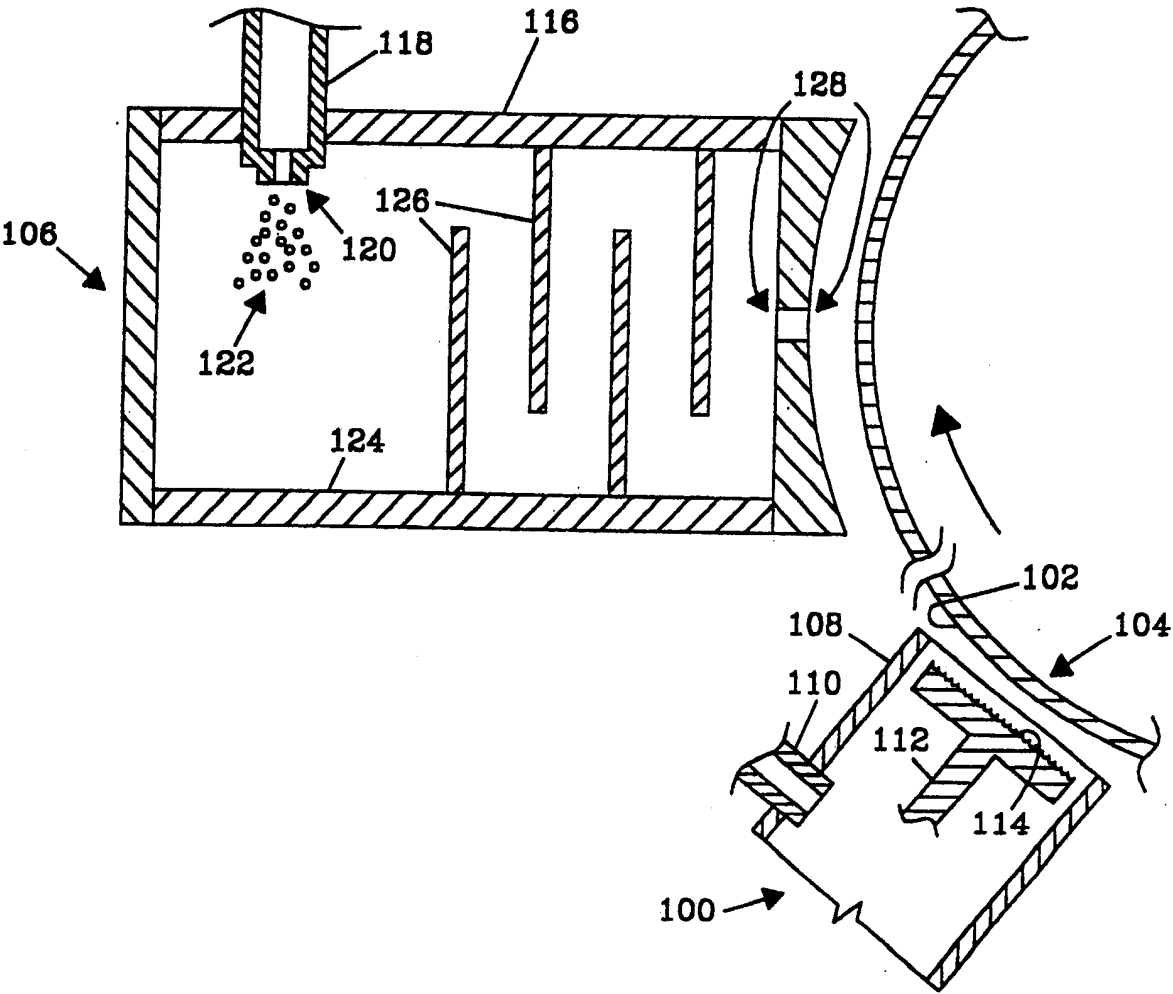


图 1
(现有技术)

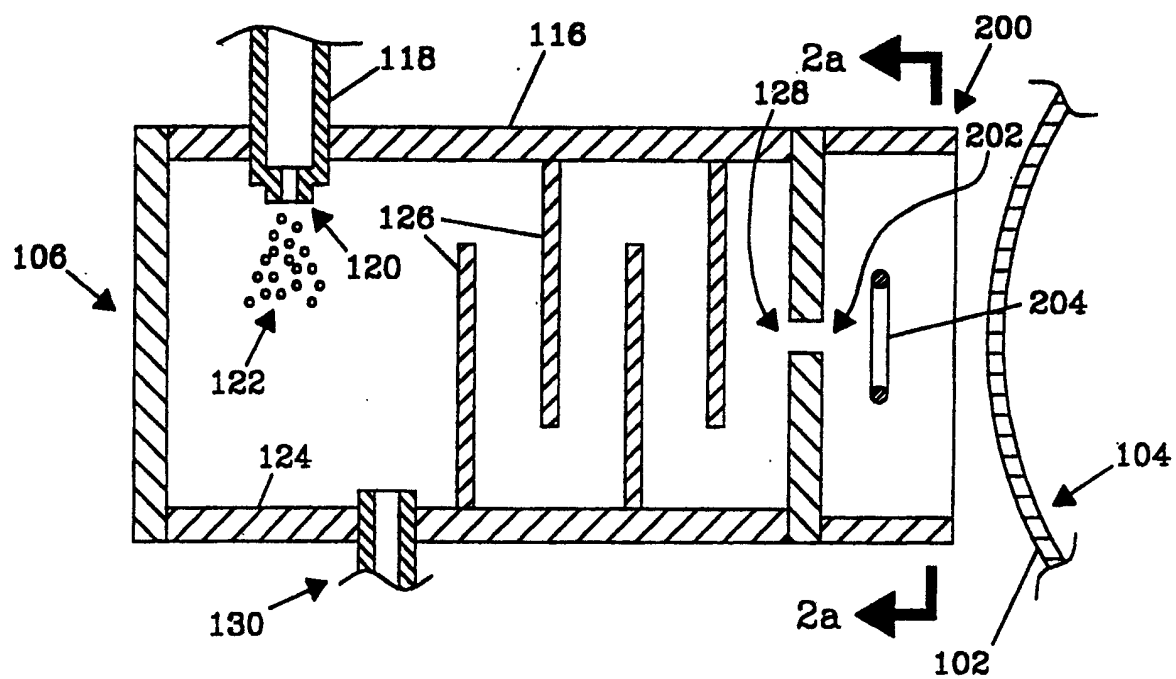


图 2

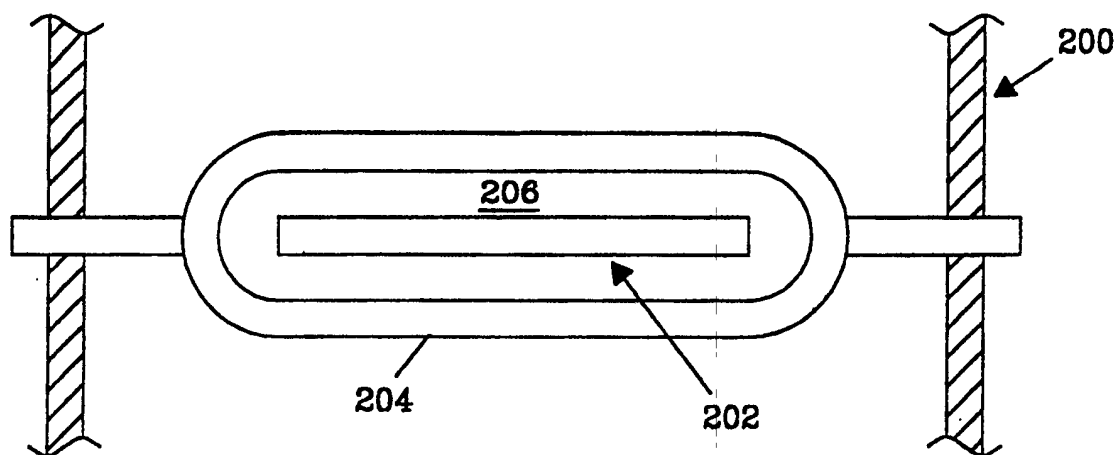


图 2a

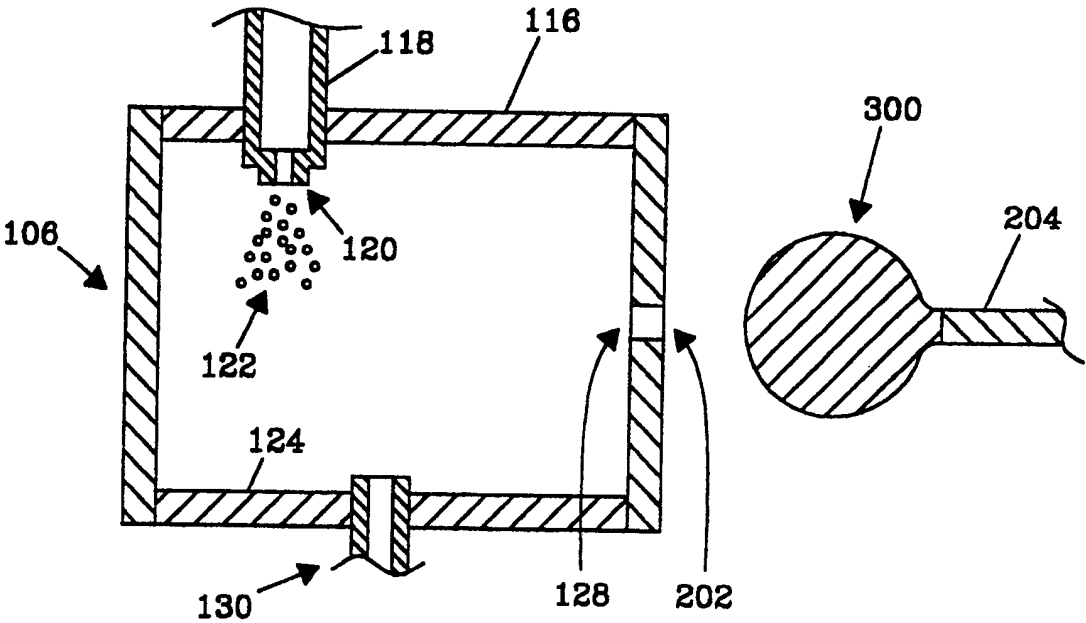


图 3