

新型 OLED 柔性基板用聚酰亚胺薄膜研究

李陶琦^{1,2}, 周雨薇¹, 蔡阿丽¹, 聂麒翌¹, 刘晓旭³

(1. 大同共聚(西安)科技有限公司, 陕西 西安 710075; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 3. 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:本研究以4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯(*m*-TB)与均苯四甲酸二酐(PMDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)为原料,成功合成了有机发光二极管(OLED)柔性基板用聚酰亚胺(PI)薄膜。结果表明:当二胺与二酐摩尔比为0.990、加料时间为120 min、反应温度为0~30℃、搅拌速度为200~250 r/min、反应时间为240 min时,聚酰胺酸合成过程凝胶量少,黏度满足工业化合成要求。经400℃热亚胺化后,所得PI薄膜的玻璃化转变温度为450℃,1%热失重温度为554℃,热膨胀系数为 $4.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,拉伸强度为326.9 MPa,拉伸模量为9 572.8 MPa,电气强度为623 kV/mm,介电常数为3.251,这些参数指标满足OLED柔性基板的工业应用要求。

关键词: OLED; 柔性基板; 聚酰亚胺薄膜; 原位聚合; 热性能

中图分类号: TM215.3 DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.03.004

Study on polyimide films for novel OLED flexible substrate

LI Taoqi^{1,2}, ZHOU Yuwei¹, CAI Ali¹, NIE Qizhao¹, LIU Xiaoxu³

(1. Datong Co Polymer (Xi'an) Technology Co., Ltd., Xi'an 710075, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 3. School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this study, 4,4'-diaminobenzanilide (DABA), 2,2'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (*m*-TB), dianhydrides pyromellitic dianhydride (PMDA), and 4,4'-oxybisphthalic anhydride (ODPA) were used as raw materials, and a polyimide (PI) film for organic light emitting diodes (OLED) flexible substrates was successfully synthesized. The results show that when the molar ratio of diamine to dianhydride is 0.990, the feeding time is 120 min, the reaction temperature is 0–30℃, the stirring speed is 200–250 r/min, and the reaction time is 240 min, the gel amount during the synthesis of polyamide acid is small, and viscosity can meet the requirements of industrial synthesis. After thermal imimization at 400℃, the glass transition temperature of the polyimide film is 450℃, the 1% weight loss temperature is 554℃, the thermal expansion coefficient is $4.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, the tensile strength is 326.9 MPa, the tensile modulus is 9 572.8 MPa, the electric strength is 623 kV/mm, and the dielectric constant is 3.251, which meet the industrial application requirements of OLED flexible substrate.

Key words: OLED; flexible substrate; polyimide films; in-situ polymerization; thermal performance

0 引言

自有机发光二极管(OLED)技术首次问世以来,通过持续的研究和创新,柔性OLED技术已经取得了重大突破^[1-6]。传统刚性OLED显示器通常使用玻璃基板作为支撑材料,对显示器的质量、厚度和弯曲性能提出了严格要求。而柔性OLED技术采用聚合物柔性衬底作为支撑材料,赋予了显示器轻薄和可弯曲的特性。因此,在手机、平板、可穿戴电子设备等领域,柔性OLED的应用取得了显著进展。同时柔性OLED具备自发光功能,保证了显示器卓越的图像质量。综上所述,柔性OLED技术的发展显著改善了用户的使用体验,同时也推动了科技进

步^[7-9]。在OLED显示器等图像显示装置中,薄膜晶体管(TFT)被用作像素开关元件。与非晶硅相比,结晶性优异的多晶硅电子迁移率高,因此多晶硅常代替非晶硅应用于TFT。形成多晶硅膜的方法之一是准分子激光/退火(ELA)法。该方法中的非晶硅脱氢化工艺需要高温处理,而处理温度越高,TFT的性能就越卓越。迄今为止,高温处理一直在玻璃基板上进行,但柔性OLED需要将玻璃基板替换为柔性基板。聚酰亚胺(PI)作为一类主链上含有酰亚胺环(-CO-NH-CO-)的聚合物,其分子结构极为稳定^[10],具有高 T_g 、优异热稳定性和尺寸稳定性的优点,在柔性OLED电子器件中被视为极具潜力的应用材料^[11-15]。

柔性衬底需要承受多晶硅薄膜晶体管加工过程中的高温,并与设备中无机成分的热膨胀系数(CTE,理想CTE为 $0\sim 5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)相匹配^[8]。然而,由于聚酰亚胺材料具有相对较高的热膨胀系数($>20\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$),在多次高温加热和冷却循环过程中容易引起应力和开裂,在采用高温制造工艺($>350^\circ\text{C}$)加工时存在挑战。因此,提高玻璃化转变温度(T_g)和降低CTE是PI衬底材料研究的重点。目前制备无机-有机杂化材料^[16]、引入氢键网络^[17]以及新型单体设计^[4]3种方法可以有效提高PI的 T_g 和降低CTE。但是,无机填料的分散性问题使得PI的热稳定性较差,氢键网络会随温度的升高而减弱,导致高温下PI的CTE大幅增加。而不同单体带有不同基团,这些基团在分子链上的比例和位置的不同均会显著影响分子链段的运动及结晶和交联行为,进而影响材料的 T_g 和CTE。因此,分子链结构设计被认为是潜力的研究方向。此外,提高PI的绝缘强度与力学性能等关键参量可降低薄膜厚度,减少用量和降低成本。为改善PI薄膜的综合性能,研究人员已经进行了大量工作^[18-22],但现有的PI薄膜难以同时具备高温稳定性和高电气强度,限制了其在柔性OLED基板中的应用^[23-29]。

为解决上述问题,本研究基于分子结构设计思想,利用芳香二酐(均苯四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐)和芳香二胺(4,4'-二氨基苯酰替苯胺和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯)为单体,设计交替共聚的分子链结构,其中4,4'-二氨基苯酰替苯胺是为了增加分子链中的氢键给体数目,增强分子链间的相互作用;4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯是为了引入甲基,降低分子链间的电荷转移络合物;另外均苯四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐共聚能调控PI薄膜的力学性能,增强分子链间的相互作用,减小薄膜中的自由体积,进而开发一种新型高性能、可用于OLED柔性基板的PI薄膜。

1 实验

1.1 主要原材料

均苯四甲酸二酐(PMDA, CAS: 89-32-7),纯度为99.5%,工业品;4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA, CAS: 1823-59-2),纯度为99.5%,工业品;4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA, CAS: 785-30-8),纯度为99.5%,工业品;4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯(*m*-TB, CAS: 84-67-3),纯度为99.5%,工业品;*N*-甲基吡咯烷酮,纯度为99%,工业品。

1.2 仪器设备与测试方法

热重分析仪,型号为TG 209F3,德国耐驰公司;热机械分析仪,型号为TMA 402 F1,德国耐驰公司;万能试验机,型号为AQS-X,日本岛津公司;等离子体质谱仪(ICP MS),型号为7900,美国安捷伦公司;旋涂机,型号为KW-4L-I,中科院微电子研究所;高温烘箱,型号为PHH-102,日本爱斯佩克公司;离子色谱仪,型号为CIC-D180,青岛盛翰色谱技术有限公司;电压击穿试验仪,型号为DDJ-10KV,北京冠测精电仪器设备有限公司;旋转黏度计,型号为NDJ-5S,上海昌吉地质仪器有限公司。

凝胶量测量方法如下:称量实验合成的胶液15 g;用5 μm 滤网过滤合成胶液得到凝胶,将凝胶用溶剂*N*-甲基吡咯烷酮洗涤3次,每次溶剂用量为10 mL,减压至0.095 MPa滤干并在该压力、80 $^\circ\text{C}$ 条件下保持3 h,之后将温度降至20 $^\circ\text{C}$ 、压力降至常压,称其质量即为凝胶量*m*。

1.3 制备方法

1.3.1 聚酰胺酸合成

在带有温度计的三口玻璃烧瓶中通入高纯度氮气,经过30 min后,加入200 mL的*N*-甲基吡咯烷酮,然后在搅拌条件下加入等摩尔比的4,4'-二氨基苯酰替苯胺和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯各0.045 mol。在充分溶解后,将温度降至0 $^\circ\text{C}$,分批加入等摩尔比的均苯四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐各0.046 mol,并精确控制加料速度,以确保反应液的温度不超过10 $^\circ\text{C}$ 。完成加料后,反应持续300 min,并始终控制反应温度不超过30 $^\circ\text{C}$ 。在反应时间结束后,通过过滤获得固含量为15%的聚酰胺酸溶液。

1.3.2 PI薄膜制备

利用获得的聚酰胺酸溶液,在涂膜机上均匀涂膜,然后将其置于高温烘箱中,在氮气气氛下进行高温亚胺化处理,处理程序为80 $^\circ\text{C}$ /60 min+150 $^\circ\text{C}$ /30 min+210 $^\circ\text{C}$ /30 min+250 $^\circ\text{C}$ /30 min+350 $^\circ\text{C}$ /30 min+400 $^\circ\text{C}$ /30 min。亚胺化处理完成后,将基板取出并降至室温,然后进行剥离,最终获得柔性OLED基板所需的PI薄膜。制备PI薄膜的流程如图1所示。

2 结果与讨论

2.1 温度对聚酰胺酸合成过程的影响

据前期研究报道可知^[30],有机二胺,如4,4'-二氨基苯酰替苯胺和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯,与有机二酐,如均苯四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐反应生成聚酰胺酸的开环加成反应是一个

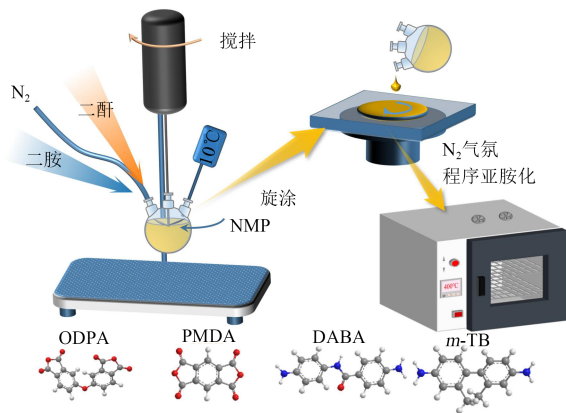


图1 PI薄膜制备流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of PI film

放热反应,表1中的量热实验结果也证实了这一点。因此,在合成聚酰胺酸的过程中,反应液的温度对于聚酰胺酸的合成过程和性能都具有显著影响。

表1 聚酰胺酸合成反应量热实验结果

Tab.1 Results of calorimetry experiment for polyamide acid synthesis reaction

参数	结果
反应过程放热量/kJ	9.7
反应液的比热容(35°C)/(J/(g·K))	2.14
反应液物质总量/g	136.83
Q_m (总放热量)/(J/g)	70.9
反应绝热温升 ΔT_{ad} /K	33.1

通过观察实验过程中是否产生凝胶,本文研究了温度对聚酰胺酸合成过程的影响。在实验中,将搅拌速度保持在200 r/min,并将加料时间控制在20 min内,得到不同温度下实验过程中的凝胶生成情况如表2所示。

表2 温度对聚酰胺酸合成的影响

Tab.2 Effect of temperature on the synthesis of polyamide acid

温度/°C	-10~0	0~10	10~20	20~30	30~40	40~50
凝胶量/g	0	0	0	0	0.3	1.6

从表2的数据可以得知,当温度低于30°C时,聚酰胺酸的合成过程不会产生凝胶,但当温度高于30°C时,凝胶的生成逐渐增多。产生这一现象的原因在于,聚酰胺酸的合成是一个放热反应,其绝热温升为33.1 K。考虑到反应时环境温度,实际的反应温度将轻易突破50°C,导致反应速度急剧增加,聚酰胺酸分子量瞬间迅速增大,无法被充分溶解,从而形成了凝胶。基于对反应温度的研究,将反应温度范围限定为0~30°C,其中加料温度维持在0~

10°C,并确保保温反应温度不超过30°C。

2.2 聚酰胺酸合成中加料时间与搅拌速度的工艺优化

由于不同的二胺与二酐反应活性的差异,其共聚反应速度也不同,因此加料时间对聚酰胺酸的合成过程也有显著影响。图2为反应过程中凝胶量随加料时间的变化关系。从图2可以看出,延长加料时间可有效减少聚酰胺酸合成过程中凝胶的产生,提高原料的利用率。这主要是因为当加料时间过短时,反应物浓度较高,导致反应热集中释放,局部反应温度升高,从而加速了聚合反应,此时分子量急剧增加,聚酰胺酸生成物不能及时溶解,最终导致凝胶的形成。为确保在合成过程中不出现凝胶,同时节省工艺时间,确认最佳的加料时间为120 min。同理,结合图3中搅拌速度对凝胶量的影响分析,通过实验工艺优化后,最终确定搅拌速度为200~250 r/min。

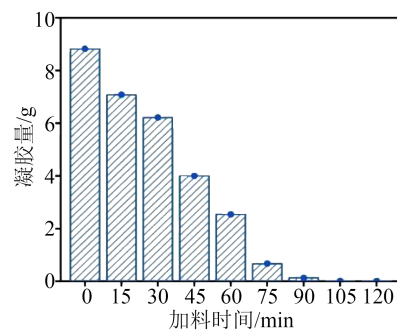


图2 加料时间对凝胶量的影响

Fig.2 Effect of feeding time on the gel content

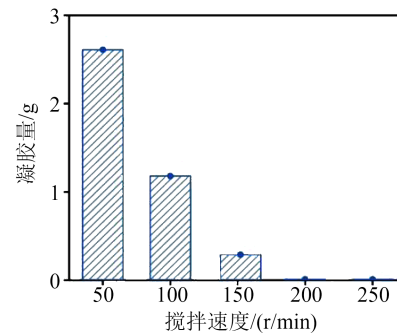


图3 搅拌速度对凝胶量的影响

Fig.3 Effect of stirring speed on the gel content

2.3 反应时间对共聚反应的影响

这里的反应时间指的是在聚酰胺酸合成过程中,原料完全加入后继续反应的时间。在该时间内反应物持续发生反应,聚酰胺酸分子量逐渐增加,聚酰胺酸溶液的黏度也随之增加,直到达到目标黏度后才结束反应,最终得到聚酰胺酸溶液。在反应温度控制为0~30°C、加料时间为120 min、搅拌速度为200 r/min的条件下,本文研究了反应时间对聚

酰胺酸溶液黏度的影响,结果如图4所示。从图4可以看出,原料加入后的初期反应阶段,聚酰胺酸溶液的黏度迅速增加。随着反应时间的延长,黏度增加速度逐渐减小,直至反应时间达到240 min时,黏度基本稳定在5 960 mPa·s左右。此时进一步延长反应时间黏度变化不明显。这说明DABA与*m*-TB两种二胺与PMDA、ODPA的共聚反应基本完成。因此,本文将反应时间设定为240 min。

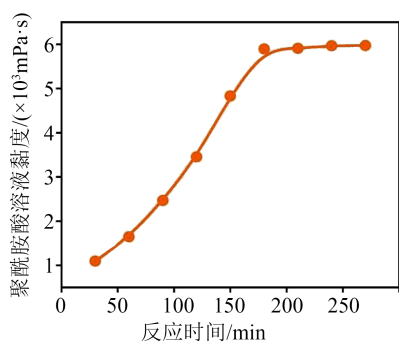


图4 反应时间对聚酰胺酸溶液黏度的影响
Fig.4 Effect of reaction time on the viscosity of polyamide acid solution

2.4 二酐和二胺摩尔比对 OLED 柔性基板用聚酰胺酸黏度的影响

在合成反应中,原料二酐和二胺的摩尔比对聚酰胺酸的黏度有重要影响。理论上,当二酐与二胺的摩尔比为1:1时,聚酰胺酸的分子量最大,其溶液的黏度也最大。然而,在柔性 OLED 基板制备中,聚酰胺酸溶液的黏度并非越大越好。黏度过大会导致在涂敷制备柔性 OLED 基板时难以获得均匀的薄膜,从而影响制膜工艺的良率,增加工艺成本^[31]。在反应温度控制为0~30℃、加料时间为120 min、搅拌速度为200 r/min的条件下,本文研究了二酐和二胺的摩尔比对 OLED 柔性基板用聚酰胺酸黏度的影响,结果如图5所示。从图5可以看出,二酐和二胺的摩尔比对聚酰胺酸的黏度有显著的影响,特别是当摩尔比接近1时,影响更为显著。在二胺和二酐摩尔比为0.950、0.960、0.970、0.980、0.985、0.990和0.995的情况下,聚酰胺酸溶液的黏度分别为745、1 145、2 893、4 816、5 368、5 965、44 931 mPa·s。根据 OLED 柔性基板制备工艺的需求,聚酰胺酸溶液的适宜黏度为4 000~6 000 mPa·s。综合考虑,在合成 OLED 柔性基板用聚酰胺酸时,将二胺和二酐的摩尔比定为0.990。

2.5 酰亚胺结构对 OLED 柔性基板用 PI 薄膜性能的影响

PI 分子中的结构单元是影响基板 PI 薄膜性能的重要因素。图6为以芳香二酐(均苯四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐)和芳香二胺(4,4'-二氨

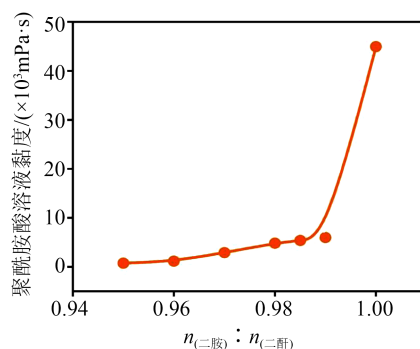


图5 反应物摩尔比对 OLED 柔性基板用聚酰胺酸黏度的影响

Fig.5 Effect of reactant molar ratio on the viscosity of polyamide acid used in OLED flexible substrates

基苯酰替苯胺和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯)为单体设计的 OLED 柔性基板用 PI 薄膜的分子结构。其中,酰亚胺环状结构是 PI 的特征官能团,它的占比影响 PI 的耐热性(热分解温度、玻璃转化温度和热膨胀系数)以及力学性能(拉伸强度、拉伸模量)^[32]。随着二酐与二胺摩尔比的变化, OLED 柔性基板用 PI 薄膜分子结构中酰亚胺环状结构的含量也发生变化,进而影响其性能。图7为在二胺与二酐摩尔比为0.990时,酰亚胺结构含量对 OLED 柔性基板用 PI 薄膜性能的影响结果。图7中, H 为 OLED 柔性基板用 PI 薄膜分子结构中重复单元结构中酰亚胺结构的质量含量, $H=100(138.6/M)$, M 为 OLED 柔性基板用 PI 薄膜分子结构中重复结构单元的质量, $M=214x+195y+306(0.990-x)+180(1-y)$ 。从图7可以看出,随着 OLED 柔性基板用 PI 薄膜分子链段中酰亚胺结构含量的减少,PI 薄膜的力学性能和耐热性能逐渐下降,具体表现为随酰亚胺结构含量的减少,拉伸强度、拉伸模量、1%热失重温度($T_{d1\%}$)和玻璃化转变温度降低,热膨胀系数增加。

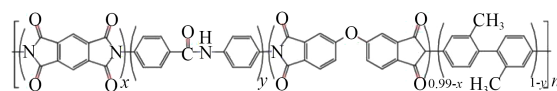


图6 以芳香二酐和芳香二胺为单体的 OLED 柔性基板用 PI 分子结构(本文中 $x=0.445$, $y=0.5$)

Fig.6 Molecular structure of polyimide for OLED flexible substrate with aromatic dianhydride and aromatic diamine as monomers

2.6 亚胺化温度对 PI 薄膜性能的影响

亚胺化温度也是影响 OLED 柔性基板用 PI 薄膜性能的主要因素之一。适当的亚胺化温度,既能使亚胺化反应进行彻底,也能使 PI 分子链之间产生尽可能强的分子间力,从而提高 OLED 基板用 PI 薄膜的耐热性能、力学性能和绝缘性能。不同亚胺化温度对 OLED 柔性基板用 PI 薄膜性能的影响如图8

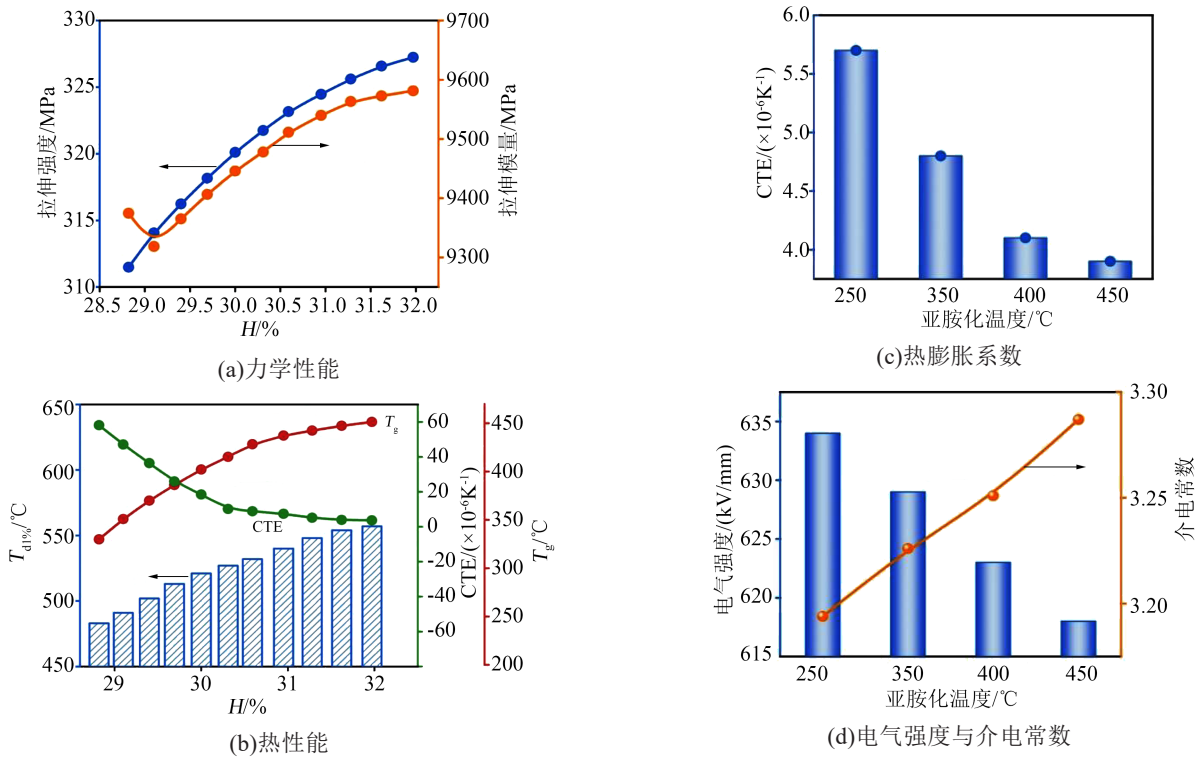


图7 酰亚胺结构对OLED柔性基板用PI薄膜性能的影响

Fig.7 Effect of imide structure on the properties of polyimide films for OLED flexible substrates

所示。从图8可以看出,随着亚胺化温度从250 $^{\circ}\text{C}$ 升高到450 $^{\circ}\text{C}$ 时,OLED柔性基板用PI薄膜的拉伸强度、拉伸模量、玻璃化转变温度、1%热失重温度等性能指标均呈逐渐增大的趋势,其中1%热失重温

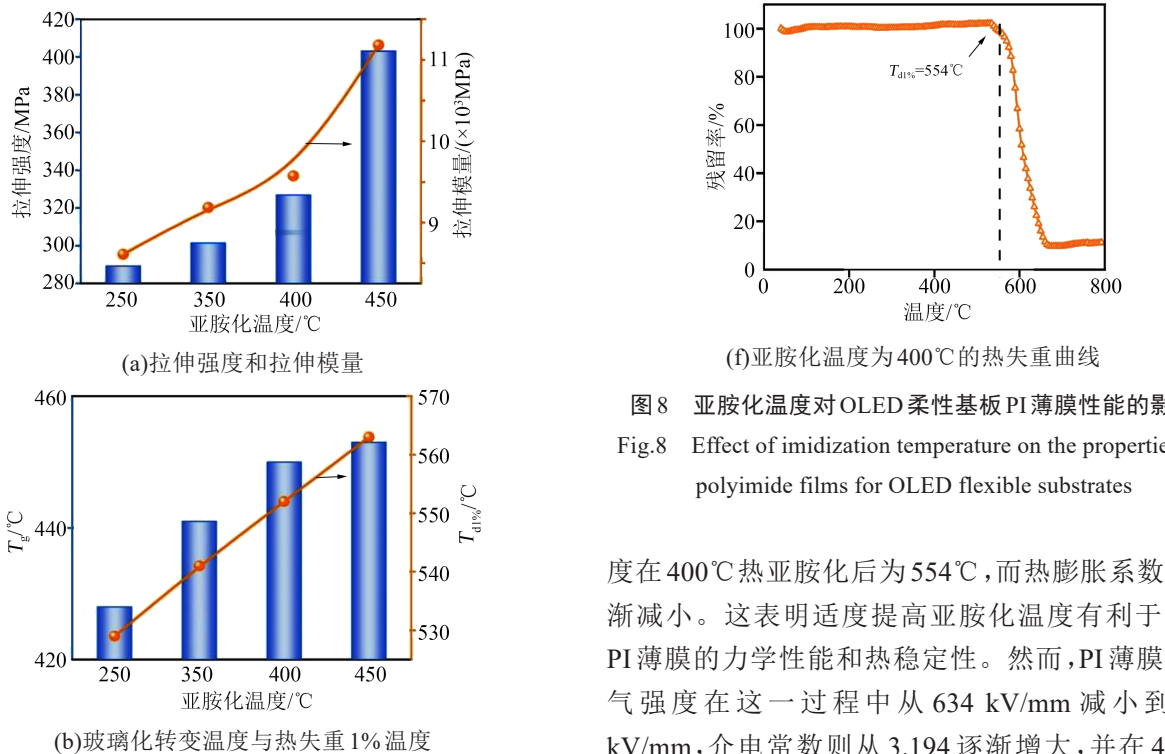


图8 亚胺化温度对OLED柔性基板PI薄膜性能的影响

Fig.8 Effect of imidization temperature on the properties of polyimide films for OLED flexible substrates

度在400 $^{\circ}\text{C}$ 热亚胺化后为554 $^{\circ}\text{C}$,而热膨胀系数则逐渐减小。这表明适度提高亚胺化温度有利于提高PI薄膜的力学性能和热稳定性。然而,PI薄膜的电气强度在这一过程中从634 kV/mm减小到618 kV/mm,介电常数则从3.194逐渐增大,并在400 $^{\circ}\text{C}$

热亚胺化后达到了3.251。这表明升高亚胺化温度对于提高PI薄膜的绝缘性能并不利。因此,在综合考虑 OLED 柔性基板的性能、柔性器件制备工艺以及工艺成本等因素时,将亚胺化温度设定为400℃。

3 结论

(1)使用有机二胺,包括4,4'-二氨基苯酰替苯胺和4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯,以及有机二酐,包括均苯四甲酸二酐和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐作为原料,成功合成了 OLED 柔性基板用聚酰胺酸溶液,并通过高温亚胺化工艺制备出了高性能 PI 薄膜。

(2)在二胺与二酐摩尔比为0.990、加料时间为120 min、反应温度为0~30℃、搅拌速度为200~250 r/min、反应时间为240 min的条件下,制得的PI薄膜符合 OLED 柔性基板的应用要求。

(3)经过400℃热亚胺化处理后,PI薄膜的玻璃化温度为450℃,1%热失重温度为554℃,热膨胀系数为 $4.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,拉伸强度为326.9 MPa,拉伸模量为9 572.8 MPa,电气强度为623 kV/mm,介电常数为3.251,这些参数指标满足 OLED 柔性基板的工业应用要求。

参考文献:

- BEDELL S W, SHAHRJERDI D, FOGEL K, et al. Advanced flexible electronics: Challenges and opportunities[J]. Micro-and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VI, 2014, 9083:280-288
- DEEN M J. Flexible electronics-opportunities and challenges[C]// 2013 IEEE International Conference of Electron Devices and Solid-state Circuits. Hongkong, China:IEEE,2013.
- CRAWFORD G P. Flexible flat panel display technology[J]. Flexible Flat Panel Displays,2005:1-9.
- JIAO L, LUO F, DU Z J, et al. Ultra-high T_g and ultra-low CTE polyimide films based on tunable interchain crosslinking[J]. Reactive and Functional Polymers,2022,181:105449.
- TIAN Y Y, LUO L B, YANG Q Q, et al. Construction of stable hydrogen bonds at high temperature for preparation of polyimide films with ultralow coefficient of thermal expansion and high T_g [J]. Polymer,2020,188:122100.
- YI J, LIU C Y, TIAN Y Y, et al. Improving dimensional stability at high temperature and toughness of polyimide films via adjustable entanglement density[J]. Polymer,2021,218:123488.
- 王和金,杨学凯,张松,等.聚酰亚胺在折叠 AMOLED 显示中的应用及发展[J].液晶与显示,2022,37(4):451-458.
- ZHU G, LAO H J, FENG F, et al. Synthesis and characterization of poly(amide-imide)s with high T_g and low CTE derived from isomeric amide-containing diamines[J]. European Polymer Journal,2022,179:111558.
- YANG Z H, GUO H Q, KANG C Q, et al. Synthesis and characterization of amide-bridged colorless polyimide films with low CTE and high optical performance for flexible OLED displays[J]. Polymer Chemistry,2021,12(37):5364-5376.
- 任小龙,董占林,张俊丽,等.国外聚酰亚胺薄膜产品及应用进展[J].绝缘材料,2013,46(3):28-32.
- 丁孟贤.聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M].北京:科学出版社,2006.
- 杨士勇,范琳,冀棉,等.耐高温聚酰亚胺材料研究进展[J].高分子通报,2011(10):70-78.
- 夏文宝,姜宏,鲁鹏.触摸屏盖板玻璃的发展及应用前景[J].玻璃与搪瓷,2014,42(1):37-42,32.
- OZAWA H, ISHIGURO E, KYOYA Y, et al. Colorless polyimides derived from an alicyclic tetracarboxylic dianhydride, CpODA[J]. Polymers,2021,13(16):2824.
- ZHANG X M, XIAO X, LIU J G, et al. Preparation and properties of heat-sealable polyimide films with comparable coefficient of thermal expansion and good adhesion to copper matrix [J]. Express Polymer Letters,2017,11(12):983-990.
- OU X H, CHEN S S, LU X M, et al. Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry[J]. Composites Communications,2021,23:100549.
- TIAN Y, LUO L, YANG Q, et al. Construction of stable hydrogen bonds at high temperature for preparation of polyimide films with ultralow coefficient of thermal expansion and high T_g [J]. Polymer,2020,188:122100.
- 冯魏良,黄培.柔性显示衬底的研究及进展[J].液晶与显示,2012,27(5):599-607.
- WANG H J, HSIEH M, XIE C Y, et al. Influence of substrate structure on the properties of flexible AMOLED displays[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers,2016,47(1):1526-1528.
- HONG S, JEON C, SONG S, et al. Invited paper: Development of commercial flexible AMOLEDs[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers,2014,45(1):334-337.
- ZHOU Y, ZHANG S Y, ZHENG F, et al. Intrinsically black polyimide with retained insulation and thermal properties: A black anthraquinone derivative capable of linear copolymerization[J]. Macromolecules,2021,54(20):9307-9318.
- TSAI M H, TSENG I H, CHIANG J C, et al. Flexible polyimide films hybrid with functionalized boron nitride and graphene oxide simultaneously to improve thermal conduction and dimensional stability[J]. ACS Applied Materials and Interfaces,2014,6(11):8639-8645.
- 路庆华,郑凤.光电功能聚酰亚胺材料及器件[M].北京:科学出版社,2020.
- 秋永隆宏,滝口友辉,小泽伸二.烷氧基硅烷改性聚酰胺酸溶液、使用其的层叠体及柔性器件、以及层叠体的制造方法:CN104968709B[P].2017-08-11.
- 宇野真理,堀井越生.烷氧基硅烷改性聚酰胺酸溶液、层积体及柔性器件、聚酰亚胺薄及层积体的制造方法:CN106471065B [P].2018-12-04.

- [26] 冈卓也,小滨幸德,久野信治. 聚酰亚胺前体组合物、聚酰亚胺的制造方法、聚酰亚胺、聚酰亚胺膜和基板:CN105764991B [P].2016-07-13.
- [27] 白兰,翟磊,王畅鸥,等. 含酰胺结构超低膨胀聚酰亚胺薄膜的热膨胀行为[J]. 高等学校化学学报,2020,41(4):795-802.
- [28] 杨正慧,康传清,郭海泉,等. 柔性OLED显示用聚酰亚胺基板的合成与性能[J]. 高分子学报,2021,52(10):1308-1315.
- [29] 宇高泽亮一. 聚酰亚胺前体、具有交联结构的聚酰亚胺及其制造方法:CN111205459B[P].2020-06-05.
- [30] LIU X J, ZHENG M S, CHEN G, et al. High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: Theory, design, preparation and properties[J]. Energy and Environmental Science,2022,15(1):56-81.
- [31] 张雯,张露,李家利,等. 国外聚酰亚胺薄膜概况及其应用进展[J]. 绝缘材料,2001,34(2):21-23.
- [32] 後藤幸平. 企業技術者のためのポリイミド高性能化・機能化設計 [M]. Tokyo: サイエンス&テクノロジー,2020.

收稿日期:2023-09-30;修回日期:2024-01-15。

作者简介:李陶琦(1964-),男(汉族),陕西西安人,研究员,主要从事聚酰亚胺基复合材料的研究。