



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108023030 B

(45)授权公告日 2020.07.07

(21)申请号 201711242755.2

审查员 丁萍

(22)申请日 2017.11.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108023030 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(73)专利权人 京东方科技集团股份有限公司

地址 100015 北京市朝阳区酒仙桥路10号

专利权人 北京京东方显示技术有限公司

(72)发明人 李砚秋

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 彭久云 金明钟

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

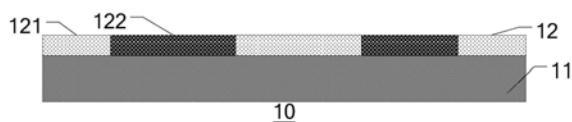
权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

复合膜及其制备方法、电致发光显示器件

(57)摘要

本公开提供一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜及其制备方法、电致发光显示器件,其中,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层相接触,所述亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱。从而可以实时地检测是否有水汽进入后续形成的电致发光器件中,这样可以及时的消除水汽对电致发光器件造成的不利影响。



1. 一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜,其中:所述疏水性膜层与所述亲水性膜层相接触,所述亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱;所述疏水性膜层与所述亲水性膜层层叠设置,所述亲水性膜层包括第一亲水性部分和第二亲水性部分,所述第一亲水性部分的亲水性强于所述第二亲水性部分的亲水性,所述第一亲水性部分在水汽作用下可以形成褶皱。

2. 一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜,其中:所述疏水性膜层与所述亲水性膜层相接触,所述亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱;所述疏水性膜层与所述亲水性膜层设置在同一层,所述亲水性膜层包括多个间隔设置的亲水性区域,所述疏水性膜层包括多个间隔设置的疏水性区域,相邻的两个所述亲水性区域之间设置有所述疏水性区域。

3. 根据权利要求1或2所述的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜,其中,所述疏水性膜层的模量为10kPa~40kPa。

4. 根据权利要求3所述的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜,其中,所述疏水性膜层的材料为聚二甲基硅氧烷,所述亲水性膜层的材料为聚乙烯醇。

5. 根据权利要求3所述的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜,其中,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层的厚度之比为1:1~3:1。

6. 一种电致发光显示器件,包括权利要求1~5中任一项所述的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜以及发光元件。

7. 根据权利要求6所述的电致发光显示器件,其中,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜设置在所述发光元件的上侧和/或下侧。

8. 根据权利要求7所述的电致发光显示器件,其中,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜设置在所述发光元件的上侧,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜的远离所述发光元件的一侧设置有第一阻挡层。

9. 根据权利要求7所述的电致发光显示器件,其中,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜设置在所述发光元件的下侧,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜的远离所述发光元件的一侧设置有第二阻挡层。

10. 一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜的制备方法,包括:

依次形成疏水性膜层和亲水性膜层,其中,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层相接触,所述亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱;

对所述亲水性膜层进行交联处理以形成第一亲水性部分和第二亲水性部分,其中,所述第一亲水性部分的亲水性强于所述第二亲水性部分的亲水性,所述第一亲水性部分在水汽作用下可以形成褶皱。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,对所述亲水性膜层进行处理以形成第一亲水性部分和第二亲水性部分的步骤包括在有氧气的环境中采用紫外光照射氧化的方法使所述亲水性膜层的一部分发生交联反应。

12. 根据权利要求10或11所述的制备方法,其中,所述疏水性膜层的材料为聚二甲基硅氧烷,所述亲水性膜层的材料为聚乙烯醇。

## 复合膜及其制备方法、电致发光显示器件

### 技术领域

[0001] 本发明的实施例涉及一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜及其制备方法、电致发光显示器件。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diode,OLED)由于同时具备自发光、不需要背光源、对比度高、厚度薄、视角广、反应速度快、可用于曲面显示、使用温度范围广、构造及制程简单等优异的特性,在显示技术领域得到了广泛的应用。

[0003] OLED器件的寿命问题制约着其产业化的步伐,在制作OLED器件的过程中,需要在衬底基板上制作像素定义区,然后通过真空蒸镀的方式将有机发光材料蒸镀到像素定义区内,有机发光材料对水汽、氧气极为敏感,水汽和氧气的存在使得OLED器件的寿命和品质大大降低。因此,在蒸镀完成后需要进行薄膜封装或者通过边缘涂覆的方法进行封装,否则会减少OLED器件的寿命,封装完成后还需要对水汽和氧气进行检测,以确保水汽和氧气不会对OLED器件的寿命和功能造成影响。

### 发明内容

[0004] 本公开至少一实施例提供一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层相接触,所述亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱。

[0005] 例如,在本公开至少一实施例提供的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜中,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层层叠设置,所述亲水性膜层包括第一亲水性部分和第二亲水性部分,所述第一亲水性部分的亲水性强于所述第二亲水性部分的亲水性,所述第一亲水性部分在水汽作用下可以形成褶皱。

[0006] 例如,在本公开至少一实施例提供的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜中,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层设置在同一层,所述亲水性膜层包括多个间隔设置的亲水性区域,所述疏水性膜层包括多个间隔设置的疏水性区域,相邻的两个所述亲水性区域之间设置有所述疏水性区域。

[0007] 例如,在本公开至少一实施例提供的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜中,所述疏水性膜层的模量为约10kPa~40kPa。

[0008] 例如,在本公开至少一实施例提供的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜中,所述疏水性膜层的材料为聚二甲基硅氧烷,所述亲水性膜层的材料为聚乙烯醇。

[0009] 例如,在本公开至少一实施例提供的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜中,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层的厚度之比为约1:1~3:1。

[0010] 本公开至少一实施例还提供一种电致发光显示器件,包括上述任一所述的包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜以及发光元件。

[0011] 例如,在本公开至少一实施例提供的电致发光显示器件中,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜设置在所述发光元件的上侧和/或下侧。

[0012] 例如,在本公开至少一实施例提供的电致发光显示器件中,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜设置在所述发光元件的上侧,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜的远离所述发光元件的一侧设置有第一阻挡层。

[0013] 例如,在本公开至少一实施例提供的电致发光显示器件中,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜设置在所述发光元件的下侧,所述包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜的远离所述发光元件的一侧设置有第二阻挡层。

[0014] 本公开至少一实施例还提供一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜的制备方法,该制备方法包括:依次形成疏水性膜层和亲水性膜层,其中,所述疏水性膜层与所述亲水性膜层相接触,所述亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱。

[0015] 例如,本公开至少一实施例提供的制备方法,还包括对所述亲水性膜层进行交联处理以形成第一亲水性部分和第二亲水性部分,其中,所述第一亲水性部分的亲水性强于所述第二亲水性部分的亲水性,所述第一亲水性部分在水汽作用下可以形成褶皱。

[0016] 例如,在本公开至少一实施例提供的制备方法中,对所述亲水性膜层进行处理以形成第一亲水性部分和第二亲水性部分的步骤包括在有氧气的环境中采用紫外光照射氧化的方法使所述亲水性膜层的一部分发生交联反应。

[0017] 例如,在本公开至少一实施例提供的制备方法中,形成疏水性膜层和亲水性膜层包括:形成具有开口的疏水性膜层;在所述疏水性膜层的开口处形成亲水性膜层。

[0018] 例如,在本公开至少一实施例提供的制备方法中,所述疏水性膜层的材料为聚二甲基硅氧烷,所述亲水性膜层的材料为聚乙烯醇。

## 附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅涉及本发明的一些实施例,而非对本发明的限制。

[0020] 图1为本发明一实施例提供的一种复合膜的结构示意图;

[0021] 图2为本发明一实施例提供的亲水性膜层在干燥度和湿度变化的条件下透明度的变化示意图;

[0022] 图3为本发明一实施例提供的在不同的辐射时间下亲水性膜层发生交联反应后的核磁共振谱图;

[0023] 图4-1和图4-2分别为本发明一实施例提供的亲水性膜层发生交联反应之前和之后在不同的温度条件下的核磁共振谱图;

[0024] 图5为本发明一实施例提供的另一种复合膜的结构示意图;

[0025] 图6为本发明一实施例提供的一种电致发光显示器件的截面结构示意图;以及

[0026] 图7(a)-7(f)为本发明一实施例提供的一种复合膜的制备过程的流程图。

[0027] 附图标记:

[0028] 10-复合膜;11,203-疏水性膜层;12,204-亲水性膜层;121-第一亲水性部分;122-第二亲水性部分;201-衬底基板;202-第一阻挡层;205-OLED发光元件;206-OLED干燥层;207-第二阻挡层;30-掩模板;31-光刻胶;32-紫外灯。

## 具体实施方式

[0029] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例的附图，对本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例是本发明的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于所描述的本发明的实施例，本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0030] 除非另外定义，本公开使用的技术术语或者科学术语应当为本发明所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本公开中使用的“第一”、“第二”以及类似的词语并不表示任何顺序、数量或者重要性，而只是用来区分不同的组成部分。“包括”或者“包含”等类似的词语意指出现该词前面的元件或者物件涵盖出现在该词后面列举的元件或者物件及其等同，而不排除其他元件或者物件。“连接”或者“相连”等类似的词语并非限定于物理的或者机械的连接，而是可以包括电性的连接，不管是直接的还是间接的。“上”、“下”、“左”、“右”等仅用于表示相对位置关系，当被描述对象的绝对位置改变后，则该相对位置关系也可能相应地改变。

[0031] 为防止水汽、氧气等对有机电致发光器件的有机发光层造成不利影响，需要对有机电致发光器件进行封装。目前，封装的方法包括薄膜封装和边缘涂覆两种方式，其中，薄膜封装的结构为有机层和无机层多层堆叠的结构；边缘涂覆的方法，例如为在非显示区域加入片状干燥剂或者在显示器边缘涂覆一圈干燥剂，该方法不利于窄边框设计。本公开的发明人发现，在对有机电致发光器件进行封装之前，无法方便地检测是否有水汽、氧气等对有机电致发光器件带来不利影响，如果在封装之前发现有水汽、氧气存在，就可以方便地在封装之前将水汽、氧气等去除；在对有机电致发光器件进行封装之后，也无法方便地检测水汽、氧气是否被完全去除，这样残余的水汽、氧气会对有机发光层带来不利影响，从而使得有机电致发光器件的寿命降低。因此，需要实时地对有机电致发光器件中是否存在水汽、氧气进行检测，且检测过程要方便易行，以确保有机电致发光器件不会受到水汽、氧气等的影响，以延长有机电致发光器件的使用寿命。

[0032] 本公开至少一实施例提供一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜，该疏水性膜层与亲水性膜层相接触，亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱。将该复合膜用于电致发光显示器件中可以实时地检测是否有水汽等进入电致发光器件中，这样可以及时的消除水汽等对电致发光器件造成的不利影响。

[0033] 例如，图1为本发明一实施例提供的一种复合膜的结构示意图。如图1所示，在该包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜10中，疏水性膜层11与亲水性膜层12层叠设置，亲水性膜层12包括第一亲水性部分121和第二亲水性部分122，第一亲水性部分121的亲水性强于第二亲水性部分122的亲水性，第一亲水性部分121在水汽作用下可以形成褶皱。

[0034] 需要说明的是，第一亲水性部分121和第二亲水性部分122的材料可以是相同的，通过交联反应等处理使得第一亲水性部分121和第二亲水性部分122的亲水性产生差异，甚至使得第二亲水性部分122的亲水性降低至接近没有亲水性，从而第一亲水性部分121对水汽的敏感性远大于第二亲水性部分122对水汽的敏感性；或者第一亲水性部分121和第二亲水性部分122的亲水性的材料可以是不同的，它们的亲水性由于材料本身不同而存在差异。

[0035] 还需要说明的是，形成的褶皱可以通过肉眼直接观测出或者通过放大镜等简单的工具可以识别出。

[0036] 例如,在本公开至少一实施例提供的复合膜中,疏水性膜层的模量为约10kPa~40kPa,例如,疏水性膜层的模量为约10kPa,20kPa,30kPa或者40kPa。

[0037] 需要说明的是,模量是指材料在受力状态下应力与应变之比,例如,弹性模量可视为衡量材料产生弹性变形难易程度的指标,弹性模量的值越大,使材料发生一定弹性变形的应力也越大,即材料的刚度越大,亦即在一定应力作用下,发生弹性变形越小。

[0038] 还需要说明的是,疏水性膜层的弹性模量越大,其与疏水性膜层相接触的亲水性材料在接触水汽时受到疏水性膜层的挤压作用越大,导致其形变越大,但是,疏水性膜层的弹性模量并不是越大越好,在将复合膜用于柔性显示器件时,要求复合膜具有一定的柔性,因此,需要对疏水性膜层的模量进行限制。

[0039] 例如,在本公开至少一实施例提供的复合膜中,疏水性膜层的材料为聚二甲基硅氧烷(PDMS),亲水性膜层的材料为聚乙烯醇(PVA)。

[0040] PVA膜的制备方法在本公开中没有具体的限定。例如可以采用溶液流延涂布法制备PVA膜:将PVA、任选的添加剂加热溶解在蒸馏水或者DMSO中,制成铸膜液,在不同温度下过滤、恒温、静止脱泡,然后迅速涂覆,放进含有硫酸钠的水浴中沉淀成膜。PVA原料可以以PVA(n=1799)购自天津乐泰化工有限公司产品。添加剂例如为聚乙二醇(PEG400,PEG600,PEG1000)。

[0041] 聚二甲基硅氧烷(PDMS)的成膜方法在本公开中没有具体的限定,例如可以采取以下方法:在PDMS预聚体中加入固化剂(PDMS预聚体和固化剂可购自北京化工二厂),其中预聚体和固化剂的质量比是约10:1,然后继续搅拌约8min,将混合物置于真空手套箱中进行真空抽滤去除气约20min,取混合物旋涂在经过清洁处理的基板上,然后将其置于烘箱中进行固化即得到PDMS薄膜。

[0042] 例如,聚乙烯醇(PVA)层通过发生交联反应来使得其一些区域的亲水性发生变化。例如,在氧气存在的条件下,通过紫外光照射的方法使得聚乙烯醇层发生交联反应,使得聚乙烯醇层的一部分区域的亲水性发生变化。发生交联反应的具体过程为:将PVA放置在有氧气的环境中,用波长为约365nm的UV-A光进行照射,PVA距灯管约10cm,辐射的温度为约293K(约19.85℃),辐射的时间为约2小时。被氧化辐射交联的PVA的亲水性降低的原理为:-OH基团形成的大分子间氢键部分受到破坏,使得被交联PVA的亲水性降低。

[0043] 当有水汽进入PVA时,亲水性膜层中未发生交联反应的部分有褶皱产生,其透明度发生变化;发生交联反应的部分的模量变大,没有产生褶皱,其透明度保持不变。形成的褶皱对可见光有很强的折射和漫反射作用,因此,褶皱区域比非褶皱区域宏观上看起来更不透明且不反光。由于发生交联反应的PVA膜的模量会适当增加且能保持一定的强度,故产生的褶皱结构在水汽的作用下很稳定,干燥过程开始后,PVA膜开始去溶胀舒张,使得褶皱结构得以恢复成平滑表面的状态,该复合膜层具有极佳的重复可逆性并且对水汽的反应非常的迅速。

[0044] 例如,图2为亲水性膜层在干燥度和湿度变化的条件下透明度的变化示意图,从图2中可以看出,在相互间隔开的每一对竖直线中,左侧的线为在干燥条件下透明度的值,右侧的线为在潮湿条件下透明度的值,例如,初始的透明度为约10%,当干燥时,亲水性膜层的透明度会迅速升高,透明度会迅速上升至约90%;当再一次遇到水汽时,亲水性膜层透明度会迅速降低,透明度会迅速下降至约10%。图2说明了亲水性膜层对水汽的反应非常灵

敏,从而可以及时的对亲水性膜层中的水汽进行检测,而且形成的褶皱的透明度的变化也非常明显,以可以通过肉眼或者简单的工具进行辨认。

[0045] 在没有水汽进入PVA亲水性膜层时,该亲水性膜层是高度透明的。当PDMS层和局部交联的PVA层形成的复合膜层检测出水汽的存在时,该亲水的未交联的PVA会溶胀,而疏水的PDMS衬底不溶胀,因此PDMS会对PVA产生压缩力。

[0046] 当复合膜受到外界环境的作用时,由于复合膜两相材料的物理性质不同,界面间受到压缩应力的作用,其应力的计算公式为1-1:

$$[0047] \quad F = E_s \left[ \left( \frac{\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{wt^3}{3(1-\nu_s^2)} + \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{E_f w}{4(1-\nu_f^2)E_s} \right] \quad (1-1)$$

[0048] 其中, $\lambda$ 为皱纹波长, $w$ 与 $t$ 分别为薄膜的宽度与表面薄层的厚度, $E$ 与 $\nu$ 分别为弹性模量与泊松比,角标 $s$ 与 $f$ 表示基层与表面薄层。当应力积累至临界值时,为了使复合膜的总体能量降低,会在亲水性材料的表面形成皱纹来释放能量。当复合膜受到小应变作用时( $\varepsilon < 5\%$ ),皱纹的周期与振幅分别如式1-2,1-3所示:

$$[0049] \quad \lambda_0 = 2\pi t \left[ \frac{(1-\nu_s^2)E_f}{3(1-\nu_f^2)E_s} \right]^{1/3} \quad (1-2)$$

$$[0050] \quad A_0 = t \sqrt{\frac{\varepsilon_{pre}}{\varepsilon_c} - 1} \quad (1-3)$$

[0051] 其中, $\lambda_0$ 与 $A_0$ 分别为小应变模型下皱纹周期与振幅, $\varepsilon_{pre}$ 为复合膜受到的预应变, $\varepsilon_c$ 为复合膜起皱的临界应变,其值与复合膜的弹性模量有关, $\varepsilon_c$ 的计算公式如1-4所示:

$$[0052] \quad \varepsilon_c = \frac{1}{4} \left[ \frac{3(1-\nu_f^2)E_s}{(1-\nu_s^2)E_f} \right]^{2/3} \quad (1-4)$$

[0053] 当复合膜受到大应变作用时( $\varepsilon > 5\%$ ),皱纹周期与振幅 $\lambda$ 的计算公式如1-5和1-6所示:

$$[0054] \quad \lambda = \frac{\lambda_0}{(1+\varepsilon_{pre}) \left[ 1 + \frac{5\varepsilon_{pre}(1+\varepsilon_{pre})}{32} \right]^{1/3}} \quad (1-5)$$

$$[0055] \quad A = \frac{A_0}{\sqrt{1+\varepsilon_{pre}} \left[ 1 + \frac{5\varepsilon_{pre}(1+\varepsilon_{pre})}{32} \right]^{1/3}} \quad (1-6)$$

[0056] 图3为本发明一实施例提供的在不同的辐射时间下亲水性膜层发生交联反应后的核磁共振谱图,图4-1和图4-2为本发明一实施例提供的亲水性膜层发生交联反应之前和之

后在不同的温度条件下的核磁共振谱图。为验证不同交联时间、不同温度对PVA交联反应的影响,将被波长为约365nm UV-A辐射后的PVA溶解在二甲基亚砷(DMSO)溶液中,然后通过核磁共振仪获得核磁共振氢谱图(HNMR谱图)。

[0057] 例如,在图3中,(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f)分别为紫外光辐射时间为约0h、1h、2h、3h、4h和5h的条件下的核磁共振图。如图3中的(a)所示,在未经UV光辐照的PVA的核磁共振氢谱图中,各质子信号如下, $\delta$ 1.33~1.45为 $-\text{CH}_2$ 质子信号, $\delta$ 3.84为 $-\text{CH}$ 质子信号, $\delta$ 4.19~4.64有三个 $-\text{OH}$ 基团质子信号, $\delta$ 3.30则为DMSO溶剂中水质子的化学位移。从图3中的(b)、(c)、(d)、(e)和(f)中可以看出,随着紫外光辐照时间的增加, $-\text{OH}$ 基团的质子峰的强度逐渐降低直至最终消失,与此同时,水质子峰则逐渐变宽并向低场方向移动。这是由于PVA大分子链中含有大量的 $-\text{OH}$ 基团,很容易形成分子内氢键或分子间氢键。在UV光辐照后,PVA膜层的能量升高,一方面部分氢键受到破坏,使部分 $-\text{OH}$ “释放”,这些被“释放”的 $-\text{OH}$ 与溶剂中的水可形成新的氢键,其静电屏蔽作用增强。另一方面, $-\text{OH}$ 基团的活泼质子与溶剂DMSO-d6残余水质子的交换加速,这种氢键的形成与快速交换最终导致了水质子峰和羟基质子峰相互靠近, $-\text{OH}$ 基团峰逐渐消失,水质子峰逐渐变宽并向低场方向位移,这样随着紫外光辐射的时间越长,发生交联反应的PVA膜层的亲水性越弱。

[0058] 从图3中可以看出,随着UV光对PVA辐照时间的增加, $-\text{CH}_2$ 质子峰的峰面积和位置几乎没有变化,而 $-\text{CH}$ 质子峰的峰面积发生了变化,这表明了在PVA大分子链中,虽然UV光辐照后的PVA分子间的部分氢键被破坏,但与 $-\text{CH}$ 相连接的大量 $-\text{OH}$ 基团,又与溶剂中的水分子生成新的氢键,这两部分氢键的存在和相对强弱,使 $-\text{CH}$ 基的运动受到了影响,结果使其峰面积变大。与此相比, $-\text{CH}_2$ 质子因未与 $-\text{OH}$ 基直接相连,未受到氢键的影响,故几乎没有变化。综上所述,PVA在紫外光辐照前后, $-\text{OH}$ 基与溶剂残余水质子之间氢键的形成以及质子交换,不但影响水质子峰的化学位移的偏移,而且影响到大分子 $-\text{CH}$ 质子的运动,这与PVA在紫外光辐照后,其聚集态结构中的部分氢键被破坏相关。

[0059] 图4-1和图4-2分别为本发明一实施例提供的亲水性膜层发生交联反应之前和之后在不同的温度条件下的核磁共振谱图。例如,图4-1为PVA在紫外光辐照前在DMSO-d6溶液中在不同温度条件下的核磁共振谱图,例如,图4-1中的(a)、(b)、(c)、(d)和(e)分别为温度在约293K、303K、313K、323K和333K条件下PVA在紫外光辐照前的氢质谱图;图4-2为辐照约5小时后在DMSO-d6溶液中在不同温度条件下的核磁共振谱图。图4-2中的(a)、(b)、(c)、(d)和(e)分别为温度在约293K、303K、313K、323K和333K条件下PVA在紫外光辐照约5小时后在DMSO-d6溶液中在不同温度条件下的核磁共振谱图。从紫外光辐照PVA前后的DMSO-d6溶液变温 $^1\text{H}$  NMR谱的比较可以看出,随着温度的升高,PVA和DMSO-d6的 $-\text{OH}$ 基团共振峰均呈现出逐渐变弱和移动的趋势,未辐照的PVA中的 $-\text{OH}$ 质子化学位移从 $\delta$ 4.60变化至4.46,水质子化学位移从 $\delta$ 3.36变化至3.17;辐照后PVA中的 $-\text{OH}$ 质子化学位移从 $\delta$ 4.55变化至4.31,水质子化学位移从 $\delta$ 3.44变化至3.26。 $-\text{OH}$ 和溶剂中残余水质子的峰逐渐向高场方向移动,这是因为随着温度升高,一方面加速了 $-\text{OH}$ 与水的质子间的交换,使 $-\text{OH}$ 质子峰变弱,另一方面 $-\text{OH}$ 与溶剂残余水质子间氢键随温度升高逐渐变弱,使羟基和溶剂残余水质子的峰移向高场。但在辐照后的PVA-DMSO溶液变温 $^1\text{H}$  NMR谱中,这种变化趋势更为显著,这与PVA经UV光辐照后,体系能量升高,由 $-\text{OH}$ 基团形成的大分子间氢键部分受到破坏有关,辐照后被“释放”的 $-\text{OH}$ 基团更易于与溶剂残余的质子水之间发生质子交换,故辐照样品的 $-\text{OH}$ 基团消

失得更快一些。

[0060] 例如,在本公开至少一实施例提供的复合膜中,疏水性膜层与亲水性膜层的厚度之比为约1:1~3:1,例如,疏水性膜层与亲水性膜层的厚度的比值为约1:1,2:1或者3:1。例如,亲水性膜层的厚度为约1.0~3.0微米,例如,亲水性膜层的厚度为约1.0微米、1.9微米或者3.0微米,对应的,疏水性膜层的厚度为约3.0微米、5.7微米或者9.0微米。

[0061] 例如,图5为本发明一实施例提供的另一种复合膜的结构示意图,如图5所示,在该复合膜中,疏水性膜层11与亲水性膜层12设置在同一层,亲水性膜层12包括多个间隔设置的亲水性区域a,疏水性膜层11包括多个间隔设置的疏水性区域b,相邻的两个亲水性区域a之间设置有疏水性区域b。

[0062] 需要说明的是,在该复合膜中,亲水性膜层的材料可以是任意的亲水性材料,疏水性膜层的材料可以是任意的疏水性材料,只要其熔点、透明度、柔韧性等能够满足后续形成的电致发光显示器件的制备工艺条件即可。

[0063] 例如,亲水性膜层的材料为聚乙烯醇或者聚丙烯醇等。

[0064] 例如,疏水性膜层的材料为透明性树脂,该透明性树脂包括:聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚丙烯(PP)、苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN,又称AS)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)、聚醚砜(PES)、双烯丙基二甘醇碳酸酯聚合物(CR-39)、聚甲基-1-戊烯(TPX)、聚甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、醋酸纤维素、硝酸纤维素及乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)等。

[0065] 本公开至少一实施例还提供一种电致发光显示器件,包括上述任意一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜以及发光元件。

[0066] 例如,该发光元件为有机发光二极管(OLED),该有机发光二极管包括层叠设置的第一电极、有机材料功能层和第二电极,该有机材料功能层包括发光层,还可以包括电子注入层、电子传输层、空穴注入层和空穴传输层等。

[0067] 例如,发光层的材料可以根据其发射光颜色的不同进行选择。另外,根据需要,本发明的实施例中有机发光材料包括荧光发光材料或磷光发光材料。目前,通常采用掺杂体系,即在主体发光材料中混入掺杂材料来得到可用的发光材料。例如,主体发光材料可以采用金属化合物材料、葱的衍生物、芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物、或三芳胺聚合物等,示例性地,双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯-4-羟基)铝(Ba1q)、9,10-二-(2-萘基)葱(ADN)、TAZ、4,4'-二(9-咔唑)联苯(CBP)、MCP、4,4',4''-三-9-咔唑基三苯胺(TCTA)或N,N-双(α-萘基-苯基)-4,4-联苯二胺(NPB)等。荧光发光材料或掺杂材料例如包括香豆素染料(coumarin 6、C-545T)、喹吖啶酮(DMQA)、或4-(二腈亚甲叉)-2-甲基-6-(4-二甲氨基-苯乙烯)-4H-吡喃(DCM)系列等。磷光发光材料或掺杂材料例如包括基于Ir、Pt、Ru、Os等金属配合物发光材料,比如:FIrpic、Fir6、FirN4、FIrtaz、Ir(ppy)<sub>3</sub>、Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)、PtOEP、(btp)<sub>2</sub>Iracac、Ir(piq)<sub>2</sub>(acac)或(MDQ)<sub>2</sub>Iracac等。另外,发光材料还可以包括双主体且进行掺杂的情形。

[0068] 例如,红色发光层采用4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯掺杂5,6,11,12-四苯基并四苯制成,4,4'-双(N-咔唑)-1,1'-联苯与5,6,11,12-四苯基并四苯的掺杂比例为97:3。

[0069] 例如,绿色发光层采用1,3,5-三(溴甲基)苯掺杂N,N'-二甲基喹吖啶酮,1,3,5-三

(溴甲基)苯与N,N'-二甲基喹吡啶酮的掺杂比例为85:15。

[0070] 例如,蓝色发光层采用3-叔丁基-9,10-二(2-萘)蒽掺杂2,5,8,11-四叔丁基蒽制成。3-叔丁基-9,10-二(2-萘)蒽与2,5,8,11-四叔丁基蒽的掺杂比例为95:5。

[0071] 例如,空穴阻挡材料包括2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-恶二唑,2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-恶二唑(PBD),3-(联苯-4-基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑(TAZ),1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI),喹啉衍生物,三苯基喹啉(TPQ),氮蒽衍生物,2,6-双(联苯)-4,8-二苯基蒽唑啉,二氮菲衍生物,4,7-二苯基-1,10-菲罗啉,2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲(BCP)等。

[0072] 例如,电子阻挡材料包括MoO<sub>3</sub>,Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,CsF,LiF,Al,Ir(ppz<sub>3</sub>)等。

[0073] 例如,空穴传输层例如可采用芳香族二胺类化合物、三苯胺化合物、芳香族三胺类化合物、联苯二胺衍生物、三芳胺聚合物以及咪唑类聚合物制成。如NPB、TPD、TCTA以及聚乙烯咪唑或者其单体。

[0074] 例如,电子传输层的材料包括:4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、4,7-二苯基-1,10-菲罗啉、2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲以及8-羟基喹啉铝中的任意一种,电子传输层的材料还可以为8-羟基喹啉锂(Liq)、8-羟基喹啉镓、双[2-(2-羟基苯基-1)-吡啶]铍、2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TPBI)、BCP、Bphen等。

[0075] 例如,电子注入层的材料包括LiF、8-羟基喹啉-锂中的任意一种或组合。电子注入层还可以采用碱金属氧化物、或者其他的碱金属氟化物等。碱金属氧化物包括氧化锂(Li<sub>2</sub>O)、氧化锂硼(LiBO<sub>2</sub>)、硅酸钾(K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)、碳酸铯(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等;碱金属氟化物包括氟化钠(NaF)等。

[0076] 例如,空穴注入层的材料包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)、聚噻吩和聚苯胺中的任意一种。空穴注入层的材料也可以为三-[4-(5-苯基-2-噻吩基)苯]胺、4,4',4''-三[2-萘基(苯基)氨基]三苯胺(2-TNATA)、4,4',4''-三-(3-甲基苯基苯胺基)三苯胺(m-MTDATA)、酞菁铜(CuPc)或TPD。

[0077] 例如,第一电极和第二电极中的一个为阳极,另一个为阴极。

[0078] 例如,形成OLED器件的阳极的材料包括氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化铟镓(IGO)、氧化镓锌(GZO)、氧化锌(ZnO)、氧化铟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化铝锌(AZO)和碳纳米管等。

[0079] 例如,形成OLED器件的阴极的材料包括镁铝合金(MgAl)、锂铝合金(LiAl)或者镁、铝、锂单金属。为了得到顶发射或底发射模式,还可以在OLED器件中单独形成反射层。

[0080] 例如,图6为本发明一实施例提供的一种电致发光显示器件的截面结构示意图。如图6所示,该电致发光显示器件包括衬底基板201,依次设置在衬底基板201上的第一阻挡层202、疏水性膜层203、亲水性膜层204、OLED发光元件205、OLED干燥层206、疏水性膜层203、亲水性膜层204和第二阻挡层207。

[0081] 例如,衬底基板201例如是玻璃薄膜基板、不锈钢薄膜基板或塑料基板,塑料基板的材质可以为聚亚酰胺(polyimide,PI)、聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate,PET)、聚醚砜(polyethersulfone,PES)或聚碳酸酯(polycarbonate,PC)。

[0082] 例如,OLED干燥层的材料包括碱石灰(CaO与NaOH、KOH的混合物)或者生石灰(CaO)等。

[0083] 例如,第一阻挡层202和第二阻挡层207由封装胶或玻璃胶固化形成,例如,封装胶的材料为醋酸乙烯酯-乙烯共聚物,第一阻挡层202和第二阻挡层207的材料还可以为聚酰亚胺薄膜(Polyimide Film,PI膜),该聚酰亚胺薄膜由均苯四甲酸二酐(PMDA)和二胺基二苯醚(DDE)在强极性溶剂中经缩聚并流延成膜再经亚胺化而成。

[0084] 例如,包括疏水性膜层202和亲水性膜层203的复合膜设置在OLED发光元件205的上侧和下侧。将第一阻挡层202从衬底基板201上撕除时,很容易造成膜层破裂,从而水汽等易从膜层破裂处进入,所以需要在第一阻挡层202和OLED发光元件之间设置复合膜;将形成的OLED发光元件进行传输时,第二阻挡层207需要与传送带进行接触,传送过程中很可能对第二阻挡层207进行磨损,从而水汽等易从膜层破裂处进入,所以需要在第二阻挡层207和发光元件之间设置复合膜。

[0085] 需要说明的是,根据不同的情况,复合膜可以仅设置在发光元件的上侧或者下侧。

[0086] 例如,复合膜设置在发光元件的上侧,复合膜的远离发光元件的一侧设置有第二阻挡层207。

[0087] 例如,复合膜设置在发光元件的下侧,复合膜的远离发光元件的一侧设置有第一阻挡层202。

[0088] 例如,该有机电致发光器件还包括封装薄膜,该封装薄膜至少包括层叠设置的无机绝缘层和有机绝缘层。

[0089] 例如,该无机绝缘层包括设置在有机绝缘层和OLED干燥层之间的第一无机绝缘层,以及设置在有机绝缘层上的第二无机绝缘层。

[0090] 例如,该封装薄膜中的第一无机绝缘层和第二无机绝缘层可以实现阻隔水汽和氧气的作用,第一无机绝缘层和第二无机绝缘层的可弯折能力差,对第一无机绝缘层和第二无机绝缘层进行弯折时其容易断裂,夹设在第一无机绝缘层和第二无机绝缘层之间的有机绝缘层可以实现释放应力的作用,以减少弯折过程给第一无机绝缘层和第二无机绝缘层带来的损害,同时还可以起到平坦化的作用。需要说明的是,除了第一无机绝缘层和第二无机绝缘层外,该封装薄膜还可以包括层叠设置的更多层无机绝缘层,以对水汽、氧气进行更好的阻隔。该第一无机绝缘层、第二无机绝缘层和有机绝缘层形成的封装薄膜既可以满足对水汽和氧气的阻隔需求、平坦化的作用,同时还便于实现OLED显示器件的窄边框设计。

[0091] 本公开至少一实施例还提供一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜的制备方法,该制备方法包括:依次形成疏水性膜层和亲水性膜层,该疏水性膜层与亲水性膜层相接触,亲水性膜层在水汽的作用下可以形成褶皱。

[0092] 例如,该制备方法还包括对亲水性膜层进行交联处理以形成第一亲水性部分和第二亲水性部分,该第一亲水性部分的亲水性强于该第二亲水性部分的亲水性,第一亲水性部分在水汽作用下可以形成褶皱。

[0093] 例如,图7(a)-7(f)为本发明一实施例提供的一种复合膜的制备过程的流程图。

[0094] 如图7(a)所示,提供紫外灯32和掩模板30,在亲水性膜层204上涂覆光刻胶31,通过紫外光照对光刻胶31进行构图,以形成光刻胶31的图案。光刻胶31的图案如图7(b)所示。

[0095] 如图7(c)所示,在有氧气存在的条件下,通过紫外光照使得亲水性膜层未被光刻胶图案覆盖的部分发生交联反应,以形成第一亲水性部分121和第二亲水性部分122,第一亲水性部分121的亲水性强于第二亲水性部分122的亲水性,第一亲水性部分121和第二亲

水性部分122的图案如图7(d)所示。

[0096] 如图7(e)所示,当有水汽进入局部交联的亲水性膜层时,该亲水性膜层未交联的部分会溶胀,而疏水性膜层不溶胀,因此疏水性膜层会对亲水性膜层产生压缩力,形成褶皱。

[0097] 如图7(f)所示,每个宏观上看到的褶皱区域是由多个小的褶皱组合形成。

[0098] 例如,疏水性膜层的材料为聚二甲基硅氧烷,亲水性膜层的材料为聚乙烯醇。

[0099] 例如,在本公开另一实施例中,形成疏水性膜层和亲水性膜层包括:形成具有开口的疏水性膜层;在疏水性膜层的开口处形成亲水性膜层。

[0100] 例如,在本实施例提供的制备方法中,形成封装薄膜至少包括通过涂覆、喷墨打印或者印刷的方式形成有机绝缘层,以实现平坦化的作用。

[0101] 例如,本实施例提供的制备方法还包括利用真空设备完成第一无机绝缘层和第二无机绝缘层的制备,例如,采用等离子体增强化学气相沉积法或者溅射的方法形成第一无机绝缘层和第二无机绝缘层。

[0102] 本发明的实施例提供一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜及其制备方法、电致发光显示器件。具有以下至少一项有益效果:

[0103] (1) 本公开至少一实施例提供的复合膜,有水汽进入亲水性膜层时,可以形成不透明的褶皱;

[0104] (2) 本公开至少一实施例提供的电致发光显示器件,可以实时地检测是否有水汽等进入电致发光器件中,这样可以及时的消除水汽等对电致发光器件造成的不利影响。

[0105] 有以下几点需要说明:

[0106] (1) 本发明实施例附图只涉及到与本发明实施例涉及到的结构,其他结构可参考通常设计。

[0107] (2) 为了清晰起见,在用于描述本发明的实施例的附图中,层或区域的厚度被放大或缩小,即这些附图并非按照实际的比例绘制。可以理解,当诸如层、膜、区域或基板之类的元件被称作位于另一元件“上”或“下”时,该元件可以“直接”位于另一元件“上”或“下”,或者可以存在中间元件。

[0108] (3) 在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合以得到新的实施例。

[0109] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

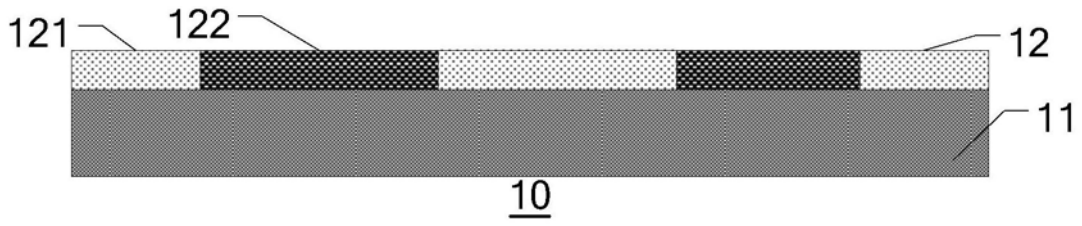


图1

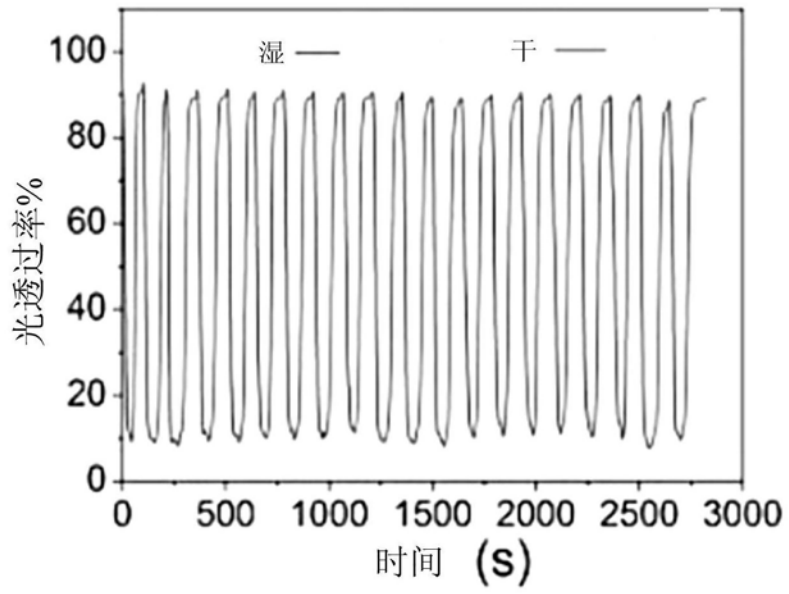


图2

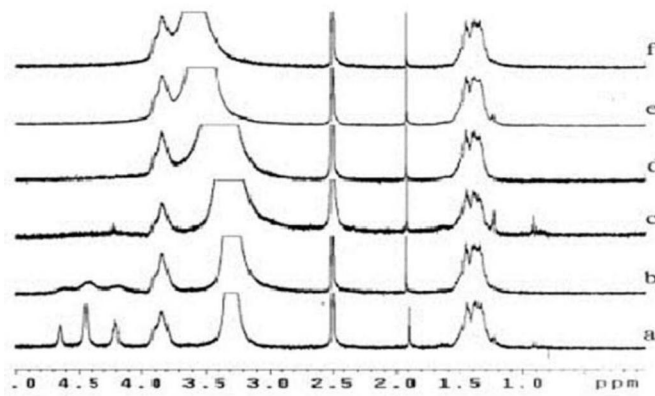
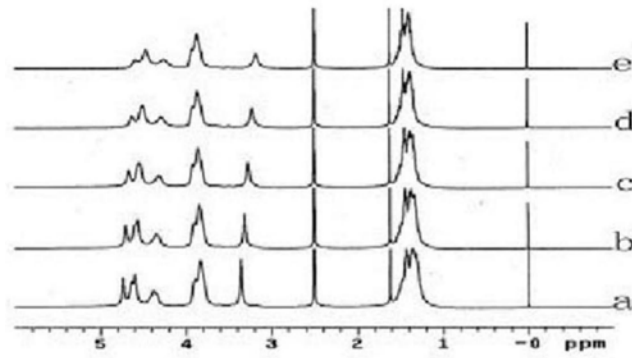
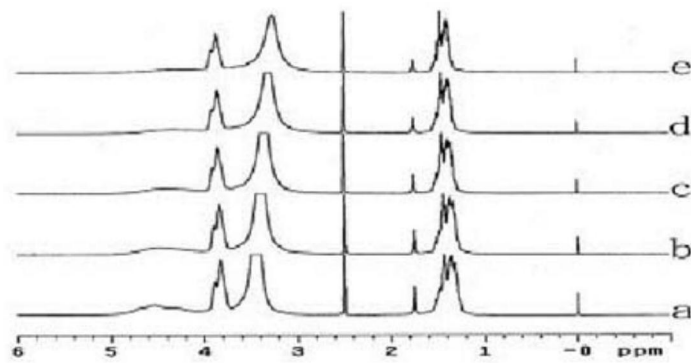


图3



(1) 未辐照

图4-1



(2) 辐照 5 小时

(a) 293K (b) 303k (c) 313k (d) 323K (e) 333K

图4-2

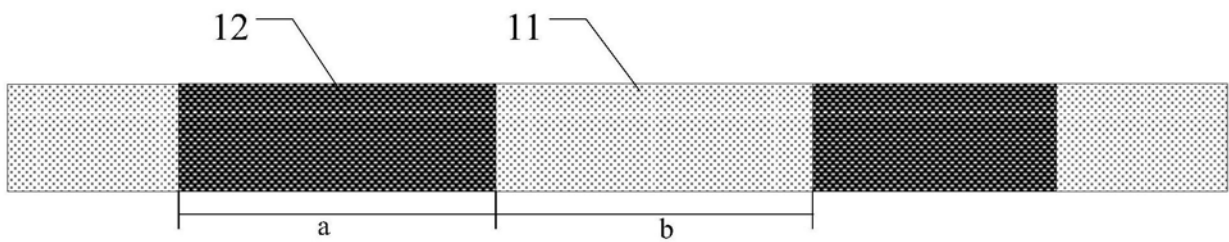


图5

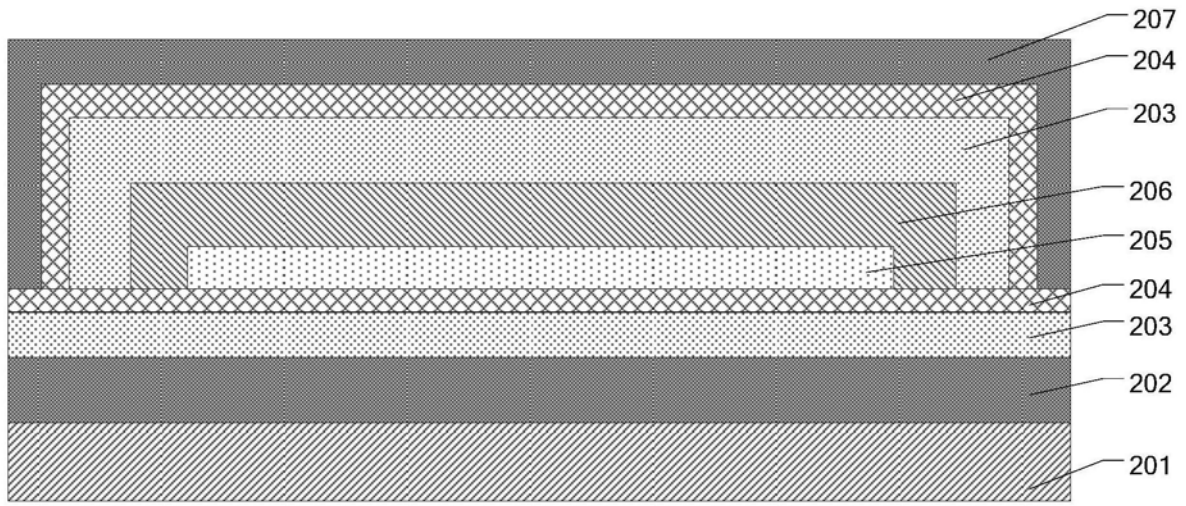


图6

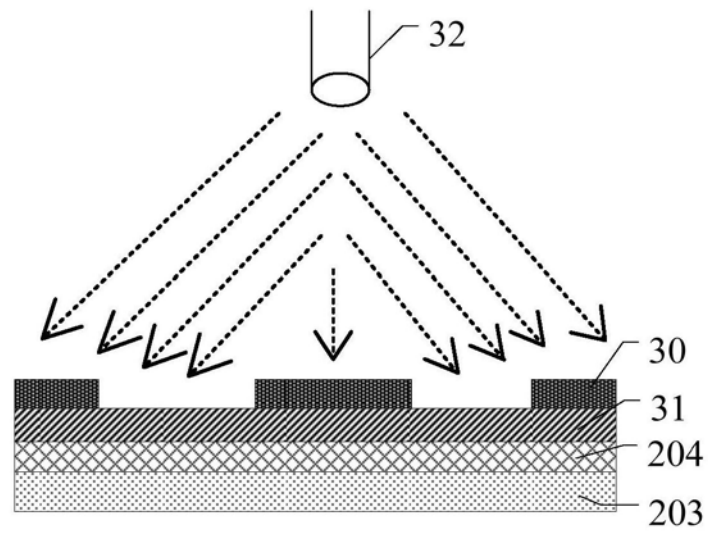


图7 (a)

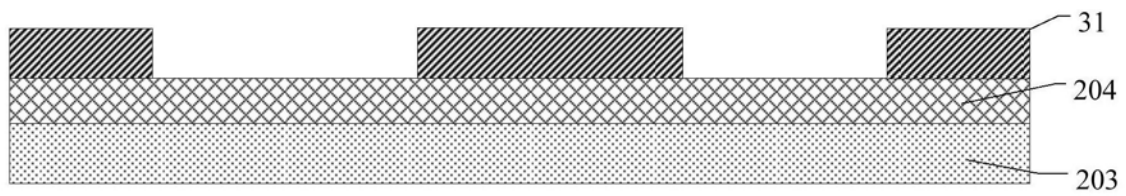


图7 (b)

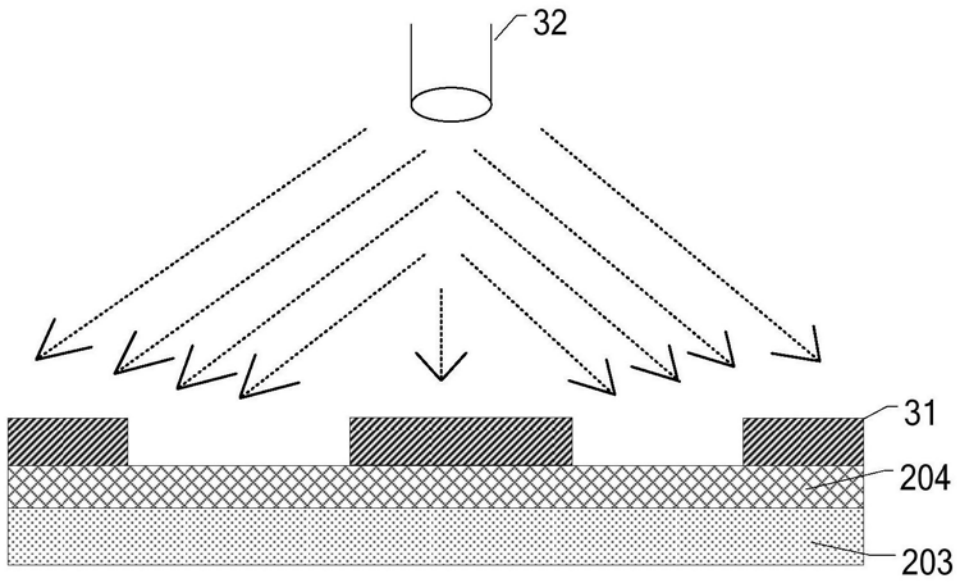


图7(c)

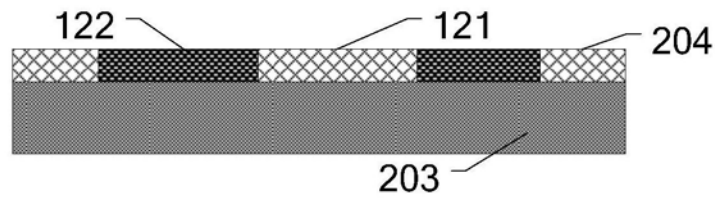


图7(d)

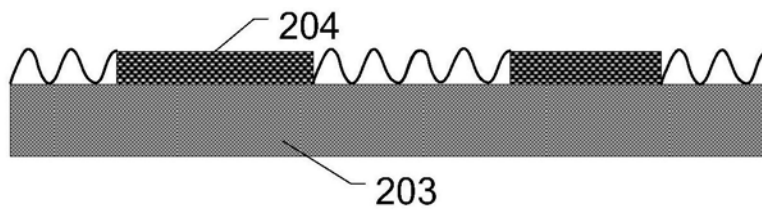


图7(e)

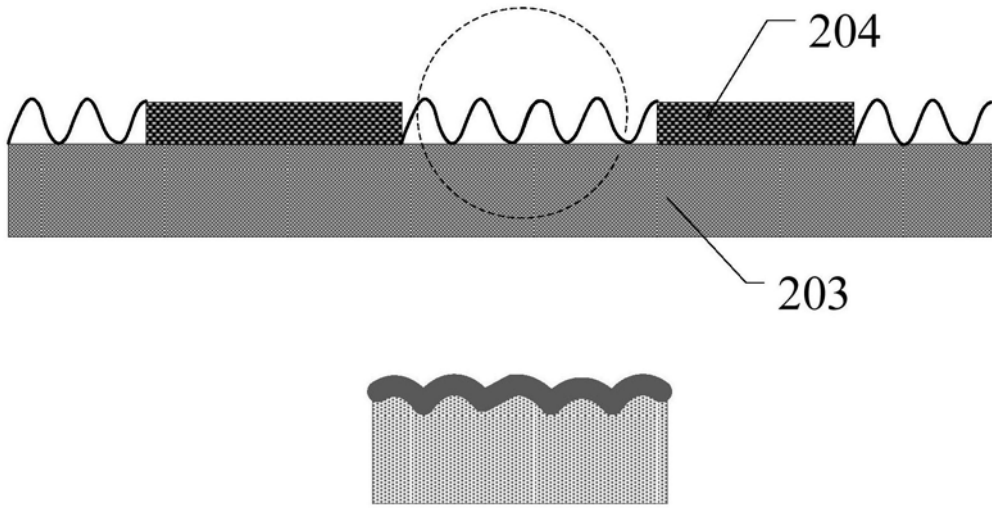


图7(f)

专利名称(译)	复合膜及其制备方法、电致发光显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN108023030B</a>	公开(公告)日	2020-07-07
申请号	CN201711242755.2	申请日	2017-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 北京京东方显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 北京京东方显示技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	京东方科技集团股份有限公司 北京京东方显示技术有限公司		
[标]发明人	李砚秋		
发明人	李砚秋		
IPC分类号	H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5253 H01L51/5259 H01L51/56		
代理人(译)	金明钟		
审查员(译)	丁萍		
其他公开文献	CN108023030A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本公开提供一种包括疏水性膜层和亲水性膜层的复合膜及其制备方法、电致发光显示器件，其中，所述疏水性膜层与所述亲水性膜层相接触，所述亲水性膜层在水汽作用下可以形成褶皱。从而可以实时地检测是否有水汽进入后续形成的电致发光器件中，这样可以及时的消除水汽对电致发光器件造成的不利影响。

