

## 摘要

彩色滤光片 (CF) 是 LCD 的关键零组件, 主要由玻璃基板、黑膜、彩色滤光层组成。

在本文中, 首先通过实验合成了四种可用于制作于颜料分散型彩色滤光片的聚酰胺酸溶液, 考查了反应温度、反应时间、加料顺序、二酐与二胺的摩尔比对聚酰胺酸预聚物的特性粘度的影响, 确定了较佳的工艺条件。

将聚酰胺酸热环化成膜, 通过红外光谱确定样品具有芳香酰亚胺环的特殊吸收峰。通过热重、透光率以及膜强度的分析, 讨论了薄膜的物理性能与结构的关系。结果显示具有不对称结构的含氟聚酰亚胺 (TFDAB- $\alpha$ -BPDA) 具有良好的透光率; 含硅聚酰亚胺 (PMDS-ODPA-ODA) 具有良好的薄膜强度; 所合成的四种聚酰亚胺都有良好的耐热性能, 符合彩色滤光片的要求。

对市场购进的炭黑与三基色颜料进行了预处理, 经过处理后的炭黑与三基色颜料在 DMAC 中具有良好的分散性。

初步探索了颜料在聚酰胺溶液中的分散着色、涂布、光刻、固化等过程。成功制得了颜料分散型彩色滤光片。

关键词: 硅 氟 聚酰亚胺 彩色滤光片

# Preparation of polyamide and applications on color filter

## Abstract

Color filter (CF) is the key part of liquid crystal display (LCD), mainly formed by glass substrates, black film and color filter layers.

In this paper, four kinds of polyamide acid (PAA) which can be used for making the pigment dispersion color filter is synthesized. Their melting viscosity were tested and analyzed. The effect of reaction temperature, reaction time, the sequence of addition, mole ratio between dianhydride and diamine on the melting viscosity of polyamide acid were studied, finally the best conditions of the process were found.

The conversion of the polyamide acid samples to the polyamide is accomplished by the thermal solid-phase imidization process. The chemical structure of films are analyzed by IR. TG was employed to study thermal properties of PI films. Some elementary study was also done in the transparency and mechanical properties of the film. After the test and analyze the relations between their properties and chemical structure were discussed. It was observed that polyamide all have excellent thermal property and mechanical character. The results also showed that asymmetric structure endowed the polyimide film good transparency in the visible light region,

and silicon-containing polyimide film has better adhesive characteristics than the others.

In order to get good dispersion in DMAC disposal to carbon and red blue green pigments is necessary. A series of experiments were performed to explore the best technology way to improve their dispersancy and stability in PA.

By mixing the polyimide acid precursor solution with suitable portions of red, green, blue and black pigments. Then laminating them onto a glass substrate, photo-lithographing and curing the laminations, finally four kinds of color films with good performance were fabricated successfully .

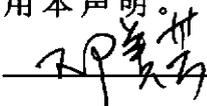
**Keywords:** silicon fluorin polyimide Color Filter

## 西北大学学位论文知识产权声明书

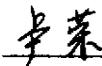
本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时，本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



2007年06月6日

2007年06月6日

---

## 西北大学学位论文独创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西北大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：



签字日期： 2007年6月

# 1. 前言

一直以来,更完美的视觉享受是我们的追求,传统的 CRT(Cathode Ray Tube, 阴极射线管 是应用较为广泛的一种显示技术)显示器就经历了从黑白到彩色,从球面到柱面,再到平面直角,直至纯平的发展。可以说纯平显示器是 CRT 显示器发展的最高水平。

LCD(液晶显示器)是利用液晶的光电效应,通过外部的电压控制和液晶分子的折射特性,以及对光线的旋转能力来获得明、暗效果,从而产生丰富多彩的颜色和图像,达到显像的目的。它是一种典型的受光型显示器,工作原理的完全不同使得 LCD 与 CRT 显示器有了明显的性能差异,同时也使得它轻而易举地解决了 CRT 显示器无法克服的在体积、重量、功耗、环保等方面的缺点。并且随着网络环境和移动办公需求的发展,液晶显示器更加迎合了便携、环保、节能等更现代化的要求了。这使得液晶彩色显示成为当前国际上研究的热点之一<sup>(1、2)</sup>。

近几年来液晶显示器的发展异常迅速,从开始的电子表上的扭转向列型(TN)液晶黑白显示器,到现在随处可见的笔记本电脑的液晶测色显示器以及新出现的液晶彩电。

液晶显示器是光、机、电一体化的高精度产业。近年我国液晶彩色显示器产业虽然出现了前所未有的良好发展局面,但是同先进国家相比,整体水平依然比较落后,面临主要问题是:产品技术档次总体偏低,国内液晶显示器的基础材料行业急待发展;目前中高档产品所需的原材料以及生产及检测设备完全几乎百分之百依赖国外进口,不仅成本高昂,而且不易获得最前沿技术,严重影响了国内液晶显示器(LCD)行业的发展和技术进步<sup>(3、4)</sup>。

彩色滤光片是液晶显示器的重要组成部分,背光源的白光透过液晶层,照射到彩色滤光片,通过彩色滤光片对应每个像素上的红绿蓝三色颜料光阻,形成红绿蓝三色光,最后在人眼混合形成彩色影像<sup>(5)</sup>。彩色滤光片是 LCD 面板中成本最大的零组件,因此彩色滤光片的质量及其技术发展对液晶显示器至关重要<sup>(6)</sup>。

## 2. 文献综述

### 2.1 液晶显示器彩色显色原理

#### 2.1.1 LCD 实现彩色显示的方式

彩色 LCD 的显示方式, 根据其彩色生成原理不同, 可以按表 1. 1 分为两大类, 一是能动型, 包括采用光的干涉方式 (ECB) 的彩色显示和宾主方式 (GH), 它通过能动元件液晶盒的双折射性及二色性的变化, 借助偏光片的作用, 直接产生色相的变化; 二是微彩色滤光器方式和彩色光源方式, 作为受动元件的微彩色滤光器及彩色光源是彩色的生成源, 作为能动元件的液晶盒只是起到光开关的作用。液晶盒的透射光基本上是无色的, 即要求的是黑白 (B/W) 光开关<sup>(7)</sup>。

表 2.1 LCD 实现彩色显示的两大方式

能动型	光干涉方式 (ECB)	VAN 型 PAN 型 HAN 型
	宾主方式 (GH)	GH 型
受动型	微彩色滤光器方式	TN 型 STN 型 VAN 型 FLC 型 GH 型
	彩色光源方式	TN 型 STN 型 FLC 型

但是在已经实现的各种能动形液晶彩色显示方式中, 只有利用液晶双折射性质的光干涉方式 (ECB-cell) 液晶的多色显示。而其他液晶彩色显示方式, 都存在着难以全色显示的问题。而 ECB-cell 存在的缺点如色纯度低、视角窄小、显示色调对液晶盒间隙和温度的等的依存关系, 限制了它的应用

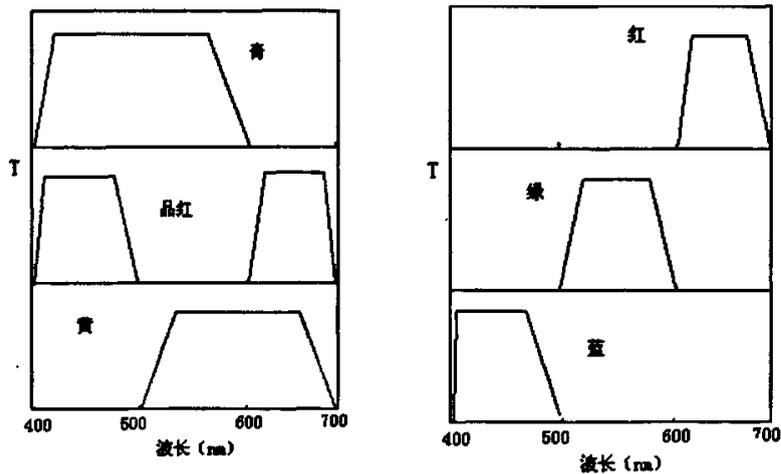
而利用彩色滤光片实现彩色显示则避免了以上问题, 因为彩色采用混色原理实现彩色, 对液晶本身没有颜色等的要求。液晶面板透过驱动 IC 的电压改变, 使液晶分子排排站立或呈扭转状, 形成闸门来选择背光源光线穿透与否, 因而产生画面, 但这样仅有透光程度的差别, 产生的颜色只有黑、白两种颜色, 若要形成彩色的话, 需要靠滤光片上的红绿蓝三种光源组合<sup>(8)</sup>。

目前, 含有红绿蓝三滤光层的彩色滤光片是目前使用最广的使 LCD 实现彩色的方式, 其应用范围极广, 是 LCD 面板的重要关键零组件。

### 2.1.2 CF 的混色原理

颜色是由光的波长决定的，从红光（波长 635nm）到蓝光（波长 425nm），人们大约可以分辨出一百多种颜色。单波长的色光非常鲜艳，成为纯色。而我们实际上看到的色光大多是有多种波长的光组成的。太阳光就是由从红光到蓝光的连续光谱组成的。经过多次试验，发现了人眼对色光分辨的三维特性：任取三个互不能由其他两个表现（线性无关的色光），都可以组成人眼能分辨的任意色光，这就是三基色原理，也叫三原色原理。为了表现尽可能多的颜色，常选用红、绿、蓝作为三基色。国际照明委员会（CIE）规定这三种色光的波长是红光 700nm、绿光 546.1nm、蓝光 435.8nm。

采用混色原则实现了液晶的全彩色显示。一般由加法混色和减法混色两种实现全色显示。加法混色用红、绿、蓝，减法混色用青、红、黄三原色。三原色模式图如图 2.1 所示。



(a) 减法混色（相减合成）

(b) 加法混色（相加合成）

图 2.1 混色模式图

混色光谱如下所示：

加法混色：

$$I(\lambda) = \alpha I_0(\lambda) [K_R T_R(\lambda) + K_G T_G(\lambda) + K_B T_B(\lambda)]$$

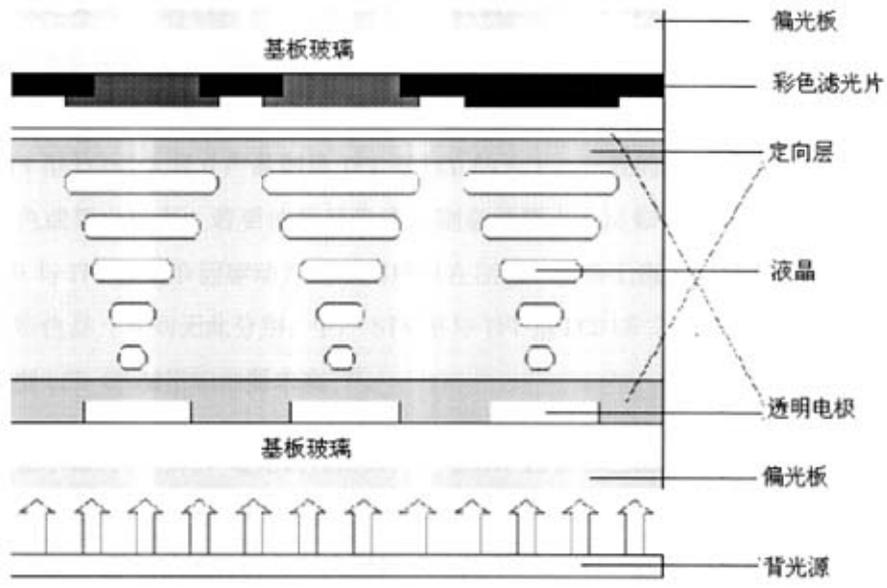
减法混色：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) [T_C(\lambda)]^{K_C} [T_M(\lambda)]^{K_M} [T_Y(\lambda)]^{K_Y}$$

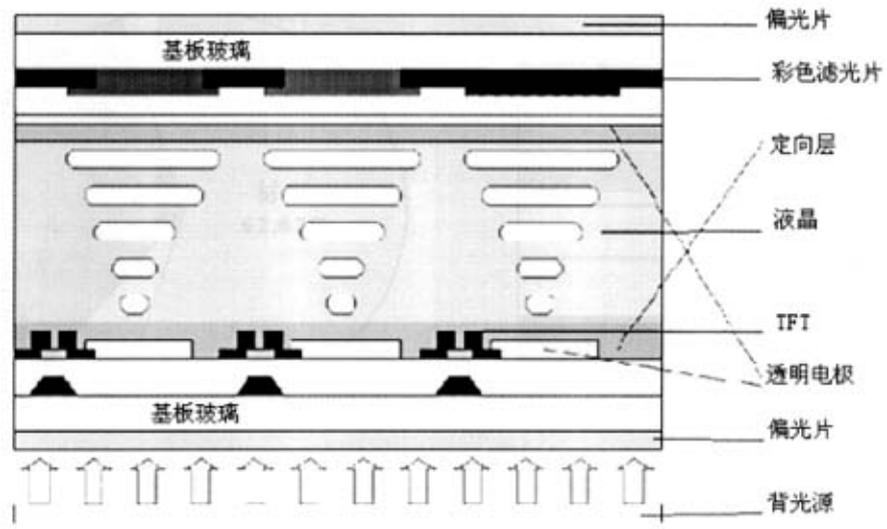
式中  $T_c(\lambda)$ 、 $T_r(\lambda)$ 、 $T_g(\lambda)$  和  $T_b(\lambda)$ 、 $T_c(\lambda)$ 、 $T_b(\lambda)$  分别对应于脚注颜色的光谱。 $K_c$ 、 $K_r$ 、 $K_g$  和  $K_c$ 、 $K_c$ 、 $K_b$  是分别表示各种颜色强度的系数，彩色液晶显示器一般都靠施加电压使其在 0~1 之间变化， $\alpha$  是表示入射光利用率的系数<sup>(9)</sup>。

当采用减色混色系统的时候会有两个问题：一是液晶盒基片比较厚时，由于视差发生三色像素的偏差，因此必须将基片做得极薄；二是由于液晶的双折射作用，将明显降低显示色的颜色纯度，相比之下，采用加法混色原理的微彩色滤光片方式是最有前途和实用价值的全彩显示系统。这种实现多色或全色液晶显示的最初想法是由 Fischer 等人提出来的，既有源矩阵液晶彩色电视显示板采用红、绿、蓝滤色片镶嵌在同一膜片的结构。但当时滤色片位于液晶显示器的外部，需要特殊的光学器件。将滤色片置于液晶显示器内部实现全色液晶显示的实际想法是由 Uchida 等人提出并展示出全色液晶显示的样机，由 Morozumi 等人开发制作了这种薄膜晶体管型 (TFT) 有源矩阵全色液晶电视。镶嵌结构彩色液晶盒式加法混色系统中，三个微型彩色滤光片结合在一起构成一个像素，要显示任一个单色，就用光阀将另外两个滤光片盖住。图 2.2 为使用这种滤光片的多色或全色液晶现实的板的截面图。这种滤色片置于下透明电极上，其后是背光源 (Back light)。在这种情形下液晶本身起到了光阀的作用。因此带有平行偏振片的扭曲列向型或黑色宾主型就可以用于这种装置中。在这两种情形中，断电状态时入射光被截断，当有电压加到液晶盒上，光通过液晶盒时由电极的上滤色片显示出彩色。把这种滤色片加法混色系统应用于通常的矩阵液晶现实的装置上，全彩色图像就与彩色 CRT 以同样的方式显示出来。为了增加滤色片中红绿蓝三种颜色的纯度，往往在三基色之间加上黑色矩阵 (Black matrix)。这种系统也可用于有源矩阵液晶现实的装置<sup>(10)</sup>。

加法混色的优点是：(1) 用简单的结构就容易得到多色或全色液晶彩色显示；(2) 从侧面观看，既无视差又无彩色偏移；(3) 带有高多路驱动能力的扭曲向列相型和具有宽视角的宾主型液晶都可以用在这种矩阵显示屏上。因此加法混色系统比减法混色系统更具有优势<sup>(11)</sup>。



(a) STN 显示面板截面



(b) TFT 显示面板截面

图 2.2 多色液晶显示板截面图

## 2.2 彩色滤光片 (CF) 简介

彩色滤光片 (CF) 以功能而言是使液晶显示器 (LCD) 呈现亮丽、鲜艳画面

等附加价值之关键零组件,占LCD成本结构高。液晶显示器按驱动电路(Drive IC)方式,可分成被动式与主动式二种,被动式液晶显示器以STN型LCD为主流,主动式液晶显示器则以TFT型LCD为基础,因产品特性之不同,目前中小尺寸产品多采用STN型LCD,大尺寸产品则是TFT型LCD的天下。一般的液晶显示器所表现的是单色或黑白色彩,若要使其显现色彩则必须覆上一层彩色滤光片,虽然STN型LCD与TFT型LCD因驱动方式不同所以在制程、设备上也大相径庭,但是其应用之彩色滤光片则无此分别;生产STN型与TFT型LCD CF之制程大致相同,惟因STN型LCD CF对平坦性要求高<sup>[12]</sup>。

平面显示器的彩色化,毫无疑问是必然的要求,因而彩色滤光片成为面板重要且必备的零组件。彩色滤光片是面板关键零组件中成本最高者,以15吋面板为例(图2.3),彩色滤光片约占有所有材料成本的17%左右,高于背光模块(12%)与驱动IC(11%)的采购成本。在彩色TFT模块中占10%~13%,彩色STN模块中占30%以上<sup>[13]</sup>。

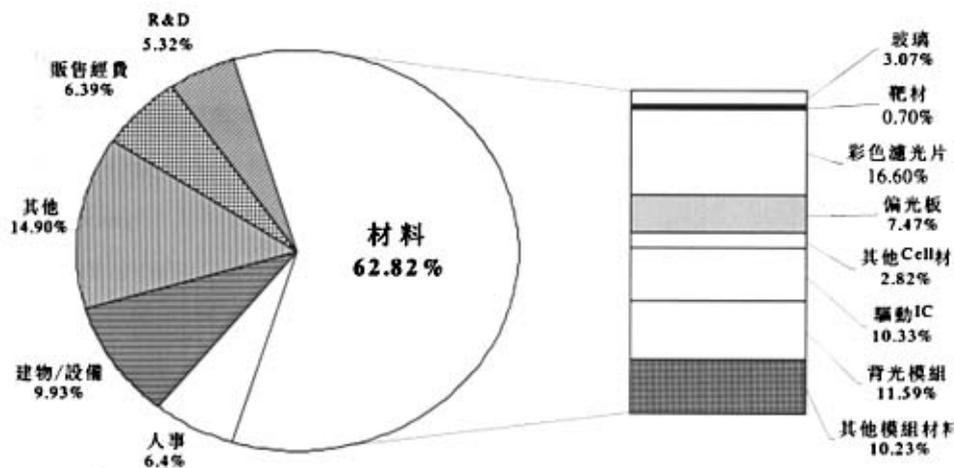


图2.3 15吋液晶面板成本结构

### 2.2.1 彩色滤色膜 (CF) 的结构组成

LCD用的彩色滤光片的结构(图2.4)含玻璃基板、黑色矩阵、彩色层、保护膜及ITO导电膜,此光电组件是在透明玻璃基板上制作防反射的遮光层-黑色矩阵(Black matrix),再依序制作具有透光性红、绿、蓝三原色的彩色滤光膜层,然后在滤光层上涂布一层平滑的保护层(Over Coat),最后镀上透明的ITO导电

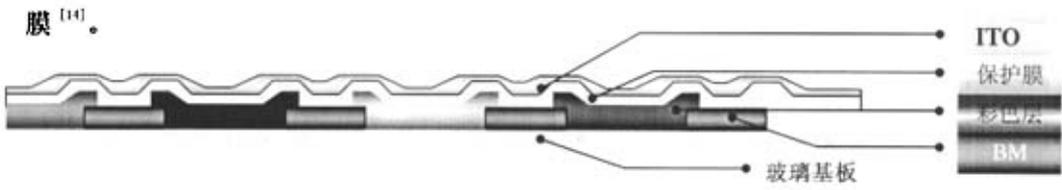


图 2.4 微彩色滤光片的结构

### 1、玻璃基板

玻璃为彩色滤光片的载体，虽然不一定要使用与下层玻璃相同公司出产相同型号的产品，但为避免在后续制程中，对热膨胀不同而影响良率，一般 LCD 面板制造商均要求使用同的玻璃，TFT-LCD 所使用的彩色滤光片必须使用无碱玻璃，单价较一般玻璃高出许多，占彩色滤光片的成本达一半以上。

### 2、黑色膜(BK)

主要是防止画素之间的漏光，以及增加色彩的对比性，目前使用的材料可分为两种，分别为●金属薄膜：如氧化膜，●树脂型：黑色光阻薄膜，以碳黑为主要材料，目前以金属薄膜最普遍，因为线路蚀刻容易，而且遮光效果好。一般要求黑膜的膜厚在 0.8—1.5 $\mu\text{m}$  之间，最小宽度：10  $\mu\text{m}$ 。BK 膜的三种样式如图 2.5 所示。

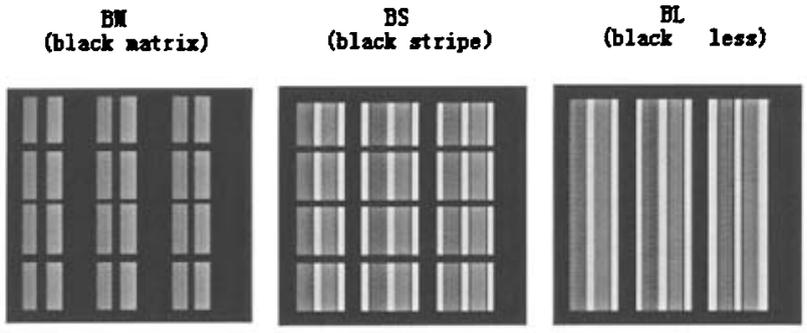


图 2.5 BK 膜的三种样式

### 3、彩色滤光层

彩色滤光层主要以彩色光阻作为滤光膜层，主要有两大组成，分别为：(1)

结合剂：选择具备高透明性及耐热性高的高分子型树脂，其能提供整体配方成膜特性的材料，目前以耐高温树脂为主流；(2)着色剂：着色剂可采用染料或颜料，使透明分的高分子树脂具有颜色，一般需具备耐光、耐热性佳、色彩饱和度与穿透性好等特点，目前以颜料为主流。

#### 4、保护膜

主要的功能是保护彩色滤光层以及增加表面的平滑性，此外兼具黑色矩阵与透明电极层的绝缘材，以及隔离液晶与防止污染等作用，一般使用的材质有环氧树脂(Epoxy)系及压克力树脂(Acrylic)系等高分子材料。

#### 5、ITO 透明导电膜

彩色滤光片的 ITO 电极与液晶 Pattern 电极构成正负极以驱动液晶分子旋转，透明电极因具备导电性与透光性，因此品质上要求其低电阻值及透光率。其中 STN CF 及 TFT CF 之差异主要在于 TFT CF 不需要制作 OC 平坦化层，而且 BM 制作之材料使用上也略有不同，STN CF 可镀树脂或 Cr，TFT CF 只能镀 Cr。

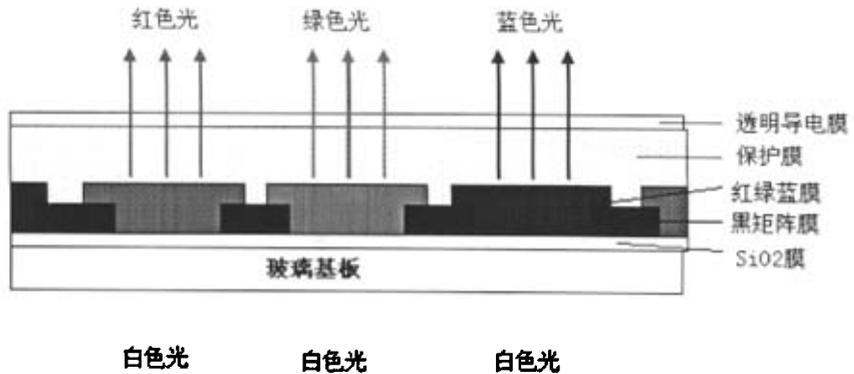
### 2.2.2 彩色滤光片产品类别

中小尺寸彩色滤光片产品依采光原理可大分成穿透式 (TRANSMISSIVE TYPE) 与反射式 (REFLECTIVE TYPE) 二种，其结构见图 2.6。但随着最终产品功能上之表现及诉求，又新开发出成膜时调整穿透率及反射率的半透式基板、直接在反射膜上蚀刻出 Pattern 增加穿透率之半反射式基板，分别应用于穿透式 LCD 与反射式 LCD 上。

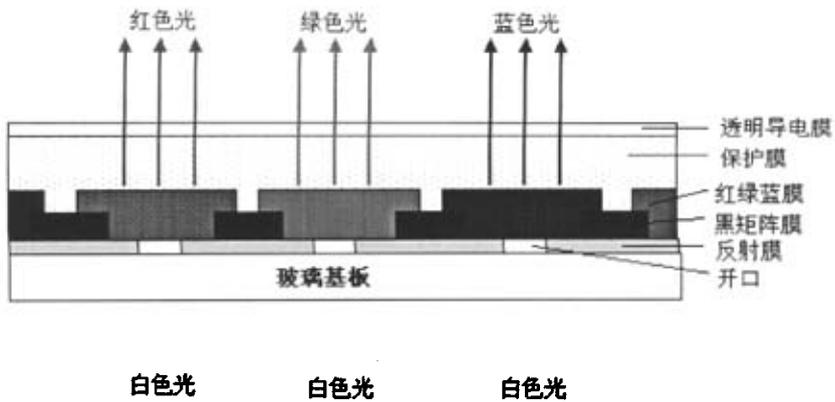
相较于穿透式 LCD，反射式 LCD 是为达到低耗电的一种显示，所谓的反射式技术，主要是利用反射板将面板外部之光线予以反射，因为省去采用背光 (backlight) 时的大量耗电，符合可携式 IA 产品低耗电的需求，因此更适用在彩色屏幕手机、PDA 与掌上型迷你计算机、游戏机等产品上<sup>[16]</sup>。

在制作方面，穿透式与反射式 CF 之差别主要在于反射板之使用与否。制作穿透式 CF 之材料只要使用镀过 SiO<sub>2</sub> 之玻璃基板，而反射式 CF 所使用之玻璃基

板除了镀 SiO<sub>2</sub> 之外, 还需视产品需求再镀上 AL 或 AG 或 Cr 等金属成为反射板之后才能制成反射式产品。



(a) 透过型 CF 的构造



(b) 反射型 CF 的构造

图 2.6 透射型 CF 及反射型 CF 的构造

### 2.2.3 彩色滤光片的 (CF) 的制作方法

在采用微型的滤色片的显示器中, 为了使三原色能用肉眼混合, 有必要是彩色滤色片微型化。经科学实验测试, 同一种颜色的重复间距在 300 μm 左右时能良好地混色。目前中小尺寸彩色滤光片之制作方法至少有 10 种以上, 但考虑经济效益, 制程稳定性以及彩色滤光片之功能需求, 如色饱和度、分辨率等, 故可

量产之技术约有四种：染色法、颜料分散法、印刷法、电着法。制作方法分别如图 2.7 所示。各种制作方法的优劣比较见表 2.2。

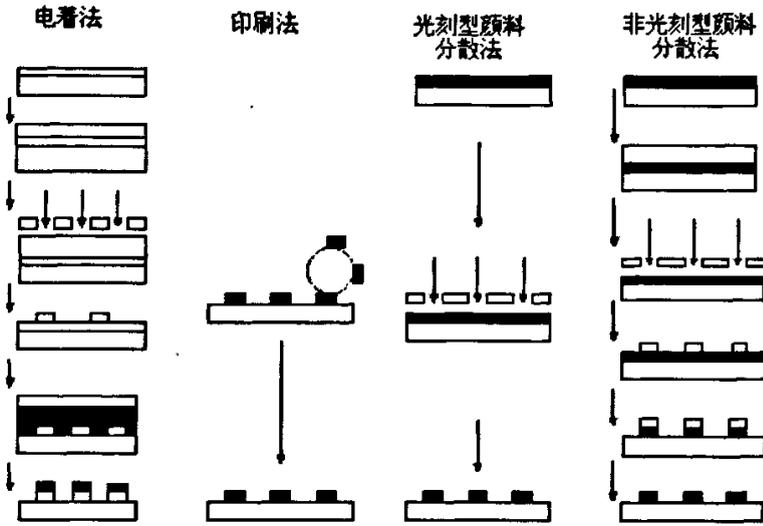


图 2.7 CF 的不同制作方法示意图

### 1、染色法(Dyeing Method) <sup>(16)</sup>

染色法系以染料为着色剂，染料因粒径极小且其种类繁多，容易找到色纯度高及对比性佳之着色系统，为此，染色法成为最先被应用于制造彩色层之技术。虽然以染色法制作彩色滤光片可获得宽广的免相域(Gamut of Colours)而吸引 TFT 彩色液晶显示器之厂家，然而被发现所制得之彩色层有下面几个问题，包括抗化性差、抗热性不佳以及抗旋光性不够；色饱和度低；制作方法复杂等，使得染色法因其彩色滤光片有使用寿命(Life Time)变差之虑，而几乎已被以颜料为着色剂之分散法完全取代。

### 2、颜料分散法(Pigment Dispersed Method) <sup>(17 18 19)</sup>

即用光刻法使颜料着色的聚合物形成图案的方法，这种方法工艺简单，滤光片均匀平整，制得的彩色层其可靠度佳，且色相品质相当接近由染色法所制作之水准，再加上颜料分散法所具有之优点包括高画质化、薄型化等与符合未来产品发展趋势，使得颜料分散法之已成为制作技术主流，目前第三代以上尺寸之 TFT CF 全部采用颜料分散法，至于中小尺寸之 CF 亦有 8 成以上比例采用颜料分散法。

颜料分散法之主要优点如下：

- ①高画质化：BM 低反射化、高色纯度化、高精度化、微细化、高透过率化、低消偏化；
- ②平坦性：ITO 表面平坦性佳；
- ③信赖性：耐热性、耐旋光性、耐药品性优；
- ④玻璃基板薄板化：最小厚度可达 0.4mm

但是颜料在聚合物中的分散是个难点，需要选择合适的聚合物。此外颜料的选  
择也非常重要，聚合物一般可采用非感光树脂或者感光树脂，制作过程如下图  
所示。

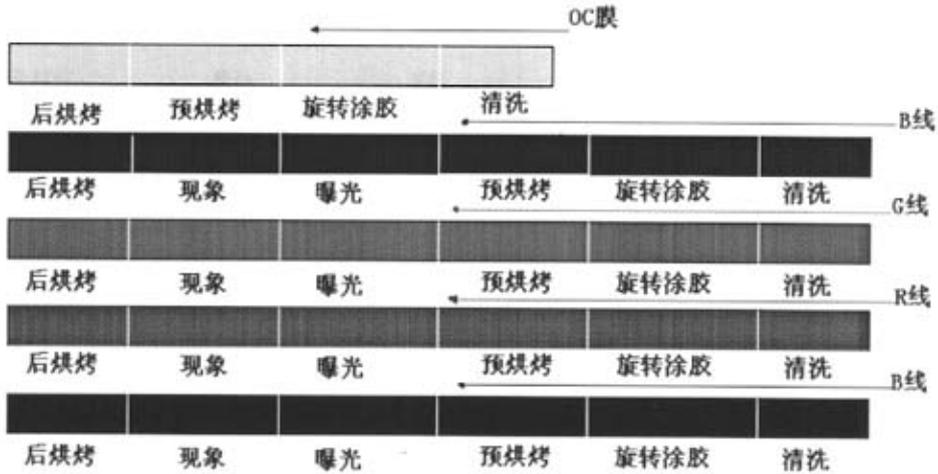


图 2.8 CF 生产流程

### 3、印刷法(Printing Method) <sup>(19)</sup>

与颜料分散法相较，印刷法较颜料分散法少了须用对位曝光机及精密显影设备之光阻微影制程，明显地减低设备投资成本，仅须彩色涂料，转印版及自动印刷装置，所以印刷法被视为彩色层的制作成本最低的技术。然而其方法本身受到解板度不佳、机械精准度不高、以及涂膜不均之限制，导致仅能适用于大画素 ( $\geq 70\mu\text{m}$ ) 及小尺寸 (<8 吋) 之彩色滤光片制作。

#### 4、电着法(Electro Deposition Method) <sup>(19)</sup>

电着法技术为利用机能性分散剂及颜料分散液与 ITO 成膜的导电线框方式进行电极、阳极导通，加入直流电压，让颜料粒子附着在 ITO 的线框内形成颜料膜，再经水洗、干燥、RGB 各色的成膜等，依上述步骤反复操作，最后再将颜料膜硬化、定型即完成。电着法之优点在于设备投资少、设备面积小以及颜料材料使用量少，因此成本较低，但其操作人员要具备高熟练度与专业能力，才能控制在一定品质。此外，ITO 的线框与商品颜色的设计亦容易影响到产品品质稳定性及效率、成本。

表 2.2 彩色滤光片主要制造方式之比较

项目	染色法	颜料分散法	电着法	印刷法
着色材料	染料	颜料	颜料	颜料
分光特性	优	优	良	良
密着性	一般	良	良	良
色相	良	一般	一般	一般
膜厚(μm)	1.0~2.5	0.8~2.5	1.5~2.5	1.5~3.5
平坦性	良	良	优	良
制作工序	RGB+BM4 回+染色 3 回	RGB+BM3~4 回	ITO+BM2 回+电着 3 回	BM1 回+印刷 3 回
成本	高	中	中	低
精度	一般	220~300	250	一般
耐热性(℃)	180	180 以上	180 以上	250
耐旋光性	<100	好	好	<100

## 2.2.4 产品技术发展趋势

综上所述，颜料分散法为最普遍被采用之制作方法。未来在下游应用产品走向①薄型轻量、携带方便②低消耗电力③高精细度、高画质之要求下，产品技术势必朝向下方向发展：提高光利用率；较高分光透过率；高饱和度；高均一性、平坦性。

此外，在目前 LCD Panel 价格急速下降之时，对于占成本结构极重的彩色滤光片，如何在提升品质的同时又要降低生产成本，将是未来之主要课题，各类解决方案中包括了缩减制程、减少材料的消耗、良率提升、设备使用率提升、设备自动化等等。

## 2.3 滤光片用树脂

用于液晶彩色显示滤色片的树脂要有很好的耐热、耐光、耐溶剂性。并且所用颜料能均匀分布在树脂膜中，即颜料与膜要有很好的相容性。为了不影响滤色片的透光能力，用于这种滤色片的树脂膜要有很好的透明性。

文献资料<sup>[20~22]</sup>报道，用于液晶彩色显示的滤色片的基材主要采用聚酰亚胺 (Polyimide, 简称 PI) 和聚(甲基)丙烯酸及其衍生物。聚(甲基)丙烯酸及其衍生物类树脂的缺点主要是抗干腐蚀性较差，且单体有毒味臭。聚酰亚胺 (Polyimide) 具有优异的耐热性、机械性能和电性能、成膜性，因此在本论文中采用聚酰亚胺作为滤色片的基材。

### 2.3.1 聚酰亚胺结构及合成方法

文献<sup>[20]</sup>提出了一种制作此滤光片的聚酰胺酸和聚酰亚胺的化学结构，如图 2.9 所示。

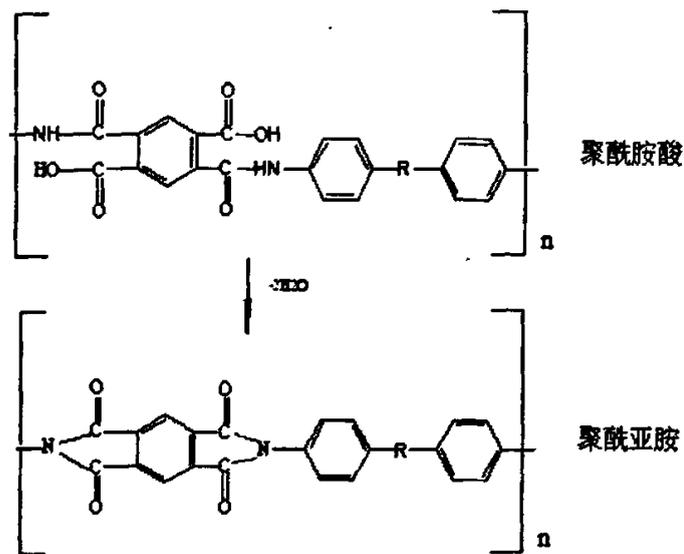
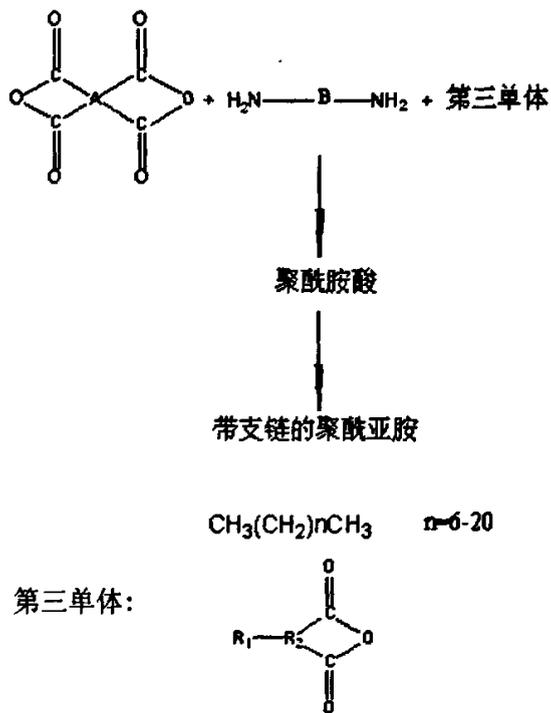


图 2.9 聚酰胺酸和聚酰亚胺结构

文献<sup>[21]</sup>中提到聚酰亚胺结构很多，但是合成通式可以表示为图 2.10 样式：



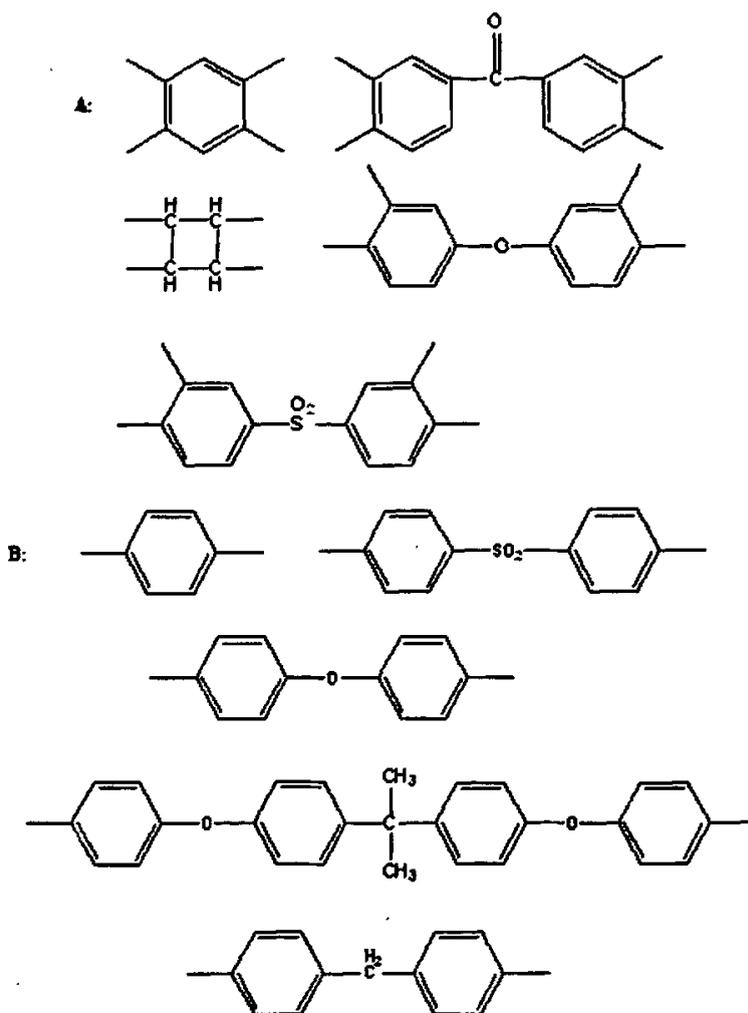


图 2.10 聚酰亚胺合成通式

R1: 碳原子数为 6~20 的烷基;

R2: 与构成二酐的两个羧基相连的不同芳基及其衍生物

如果  $a$  为二胺单体的摩尔数,  $b$  为四羧酸二酐单体的摩尔数,  $c$  为第三单体的摩尔数, 若加入的第三单体系 (1) 结构, 则其投料量应为:  $b > a \geq b/2$ ,  $2(b-a) \geq c > 0$ 。若加入的第三单体系 (2) 结构, 则其投料量应为:  $a > b \geq a/2$ ,  $2(a-b) \geq c > 0$ 。

### 2.3.2 聚酰亚胺在液晶显示器中的应用

#### 1 液晶显示器用的取向排列剂<sup>(23 24)</sup>

液晶显示器的组成核心是两片镀有导电层的玻璃之间充满液晶, 玻璃内壁涂

有取向层,它的作用是使液晶分子定向排列以获得最优的光-电特性,取向层的取向层的形成方法是在玻璃表面涂覆一层聚合物,然后用尼龙布向一定方向摩擦,使聚合物表面产生各向异性.液晶分子通过与聚合物表面分子相互作用而向摩擦方向取向.由于PI在热稳定性、取向稳定性、黏结性、介电性等方面优于其他材料,目前大部分厂家都使用PI作为液晶取向排列剂,除了可达到所要求的预倾角( $2^{\circ} \sim 6^{\circ}$ )之外,还有流平性好、室温储存期达一年以上的突出特点。

2 PI可作为光刻胶使用,其分辨率可达亚微米级.与颜料或染料配合用于彩色滤光片,可大大简化加工工序;含氟的PI在通讯波长范围内为透明,可用作无源或有源波导材料、光学开关材料等.光敏PI是一种能够被直接光刻出微细图形的耐热、化学性质稳定和电绝缘性能优异的高科技材料<sup>[23-25]</sup>。

### 2.3.3 含硅聚酰亚胺介绍

聚酰亚胺(PI)是主链上含有亚胺环的一类聚合物.由于其优异的物理性能,聚酰亚胺被广泛用于航天航空、电子电器等领域.随着应用领域的扩展,对其性能也有了更高的要求.在众多的聚酰亚胺改性产品中,含硅聚酰亚胺是较为成功的产品。

含硅聚酰亚胺既保持了聚酰亚胺优良的耐热性及电气性能,又具有有机硅的良好粘接性及低吸湿性.含硅聚酰亚胺的研究表明,向聚酰亚胺骨架中引入柔性硅氧烷嵌段可以得到具有较好加工性、耐热性和机械性能的可溶性共聚型聚酰亚胺.由于硅氧烷链段优先向共聚物表面迁移,使共聚物具有更低吸水性.通常含硅聚酰亚胺的合成方法有共聚、共混以及溶胶-凝胶法<sup>[26]</sup>。

## 2.4 滤色片用颜料

从以上的介绍可知,滤色片需要用的颜料从颜色上来说有红、绿、蓝、黑四种颜色.其中黑色用于制作黑矩阵,红绿蓝用于制作三种像素点.从所用的颜料的化学结构来看,主要分为无机颜料和有机颜料.无机颜料主要有用于制作滤色片黑矩阵的碳黑.有机颜料则范围很广,有蒽醌型、酞菁型、偶氮型等.由于颜料分散型滤色片对颜料的要求较高,颗粒要细,分散性要好,对热光要稳定,

滤色片对颜料的颜色要求也必须考虑，因此颜料的选择很重要，而且粗颜料是不能满足要求的，必须对颜料进行预处理，如表面改性或颜料化<sup>[27]</sup>。

#### 2.4.1 炭黑的性质及改性

炭黑的主要成分是碳，此外还含有少量的氢氧等，如表 2.2 所示。

表 2.3 炭黑的元素组成

元素	C	O	H	S
含量 (%)	90~99	0.1~10	0.2~1.0	0~0.7

炭黑是具有准石墨晶体结构和胶体粒径范围的黑色粒状物质，它的结构类似于石墨，但是其六边形层机构的间距远大于石墨层结构的间距，且层与层之间无键的连接。典型的炭黑由直径 10~100nm，表面积 25~1500m<sup>2</sup>/g 球形原生粒子构成的。这些原生粒子聚集在一起形成了炭黑特性单元：原生聚集体。如图 2.11 所示。

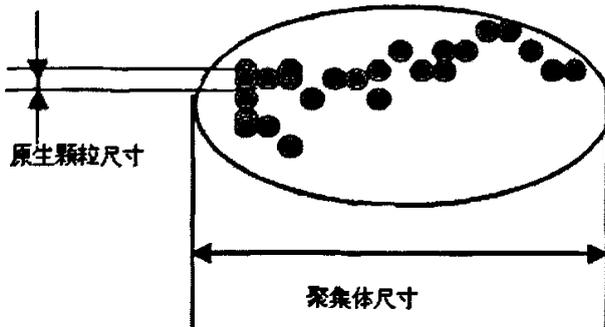


图 2.11 典型炭黑原生聚集体

炭黑是由大量的原生粒子聚集而成的，该聚集体表面积大、表面含有丰富的极性基团，故在炭黑/树脂体系中存在难分散、易聚集絮凝等特点。根据絮凝理论，颜料粒子相互接近的作用力通常包括范德华力、静电力和空间位阻力。范德华力是相互作用的粒子内部偶极的影响而形成的。现已表明相似粒子间的范德华力随粒子粒径增大而增大，随粒子分隔距离增大而减小。因此炭黑被研磨分散时，炭黑粒子达到一定的细度是起码要求。一般其细度应 $\leq 15\text{nm}$ (更高要求 $\leq 5\text{nm}$ )。颜料粒子间的静电力取决于粒子周围形成的双电层厚度。双电层厚度的降低导致粒子分散稳定性的降低。在分散体系中，颜料粒子表面有部分水存在时，可强烈促进与颜料粒子表面相连的可离子化物质的电离，导致双电层厚度的降低。为了

使炭黑获得较好的分散稳定性，有必要使颜料粒子的双电层厚度保持一定值。因此除去或减少炭黑粒子所带的水对分散有利。此外还应注意带入可离解物质(电解质)的影响。排斥力与粒子的粒径有关，较大的粒子比较小的粒子受到的排斥力更强烈，这与电磁力的影响因素相反。另外分散后的炭黑粒子处于一种原始的干硬状态，但炭黑的色浆或制品贮存一段时间后其内部逐渐被溶剂溶胀，再被基料树脂润湿，而被溶胀的炭黑粒子可能因表面积增大而被基料树脂润湿不够，使其中一部分暴露出来，相邻的类似粒子通过范德华力及氢键重新聚集。溶胀和聚集都会使炭黑细度超过最低要求，出现絮凝返粗<sup>[26]</sup>。

#### 2.4.2 CF 用三色有机颜料

有机颜料着色时是以固体微细例子状态，是物质介质着色的。其化学结构及许多无力特性如颗粒大小，粒径分布、表面特性、比表面积、等均将影响其着色特性（着色强度、色光、透明度、流动性及耐久性等）。

本实验直接购买了市场上符合 CF 用要求的有机颜料，进行了一些表面处理，使颜料粒子表面上沉积或包覆单分子或者多分子层的物质，包括表面活性剂、改性剂、颜料自身的衍生物等，以改变粒子的表面极刑（增加或降低），使其与实用介质具有良好的匹配或相容性质，同时也将影响到颜料粒径的大小与分布特性，而颜料的大小与分布直接涉及其诸多的应用性能<sup>[9]</sup>。

#### 2.5 本文工作的主要内容和意义

电子信息产业是目前发展最为迅速的高新科技产业，对于电子信息产业来说，电子化学品是不可缺少的基础支撑行业，发挥着举足轻重的作用，任何电子产品的问世都少不了电子化学品的贡献。而我国微电子化学品的开发与相对较为落后，且大多为低档产品，总体水平与国外先进水平有很大的差距，国内大部分电子化学品材料依赖国外进口。可以说我国电子化学品的滞后严重影响了我国电子信息业的发展。

针对用于彩色滤光片的功能树脂做了一些研究，并成功制得了颜料分散型彩色滤光片，由于实验条件的局限，对所制得的滤光片的光学性能未能做详细的分析。

## 3 聚酰胺酸的合成及 PI 膜的制备

### 3.1 基本原理

本文中聚酰亚胺(PI)一般采用两部法合成,即先在极性溶剂(如 DMF、DMAC、NMP、TFH/甲醇混合剂)中,由二酐和二胺缩聚得到可溶的聚酰胺酸,然后旋转涂膜后脱水环化得到 PI 薄膜。

所以要制作彩色滤光片首先要合成聚酰亚胺的预聚物。由于彩色滤光片的制作工艺及自身性能要求,所合成的聚酰胺酸应该有良好的流平性,易于加工成膜,并且和玻璃应该有良好的黏接性;同时应该具有良好的透明性。

聚酰亚胺分子链的刚性和分子间的强相互作用,使普通的芳香族聚酰亚胺直至分解温度既不熔融也不溶解,造成其加工的困难<sup>[29]</sup>。为了提高聚酰亚胺的加工性,世界各地的科学家做了大量的工作,主要从下面几个方面入手:(1)在分子链中引入 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 等柔性官能团,降低分子间的作用力,从而提高聚酰亚胺的可溶性,改善其成膜的性能。(2)在聚合物主链中引入键能较高且柔顺性较大的基团或链段是提高聚合物可成型加工性和韧性并保持较高热稳定性能的有效方法之一。将柔性硅氧烷嵌段引到聚酰亚胺骨架结构,由于 $Si-O$ 键的键能较高,键的旋转自由能较大,所以使用含硅的二酐单体或含硅的二胺单体,由此制得的含硅聚酰亚胺的加工性和成型性大为改善。可以增加对金属、硅、玻璃、ITO 等无机材料及自己的胶粘性能,同时大大提高了分子链的柔顺性。(3)减小分子间的作用:用共聚、引入侧链等方法破坏分子链的规整性和对称性,以使其结晶倾向减弱,从而达到减小分子间作用力的目的<sup>[30]</sup>。

传统的聚酰亚胺薄膜由于分子中苯环和羧基的共轭使聚酰亚胺在可见光范围内有吸收,从而使其带有黄色或者红褐色,因此对于彩色滤光片这样需要无色透明的应用领域,一般的聚酰亚胺难以满足<sup>[31]</sup>。聚酰亚胺的带色被公认是由于在大分子主链中交替的二酐残基中的吸电子作用和二胺残基中的给电子作用产生的分子内和分子间的电荷转移络合物所引起的。二胺的给电子能力越强同时二酐的吸电子能力越强,所得到的聚合物颜色就越深。常见的芳香族聚酰亚胺在接近 $440\sim 500\text{nm}$ 左右产生大量的吸收,其主要原因是分子中羰基、苯基等有色

基团的吸收,本来羰基和苯基自身的最大吸收波长在紫外区,但一旦形成芳香族聚酰亚胺,由于共轭,使得吸收向长波偏移(红移),从而在可见光区引起了吸收<sup>[26]</sup>。

从分子设计上,要使聚酰亚胺增加透明性的结构原则是避免或者减少共轭单元,减少分子内和分子间的导电作用。具体的结构设计是(1)引入含氟基团;由于氟原子具有强的电负性,可以分割PI大分子链中具有发色功能的共轭结构,或者破坏共轭的共平面性,从而减少分子内或者分子间电荷转移络合物的形成,是PI对可见光的吸收波长蓝移,因而含氟的聚酰亚胺透光性好,一般呈浅色或无色,众多的研究表明<sup>[32]</sup>,二酐单体的氟化对PI膜的颜色影响要远远大于二酐单体,所以本文中采用含氟的二酐单体;(2)引入体积较大的取代基,如大的侧基结构;(3)在联苯的2,2'位引入取代基以产生非共平面结构,破坏较大范围的共轭;(4)引入脂环结构单元;(5)采用能使主链弯曲的单体,如3,4-二酐和3,3'-二酐,间位取代的二胺等<sup>[28, 26, 33]</sup>。

在本章中采用均苯四甲酸二酐(ODPA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为单体合成了传统的均苯型聚酰胺酸、用含硅的二胺单体(PMDS)-ODPA-ODA缩聚合成了与玻璃具有良好粘黏性的聚酰胺酸硅氧烷、用1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)联苯(TFDAB)与具有不对称结构的2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐( $\alpha$ -BPDA)以及具有对称结构的3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(s-BPDA)合成了具有透明结构的聚酰胺酸。

并通过测定聚酰亚胺预聚物(PAA)的特性黏度,分析讨论了溶剂体系、加料顺序、单体配比、反应温度、反应时间、贮存条件五个因素对聚酰胺酸特定黏度影响,确定了聚酰胺酸合成的较佳工艺条件。

### 3.2 合成路线

#### 3.2.1 ODPA-ODA 的合成路线

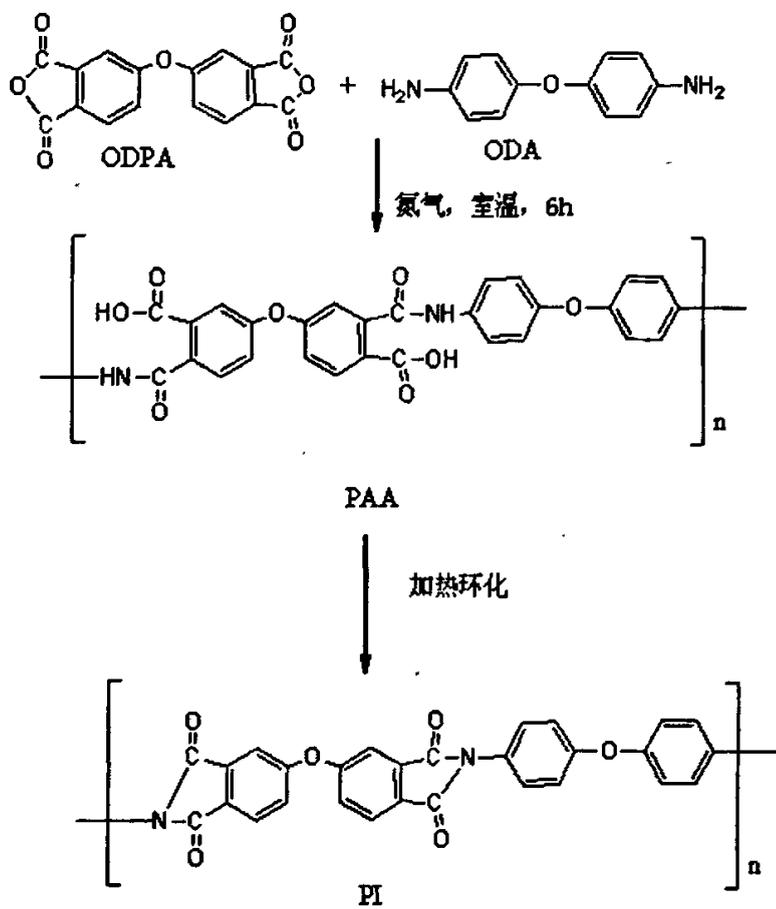


图 3.1 ODPA-ODA 的合成路线

### 3.2.2 PMDS-ODPA-ODA 的合成路线

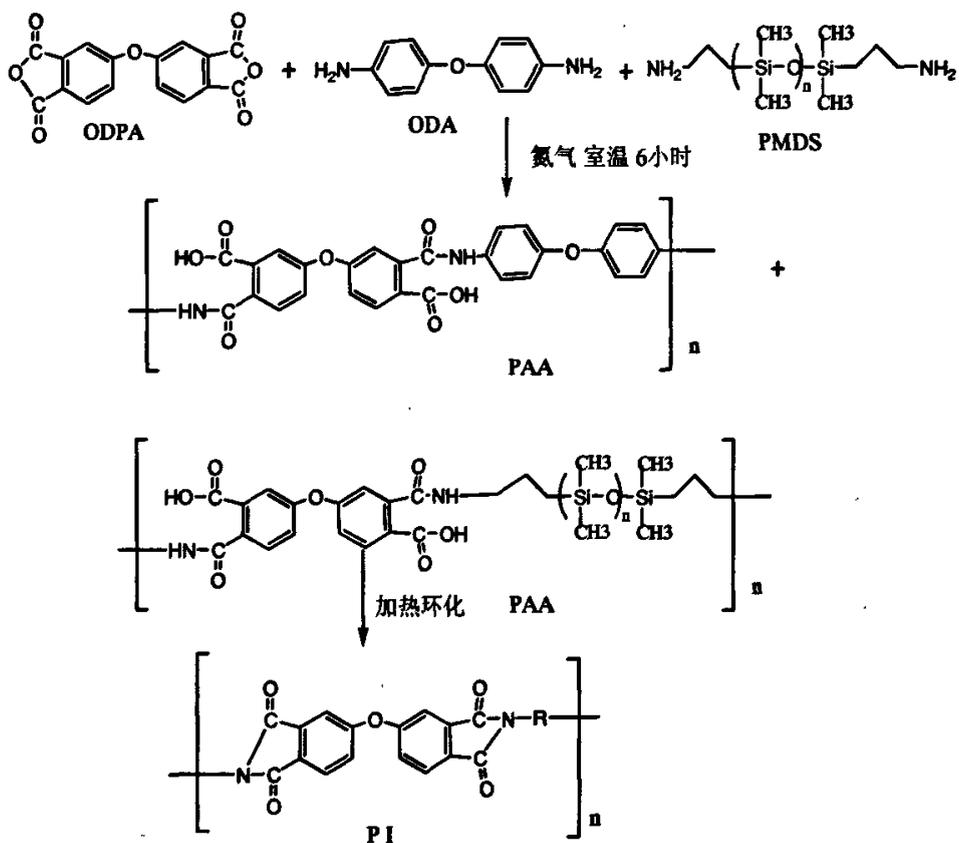
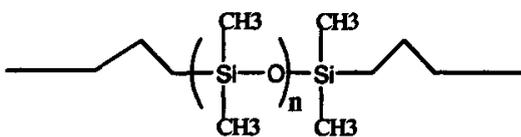
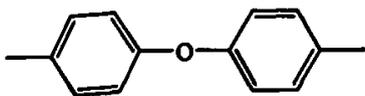


图 3.2 PMDS-ODPA-ODA 的合成路线

其中 R 为



或者



### 3.2.3 TFDAB-BPDA 合成路线

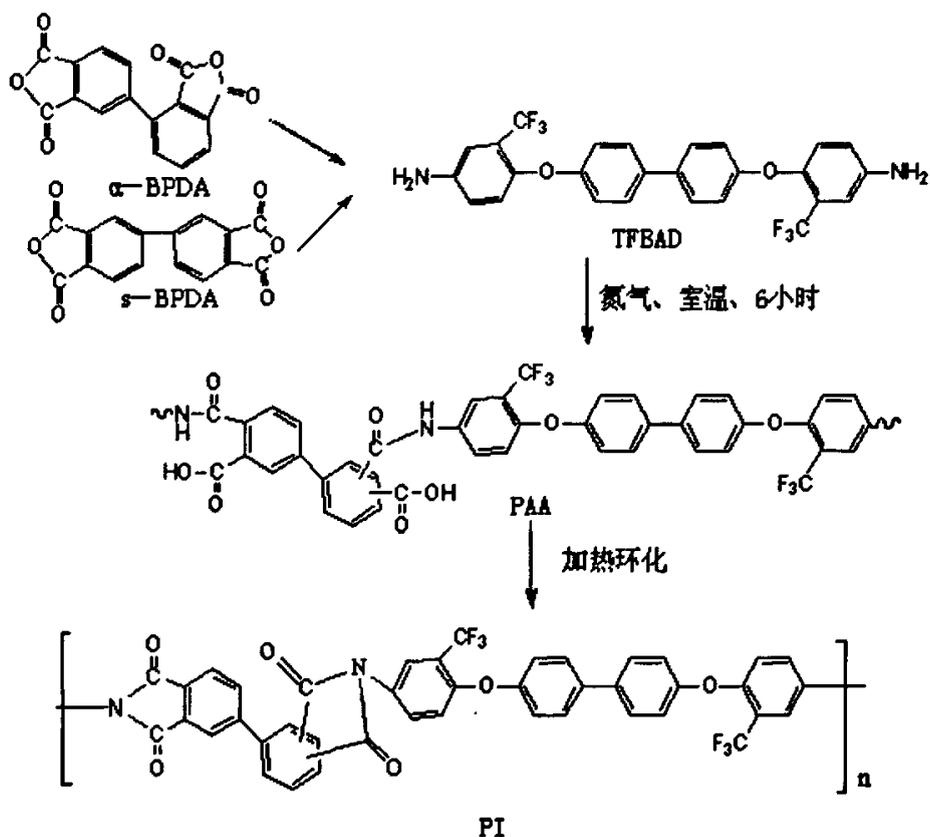


图 3.3 TFDAB-BPDA 合成路线

## 3.3 实验试剂与仪器

### 3.3.1 原料与试剂

本章中所用到的原料和试剂如下

4,4-二氨基二苯醚 (ODA)	化学纯	天津化学试剂厂
均苯四甲酸二酐 (PMDA)	化学纯	天津化学试剂厂
硅氧烷二胺单体 (PDMS)	化学纯	国外进口
3,3,4,4'-四甲酸二酐 (ODPA)	化学纯	上海化学试剂厂
3,3-二甲基-4,4-二氨基二苯甲烷		实验室自制.
N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC)	分析纯	天津化学试剂厂

2, 3, 3', 4' - 联苯四甲酸二酐 ( $\alpha$ -BPDA)	分析纯	天津化学试剂厂
3, 3', 4, 4' - 联苯四甲酸二酐 (s-BPDA)		
N-甲基吡咯烷酮	分析纯	上海试剂厂
丙酮	化学纯	天津试剂厂
乙醇	化学纯	天津试剂厂
1, 4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)联苯(TFDAB)		国外进口

### 3.3.2 实验仪器

三口烧瓶, 磁力搅拌器、电子天平、秒表、吸耳球、移液管、容量瓶、氮气瓶、温度计、恒温数显水浴锅、烘箱、红外光谱仪、乌氏黏度计、KW-4A 旋转台式匀胶器、WS70-1 型红外干燥器、SDTQ600 热重分析仪、超声波粉碎机、HC210122 型热恒温干燥箱、KQ-250DE 超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司)、氮气瓶、HT400-H5KS 材料力学测试仪、UV-900 紫外可见分光光度计(北京第二光学仪器厂)、JJC-I 型润湿角测量仪(长春市光学仪器总厂)、WDP500-C 型平面光栅单色仪(测光仪)、GB/T1040-92 电子万能试验机。

## 3.4 PAA 的制备及其工艺条件的研究

### 3.4.1 PAA 的制备

#### 3.4.1.1 ODPA-ODA(PAA I) 的制备

制备装置如下图所示, 先将反应单体及溶剂放到真空干燥箱中放置 10h, 进行干燥处理。处理完成后, 在室温下, 将一定量的 ODA (或 ODPA) 与溶剂 (DMAC 与 NMP) 加入三口烧瓶中, 通入氮气, 搅拌直至完全溶解, 再按配料比将一定量的二酐 (或二胺) 分批加入, 在低温下搅拌反应, 即得到淡黄色透明的聚酰胺酸溶液, 低温保存待用。

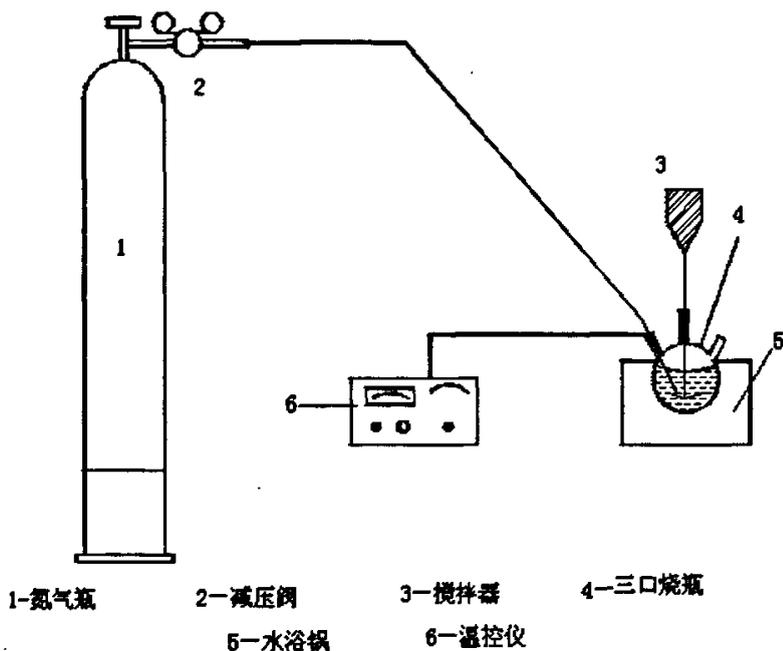


图 3.4 聚酰胺酸合成装置

### 3.4.1.2 含硅聚酰胺酸的制备 (PAAII)

先将反应单体及溶剂放到真空干燥箱中放置 10h, 进行干燥处理。反应装置如图 3.4 所示, 在室温下, 将一定量的硅氧烷二胺单体 (PDMS) 和溶剂 (DMAC 或 NMP) 加入三口烧瓶中, 通入氮气, 搅拌并加入一定量的 ODA 单体直至溶解, 最后分批加入 ODPA, 在低温下搅拌反应生成聚酰胺酸, 低温下保存待用。

### 3.4.1.3 含氟聚酰胺酸的制备 (PAAIII)

先将反应单体及溶剂放到真空干燥箱中放置 10h, 进行干燥处理。反应装置如图 3.4 所示, 在室温下, 将一定量的 TFDAB 二胺单体和溶剂 (DMAC) 加入三口烧瓶中, 通入氮气, 搅拌并加入一定量的  $\alpha$ -BPDA (或者 *s*-BPDA) 分批加入, 在低温下搅拌反应 6h 生成聚酰胺酸, 低温下保存待用。

PAAIII-1:  $\alpha$ -BPDA-TFDAB

PAAIII-2: *s*-BPDA-TFDAB

### 3.4.2 聚酰胺酸合成工艺的研究

#### 3.4.2.1 PAA 特性黏度的测定

聚酰胺酸作为聚酰亚胺的前驱体,其分子量的大小直接影响聚酰亚胺的性能,只有合成高分子量的聚酰亚胺才能得到具有优异综合性能的聚酰亚胺材料

本文中所用的特性黏度的测试原理是生产和实验中最常用的间接测定分子量的方法之一:特性黏度法。特性黏度是测定高聚物分子量的一种简便方法<sup>[34,35]</sup>。该方法根据高聚物溶液中的黏度随分子量的增加而增加的原理测定。在计算黏度的时候经常用到下列几个黏度公式:

$$\text{相对黏度: } \eta_r = \eta / \eta_0$$

$$\text{增比黏度: } \eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_r - 1$$

$$\text{比浓黏度: } \eta_{sp}/c = (\eta_r - 1) / c$$

$$\text{比浓对数黏度: } \ln \eta_r / c = \ln(\eta / \eta_0) / c$$

$$\text{特性黏度 } (\eta) = \lim \eta_{sp}/c = \lim \eta_r/c \quad (c \rightarrow 0)$$

外推法求 $(\eta)$ ,根据黏度对浓度的依赖关系,配置几个不同浓度的溶液,分别测定溶液和纯溶液的黏度,然后计算出 $\eta_{sp}/c$ 、 $\ln \eta_r/c$ ,在同一图上作 $\eta_{sp}/c$ 对 $c$ 、 $\ln \eta_r/c$ 对 $c$ 的直线,两条直线的截距外推至 $c$ 趋向于0,所得的截距便为 $(\eta)$ 。

PAA 的特性黏度用乌氏黏度计测定。温度为 $25^\circ\text{C}$ 。将25ml 纯溶剂DMAC通过乌氏黏度计,在 $25^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中预热10min左右,测定溶剂流经的时间,连续测试三次,每次误差不超过0.5s,取三次的平均值 $t_0$ 。

称量1.5g左右的聚酰胺酸溶于DMAC中,配置为25ml的稀溶液,将此稀溶液导入乌氏黏度计中并在恒温水浴锅中恒温十分钟左右,测定溶液三次的流经时间,连续测量三次,每次误差不超过0.5s,取三次的平均值为 $t$ 。

测试出四个不同浓度下溶液的流出时间 $t$ ,计算出 $\eta_{sp}/c$ 、 $\ln \eta_r/c$ 。由四点定线法做出 $\eta_{sp}/c$ 对 $c$ 、 $\ln \eta_r/c$ 对 $c$ 图,由外推法得出 $(\eta)$ 。

#### 3.4.2.2 溶剂体系对 $(\eta)$ 的影响

本文采用N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)和N-甲基吡咯烷酮(NMP)做溶剂,

其他条件不变，测定 PAA 的  $\eta$ ，PAA I 标记为  $\eta_1$ ，PAA II 标记为  $\eta_2$ 。PIII 标记为  $\eta_3$ 。聚合所得到的 PAA 溶液的特性黏度对比如下表

表 3.1 溶剂对聚酰胺酸特性黏度的影响

溶剂	$(\eta)_1$ (dL/g)	$(\eta)_2$ (dL/g)
DMAC	1.18	0.96
NMP	0.98	0.89

### 3.4.2.3 加料方式对 $(\eta)$ 的影响

合成聚酰胺酸的加料方式按照单体加料顺序可以分为三种：1 正加料法，即二胺溶于溶剂中，向反应混合物中加入二酐；2 反加料法，即二酐溶于溶剂中，向反应混合物中加入二胺；3 交替加料法，即二胺与二酐同时加入。在实验和生产中，第三种方式很少采用。为了确定正加料和反加料顺序对实验的影响，分别采用了两种加料法，在相同反应条件下：溶剂为 DMAC、浓度为 15%、反应温度为 20℃、反应时间为 6h、二酐与二胺的摩尔比分别为 1.00、1.01、1.02 进行缩聚反应，测定 PAA 的  $\eta$ ，结果如表 3.2 所示。

表 3.2 加料顺序对聚酰胺酸特性黏度的影响

加料方式	二酐与二胺摩尔比	$(\eta)_1$ (dL/g)	$(\eta)_2$ (dL/g)
正加料	1.000	1.18	0.96
	1.010	1.29	1.15
	1.020	1.57	1.48
反加料	1.000	0.55	0.48
	1.010	0.61	0.57
	1.020	0.69	0.62

### 3.4.2.4 单体配比对 $(\eta)$ 的影响

在合成聚酰胺酸的反应中，必须严格保证单体的等当量，才能得到高分子量的聚合物，任何因素引起的单体当量的偏高必然会导致聚合物分子量的下降。引起

单体当量偏离的原因有单体的纯度、实验的精度、及体系中存在的副反应。在这几个因素中前两个可以通过单体提纯和提高精度来减少影响。而在体系中存在以下几个副反应：

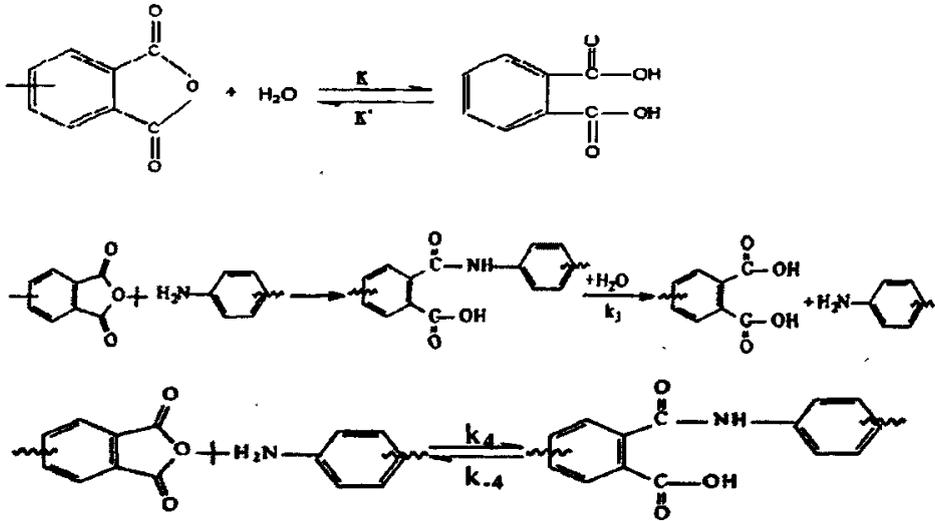


图 3.5 预聚反应中的副反应

上述反应以及二酐和溶剂络合的副反应的存在破坏了单体的等当量。

在本试验中我们采用正加料法，反应条件相同：浓度为 15%，温度为 20℃，反应时间为 6h，二酐与二胺的摩尔配比为 0.980、0.990、1.000、1.010、1.020、1.030、1.040 进行缩聚反应。测得特性黏度结果如下表所示：

表 3.3 二酐与二胺摩尔比对聚酰胺酸特性黏度的影响

二酐对二胺的摩尔比	$\eta_1$ (dL/g)	$\eta_2$ (dL/g)	$\eta_3$ (dL/g)
0.98	0.67	0.59	0.52
0.99	0.81	0.72	0.68
1.00	1.18	0.96	0.89
1.01	1.46	1.15	1.02
1.02	1.59	1.48	1.26
1.03	1.44	1.34	1.21
1.04	1.28	1.19	1.17

### 3.4.2.5 反应温度对 ( $\eta$ ) 的影响

二酐与二胺的开环聚合反应是放热反应,反应温度低有利于提高聚酰胺酸溶液的分子量。在本章中,在不同的温度条件下进行共聚反应。采用正加料法二酐与二胺的摩尔比为 1: 1.02,反应时间为 6h,研究反应温度对反应所得的聚酰胺酸特性粘度 ( $\eta$ ) 的影响,其结果如下表所示:

表 3.4 反应温度对聚酰胺酸特性黏度的影响

反应温度(°C)	( $\eta$ ) <sub>1</sub> (dL/g)	$\eta_2$ (dL/g)	$\eta_3$ (dL/g)
0	2.08	1.95	1.89
10	1.72	1.61	1.52
20	1.59	1.48	1.22
40	0.56	0.48	0.84
60	0.89	0.80	0.79

### 3.4.2.6 反应时间对 ( $\eta$ ) 的影响

只有保证了充分的时间反应才能是聚合完全,得到高聚合度的聚酰胺酸溶液,对于不同单体,合成聚酰胺酸的时间在一到十多个小时不等<sup>[36-37,38]</sup>,长短相差很大,为了在保证合成高分子量的聚酰胺酸的同时又能提高效率,本章对聚酰胺酸溶液特性粘度随时间的变化做了分析研究,二酐与二胺的摩尔比为 1.02: 1,浓度为 15%,反应温度为 25°C,反应时间分别为 2h、4h、6h、8h、10h、12h。测试对相应所得的聚酰胺酸特性粘度。所得结果如下图所示

表 3.5 反应时间对聚酰胺酸特性黏度的影响

反应时间 (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\eta_1$ (dL/g)	0.40	0.69	1.05	1.31	1.47	1.59	1.42	1.56	1.55
$\eta_2$ (dL/g)	0.33	0.60	0.95	1.23	1.45	1.48	1.46	1.47	1.46
$\eta_3$ (dL/g)	0.30	0.53	0.85	1.05	1.18	1.23	1.26	1.31	1.35

### 3.4.2.7 储存条件对 ( $\eta$ ) 的影响

在实验中发现储存条件对聚酰胺酸的特性粘度有很大的影响,为了研究聚酰胺

酸溶液的储存稳定性, 对 PAA I (反应温度为 25℃, 反应时间为 6h, 二酐与二胺的摩尔配比 1.02: 1, 起始特性粘度为 1.59dL/g) 的聚酰胺酸溶液做了储存时间和储存温度对特性粘度的影响做了实验, 结果如下表所示:

表 3.6: 储存时间及温度对聚酰胺酸特性粘度的影响

项目	0d	5d	15d	30d	45d	60d	75d	90d
0℃	1.59	1.56	1.50	1.45	1.38	1.31	1.27	1.23
5℃	1.59	1.51	1.42	1.34	1.25	1.19	1.12	1.06
20℃	1.59	1.43	1.35	1.16	1.09	1.01	0.93	0.86

### 3.4.3 小结

#### 3.4.3.1 溶剂的选择

从表 3.1 可知相对于 NMP, 在 DMAC 溶剂体系中聚合所得到的 PAA 的特性黏度较大。原因可能是 NMP 溶剂本身的表观黏度就比 DMAC 大很多 (可以从纯溶剂的流出时间对比出来), 因此反应时后来加入的二酐单体在 NMP 中的扩散速度相对比较慢, 使得在相同的反应时间内, 二酐在 NMP 中没有与二胺的反应不如 DMAC 中的充分, 所以使得 PAA 的特性黏度较小。因此, 本论文采用 DMAC 作为溶剂, 同时, DMAC 价格也相对低一些。

#### 3.4.3.2 加料方式的选择

由表 3.2 我们可知, 加料方式对聚酰胺酸溶液的分子量有很大的影响, 在相同的反应条件下, 正加料法所得的 ( $\eta$ ) 均大于反加料法所得的 ( $\eta$ ), 说明正加料法优于反加料法。这主要是由于反加料法中, 由于二酐过量, 导致聚酰胺酸中的有孤对电子 N 有向吸电子 C 进攻的趋势, 这种趋势使得聚酰胺酸溶液中的分子链发生了断裂, 得不到高分子量的聚酰胺酸溶液。该过程如下图所示:

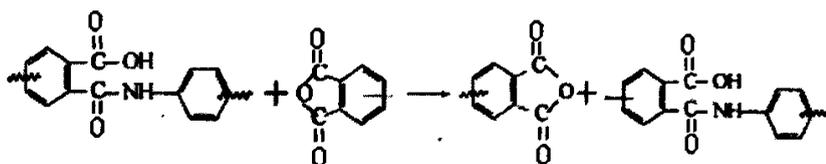


图 3.6 聚酰胺酸分子的断裂

### 3.4.3.3 二酐与二胺摩尔比的选择

从表格 3.3 中的数据，可得到下面的趋势图：

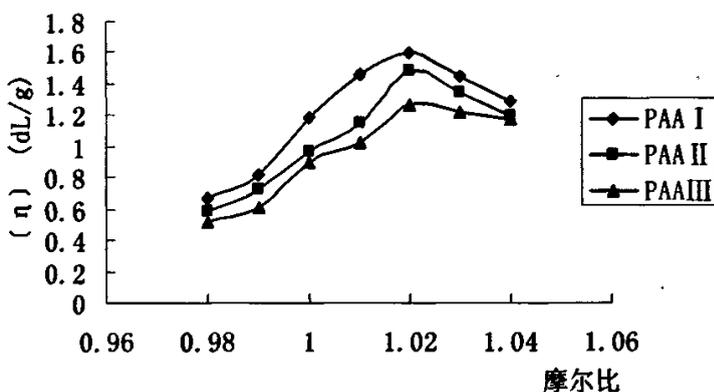


图 3.7 二酐与二胺摩尔比对粘度的影响

从上图可以看出，随着二酐和二胺摩尔比的增加，聚酰胺酸溶液分子量也逐步增加，当摩尔比为 1.02 时，特性黏度达到最大值，也就是说聚合物的分子量达到了最大值。当摩尔比进一步增大时，特性黏度反而减小。除去纯度和仪器精度的影响，可见二酐的水解和二酐与溶剂的络合在副反应中占有主导地位，必须适当增加二酐的量才能弥补其损耗，又由于分子末端是羧基的聚合物分子比分子末端是胺基的聚合物分子稳定性高，<sup>(39)</sup> 二酐与二胺的摩尔比为 1.02:1 时为最佳摩尔配比，可使分子量达到最大值。

### 3.4.3.4 反应温度的选择

从表格 3.4 的数据，可以得到下图，由图可知，在 0℃ 的时候所得到的聚酰胺酸的特性黏度最大，说明在低温下反应时，反应的平衡常数 K 较大，反应程度较深。随着温度的升高，聚酰胺酸溶液的特性黏度开始下降。但是对于 PAA I 及 PAA II，

在所做的几个温度中,最低特性黏度值并非出现在 60℃,而是 40℃,分析原因可能是因为温度对反应平衡常数  $K$  和反应速率常数  $k$  同时产生影响,综合副反应的存在,只是在 40℃左右聚酰胺酸的特性黏度变为很小,分子量最低.对于第三个反应体系,可能也存在这样的一个使反应特性黏度最小的温度(高于 60℃)。

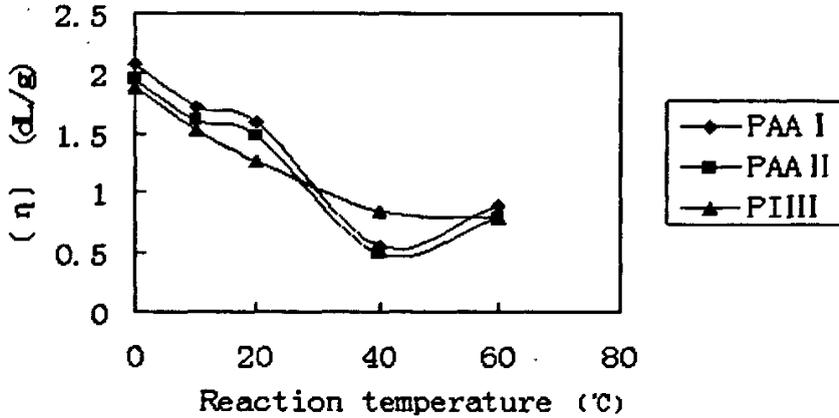


图 3.8 反应温度对特性粘度的影响

但有一点值得注意的是,虽然在 0℃能够得到分子量很高的预聚物,但是由于该反应是个放热反应,因此在实验室合成中该温度不容易控制,且生成的聚酰胺酸溶液的粘度太大而导致搅拌困难.综合考虑,本试验采用 20℃作为反应温度.

#### 3.4.3.5 反应时间的选择

在所做的单因素实验中,不同反应时间对特性粘度的影响如图 3.9 所示。

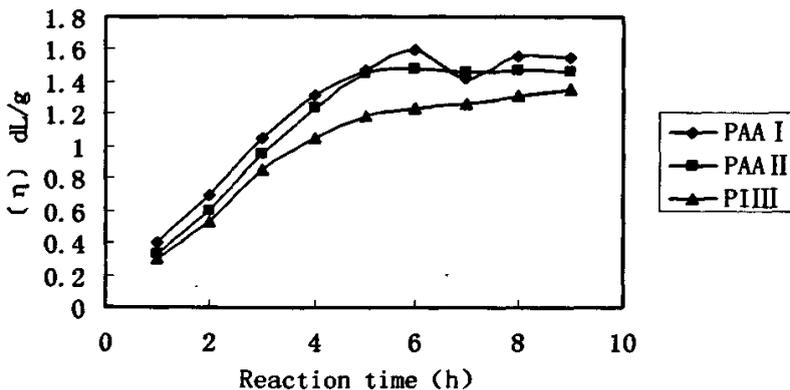


图 3.9 反应时间对特性粘度的影响

从图 3.9 我们可见,随着反应时间的增加,特性粘度的增长很快.经过约 6h

左右, PAA I 与 PAA II 都达到了最大的特性黏度值。延长反应时间则 PAA II 的特性黏度基本不再变化, 趋于平稳, 这符合聚合反应动力学的理论。该单因素说明 6h 的反应时间对这两个反应已经够了, 而 PIII 的特性黏度则稳步增加, 可见对于第三个反应还可以继续增长时间得到特性黏度更高的聚合物。值得注意的是 PAA I 在达到最大特性黏度后增长反应时间, 其特性黏度反而有所下降, 究其原因: 可能是随着体系粘度的增加, 低聚物的活动能力变弱, 互相聚合的速度降低, 而降解的逆反应倾向增加。

由此对共聚反应的时间设定为 6h, 这是对于 PAA I 与 PAA II 基本已经反应完全, 对于 PIII, 虽然在 6h 内反应没有彻底完成, 但是特性粘度的增长十分的缓慢, 说明该反应时间也是合理的, 而且在后续的薄膜制备过程中也先显示反应 6h 所得的预聚物具有良好的成膜性。

### 3.4.3.6 贮存条件的选择

从上面的贮存条件对特性粘度的影响实验可以得图 3.10。

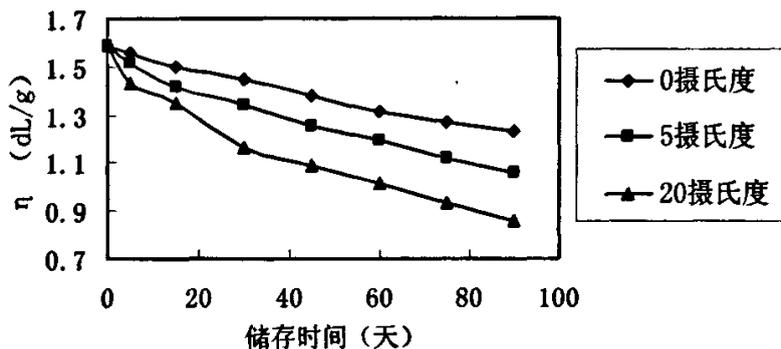
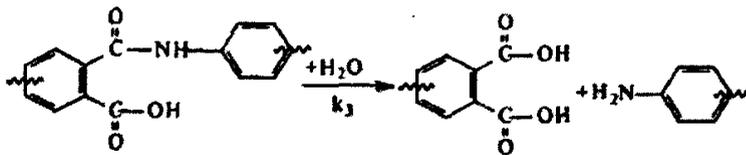
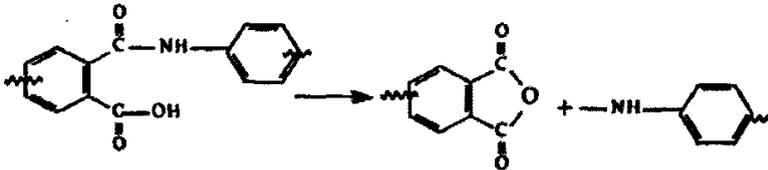


图 3.10 贮存时间对特性粘度的影响

由图可见聚酰胺酸的特性浓度  $\eta$  随着贮存时间的延长而逐步降低。储存温度对聚酰胺酸的稳定性有很大的影响。在低温条件下  $\eta$  随贮存时间的变化较小。温度提高, 则特性粘度  $\eta$  的下降速率加快。说明温度提高加速了聚酰胺酸溶液分子的降解: 一是水分子与聚酰胺酸溶液中的酰胺链节作用, 温度升高反应速率增大, 水解加快, 导致聚合物链降解, 反应方程式如下表示:



二是聚合物逆反应的存在,<sup>(17)</sup>如下所示:



由于聚合逆反应的存在,即使聚酰胺酸溶液中的水分为0,随着贮存时间的延长,聚酰胺酸溶液分子中会反复频繁按上式进行分子链断裂反应,只有部分分解产物会再进行聚合反应,体系只能在贮存条件下实现一新的平衡后,聚酰胺酸分子量才趋于一定值<sup>(40-42)</sup>。也就是说聚酰胺酸溶液的数均分子量趋向定值,但相对应的重均分子量 $M_w$ 会明显下降,当达到保存温度下的在平衡后才保持不变。

由于聚合反应是放热反应,而降解反应是吸热反应,温度升高平衡移向降解反应方向,分子量也趋于降低。同时,降解产生的酰基又进一步水解与水反应生成酸,降低了体系中的酰基的含量,使平衡进一步右移,分子量进一步下降。温度的升高使酰基的水解速度加快,降解速度更快,所以导致温度高时预聚物的特性粘度 $\eta$ 下降速率较快。

因此合成的预聚物应该放在冰箱内密封保存。

### 3.5PI 薄膜的制备与性能测试

#### 3.5.1 PI 薄膜的制备

聚酰亚胺薄膜的制备有两种方法,其一是通过聚酰胺酸溶液成膜然后再热酰亚胺化;其二是聚酰亚胺溶液直接成膜。本章中采用的是第一种办法。

该章中将上述所制得的聚酰胺酸溶液加热进行脱水环化制得薄膜。将 ODPA-ODA (反应温度为 20℃、溶剂为 DMAC、二酐与二胺的摩尔配比为 1.02:1、反应时间为 6h) 预聚物所成的膜记为 PI I; 将 ODA-PMDS-ODPA 预聚物(反应温度为 20℃、溶剂为 DMAC、二酐与二胺比例为 1.02:1、反应时间为 6h) 所制得

的薄膜记为 PI II；由 TFDAB—BPDA 预聚物所制得的薄膜标记为 PI III。

### 3.5.1.1 玻璃基板的预处理

为了清除吸附在玻璃表面的各种杂质或油污，玻璃基板要经过清洗后才能涂胶，清洗作用的一方面是要除去沾染的污染物的避免对薄膜的性能造成不良的影响，另一方面也可以起到改善玻璃基板表面性能增强其与加工过程中实验用的材料之间的亲和力，所以玻璃基板的干净程度对薄膜的制备工艺极为重要。<sup>[9]</sup>在实验中我们发现在没有经过彻底清洗的玻璃上涂胶，干燥后的 PI 薄膜质量明显要比彻底清洗后涂胶的薄膜差。

润湿角测量仪是一种测量液体对固体表面粘附润湿程度的仪器，我们可以通过测量润湿角来判定几种聚酰胺酸预聚物对玻璃的吸附程度的好坏。

资料显示，当玻璃与水的润湿角小于 8 度的时候表示基板清洗干净<sup>[9]</sup>。

#### 1 润湿角的测定：

采用润湿角测量仪测量润湿角。滴一滴蒸馏水于待测表面上，通过透镜，使液珠的一端边缘和分划板刻度中心重合，再使动分划板的刻线通过中心和液滴边缘相切。即可读得动定分划板之间的夹角，即为所需测的润湿角。

#### 2 玻璃基板的清洗过程

首先在超声波清洗器中用自来水清洗，温度设定为 30℃下，洗涤 5min 后，休息 3min，重复操作 5 次。

其后，取出玻璃片于快速流动的自来水中冲洗上 3min，后置于乙醇中，于超声波清洗仪器中清洗，温度设定为 50℃下，洗涤 5min 后，休息 3min，重复操作 3 次。

按照上述方法方丙酮中清洗。

然后，将玻璃片置于超纯水中，与超声波清洗仪器中清洗，温度设定为 50℃下，洗涤 5min 后，休息 3min，重复操作 3 次。

最后，将玻璃片后放入烘箱里烘烤 1h。

按照以上流程洗涤出来的玻璃基片润湿角在 8 度以下，符合镀膜的要求。

#### 3 预聚物对玻璃的粘化附着性测试

在上述洗净干燥的玻璃上滴上 PAA 溶液，测量其润湿角。所得结果如表 3.7

所示。

表 3.7 样品润湿角

样品编号	润湿角
PAA I	30
PAA II -1	21
PAA II -2	16
PAA II -3	13
PAA II -4	11
PAA III	20

### 3.5.1.2 PAA 的涂胶与干燥

先打开台式匀胶机的电源，将清洗好的干燥的玻璃基片吸附在吸片器上，再打真空泵的电源，直至基片被吸牢固；设定旋转所需要的时间和速度，打开开关把预备好的 PAA 预聚物快速滴到玻璃片中心；待机器旋转结束，关掉真空泵的电源，把玻璃基片取下，顺速放入红外干燥器中干燥半个小时左右，此步骤是为了把溶液中的极性溶剂蒸发掉。然后放入 TORCH AW-3 干燥器中进行加热，升温分为四个阶段：80℃0.5h、120℃1h、150℃0.5h、230℃4h，分别取样分析。升温加热过程使 PAA 分子内脱水环化，形成环状结构，从而得到聚酰亚胺薄膜。

### 3.5.2 PI 的红外分析

对于合成聚酰亚胺过程中各种的测量方法中，最常用的是使用红外光谱<sup>(43)</sup>。一般来说，芳香族聚酰亚胺的存在可以用的吸收峰来表示。其中 1780  $\text{cm}^{-1}$  以及 1380  $\text{cm}^{-1}$  是确定酰亚胺化的最常用的波数<sup>(44)</sup>。

表 3.11 列出了各吸收峰的归属：

表 3.11 聚酰亚胺有关化合物的红外吸收光谱

基团	吸收带/ $\text{cm}^{-1}$	强度	来源
	1780	强	C=O 不对称伸展
芳香酰亚胺	1720	很强	C=O 对称伸展

	1380	强	C-N 伸展
	725	弱	C=O 弯曲
	1750~1820	强	亚胺基内酯
异酰亚胺	1700	中等	亚氨基内酯
	921~934	很强	亚胺基内酯
	2900~3200	中等	COOH 和 NH <sub>2</sub>
酰胺酸	1710	强	C=O(COOH)
	1660	强	C-NH
C-F	1100~1200	强	C-F 的振动
	1275~1245	强	Si-Me 的振动
	1260	弱	Me <sub>2</sub> SiO (D) 的振动
聚硅氧烷中	1130~1000	强	Si-O-Si (低聚合度时为一个峰, 聚合度高时, 峰变宽且复杂.)
	1090~1020	强	(Me <sub>2</sub> SiO), 线状在此处有两个很强的吸收峰, 强度相近

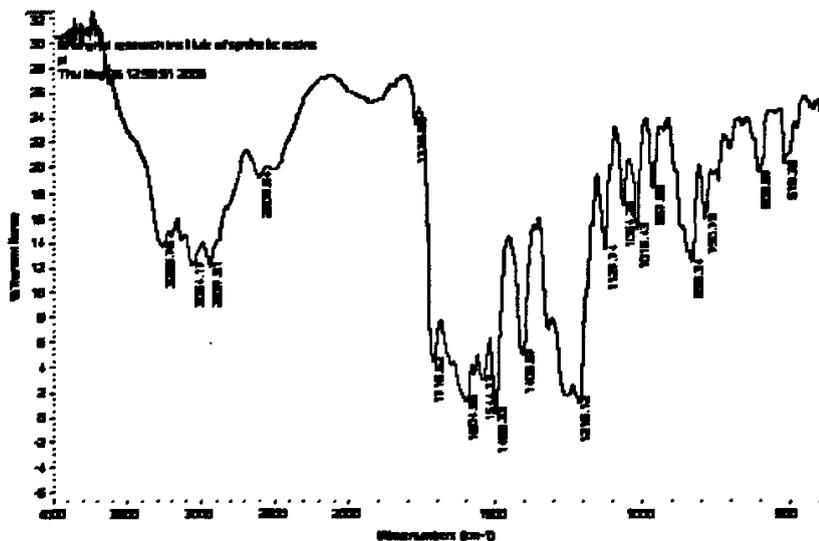


图 3.12 PMDS-ODPA-ODA 反应前的红外图

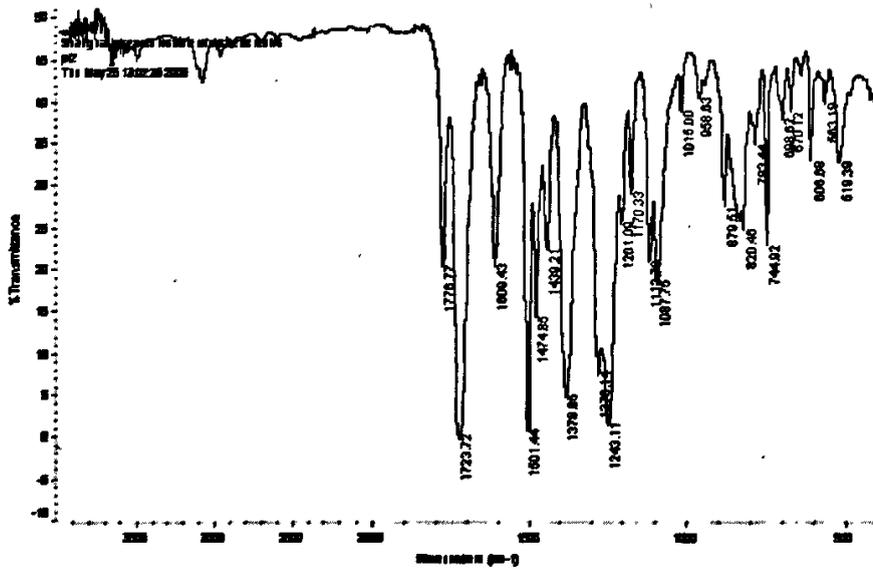


图 3.13 PAA II (PMDS-ODPA-ODA) 预聚物的红外图

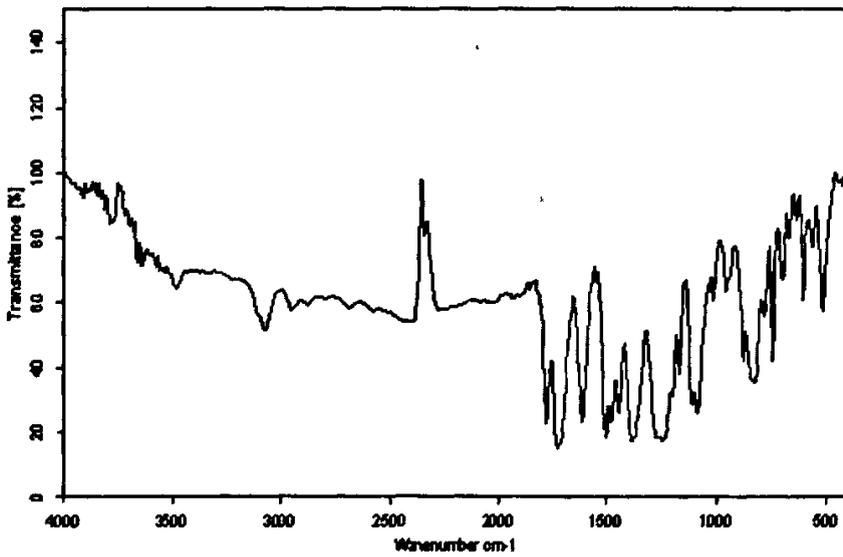


图 3.14 PI II (PMDS-ODPA-ODA) 聚酰亚胺的红外图

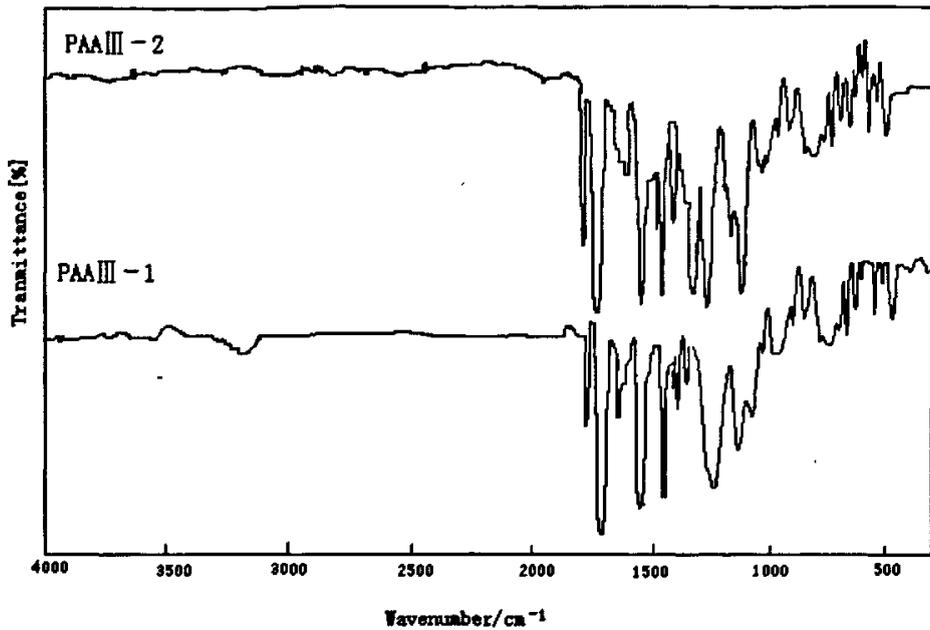


图 3.15 PIII 含氟聚酰亚胺的红外光谱图

从图 3.12 与 3.13 的比较可以看出, 3.13 中出现了  $1710\text{cm}^{-1}$  的强吸收峰 ( $\text{C}=\text{O}$  羰基伸展振动)、 $1660\text{cm}^{-1}$  的吸收峰 ( $\text{CONH}$  振动)、 $1550\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{NH}$  的振动)。这些特征吸收峰与文献值基本吻合, 表明成功合成了  $\text{PMDS}-\text{ODPA}-\text{ODA}$  聚酰胺酸。

把  $\text{PMDS}-\text{ODPA}-\text{ODA}$  预聚物阶段升温加热, 热环化后得到 PI 膜, 其红外谱图如 3.14 所示, 对比 3.14 与 3.13, 可见上述聚酰胺酸的特殊吸收峰基本消失, 而出现了新的聚酰亚胺的吸收峰:  $1780\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  的不对称振动)、 $1720\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  的不对称振动)、 $725\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  的弯曲振动)、 $1380\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{N}$  的振动)。结果与文献值相吻合, 说明 PAA 已经脱水环化转变成为 PI。

图 3.15 为  $\text{TFDAB}-\text{BPDA}$  合成的聚酰亚胺的红外谱图, 从该图中可以明显观察到聚酰亚胺环在  $1780\text{cm}^{-1}$  的吸收峰 ( $\text{C}=\text{O}$  的不对称振动)、 $1720\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$  的不对称振动)、 $1380\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰 ( $\text{C}-\text{N}$  的振动), 此外还观察到  $1100\sim 1200$  范围内比较强的  $\text{C}-\text{F}$  键的伸缩振动峰。上述结果同样表明已经比较成功的制备了  $\text{TFDAB}-\text{BPDA}$  的 PI 膜。

### 3.5.3 PI 的热失重分析

由于聚合物的热分解往往伴随着重量的变化, 所以对聚合物的耐热性评价最常

用的方法就是热重测定法 (TG)，这是一种典型的热分析方法。样品的热失重升温速率为 10°C/min，氮气氛围，测定聚酰亚胺的玻璃化温度。

样品的热失重数据如表 3.9 所示。

表 3.9 样品的热失重数据

样品序号	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	W (%)
PI I	327.8	432.5	540.1	65.8
PI II	300.5	278.9	480.2	55.4
PIII-1	285.2	472	505.3	63.2
PIII-2	296.6	476	519.2	64.5

其中  $T_g$  为样品的玻璃化温度、 $T_d$  为样品的起始热解温度、 $T_{10\%}$  为失重 10% 的时候的温度、W (%) 为 800°C 时的残余质量分数。

所得曲线如图 3.16~3.19 所示。

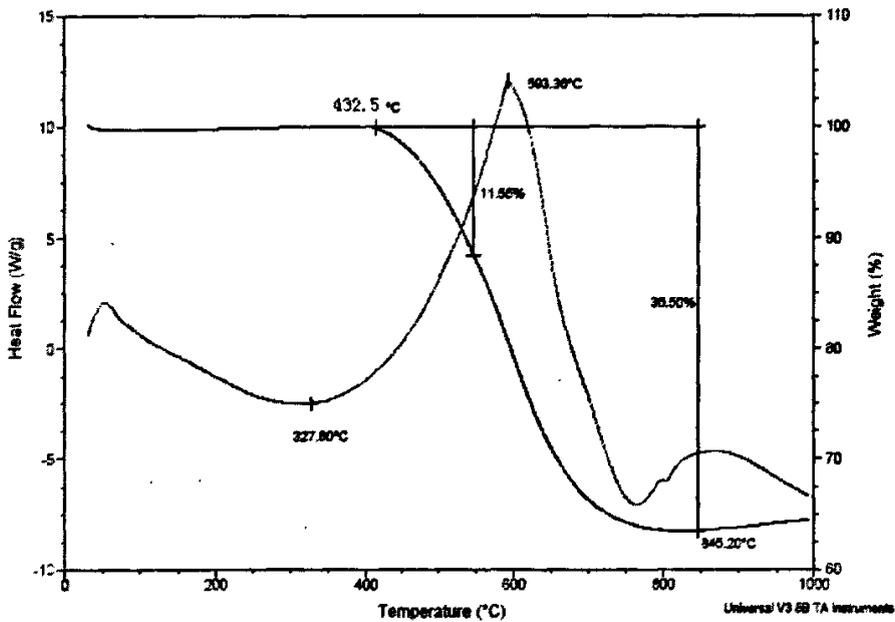


图 3.16 PI I 的 TGA 与 DSC 图

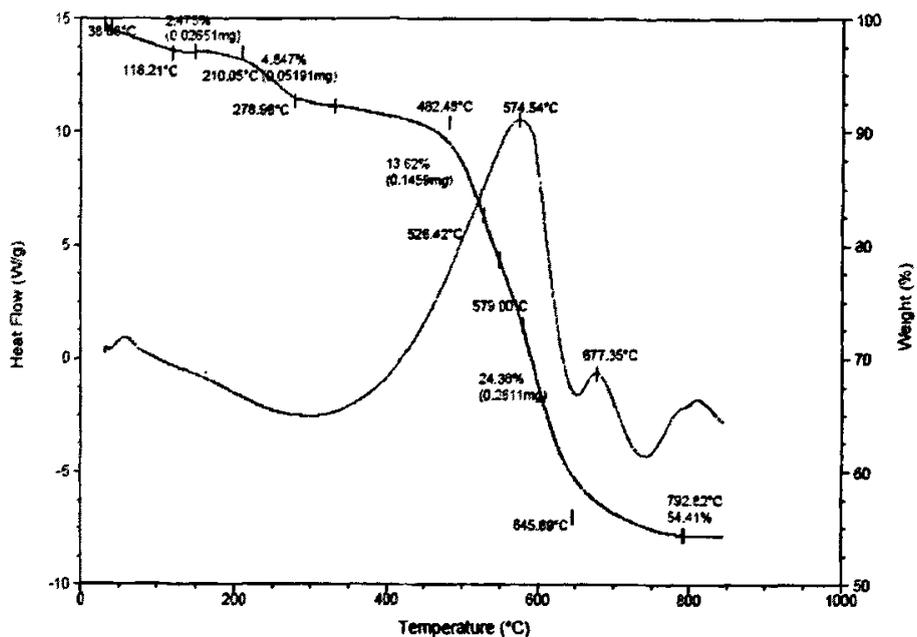


图 3.17 PI II 的 TGA 与 DSC 图

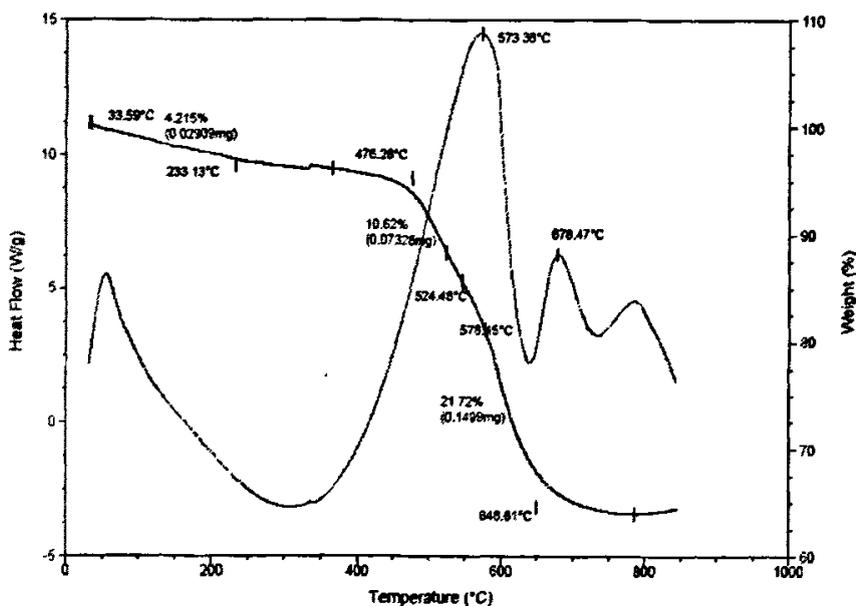


图 3.18 PI III-1 的 TGA 与 DSC 图

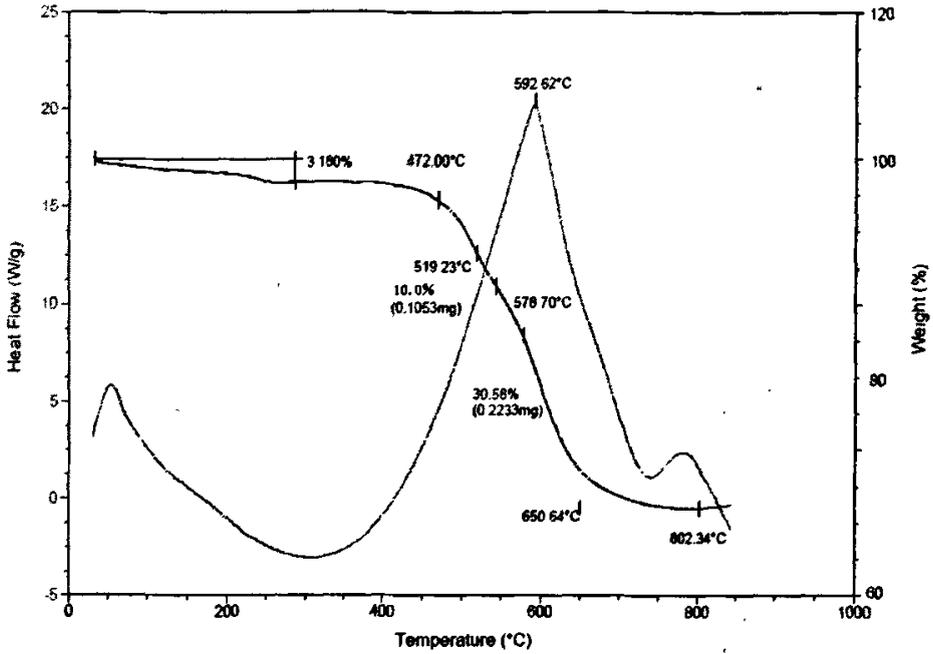


图 3.19 PI III-2 的 TGA 与 DSC 图

### 3.5.4 PI 薄膜的透明性

聚酰亚胺薄膜的透明性对彩色滤光片的性能指标要求非常重要，只有制得高透率的树脂薄膜，才能制得性能优良的滤色片。

#### 3.5.4.1 测试原理

当光线透过玻璃，一部分光线被玻璃表面反射，一部分吸收，三者关系如下：

$$\tau + R + K = 1 \quad (\text{透光系数, 反射系数, 吸收系数})$$

聚酰亚胺树脂对不同波长的光选择性吸收，对光的不同波长与其对应的透光率关系曲线称为薄膜的透射光谱的曲线。一般采用透光率表示，薄膜的透光率是通过薄膜的光流强度和透射在薄膜表面上的光流强度之比<sup>[45]</sup>。

$$\tau = I/I_0 * 100\%$$

如果光透过任意厚的玻璃，总得透光率为

$$T = \tau^d = I/I_0 * 100\% = \frac{\int_0^{\infty} I_{\lambda} V_{\lambda} T_{\lambda} D_{\lambda}}{\int_0^{\infty} I_{\lambda} V_{\lambda} D_{\lambda}}$$

式中：T——透过物体的光通量

$I_0$ ——射到物体的光通量

$I_\lambda$ ——A光源的分谱辐射强度

$V_\lambda$ ——视觉相对光谱灵敏度

$T_\lambda$ ——单色光透射比

由于可见光的波长范围为 380~780nm,所以透光率可用波长区间求和进行计算:

$$T_{\text{总}} = \sum_{380}^{780} I_\lambda V_\lambda T_\lambda \Delta\lambda$$

#### 3.5.4.2 测试方法

用 UV-900 紫外可见分光光度计测试聚酰亚胺薄膜的透光率。

由于 UV-900 紫外可见分光光度计主要是为了测定溶液的透射比而设定的。没有薄膜样品的固定架,样品的位置难于固定,分光光度计设计严格要求样品必须垂直与光束方向,因此斜放容易引起操作失误。但是垂直放置后,由于样品与光源的距离不同也会引起操作失误,经过了多次测试,找到了最佳位置,加工样品固定架,减少了测量的失误。

测试操作步骤如下:

- 安装仪器后,检查样池位置,使其处在光路中,关好样品室门,打开仪器电源开关,方式选择指示灯在透射比位置,预热 10min
- 按需要调节波长旋钮,使波长显示窗显示所需波长值
- 按(方式选择)键使透射指示灯亮,并使空白在光路中,按(100%)键调到 100%,当显示窗显示为 100.0 即表示调好
- 打开样品室门在样池中放挡光片,关闭室门,看显示窗是否为零,否则调零。
- 关上样品室门取走挡光片,显示窗应为 100.0,否则重调。
- 打开室门,把被测树脂薄膜样品依次放入光路中,关上室门,测出不同波长的透射比值。

测量所得的各种样品的透射比(见表 3.10)。

表 3.10 样品的透射比

序号	波长 (nm)	PI I (%)	PI II (%)	PIII-1 (%)	PIII-2 (%)
1	360	2.3	12.5	18.4	2.1
2	370	2.5	38.4	45.6	5.9
3	380	5.8	48.5	62.5	10.5
4	390	9.5	56.5	69.1	30.6
5	400	20.4	64.2	73.5	38.9
6	410	26.5	69.7	78.8	48.6
7	420	30.6	73.2	81.5	60.1
8	430	42.5	75.6	82.3	64.5
9	440	45.6	77.1	83.0	66.3
10	450	48.6	78.8	83.5	67.8
11	460	49.5	79.6	84.1	68.2
12	470	49.8	79.7	84.6	69.5
13	480	50.2	79.8	84.8	70.1
14	490	50.6	79.9	85.2	70.5
15	500	50.8	79.8	85.8	70.6
16	510	51.2	80.1	86.3	70.8
17	520	51.6	80	86.9	70.8
18	530	51.7	80.3	87.2	71.0
19	540	52.4	80.4	87.8	71.2
20	550	53.1	80.7	88.2	71.3
21	560	53.5	80.6	89.0	71.2
22	570	53.4	80.9	89.6	71.9
23	580	53.6	81.0	90.1	72.2
24	590	53.7	81.2	91.5	73.5
25	600	53.9	81.2	92.1	73.6
26	610	54.2	81.4	92.9	73.8
27	620	54.3	81.3	93.6	73.9

28	630	54.6	81.5	94.1	74.0
29	640	54.8	81.6	94.8	74.0
30	650	54.9	81.8	95.2	74.1
31	660	55.0	81.9	95.3	74.0
32	670	55.1	81.7	95.6	74.2
33	680	55.0	81.8	95.9	74.1
34	690	55.6	82.0	96.2	74.3
35	700	55.5	82.0	96.5	74.5
36	710	55.5	82.1	96.6	74.6
37	720	55.8	82.0	96.5	74.5
38	730	55.7	82.2	96.8	74.7
39	740	55.9	82.1	96.7	74.8
40	750	55.7	82.3	96.4	74.6
41	760	55.8	82.4	96.7	74.7
42	770	55.9	82.3	96.4	74.8
43	780	56.0	82.5	96.5	75.0

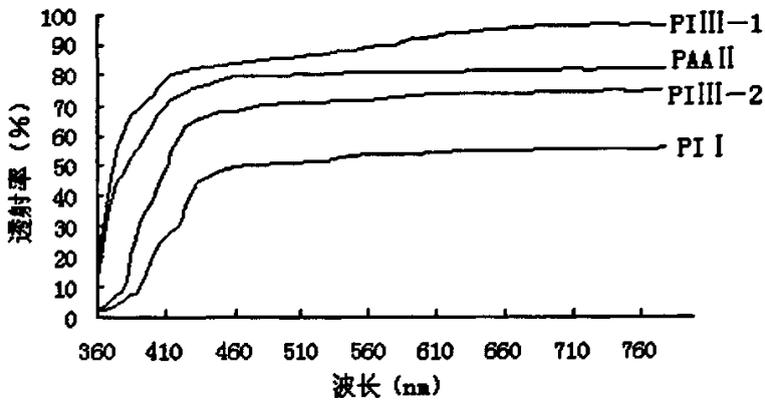


图 3.20 样品的透过率

### 3.5.5 聚酰亚胺膜的力学性能

树脂膜力学性能也是影响 CF 品质性能的一个重要因素。

本文中用聚酰亚胺薄膜在 GB/T1040-92 电子万能试验机上测试 PI 薄膜的强度。图 3.12 为各薄膜样品的强度比较：

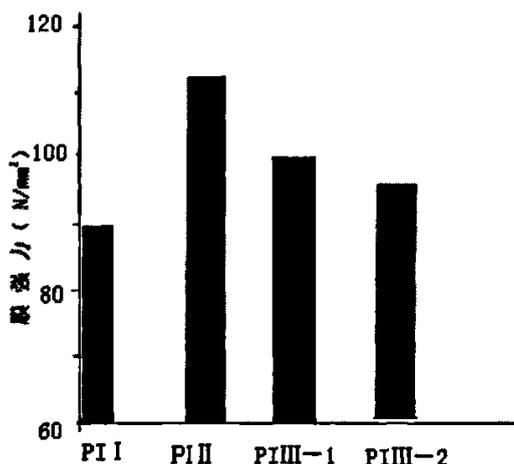


图 3.21 薄膜样品的强度比较

### 3.5.6 小结

通过对薄膜的性能测试实验得出如下结论：

- 1 通过红外特征吸收峰的分析可知：成功制得了 PAA 预聚物以及聚酰亚胺薄膜。
- 2 关于样品的热重与 DSC 分析：

聚酰亚胺的热稳定性取决于它们的化学结构。<sup>[46]</sup>均苯四甲酰亚胺环是一个高热稳定的结构，具有良好的热稳定性，直接由芳香族二胺与均苯四甲酸二酐制成的聚酰亚胺是迄今为止热稳定性最好的品种。

上述样品中，PI III 的热稳定性能最佳，PI I 次之，而 PI II 的热稳性比 PI I 差，但是差距不是很大。主要原因是由于 PI I 中引入了柔性基团醚基-O-（虽然 PI III 的二胺单体中也有醚键，但是实验证明二酐中的柔性基团对热稳定性的影响要比二胺中的单体对热稳定性的影响大的多）<sup>[47]</sup>，增加了整个分子的柔顺性，同时也降低了分子链中的酰亚胺环（高热稳定的杂环结构）的密度，从而降低了 PI 的热分解温度<sup>[48]</sup>。

在合成的四个样品中 PI II 的热稳定性最差，因为除了受醚基的影响外，还受到硅氧烷链的影响，硅氧烷链段对热稳定的作用原理与醚基相同。

另外从图表可以看出 PIII-1 与 PIII-2 的 TG 曲线以及 DSC 曲线在氮气中表现出了相近的耐热性能。PIII-1 的起始分解温度略低于 PIII-2，其他的性能参数差别不大。而且温度超过 800℃ 时，两者的残余质量均超过了 60%，说明样品耐热性良好，而且不对称结构并没有对薄膜的耐热性产生负面影响。

而在 CF 的应用中，一般要求的温度是 200℃ 左右，而对透明性和柔顺性有更高的要求。通过热分析可知上述的样品的耐热性都能符合 CF 制作工艺的要求。

### 3 关于样品的透过率：

从图 3.20 可以很明显的看到，PIII-1 的透光率远远比其他样品好，在可见光范围内 (380~780) 最大透光率达到了 96.5，其次是 PI II (ODPA: PMDS=0.8:0.2)，最大透光率为 82.5。

PIII-1 这种优良的透明性主要是由于高分子结构中高电负性三氟甲烷的存在有效抑制了 CTC 的形成。另一方面，PIII-1 中单体的不对称分子结构同样削弱了 CTC 的形成，因此和 PIII-2 相比，PIII-1 的透光率要好的多。

### 4 薄膜强度的比较

从图 3.15 中可以看出，含硅氧烷链段的聚酰亚胺薄膜的强度最好。

这主要是由于在聚合物主链中引入了键能较高且柔顺性较大的硅氧的烷氧基 ( $\text{Si}-\text{O}$ )，由于  $\text{Si}-\text{O}$  的键能高，键的旋转自由能比较大，所以使得成膜后的柔韧性得到了改善。薄膜的强度增强。实验的结果与理论相一致。

## 4 颜料的分散与彩色滤光片的制作

### 4.1 实验原料与仪器

#### 4.1.1 实验所需原料

炭黑	美国卡博特公司生产
酞菁蓝 15	北京染料厂
酞菁绿 36	BASF
颜料红 174	北京染料厂
正性光刻胶	江阴市江化微电子材料有限公司
氢氧化钾	天津试剂厂
乙酸乙酯	天津试剂厂

#### 4.1.2 实验用仪器

表 4.1 所需仪器列表

名 称	生 产 厂 家
胶体磨	廊坊通用机械有限公司
LD-6-4 型电动离心机	天津仪器厂
紫外光固化光刻机	上海学泽光学机械有限公司
WDP500-C 型平面光栅仪	北京莫狄科技实业公司
超声波粉碎机	宁波科生仪器厂
KW-4A 旋转台式匀胶器	北京创威纳科技有限公司
多容量低速离心机	上海安亭科学仪器厂
高速台式离心机	上海安亭科学仪器厂
KQ-100B 型超声波清洗器	昆山市超声仪器有限公司
粒度分析仪	美国 DECKMAN COULTER 公司
DT500 型电子天平	常熟市衡器厂
马弗炉	湖北英山机电仪表厂
电子分析天平	北京赛多利斯天平有限公司

标准样筛

上海分样筛厂

双层铁皮电炉 A 型

上海申航五金电器厂丹阳分厂

三口烧瓶、烧杯、试管

回流冷凝管、试管、移液

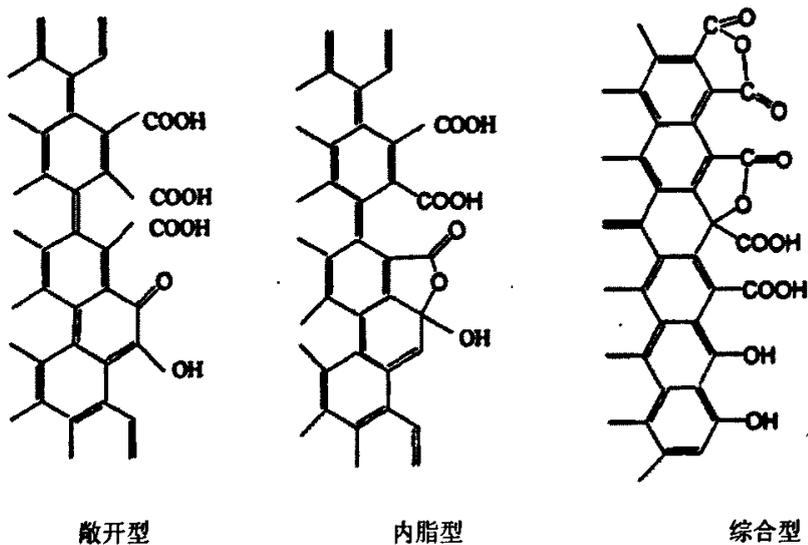
西北大学化学系

管、吸耳球

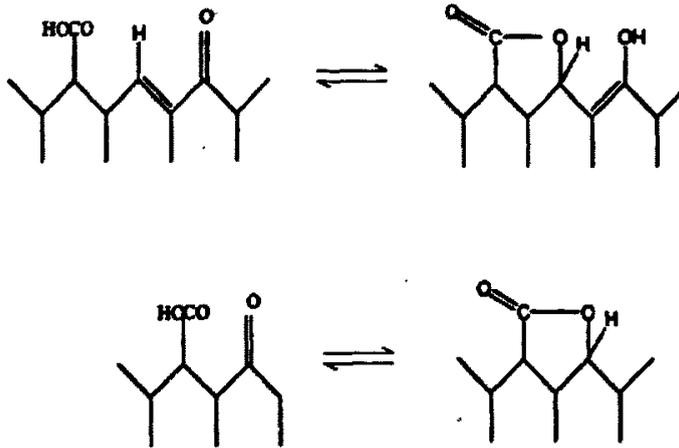
## 4.2 炭黑的改性及其分散

### 4.1.1 实验原理

炭黑同时具有一定的表面化学性质，即吸附在碳表面含氧官能团的数量。可通过表面酸度 PH 值、二苯胍吸着指数 (DPG) 来表征。通常高酸度的炭黑相对分散较快、粘度较低，其色度较高。可用图 4.1 的模型来表示炭黑表面酸度基团及相互转换<sup>[49]</sup>。



a 炭黑表面酸性基团模型



b 炭黑表面化学键转换模型

图 4.1 炭黑表面酸度基团及相互转换

由此模型可知，氢元素、氧元素在炭黑表面主要以羟基、羧基、内酯基、酞型含氧基及芳环上的氢的形式存在。所有炭黑表面都有一定程度的化学吸氧络合物或者挥发物。

表 4.2 典型炭黑性能

粒径		结构	
灰	颜色	黑	低 吸油值、粘度 高
弱	着色力	强	高 添加量 低
蓝	色光	棕	高 分散性 低
低	吸油值, 粘度	高	高 光泽度 低
容易	分散性	难	低 导电性 高
低	导电性	高	相对较强/偏棕 颜色 相对较弱/偏蓝
粒径越大, 粘度越低; 添加量越高, 导电性		粒径越大, 越容易分散, 颜色越弱	
越低			
粒径越小, 粘度高, 添加量低, 导电性高		粒径越小, 分散难, 颜色强	

一般说来，粒径越小分散性越好但粒径减小至 20nm 左右时，分散性变化极小。更细的粒子尺寸导致表面积增大，这就需要更多的能量浸润，因此分散反而更加困难。同时，黑度随着粒径的减小而增大，但着色力随着粒径的增加却出现峰值，

原因在于粒子太小分散困难，而且粒子本身的透明度有所增加。典型炭黑的性能如表 4.2 所示。

本实验中，直接从市场购进五种不同规格的炭黑原料。对其粒度以及在 PAA 中的分散性能进行了研究，最后选取了适合制作黑膜的炭黑原料。有关炭黑样品产品的一些指标如表 4.3 所示。

表 4.3 炭黑样品的指标

序号	表面积 (m <sup>2</sup> /g)	吸油值 (cc/100g)	最小粒径 (nm)	着色力 %	PH
1	96	69	25	115	3.38
2	210	74	18	148	6.71
3	560	100	13	114	2.55
4	94	70	25	112	6.24
5	138	60	24	130	2.71

#### 4.1.2 实验部分

##### 4.1.2.1 炭黑 pH 值的测量

根据文献<sup>[47]</sup>炭黑 pH 值按照下列方法测定：用分析天平准确称取 1#, 2#, 3#, 4#, 5# 炭黑样品各 1.0g；将称取的炭黑样品加入 150ml 的烧瓶中，然后加入 50ml 的蒸馏水，混合均匀，装上冷凝回流装置加热沸腾 1h；将加热后的炭黑溶液转至烧杯中静置 48h，然后用 pH 计测上层清液的 pH 值。

##### 4.1.2.2 炭黑的粒径分布的测定

激光粒度仪是一种快速、准确、非接触的粒子尺寸测量仪器。它通过光子相关光谱分析法 PCS (Photon Correlation Spectroscopy) 原理，即可进行纳米颗粒粒度测量。其原理是激光照射到待测粒子上产生光的散射，通过散射光能分布并利用瑞利散射公式计算被测样品的粒度：

$$I = \frac{24\pi^3 N V^2 (n_1^2 - n_2^2)}{\lambda^4 (n_1^2 + n_2^2)} I_0$$

( $N$ :单位体积粒子数,  $V$ :单个粒子体积,  $\lambda$ : 波长,  $n_1$  和  $n_2$  分别是分散相和分散介质的折射率,  $I_0$ :入射光强度)。

其中散射光强度和空间分布与被测粒子粒径的 6 次方成正比。因此必须确保粉体能均匀分散在分散介质中, 并使粒子不发生团聚, 不与分散介质发生化学反应是准确测定样品粒度的重要前提。用激光粒度分析仪测定炭黑粒子时, 关键在于炭黑要均匀在分散介质中, 包括物理分散和化学分散。粒度测量范围: 3nm-3000nm 。

实验具体步骤如下:

1. 碳黑溶液的配制:用分析天平分别准确称取碳黑样品各10mg, 依次放入有编号的试管中, 然后向各试管中分别加入10ml的DMAC, 固定在80KH<sub>2</sub>、100W的超声波清洗器水浴中, 振动DMAC-碳黑混合物, 十分钟后用一支干净的移液管吸取少量的经超声振荡过的混合物放到干净的试管中, 再往试管中加入10ml的DMAC, 继续放到超声清洗器水浴中振荡15min, 得到炭黑在DMAC中的分散体<sup>[50]</sup>。

2. 利用Delsa440sX测定分散体的粒度分布曲线、最小粒径。

#### 4.1.3 小结

1 通过实验, 测得样品的 PH 值与最小粒度如表 4.4 所示。

表 4.4 炭黑样品的 pH 值与最小粒度

序号	最小粒径 (nm)	PH
1	25	3.38
2	18	6.71
3	13	2.55
4	25	6.24
5	24	2.71

2 通过实验测得样品炭黑在 DMAC 中的粒径分布曲线, 如图 4.2 所示。

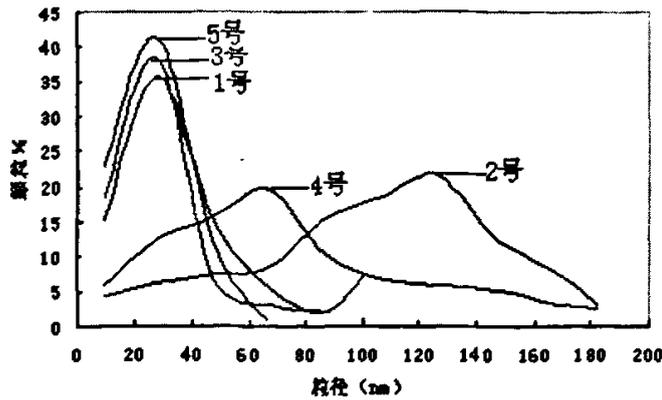


图 4.2 5 种炭黑的粒径分布曲线

配置好炭黑的分散体后，用肉眼观察炭黑的黑度： $5 \text{号} \geq 3 \text{号} > 4 \text{号} \geq 2 \text{号} > 1 \text{号}$ 。

一般来说，在同一种炭黑中，粒子是不相同的，分布曲线呈现一定形态的连续分布。不同种类的炭黑其粒子的分布状态不同。总得说来：细粒子的炭黑分布比较狭窄，即粒子的大小比较均匀，分散比较稳定。而粗粒子的分布比较宽，分散不够均匀。粒径分布曲线表示的是炭黑的分布状态。

从图 2.4 中我们可以看出 1 号 3 号 5 号的分散性要比 2 号以及 4 号好。而我们测得 PH 值也是  $2 > 4 > 1 > 5 > 3$ 。说明 pH 值的降低可以有效地抑制炭黑颗粒的团聚作用。这是由于炭黑颗粒之间的静电力之间的相斥作用，而颗粒之间的静电力取决于炭黑粒子周围形成的双电层的厚度。当 pH 值降低的时候，炭黑粒子的表面电荷增强。所以说炭黑的稳定性和 pH 值有很密切的关系。

通过实验最后发现一号具有良好的稳定性和着色力、二号黑度较好但是分散性一般、三号黑度较高且分散稳定、四号分散性黑度但是分散效果差、五号黑度高具有极佳的分散性。所以选择 5 号炭黑作为 CF 的黑膜材料。

### 4.3 三基色颜料的预处理

颜料着色时是以固体微细粒子状态使物质介质着色的。所以说颜料的化学结构和他的许多物理性能如颗粒的大小、粒径的分布、表面特性、比表面积等等影响到了其着色特性（包括着色强度、色光、透明度等）<sup>[51]</sup>。基于表面化学的复杂性，本文中不能一一而足，只对其做了一些简单的处理。

本文中三基色采用直接从市场购买的酞菁蓝 15 和酞菁绿 36 以及颜料红 177。在制作颜料分散型彩色滤光片之前先应对颜料进行一些预处理,从而使其在树脂中有良好的分散性。

研磨是把粗品颜料放到特定的介质中,施加高剪切力,使其从较大的粒子变成具有着色力的粒径<sup>[62]</sup>。

将颜料浸泡到 DMAC 溶剂中,24h 后,放到胶体磨中(加玻璃珠、砂磨 1.5h,转速为 2000rp/min)进行碾磨,待颜料磨细后取出,按比例配制 DMAC 与聚酰胺酸溶液,缓缓加入到颜料中。再将颜料与聚酰胺酸的混合物放入超声波粉碎机中进行粉碎。

最后放到超声波中分散得到了颜料的分散体,放入冰箱保存。

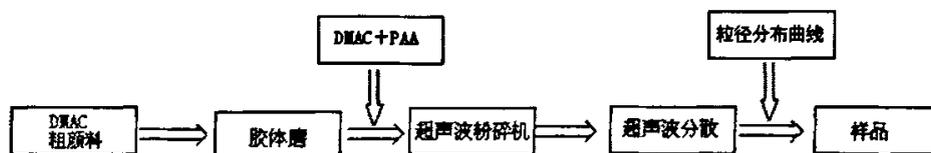


图 4.3 颜料的预处理过程

#### 4.3.1 三基色颜料的粒径分布

将粗颜料放到 DMAC 中浸泡 24h,然后放入胶体磨中砂磨,将磨好的颜料放到超声波粉碎机中粉碎(超声波强度为 30HZ,粉碎时间为 8min)。粉碎完毕后用移液管移取少量的颜料—DMAC 分散体,放到装有 10mlDMAC 的试管中,再将试管放入超声波清洗器水浴中分散振荡 15min,得到三基色颜料在 DMAC 中的分散体。然后进行粒径分布测量,得到结果如图 4.4 所示。

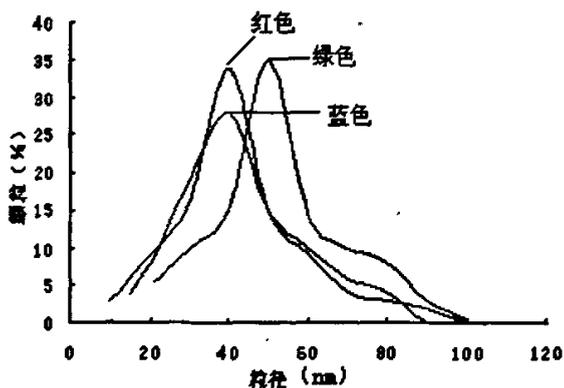


图 4.4 颜料的预处理后的粒径分布曲线

从上图可以看出，经过预处理后颜料红具有最佳的分散性，三种颜料在 DMAC 中的分散都较为稳定，而且粒径也符合 CF 的工艺要求。

#### 4.3.2 颜料分散型彩色滤光片的制作

颜料分散型彩色滤光片彩色薄膜的制作主要是利用光刻胶进行光刻的到的，光刻胶是指通过紫外光照射，能使溶解度发生变化的耐蚀刻的高分子材料，主要应用于微电子行业的微细图形加工。可利用光刻胶的光化学敏感性进行光化学反应，经过曝光显影等程序可以将掩模板的微细图形转移至涂布了光刻胶的待加工的基板表面，然后进行刻蚀、剥离等工艺加工，在表面得到高精度图形<sup>[53-54]</sup>。本文中采用的是正性光刻胶。彩色滤光片中，三基色与黑膜的制作工艺过程如图 4.5 所示<sup>[56]</sup>。首先将经过预处理的颜料—PAA—DMAC 着色高分子分散体，以 1500rp/min 的转速旋转涂布到洗净的玻璃基板上。涂布完毕后将玻璃放到 80℃ 左右的干燥器中干燥 0.5h，除去其中的 DMAC 溶剂。

干燥完毕后取出，用旋转涂布法在已经涂有颜料树脂的玻璃上涂上一层光刻胶。注意其厚薄均匀，在 80℃ 下干燥 10min，再加上掩膜在紫外灯下曝光 10min，取出在质量分数为 1.8% 的氢氧化钾水溶液中显影，然后在乙酸乙酯中除去未曝光的光刻胶。该过程称为定影。在 80℃ 左右的干燥器中晾干后，在进行阶段升温：120℃1h、150℃0.5h、230℃4h。使聚酰胺酸脱水环化。

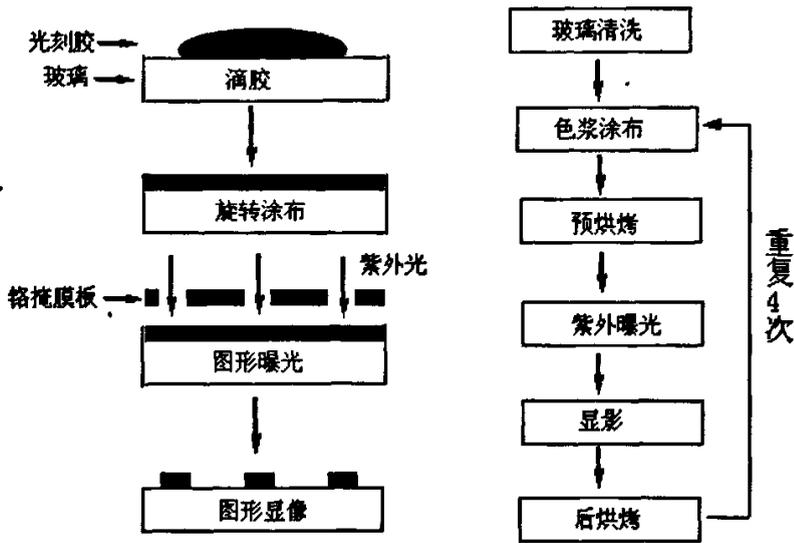


图 4.5 颜料分散型彩色滤光片的制作工艺

#### 4.4 小结

在本章中，首先通过测量 pH 值和 DMAC 溶剂中的粒度分布曲线，从五个市场购买的炭黑中选出了最符合 CF 制作要求的炭黑品种

对市场购进的三基色原料进行预处理，得到了分散良好的颜料—DMAC—PAA 分散体系。并用正性胶光刻制得了颜料分散型彩色滤光片。

## 5 总结

1 经过一系列的单因素实验，确定了合成聚酰胺酸的较佳工艺条件。当反应溶剂为 DMAC、加料方式为先加溶剂与二胺单体再分批加入二酐单体、二酐与二胺摩尔比为 1.02: 1、反应时间为 6h、反应温度为 20℃时，能够得到具有良好性能的聚酰胺酸溶液

2 将聚酰胺酸(PAA)进行阶段升温加热，使之脱水环化成膜(PI)，通过 TG、IR、膜的透明性以及力学性能实验，可知：实验成功制得了聚酰亚胺树脂；合成所得的四种聚酰亚胺都具有良好的耐热性，符合 CF 制造的工艺要求。TFDAB- $\alpha$ -BPDA 合成的聚酰亚胺薄膜具有优异的透明性；PMDS-ODPA-ODA 合成的聚酰亚胺薄膜次之；而具有不对称结构的 TFDAB- $\alpha$ -BPDA 与 TFDAB-s-BPDA 相比，热稳定性与膜性能差别不大，但是透光率相差甚大；PMDS-ODPA-ODA 合成的聚酰亚胺薄膜具有良好的膜强度；TFDAB- $\alpha$ -BPDA 合成的聚酰亚胺薄膜与 TFDAB-s-BPDA 合成的聚酰亚胺相比较膜强度相差不大。

3 通过对颜料与炭黑原料的预处理，得到了具有良好分散性的分散体，通过正性光刻胶的光刻固化，制得了颜料分散型彩色滤光片产品。其产品性能如下：

项 目		性能指标
BM	材料	颜料分散型光刻胶(炭黑)
	膜厚	2.6 $\mu$ m
	OD值	5.6
	图形精度	$\pm 3\mu$ m
RGB	材料	颜料分散型光刻胶
	膜厚	2.1~3.5微米
可靠性	250℃, 1h	1. 无膨胀、无开裂, 无损伤 2. 透过率变化率 $\leq 10\%$ 3. $\Delta E^*ab \leq 5\%$
	5%NaOH, 50℃, 20min	
	NMP, 25℃, 30min	
	丙酮, 25℃, 30min	
	3M, No. 610 胶带	无损伤

## 6 参考文献

- [1] 黄锡铭. 液晶显示技术发展轨迹. 液晶与显示[J], 2003, 18(1):1-6
- [2] 孙政民. LCD 技术和产业的发展. 电子产品世界[J], 2003, 6(13):10-11
- [3] 丁建良, 吴坚. 我国电子化学品现状及发展趋势. 化工新型材料[J], 2002, 30:4-7
- [4] 李宏彦, 杨久霞. TFT-LCD 用彩色滤光片. 现代显示[J], 2005, 52:41-43
- [5] 郭金梁, 李勇. 彩色液晶显示器滤色层的结构、特性及制造方法. 电子材料[J], 1993, 3:24-29
- [6] 李宏彦, 王大巍. LCD 彩色滤光片技术发展. 现代显示[J], 2005, 55:4-7
- [7] 田民波. 电子显示. 清华大学出版社, 1996:42-45
- [8] 富淑清, 吴渊等. STN-LCD 彩色滤色膜的制作与性能研究. 液晶与显示[J], 1996, 11(2):123-124
- [9] 日本学术振兴会第 142 委员会. 液晶器件手册. 航空工业出版社, 1992:497-506
- [10] 孙小平, 石梦阳. 场序彩色 LCD 的研究开发. 2002 年中国平板显示学术会议论文集[J]:85-86
- [11] Klaus D Ruelberg Stefan Zannder, Color triple Arrangement of Lqiquid Crystal Displays(LCD), Displays Vol. 14, No. 13, 166-173
- [12] Canon K. K., JP09071744, 1997
- [13] 产业论坛. 液晶显示器 (LCD) 及其材料的产业发展现状, 新材料产业, 2000, 11: 16-24
- [14] 陈义文. 滤光片的研制与发展简介. 现代显示[J], 1994, 2, 36-39
- [15] 徐玉娟. 彩色滤光片最新发展趋势. 电子与电脑, 2005 产业特辑:81-85
- [16] T. Uchida, et al, IEEE Trans. 1983, ED-30, 503
- [17] Kyodo Printing Co. Ltd. JP 08082708, 1996
- [18] Toray Industries, JP 09265006, 1997
- [19] Toray Industries, JP 08259830, 1996
- [20] H. Suginoya, H. Kamamori, et al., Proc. Japan Display, 206, 1983

- [21] Seiko Epson Corp., JP 07128516, 1995
- [22] Dainichiseika Color Chem., Inc., JP 08027387, 1996
- [23] 何天白, 丁孟贤编, 聚酰亚胺新型材料. 科学出版社, 1998:6-8
- [24] 堀・浩雄, 铃木辛治. 彩色液晶显示. 科学出版社, 2003:254-259
- [25] 孙忠贤. 电子化学品, 化学工业出版社, 2001:2-15
- [26] 丁孟贤. 聚酰亚胺—化学结构与性能的关系及材料, 科学出版社, 2006:319-324
- [27] 付金美. 彩色滤色片的制作. 清华大学学报, 1999, (39) 1:125-126
- [28] 化学工业教育培训中心. 炭黑制造工艺方法, 化学工业出版社, 1997:6-8
- [29] 李庆华, 印杰. 可溶性聚酰亚胺的合成与性能研究. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3):39-43
- [30] 葛建芳. 可溶性聚酰亚胺新进展. 绝缘材料通讯, 1999(6):1-5
- [31] 李生柱. 透明聚酰亚胺. 化学世界, 1995, 36(8):397-402
- [32] AndoS. [J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2004, 17(2): 219-232
- [33] 张丰志, 应用高分子手册, 化学工业出版社, 2006:170-179
- [34] J. F 拉贝克, 高分子科学实验方法, 北京:科学出版社, 1998, 57-58
- [35] 金日光, 华幼卿, 高分子物理. 北京:化学工业出版社, 1999, 89-92
- [36] 刘润山, 郭铁东, 赵文秀. 芳香聚酰亚胺化学中的若干问题. 高分子材料科学工程, 1994, 2, 2
- [37] Sheng-Huei Hsiao, Yu-Hen Chen. Structure-property study of polyimide derived from PMDA and BPDA dianhydrides with structurally different diamines. European polymer Journal, 2002, 38:815
- [38] Yuejin Tong, Yuesheng Li, Mengxian Ding. Synthesis of aromatic polyimide in DMAC containing large amount of water and the properties there of polyimide. Polymer Bulletin, 1999:42-47
- [39] 石安富, 龚云表. 工程塑料手册. 上海:上海科学技术出版社, 2003:742-750
- [40] 黄键. 均苯型聚酰亚胺的制备与表征. 中科院科技文献中心, 2002:46
- [41] C. C. Walker. The development of polyimide. Polymer science, 1988:1649

- 1988, 26:1649
- [42] J. A. Kreuz. Viscoelasticity and creep recovery of polyimide thin films. *Polymer science*, 1990, 28:3787
- [43] Kreuz JA, endrey AL, Gay F P, Stroog CE. *J. Polym. Sci*, 1966, 4, 2607
- [44] Ginsberg. R, Susko J R. In *polyimides: Synthesis, Characterization and the properties*, VOL. 1, K. L. Mittal, ed. , Plenum, New York, 1984:237
- [45] 宋勇. 分光光度法测玻璃透光率. *仪器仪表与分析监测*, 2001:24-26
- [46] Mitsubishi Chemical, EP 780731, 1997
- [47] Y. -J. Song, S. -H. Meng, F. -D. Wang, et al. A study on the thermodynamic properties of polyimide BTDA-ODA by adiabatic calorimetry and thermal analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2002, 69:618
- [48] Noda, Yuzuru, Mizobe, et al. Polyimide powder and method for producing the same. *United states*, 1998, 5:428
- [49] 李炳炎. 炭黑生产与应用手册. 化学工业出版社, 2000:103-106
- [50] 朱万强. 炭黑研磨分散工艺的研究. *涂料工业* 1999:2
- [51] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学. 化学工业出版社, 1989: 139
- [52] T. C. 巴顿. 涂料流动和颜料分散. 化学工业出版社, 1988:246-253
- [53] Toray Industries, JP 09265006, 1997
- [54] 王春伟. 化学放大光刻胶分子材料研究进展. *高分子通报* [J], 2005, 2, 70-72
- [55] Frechet, J M, J, Wissson C G. . *Proc Microcircuit Eng*, 1982, 82:260-261

## 致谢

在本论文是在导师卢荣副教授的精心指导下完成的。三年多来，导师无论在学习中还是生活中都给予了我诸多关心、支持与帮助，在此表示诚挚的谢意。本论文总体研究方案的确定以及具体实验方案的实施过程都凝聚了导师极大的心血，对我在实验过程中的探索行为给予了充分的鼓励，对过程中出现在失误表现出了极大的宽容，在此向导师表示崇高的敬意和衷心的感谢！老师严谨的学术态度、踏实的工作作风将使我终身受益。

在论文的实验过程中，还得到了陕西科技大学电气与电子工程学院张方辉老师的大力支持，感谢张方辉老师提供各种仪器设备，实验才能顺利进行。感谢陕西科技大学李新贝同学在实验过程中给了我诸多帮助。

另外本论文的完成得到了张粉艳老师、马海霞老师、张朝旭老师以及师弟柳伟平的大力支持和帮助，在此一并表示感谢！