



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116199421 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(21) 申请号 202211714747.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.12.28

G03C 3/118 (2006.01)

(71) 申请人 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司

G03B 18/02 (2006.01)

G03C 4/00 (2006.01)

地址 233000 安徽省蚌埠市涂山路1047号

申请人 中国建材集团有限公司

(72) 发明人 彭寿 张冲 韩娜 曹欣 胡文涛
李常青 杨勇 周刚 王鹏
张晓雨 柯震坤 崔介东 单传丽
刘灿 石丽芬 仲召进 高强
王萍萍 赵凤阳 王巍巍 倪嘉
李金威

(74) 专利代理机构 合肥市科深知识产权代理事务
所(普通合伙) 34235

专利代理师 贾新伟

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种光学性能优异的OLED玻璃

(57) 摘要

本发明公开了一种光学性能优异的OLED玻璃,属于玻璃生产制造领域,由以下重量百分比的原料制成:SiO₂ 57-62%、Al₂O₃ 20-24%、B₂O₃ 0.5-2%、BaF₂ 2-5%、SrO 8-11%、BeF₂ 0.5-1.5%、SnO₂ 0.2-0.5%、La₂O₃ 0.3-1.0%、P₂O₅ 0.2-1.0%、AlF₃ 0.2-0.8%、AgNO₃ 0.1-0.3%;将二氧化硅和氧化铝筛分后搅拌均匀,再与将其余原料称混合均匀,经熔融、锡槽区拉薄成型、退火、切割掰边制得成品。本发明的玻璃不但满足光学玻璃的使用性能,而且力学性能、热学性能优异,在OLED玻璃及显示行业具有良好的应用前景。

1. 一种光学性能优异的OLED玻璃,其特征在于,由以下重量百分比的原料制成:SiO₂ 57-62%、Al₂O₃ 20-24%、B₂O₃ 0.5-2%、BaF₂ 2-5%、SrO 8-11%、BeF₂ 0.5-1.5%、SnO₂ 0.2-0.5%、La₂O₃ 0.3-1.0%、P₂O₅ 0.2-1.0%、AlF₃ 0.2-0.8%、AgNO₃ 0.1-0.3%。

2. 根据权利要求1所述的一种光学性能优异的OLED玻璃,其特征在于,由以下重量百分比的原料制成:SiO₂ 57-62%、Al₂O₃ 20-24%、B₂O₃ 0.5-2%、BaF₂ 2-4%、SrO 8-10%、BeF₂ 0.6-1.2%、SnO₂ 0.2-0.5%、La₂O₃ 0.3-0.8%、P₂O₅ 0.2-0.8%、AlF₃ 0.2-0.7%、AgNO₃ 0.1-0.25%。

3. 根据权利要求1所述的一种光学性能优异的OLED玻璃,其特征在于,由以下重量百分比的原料制成:SiO₂ 57-62%、Al₂O₃ 20-24%、B₂O₃ 0.5-2%、BaF₂ 2-4%、SrO 8-10%、BeF₂ 0.6-1.2%、SnO₂ 0.2-0.5%、La₂O₃ 0.3-0.8%、P₂O₅ 0.2-0.6%、AlF₃ 0.3-0.7%、AgNO₃ 0.1-0.25%。

4. 根据权利要求1所述的一种光学性能优异的OLED玻璃,其特征在于,上述原料之间的用量比例为: $21.5\text{wt}\% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BeF}_2 \leq 26\text{wt}\%$, $3.5\% \leq \text{BaF}_2 + \text{BeF}_2 + \text{AlF}_3 \leq 6.5\text{wt}\%$, $21\text{wt}\% \leq \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25\text{wt}\%$, $5.5\text{wt}\% \leq \text{BaF}_2 + \text{BeF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leq 7.8\text{wt}\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种光学性能优异的OLED玻璃,其特征在于,其制备方法包括如下步骤:

(1) 首先将二氧化硅和氧化铝按照需要的目数进行筛分,接下来用搅拌机搅拌均匀,得到硅铝配合料;

(2) 将其余所有原料称量完成后,与上述硅铝配合料放入混料机中混合均匀,传输至投料口投料;

(3) 玻璃原料经熔融,锡槽区拉薄成型,后经辊轮送至退火炉,进行精密退火,切割掰边的成型工艺,得到所述OLED玻璃。

一种光学性能优异的OLED玻璃

技术领域

[0001] 本发明属于玻璃生产制造领域,具体地,涉及一种光学性能优异的OLED玻璃。

背景技术

[0002] 随着电子信息显示产业的高速发展,显示产品从CRT(阴极射线管)到轻薄的LCD(液晶显示),再到第三代显示技术OLED(有机发光显示器),OLED具有自发光、广视角、低功耗、对比度高、反应速度快,可用于柔性显示等优点,目前在电视、平板等领域广泛应用。玻璃基板是OLED显示器的关键性基础材料,主要用于TFT制程、CF器件的载板,在玻璃表面进行相关电路和制程加工。OLED显示产品是夹层结构,内部夹持有机发光材料。另外,显示设备的数字化和高精细化在发展,设备中使用的光学元件用材料的要求非常高,因此必不可少的玻璃基板也必须满足一些特殊要求,包括高透过率、低光弹系数、高阿贝数、高应变点、高硬度、高弹性模量等,所以玻璃基板是OLED不可替代的无机非金属材料,在显示行业发挥着重要作用。

[0003] 目前可用于OLED显示的玻璃基板应变点、硬度和透过率等性能基本能满足需求,但针对OLED玻璃的光弹系数、阿贝数、弹性模量等光学性能研究较少,光学性能较差,玻璃内部均匀性不好,造成各向异性,导致玻璃的性能不均一,重复性差。如玻璃的光弹系数,玻璃在受力后,出现各项异性产生双折射现象,若玻璃内部结构不均匀或残余应力较大,则光弹系数会较大,进一步影响玻璃的各项性能。光弹系数较小的玻璃说明各向同性较好,更适于做光学器件。另外OLED玻璃中的各类缺陷对玻璃的光学性能,力学性能等具有很大的影响,针对玻璃配方原料方面主要由于OLED玻璃使用硅、铝原料较多,硅铝原料的不均匀和粒度不均等经常产生节瘤、结石等缺陷,导致玻璃各种性能大大降低。且针对此类玻璃原料产生的缺陷研究也很少,导致此类玻璃的光学性能较差,产品良率较低,为了提高图像的显示质量,要求显示玻璃具有较高的质量和更少的缺陷。

[0004] 除此之外,一些研究者在显示光学器件用玻璃中加入Pb和V等对环境极不友好的原料,此类器件虽然性能优越,但不能大量使用。另外还有一些研究者在玻璃原料中使用至少2-3种以上稀土原料做光学玻璃,使得玻璃造价昂贵,很难普及应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是解决现有OLED等显示用玻璃的光弹系数较高、阿贝数较低、弹性模量较低,玻璃内部性能不均一及硅铝原料导致的缺陷率较高、产品良率较低等问题,提供一种光学性能优异的OLED玻璃,本发明的玻璃缺陷率低,具有较低的熔点、较高的透过率,较小的光弹系数、较高的阿贝数和较高的应变点、弹性模量和维氏硬度,且以上物理和化学性能具有高度的均匀性。有效降低玻璃浮法成型过程的工艺难度,在保证较高机械性能的前提下大大提高了玻璃的光学性能,提高产品良率,且该化学组成的玻璃制备工艺简单,易于实现。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案实现:

[0007] 一种光学性能优异的OLED玻璃,由以下重量百分比的原料制成:SiO₂ 57-62%、Al₂O₃ 20-24%、B₂O₃ 0.5-2%、BaF₂ 2-5%、SrO 8-11%、BeF₂ 0.5-1.5%、SnO₂ 0.2-0.5%、La₂O₃ 0.3-1.0%、P₂O₅ 0.2-1.0%、AlF₃ 0.2-0.8%、AgNO₃ 0.1-0.3%。

[0008] 进一步,所述OLED玻璃由以下重量百分比的原料制成:SiO₂ 57-62%、Al₂O₃ 20-24%、B₂O₃ 0.5-2%、BaF₂ 2-4%、SrO 8-10%、BeF₂ 0.6-1.2%、SnO₂ 0.2-0.5%、La₂O₃ 0.3-0.8%、P₂O₅ 0.2-0.8%、AlF₃ 0.2-0.7%、AgNO₃ 0.1-0.25%。

[0009] 进一步,所述OLED玻璃由以下重量百分比的原料制成:SiO₂ 57-62%、Al₂O₃ 20-24%、B₂O₃ 0.5-2%、BaF₂ 2-4%、SrO 8-10%、BeF₂ 0.6-1.2%、SnO₂ 0.2-0.5%、La₂O₃ 0.3-0.8%、P₂O₅ 0.2-0.6%、AlF₃ 0.3-0.7%、AgNO₃ 0.1-0.25%。

[0010] 进一步,上述原料之间的用量比例:21.5wt% ≤ Al₂O₃+B₂O₃+BeF₂ ≤ 26wt%, 3.5wt% ≤ BaF₂+BeF₂+AlF₃ ≤ 6.5wt%, 21wt% ≤ P₂O₅+Al₂O₃ ≤ 25wt%, 5.5wt% ≤ BaF₂+BeF₂+AlF₃+La₂O₃+P₂O₅ ≤ 7.8wt%。

[0011] SiO₂作为玻璃网络形成体,Si原子的sp³杂化轨道构成了硅酸盐基本结构单元[SiO₄],是OLED玻璃中最重要的原料之一,SiO₂能降低玻璃的热膨胀系数,提高玻璃的化学稳定性、机械强度和透过性能。但是含量很高时,熔化温度较高,且容易析晶。综合本发明玻璃的性质,将SiO₂的范围定为57-62%。

[0012] B₂O₃为玻璃网络形成体,以[BO₃]及[BO₄]为结构单元,能提高玻璃的化学稳定性及热稳定性,改善玻璃光泽,在高温时还能降低玻璃黏度,起到助溶剂的作用;另外它作为表面活性剂能显著降低玻璃的表面张力,但当加入量过多时,玻璃的性能反而下降,所以本发明B₂O₃的适宜范围为0.5-2%,且21.5wt% ≤ Al₂O₃+B₂O₃+BeF₂ ≤ 26wt%。

[0013] Al₂O₃是玻璃的网络中间体,有两种配位状态,位于四面体或八面体中,在含有B³⁺、Be²⁺时,有与氧离子结合的倾向,干扰了四面体配位,部分Al³⁺就有可能处于八面体之中,铝能与磷氧玻璃中带双键的氧形成铝氧四面体,可以改善玻璃的结构,氧化铝能显著提高玻璃的硬度、弹性模量、应变点等性能。但是当含量太高,熔化温度很高,所以本发明Al₂O₃的适宜范围为20-24%,其中21.5wt% ≤ Al₂O₃+B₂O₃+BeF₂ ≤ 26wt%, 21% ≤ P₂O₅+Al₂O₃ ≤ 25%。

[0014] BaF、BeF和AlF₃作为玻璃中引入的氟化物,玻璃的成玻能力强,能显著改善玻璃的光学性能,提高玻璃的稳定性、透光范围大、有效降低玻璃的光弹系数,提高玻璃的阿贝数,另一方面具有促进玻璃熔化的作用,降低玻璃的熔融温度,但引入过多会破坏玻璃网络结构,影响玻璃的其他性能,本发明中的BaF的适宜范围为2-5%,BeF的适宜范围为0.5-1.5%,AlF的适宜范围为0.2-0.8%,其中3.5wt% ≤ BaF₂+BeF₂+AlF₃ ≤ 6.5wt%, 5.5wt% ≤ BaF₂+BeF₂+AlF₃+La₂O₃+P₂O₅ ≤ 7.8wt%。

[0015] La₂O₃作为稀土氧化物,具有较紧密的电子层结构,以La³⁺存在于玻璃网络空隙中,能有效改善玻璃的光学性能,降低玻璃的色散,进而具有较高的阿贝数。本发明的适宜范围为0.3-0.8%,其中5.5wt% ≤ BaF₂+BeF₂+AlF₃+La₂O₃+P₂O₅ ≤ 7.8wt%。

[0016] P₂O₅是玻璃形成体氧化物,以[PO₄]形成磷酸盐玻璃的网络结构,能提高玻璃的色散系数和透紫外线的的能力,降低玻璃的熔融温度,另外P₂O₅表面活性较强,能显著降低玻璃的表面张力,但含量过高会降低玻璃的稳定性。综上所述,本发明P₂O₅确定的范围是0.1-0.3%,其中21wt% ≤ P₂O₅+Al₂O₃ ≤ 25wt%。

[0017] 一种光学性能优异的OLED玻璃,其制备方法包括如下步骤:

[0018] (1) 首先将二氧化硅和氧化铝按照需要的目数进行筛分,接下来用搅拌机搅拌均匀,防止玻璃成品中出现富硅相、富铝相或硅铝未熔物等缺陷;

[0019] (2) 将所有原料称量完成后,与上述硅铝配合料放入混料机中混合均匀,传输至投料口投料;

[0020] (3) 玻璃原料经熔融,锡槽区拉薄成型,后经辊轮送至退火炉,进行精密退火,切割掰边等成型工艺,完成后检测玻璃的各项性能。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] 1. 区别于目前普通的OLED玻璃,本发明的玻璃具有较低的熔融温度和较高的特征点温度,熔融温度范围1703-1709℃,应变点温度最高达750℃;具有较高的力学性能,维氏硬度达705MPa,弹性模量达86.12GPa;具有优异的光学性能,透过率高达91.8%,光弹系数比普通OLED玻璃降低13%,阿贝数提高17%;

[0023] 2. 采用本发明所述的玻璃原料筛分80-120目原料,并搅拌两次的方法,大大降低了玻璃的硅铝质节瘤和未熔物结石缺陷密度,产品良率提高2%-3%;

[0024] 3. 本发明的玻璃在保证其高弹性模量和高维氏硬度等力学性能的前提下,玻璃的光学性能优异,增大了玻璃的应用范围,降低了玻璃的熔化难度和拉薄成型难度,提高了产品良率。

具体实施方式

[0025] 下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例,都属于本发明保护的范围。

[0026] 实施例1-5

[0027] 一种光学性能优异的OLED玻璃,玻璃原料包含二氧化硅、氧化铝、硼酸、氟化钡、碳酸锶、氟化铍、二氧化锡、氧化镧、五氧化二磷、氟化铝和硝酸银;实施例1-5按表1中的配比分别进行称量:

[0028] 实施例1-5的玻璃均由如下步骤制备而成:

[0029] (1) 首先将二氧化硅和氧化铝选择80-120目数,进行筛分,接下来用搅拌机搅拌均匀,防止玻璃成品中出现富硅相、富铝相或硅铝未熔物等缺陷;

[0030] (2) 将其余所有原料称量完成后,与上述硅铝配合料放入混料机中再次混合均匀后,传输至投料口投料;

[0031] (3) 玻璃原料经熔融,锡槽区拉薄成型,后经辊轮送至退火炉,进行精密退火,切割掰边等成型工艺,完成后检测玻璃的各项性能。

[0032] 对比例

[0033] (1) 将所有原料按照表1中比例称量完成,放入混料机中混合均匀后,传输至投料口投料;

[0034] (2) 玻璃原料经熔融,锡槽区拉薄成型,后经辊轮送至退火炉,进行精密退火,切割掰边等成型工艺,完成后检测玻璃的各项性能。

[0035] 对实施例1-5和对比例得到的锂铝硅酸盐玻璃,进行性能测试,处理条件和测试结

果如下表1所示:

[0036] 表1

[0037]	组成	对比 例	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5
	组成 (wt.%)						
	SiO ₂	59	58	60	61	61	60
	Al ₂ O ₃	22	24	21	21	20	22
	B ₂ O ₃	1.5	1	0.6	2	1	1.3
	BaF	-	2	5	5	4	5
	SrO	8.8	11	11	8	10	10
	BeF ₂	-	1	0.6	0.5	1.5	0.5
	SnO ₂	0.2	0.3	0.2	0.2	0.5	0.2
	La ₂ O ₃	-	1	0.7	0.8	0.3	0.5
	P ₂ O ₅	-	1	0.3	0.5	1	0.2
	AlF ₃	-	0.5	0.3	0.8	0.5	0.2
	AgNO ₃	-	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1
	CaO	4.5	-	-	-	-	-
MgO	4	-	-	-	-	-	
性能 指标	熔化、澄清(10 Pa·s) (°C)	1724	1709	1705	1708	1709	1703
	成型开始温度(10 ² Pa·s) (°C)	1497	1470	1475	1472	1478	1472
	操作点温度(10 ³ Pa·s) (°C)	1323	1304	1308	1305	1306	1305
	软化点(°C)	1015	1028	1030	1028	1027	1025
	应变点(°C)	738	749	750	747	748	748
	退火点(°C)	791	806	807	805	805	802
	维氏硬度 (MPa) (1.961N, 5S)	698	699	705	702	695	699
	热膨胀系数(×10 ⁻⁶ /°C) (20-300°C)	3.60	3.65	3.58	3.65	3.67	3.62

[0038]	弹性模量(E)/GPa	80.88	86.12	85.21	85.02	85.12	85.10
	剪切模量(G) /GPa	32.80	34.54	34.29	34.24	34.17	34.52
	泊松比(μ)	0.23	0.25	0.24	0.24	0.25	0.25
	光弹系数 (10 ⁻¹² /Pa)	2.60	2.25	2.23	2.28	2.25	2.26
	阿贝数	34.5	41.2	40.5	41.6	41.8	40.9
	透过率% (400-800nm)	89.2	91.3	91.2	91.5	91.8	91.5
	硅铝质节瘤缺陷密度 (个/m ²)	1	0	0.25	0.25	0	0.25
	硅铝质未熔物缺陷密度 (个/m ²)	0.5	0.1	0.25	0.1	0.1	0.25
	产品良率 (%)	80%	83%	82%	83%	83%	83%

[0039] 本发明主要针对OLED玻璃体系,表1中的对比例属于普通OLED玻璃,实施例1-5玻璃的力学性能、热学性能和光学性能具有较显著的差异。实施例的玻璃熔化澄清温度明显较低,相应的特征点温度也较低。软化点、应变点和退点温度均较高,完全满足OLED制备过程中的温度制程。另外玻璃的光学性能优异,具有较高的透过率,较小的光弹系数、较高的阿贝数,且光学性能具有高度的均匀性。通过比较对比例与实施例1-5,因玻璃原料经粒度均匀性筛分,并增加一道混料工序后,大大降低了玻璃的硅铝质节瘤和未熔物结石缺陷密度。本发明的玻璃在保证其高弹性模量和高维氏硬度等力学性能的前提下,提高了玻璃的光学性能,增大了玻璃的应用范围,降低了玻璃的熔化难度和拉薄成型难度,提高了产品良率。

[0040] 在说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“示例”、“具体示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0041] 以上内容仅仅是对本发明所作的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离发明或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。