

文章编号:1007-2780(2017)04-0253-05

聚酰亚胺溶液黏度对其在 TFT 玻璃基板 粘接性能的影响

刘金贵, 肖 印, 孙迎春*

(重庆京东方光电科技有限公司 Cell PI 科, 重庆 400700)

摘要: 为了研究聚酰亚胺(PI)溶液黏度对 TFT 玻璃基板粘接性能的影响, 本实验制备了一系列不同黏度的 PI 溶液。通过制备 5 层粘接试样研究了 PI 液黏度大小对 TFT 基板粘接强度的影响。研究发现, 在 PI 液黏度从 86 CP 减小到 15 CP 过程中, 其与 TFT 基板的粘接强度呈现先增大后减小的趋势。这是因为当 PI 液黏度较大时, 粘接剂和被粘物表面的接触距离远和接触面积小是抑制粘接强度增大的关键因素, 而当 PI 液黏度较小时, PI 膜本身的内聚能小则是阻碍粘接强度增大的关键因素。当 PI 液黏度为 37 CP 时, 能同时满足低黏度和高粘接强度的生产要求。

关键词: 液晶取向层; 聚酰亚胺; 粘接强度

中图分类号: TN141.9 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/YJYXS20173204.0253

Influence of different polyimide solution viscosity on adhesion property with TFT substrate

LIU Jin-gui, XIAO Yin, SUN Ying-chun*

(Cell PI Section, Chongqing BOE Optoelectronics Technology Co., Ltd.,
Chongqing 400700, China)

Abstract: To research the adhesion strength between polyimide (PI) solution and TFT substrate, a series of polyimide solutions with different viscosity were prepared to research its adhesion strength with TFT substrate by preparing a 5-layer adhesion sample. The results demonstrated that the adhesion strength between polyimide solution and TFT substrate increased at first and then decreased when the PI solution viscosity decreased from 86 CP to 15 CP. The long contact distance and small contact area between PI membrane and TFT substrate were the key factor to achieve high adhesion strength when PI solution viscosity was greater than 37 CP. However, when its viscosity was less than 37 CP, the cohesive energy of PI solution became the key factor to achieve high adhesion strength. When PI solution viscosity was 37 CP, it could meet the production requirements of low viscosity and high adhesion strength with TFT substrate.

Key words: liquid crystal alignment layer; polyimide; adhesion strength

收稿日期: 2016-11-18; 修订日期: 2016-12-11.

* 通信联系人, E-mail: sunyingchun@boe.com.cn

1 引言

聚酰亚胺(PI)取向层作为锚定液晶分子的主要材料,通过取向层和液晶分子间离子键和分子间作用力的作用,使得液晶分子沿摩擦方向按一定的方式在 TFT/CF 表面排列^[1],PI 取向层的优劣直接影响到 TFT-LCD 的画面、对比度、阈值电压、响应时间和视角等。如何制备高性能且符合要求的取向材料一直是研究的关键^[2-4]。

作为液晶显示器件的取向材料通常应具有良好的成膜、机械、取向和电气特性。对于机械特性,PI 溶液通过离子键、分子间作用力和机械锚定作用和 TFT/CF 基板表面粘接。一般聚酰亚胺分子主链含有苯环和酰亚胺环结构,由于极化和结晶作用使聚酰亚胺本身存在较强的分子链间作用而导致分子链紧密堆积,因而涂覆的 PI 膜会有硬、脆、强度小和粘接强度不够等缺点^[5]。

为了提高 PI 膜和金属表面的粘接力,Nakamura Y^[6]等研究了氧等离子体刻蚀对 PI 薄膜粘接金属的影响,结果表明粘接力大小取决于粘接

层表面的化学态而不是 PI 薄膜表面形态,PI 薄膜表面用氧等离子体刻蚀 3 min,粘接力可以达到最大。Lee K W^[7]通过表面改性把 PI 膜表面从半结晶性变为非晶性,研究了薄膜表面的改性深度与粘接力大小的关系,即改性深度越大,粘接力越大。Kim Y H^[8]等从涂覆工艺角度研究了 PI 膜厚度与金属粘接力的大小,随着 PI 膜涂覆厚度的减小,粘接力呈现增大的趋势。

本论文首次从 PI 液黏度的角度出发,研究了 PI 液黏度的大小对其在 TFT 玻璃基板表面粘接性能的影响。

2 实验

2.1 聚酰亚胺溶液的制备

不同黏度的 PI 溶液为 NCK 株式会社合成,采用 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐,3,5-二硝基苯甲酸酯,4,4'-二氨基二苯甲烷以比例 2 : 1 : 1 在 NMP 溶剂中缩聚制备 PI 溶液。通过控制聚合反应时间,制备出黏度范围为 15 CP~86 CP 6 种不同黏度的 PI 溶液。合成路线如图 1 所示。

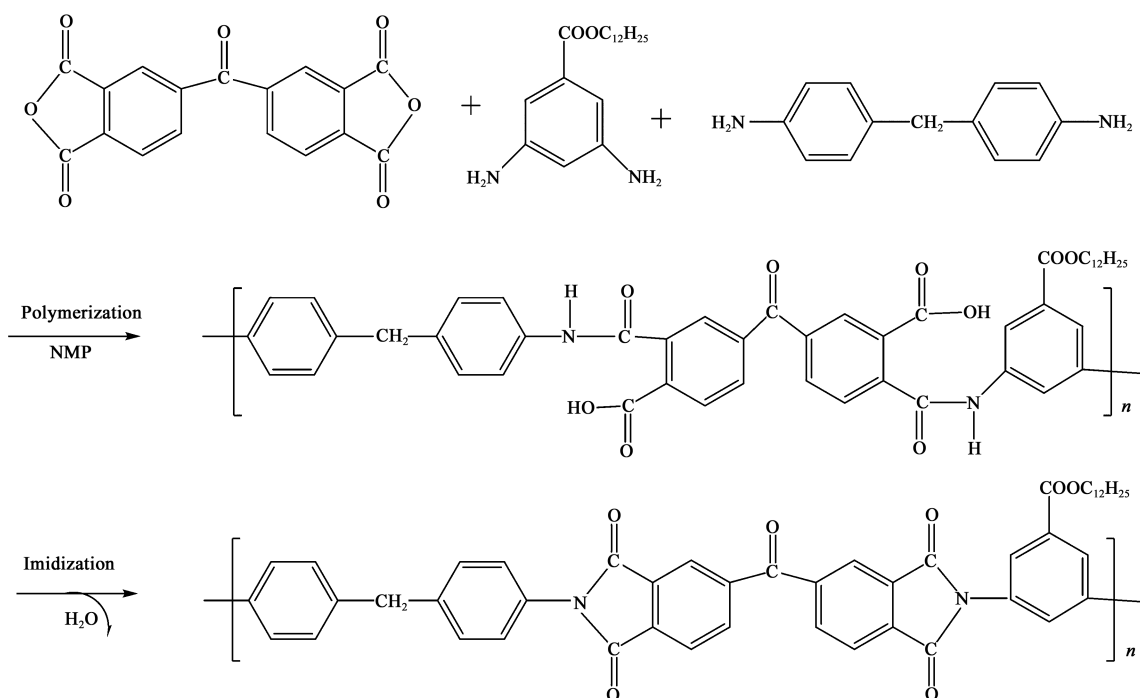


图 1 聚酰亚胺的合成

Fig.1 Synthesis of the polyimide

不同黏度 PI 液的物化参数如表 1 所示。

表 1 不同 PI 液的固含量和黏度

Tab. 1 Solid content and viscosity of different polyimide solutions

品名	固含量(%)	黏度(CP)
PI1	7.9	86
PI2	7.1	63
PI3	6.1	41
PI4	5.4	37
PI5	4.7	25
PI6	3.6	15

2.2 PI 液和 TFT 基板粘接试样的制备

试样为聚酰亚胺薄膜、PI 液和 TFT 的粘接,之所以使用 502 强力胶水把粘接后试样(TFT/PI 液/聚酰亚胺薄膜三层粘接)再和钢片粘接,是因为 0.5 mm 厚的 TFT 玻璃基板易碎,无法使用万能拉伸机金属夹具做粘接力剪切测试,粘接后试样的金属端和聚酰亚胺薄膜端分别用金属夹具加持测试剪切粘接强度。粘接区域的搭接面积为 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 。拉伸剪切的测试标准参考 GB/T6329-1996,拉伸速度 50 mm/min ,测试试样 5 个,结果取算术平均值。

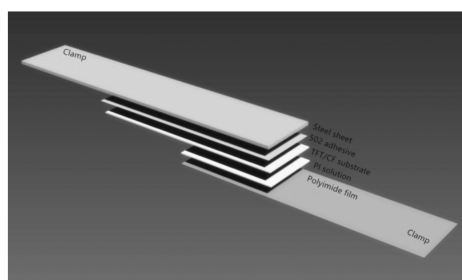


图 2 PI 液和 TFT 基板粘接测试示意图

Fig.2 Adhesion schematic diagram between PI solution and TFT substrate

2.3 接触角试样的制备

涂覆 PI 膜的 TFT 基板表面做表面接触角测试,接触角测试采用 DSA 30(KrÜss GmbH, Germany)接触角测试系统。用去离子水作为测试表面接触角的测试液体。每次滴定 $2\text{ }\mu\text{L}$ 的测试液

体,直到液滴边缘稳定再记录接触角度数,滴定在 5 次不同的位置,求平均值。测试温度 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.4 设备与测试

PI 预固化设备,型号:14-146-N101, Zeus 公司,预固化温度 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$,预固化时间 130 s ;PI 主固化设备,型号:CLBSB8-3H24, Hanwha 公司,主固化温度 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,主固化时间 $1\text{ }200\text{ s}$;电子万能拉伸机, DJS-5010DW, 成都德祥科技有限公司;接触角测试仪, DSA30, 德国 krüss 公司;聚酰亚胺薄膜, 厚度 0.25 mm , 型号:Kapton 薄膜, 美国 Dupont 公司;原子力显微镜(AFM), 型号:TS-150, Nikon 公司, AFM 测试 TFT 涂覆 PI 膜固化后像素区表面, 实验采用 $100\text{ }\mu\text{m}$ 扫描器, 轻敲模式(tapping mode), UL20B 硅探针, 力常数(spring constant)为 1.00 nN/nm , 扫描速率为 1.22 Hz 。

3 结果与讨论

3.1 PI 液在粗糙 TFT 基板表面的扩散

从图 3 可以看出,未涂覆 PI 膜的 TFT 基板表面并不是光滑的,而是类似于高低不平的“峰谷”形貌,粗糙度为 1.166 nm 。这种粗糙的表面“峰谷”形貌是因为 ITO 玻璃表面平台、台阶、弯结、空洞、间隙、位错、杂质等表面缺陷的存在^[9]。

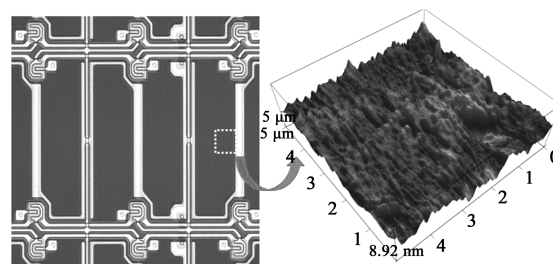


图 3 TFT 表面原子力形貌图,粗糙度 1.166 nm

Fig.3 AFM surface topography for TFT glass, roughness is 1.166 nm

图 4 表明 PI 液在粗糙的 TFT 表面空洞缺陷结构的逐渐扩散而形成的光晕环状结构。图 3 的这种“峰谷”形貌使得 PI 液在 TFT 基板表面的扩散变得困难,PI 液要想在 TFT 基板表面充分扩散,需要克服“峰谷”的势能位垒才能填充“峰谷”间隙,这是两相粘接表面达到分子级别(范德华半径内)接近并产生粘接力的关键。

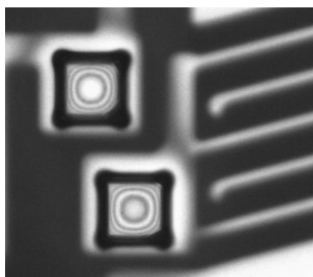


图 4 PI 液在粗糙 TFT 表面空洞缺陷内扩散
Fig.4 PI solution diffuses into the cavity structure of TFT surface

PI 液扩散困难原因一方面来源于 TFT 表面的粗糙性,另一方面来源于 PI 液的自身化学组成。这是因为 PI 液包含聚酰亚胺大分子结构,相比于小分子,高分子链段具有运动的局限性,PI 液大分子链段必须通过相互协同运动才能导致整个大分子的位移,进而实现 PI 液对 TFT 基板表面的扩散粘接,所以高分子链段对 TFT 基板表面的扩散是缓慢的。总之,不相似的两种粘接界面,由于较长的分子链、较高的溶液黏度和较小的扩散系数,导致两相相容性较差^[10-13],所以,要使整个 PI 大分子向 TFT 基板表面扩散实现粘接是不现实的,然而大分子的局部链段通过接触界面而扩散在热力学上是可能的,因为这种有限的相互扩散使界面自由能变得更低,由于不牵涉大分子的转移,所以在动力学上也是可行的。

3.2 不同黏度 PI 液在 TFT 基板表面浸润深度和粘接强度的关系

从表 2 可以看出,PI1 的溶液黏度为 86 CP 时,水在 TFT 表面 PI 膜的接触角为 53° ,此时的剪切强度为 0.011 MPa。这是因为 PI 液黏度较大时,PI 液在 TFT 基板表面润湿不完全产生粘接的界面缺陷,通常应力集中发生在没充分润湿的界面缺陷周围,所以粘合处于受力状态^[8],当局部应力大于局部粘接强度时,粘合键就会断裂,所以粘接力较小,随着 PI 膜表面粗糙度的减小(PI1-PI4),其表面的水接触角从 53° 减小到 37° ,PI 液和 TFT 表面的粘接强度从 0.011 MPa 增大到最大值 0.057 MPa,这是因为接触角越小,则水在 PI 膜表面具有更好的润湿性,即浸润深度比越大,粘接强度越大。浸润深度比可以看成是两相粘接界面接触距离和接触面积的一个量度^[14],浸润深度比越大,两相接触距离更近,则两相接触界面能够形成更多的机械嵌合、化学键、链缠结等,

所以反映在宏观上会使粘接强度增大。另一方面,浸润深度比增大,接触面积也增大,即使是在不能形成化学键、配位键等的情况下,在范德华半径内(小于 0.5 nm)仅仅依靠色散力和机械嵌合也能实现较大的粘接力^[12]。然而,随着 PI 液的黏度从 37 CP 降低到 15 CP,PI 膜表面接触角从 37° 减小到 30° ,也就是在润湿性较好的情况下,粘接强度却出现减小的趋势。这是因为粘接试样的破坏类型属于内聚破坏,粘接强度的大小和高分子粘接剂本身的内聚能相关。当粘接剂黏度较低时,虽然粘接剂能在粗糙玻璃基板表面润湿性良好,但粘接剂本身较小的内聚能无法抵抗外力剪切破坏,粘接强度依然会减小。对于本实验,在一定黏度范围内(PI1-PI4),增大 PI 液的流动性比增大 PI 液内聚能对提高粘接强度更有效。因为如果不能增大 PI 液流动性使两相接触距离减小,则对粘接起作用的三种作用力(机械力、范德华力、化学键)便不能起作用,粘接试样的剪切破坏方式便可能是粘附破坏或者是粘附破坏占主导的混合破坏。在这种情况下,内聚能强度即使再大,也不能有效提高粘接头的粘接强度。

表 2 粗糙表面接触角和粘接强度的关系

Tab.2 Relationship between contact angle and shear strength

样品	黏度/ CP	粗糙度/ nm	水接触角/ ($^\circ$)	剪切强度/ MPa
PI1	86	7.006	53	0.011
PI2	63	5.818	50	0.038
PI3	41	4.830	44	0.045
PI4	37	3.760	37	0.057
PI5	25	3.012	33	0.049
PI6	15	2.023	30	0.046

4 结 论

本文研究了 PI 液黏度对 TFT 玻璃基板粘接性能的影响。研究发现,在 PI 液黏度从 86CP 减小到 15CP 过程中,其与 TFT 基板的粘接强度呈现先增大后减小的趋势。这是因为 PI 液黏度较大时,粘接剂和被粘物表面的接触距离远和接触面积小是抑制粘接强度增大的关键因

素,而 PI 液黏度较小时,PI 液本身内聚能小则是阻碍粘接强度增大的关键因素。当 PI 液黏度为 37CP 时,能同时满足低黏度和高粘接强度的生产要求。

参考文献

- [1] 高鸿锦,董友梅.液晶与平板显示技术[M].北京:北京邮电大学出版社,2007.
GAO H J, DONG Y M. *LCD and Planar Display Technology* [M]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications Press, 2007. (in Chinese)
- [2] CASTELLANO J A. Surface anchoring of liquid crystal molecules on various substrates[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1983, 94(1/2): 33-41.
- [3] SCHEFFER T J, Nehring J. A new, highly multiplexable liquid crystal display[J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 45(10): 1021-1023.
- [4] 魏怀鹏,李艳龙,叶文江,等.聚酰亚胺静电损伤和取向作用失效的系统观测[J].液晶与显示,2006,21(4):320-323.
WEI H P, LI Y L, YE W J, *et al.* Systematical observation of polyimide damaged by static electricity and invalid for orienting role [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2006, 21(4): 320-323. (in Chinese)
- [5] 李友清,刘丽,刘润山.聚酰亚胺研究[J].精细石油化工进展,2003,4(3):38-42, 46.
LI Y Q, LIU L, LIU R S. Research of polyimide [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2003, 4(3): 38-42, 46. (in Chinese)
- [6] NAKAMURA Y, WATANABE S Y. Effect of oxygen plasma etching on adhesion between polyimide films and metal [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290-291: 367-369.
- [7] LEE K W. Modification of polyimide surface morphology: relationship between modification depth and adhesion strength [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994, 8(10): 1077-1092.
- [8] KIM Y H, WALKER G F, KIM J, *et al.* Adhesion and interface studies between copper and polyimide [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1987, 1(1): 331-339.
- [9] 曹立礼.材料表面科学[M].北京:清华大学出版社,2007.
CAO L L. *Material Surface Science* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007. (in Chinese)
- [10] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [11] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [12] AUTUMN K, PEATTIE A M. Mechanisms of adhesion in geckos [J]. *Integrative and Comparative Biology*, 2002, 42(6): 1081-1090.
- [13] PACKHAM D. *The mechanical theory of adhesion* [M]//Pizzi A, Mittal K L. Handbook of Adhesive Technology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [14] 程帅,董云开,张向军.规则粗糙固体表面液体浸润性对表观接触角影响的研究[J].机械科学与技术,2007,26(7): 822-827.
CHENG S, DONG Y K, ZHANG X J. Study of the influence of apparent contact angle on regular rough surface considering liquid wetting properties [J]. *Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering*, 2007, 26(7): 822-827. (in Chinese)

作者简介:刘金贵(1988—),男,重庆渝北人,硕士,工程师,2015年毕业于四川大学高分子材料加工系,主要从事聚酰亚胺取向膜涂覆工艺方面的研究。E-mail:liujingui@boe.com.cn

孙迎春(1988—),男,重庆云阳人,学士,工程师,2010年毕业于北京化工大学高分子材料与工程系,主要从事聚酰亚胺取向膜涂覆工艺方面的研究。E-mail:sunyingchun@boe.com.cn