

液晶显示器用有机高分子材料的老化与评价方法研究

黄晓刚¹, 王璐^{2,3}, 郑国兵^{2,3}, 李忠良^{2,3}, 杨斌^{2,3}, 洪乙又^{2,3}, 方颖璐²

(1. 海军装备部驻上海地区军事代表驻南京地区第四军事代表室, 南京 210016; 2. 中国电子科技集团公司第五十五研究所, 南京 210016; 3. 国家平板显示工程技术研究中心, 南京 210016)

摘 要: 通过对液晶显示器用有机高分子材料的老化机理分析, 研究了胶带和胶黏剂分别在材料贮存期间和使用期间的主要应力及其薄弱环节。提出了在有机高分子材料不同的使用阶段相应的老化试验方案和失效评价指标, 并给出了相应的试验验证过程, 为液晶显示器用有机高分子材料的寿命评估提供了支持。

关键词: 薄膜晶体管; 液晶显示器; 有机高分子; 老化; 失效

中图分类号: TN141.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2020)01-0039-05

Aging and Evaluation Methods of Organic Polymer Materials for TFT-LCD

HUANG Xiaogang¹, WANG Lu^{2,3}, LI Zhongliang^{2,3}, ZHENG Guobing^{2,3}, YANG Bin^{2,3},
HONG Yiyu^{2,3}, FANG Yinglu²

(1. Aviation Military Affairs Deputy Office of PLA Navy in Nanjing Zone, Nanjing 210016, CHN;
2. The 55th Research Institute of China Electronic Technology Group Corporation, Nanjing 210016, CHN;
3. National Flat Panel Display Engineering Technology Research Center, Nanjing 210016, CHN)

Abstract: Through the analysis of organic polymer materials' aging mechanism for TFT-LCD, the main stress and the weak links of tapes and adhesives during storage and usage were studied, respectively. The aging test methods and failure evaluation indexes of organic polymer materials at different stages were proposed and tested, which could support the life evaluation of organic polymer materials for TFT-LCD.

Key words: TFT-LCD; organic polymer materials; aging; failure

引 言

高分子材料包括塑料、橡胶和纤维等, 液晶显示器产品中常用的压敏胶带和胶黏剂都属于有机

高分子材料的范畴, 然而, 高分子材料在加工、贮存和使用过程中, 在水、热、氧及其他化学介质等因素的作用下出现性能下降, 部分丧失甚至完全丧失产品使用价值的现象就是老化^[1]。

收稿日期: 2019-12-06

作者简介: 黄晓刚(1980—), 男, 工程师, 主要从事航空电子装备质量监督及军检验收工作; (E-mail: huangxgnj@sina.com)

王璐(1989—), 女, 工程师, 研究方向为液晶加固显示技术; (E-mail: Venuswang0915@126.com)

郑国兵(1989—), 男, 工程师, 研究方向为液晶加固显示技术。

随着胶带和胶黏剂在液晶显示器中应用比例的增加,材料的贮存寿命和使用寿命成为使用者迫切关注的问题,一旦因胶带或胶黏剂失效导致液晶屏或电路板等显示器关键部位故障,甚至直接导致显示功能的丧失,其后果难以估量,对于国防安全来说是极大的威胁,因此,对液晶显示器用有机高分子材料的老化机理及其寿命评估方法展开研究显得尤为重要。

液晶显示器用有机高分子材料主要指压敏胶带和胶黏剂,其中压敏胶带是一种对压力敏感进而产生粘附特性的胶带,其本质是通过涂于带状基材上的压敏胶黏剂起到与基材粘接的作用,与胶黏剂一样,评估胶带和胶黏剂是否失效的最重要的指标就是其粘接强度。文章将针对液晶显示器用有机高分子材料的老化机理、老化试验方案和材料的贮存寿命预估等三个方面开展研究。

1 有机高分子材料的老化机理

有机高分子材料的老化首先造成材料分子结构的改变,进而导致材料变色、机械性能劣化等。综合液晶显示器实际的使用环境,胶带和胶黏剂受到的环境应力主要是水、热、氧,光学贴合胶还会受到光应力的影响,胶接破坏多属于腐蚀-粘附破坏,常发生在胶接界面,始于构件边缘。

1.1 水(汽)老化

一般来说,水对胶黏剂老化及胶接强度的影响最为显著,水分子体积小、极性大、渗透性强,可深入高聚物本体破坏其分子间作用力甚至化学键,导致材料硬度、强度等机械性能下降;对于含有酯基、酰胺基等易水解基团的聚合物,水的存在极易引起高聚物化学降解^[2];另一方面,有学者提出界面解吸理论,水在胶接界面以物理吸附为主,水对胶接接头的老化作用从胶接界面开始向内延展,尤其在界面层含有亲水基团的情况下,更易破坏胶接界面的氢键,进而破坏胶黏剂分子在胶接界面的物理吸附,逐渐引起胶层溶胀,胶接强度急剧下降直致脱胶。

1.2 热氧老化

胶黏剂遇热后会存在以下两种变化:耐热性相对较差的热塑性树脂受热熔融,熔点相对较高的热

固性树脂外形无明显变化,但若同时施以外力,则会产生较大变形;当受热温度过高,高聚物将进入热分解阶段,若有氧气存在将同时发生氧化裂解。

热氧老化是由游离基引发的^[3],自由基可产生于高分子链上的各个位置,高聚物的分子链是一个动态交联和降解的过程,随热氧老化时间的延长,交联程度不断下降而降解程度不断升高,导致胶接面粘接强度不断下降,温度越高,老化现象越明显。

胶黏剂分子的结构和化学键键能直接影响着胶接界面的热稳定性,热氧老化过程中,首先是高聚物分子链中键能最弱的链节被破坏,因此在胶黏剂的选型上,应尽量避免选用主链上含易氧化基团的高聚物,优选主链上含有脂环、芳香环等基团的聚合物,从分子结构层面上保证胶黏剂具备一定的耐热氧老化能力。

1.3 光氧老化

小于 400 nm 的太阳短波紫外线可切断胶黏剂分子的化学键而引发光化学反应,包含分解和交联两类不可逆的化学变化,一般情况下两种反应同时发生,根据胶黏剂种类的不同,分解和交联中的一种老化机理会占据优势,以降解为主的高聚物最终表现为软化;而交联为主的高聚物最终表现为脆化。

光化学反应不容易在纯粹的高聚物中引发,这是由于高分子单键吸收紫外光能量后导致化学键断裂的能量转换效率很低,通常将大部分能量转化为热能和波长较长的光放出,发生光化学反应的条件是胶黏剂中含有能吸收光的杂质,同时在受热,尤其是含氧条件下。光氧老化从胶黏剂表面开始,在深入胶黏剂内部的过程中会逐渐形成一层氧化物起到延缓老化的作用,一般情况下老化层厚度为 1~2 mm,且老化层中含有大量不规则裂纹,粘接强度急剧下降。

光氧老化过程是自由基引发的链反应过程^[4],光氧老化过程中产生的如-COOH、-OH 等小分子易流失,造成高聚物主体成分不断减少,表现为胶黏剂体积收缩,并逐渐失去粘接性能。

2 老化试验方案

试验制定原则:根据压敏胶带和胶黏剂的性能及粘接失效原理制定合适的试验方案。导致材料

在贮存期失效的因素有:温度、湿度;导致材料使用 显示器用有机高分子材料的验证试验方案如表 1
期失效的因素有:温度,湿度,紫外;因此制定液晶 所示:

表1 液晶显示器用有机高分子材料的验证试验方案

Tab.1 Testing methods of organic polymer materials used in LCD

使用阶段	环境试验类别	环境试验条件	备注
贮存期	低温	-10℃,时间:120 h/240 h/500 h	a)试验顺序不可调整; b)试验时间可根据实际使用环 境的严苛程度进行调整
	高温	40℃,时间:120 h/240 h/500 h	
	高温高湿	40℃,70%RH,时间:240 h/480 h/1000 h	
使用期	低温	-55℃,时间:120 h/240 h/500 h	
	高温	95℃,时间:120 h/240 h/500 h	
	高温高湿	85℃/85%RH,时间:240 h/480 h/1000 h	
	温度循环	-55℃~85℃,循环次数:10/20/50,每个循环4 h	
	QUV 紫外	42℃,50%RH,0.68 w/m ² @340 nm 氙弧灯,时间:240 h/500 h/1000 h	

试验前后针对液晶显示器用有机高分子材料 的评价指标及判据如表2所示:

表2 液晶显示器用有机高分子材料的评价指标

Tab.2 Evaluation indicators of organic polymer materials used in LCD

使用阶段	材料种类	评价指标	测试方法	失效判据
贮存期	胶带	持粘力	GB/T4851-2002压敏胶粘带持粘性试验方法	<50%初始脱落时间
	胶黏剂	粘度	GB/T2794-1995胶黏剂粘度的测定	>50%初始粘度
使用期	胶带	剥离强度	GB/T2792-1981压敏胶粘带180°剥离强度测定方法	<50%初始剥离强度
	胶黏剂	粘接强度	GB/T7124-1986胶黏剂拉伸剪切强度测定方法	<50%初始粘接强度

3 材料寿命评价

胶带和胶黏剂在实际的贮存过程中,材料发生光氧老化、应力老化的几率低,主要受温度和湿度的影响,导致胶带的持粘力下降,胶黏剂的粘度增大,影响工艺可生产性;而在材料使用期间,可同时发生水(汽)老化、热氧老化、光氧老化和应力老化,影响材料的胶接强度。需设计人工老化试验,以评价液晶显示器用有机高分子材料在贮存和使用期间的耐老化性能和寿命。

3.1 材料贮存期间的寿命评价

将表2中指标判据为失效的时间定为老化临界时间。以温度和湿度为变量,考察胶带和胶黏剂指标的老化趋势。依据阿伦尼乌斯定律,有经验公式^[6]:

$$t \cdot C_A^a = B \cdot e^{D/T} \quad (1)$$

式中: t 为胶黏剂老化至临界性能值所需时间, C_A 为水汽浓度, T 为绝对温度, B 、 D 值分别由 $\ln(t \cdot C_A^a) \sim 1/T$ 线性回归线的截距和斜率求得, a 为性能指标的失效判据。

首先通过表1和表2所示的环境试验和评价方法,试验得到受试胶带或胶黏剂在不同温度、湿度条件下,其相应的评价指标随老化时间的变化,绘出关系图,再根据表2中的失效指标判据在上述评价指标与老化时间的关系图中确定不同试验条件下的老化临界时间。

根据临界时间与温度和湿度的关系,对(1)式进行 $\ln(t \cdot C_A^a) \sim 1/T$ 的线性回归分析,求得 $\ln B$ 、 D 及其相关系数后可反推在不同温度、湿度的贮存条件下,受试胶黏剂的贮存寿命。

3.2 材料使用期间的寿命评价

胶黏剂的使用形态为高弹态橡胶,需要按照橡胶类材料加速老化试验进行,其中热氧老化是导致橡胶材料性能指标下降的最主要因素,一般采用双参数动力学模型来表述热氧老化失效机理下橡胶老化程度随老化时间的变化规律,表达式如下^[7]:

$$P = A \cdot \exp(-Kt^a) \quad (2)$$

P 为表示橡胶老化程度的性能指标, A 为常数, a 为老化常数(可根据试验数据模拟出最佳值), K 为反应速率常数, t 为老化时间,同时结合阿伦尼乌

斯方程来估算使用寿命。考虑到湿度因素,公式可修正为^[8]:

$$AF = \exp \left\{ \left(\frac{E}{k} \right) \times \left[\left(\frac{1}{T_0} \right) - \left(\frac{1}{T_s} \right) \right] + (RH_s^n - RH_0^n) \right\} \quad (3)$$

公式(3)中, AF 为加速系数, E 为活化能,可通过热重点斜法推导出, k 为玻尔兹曼常数, T_0 为常态下的绝对温度, T_s 为加速状态下的绝对温度, RH_0 为常态下的相对湿度, RH_s 为加速状态下的相对湿度, n 为常数,一般取2或3;综合液晶显示器实际使用环境,含湿热因素的老化速率约是无湿热因素的2倍。

这样,在求得加速系数后,可依据产品可承受的在加速条件下的实际试验时间,推算材料在使用期间的寿命。

3.3 试验验证

(1)以有机硅胶3XXX为试验对象验证材料在贮存期间的使用寿命。

3XXX胶的贮存条件和实测粘度变化见表3。

表3 3XXX胶的贮存条件和粘度变化

Tab.3 Viscosity changes of adhesive 3XXX with different storage conditions

时间/h	粘度/(mPa·s)			
	30 °C, 50 RH%	35 °C, 60 RH%	40 °C, 65 RH%	50 °C, 80 RH%
0	1 200	1 200	1 200	1 200
480	1 325	1 520	1 690	1 860
960	1 501	1 734	1 988	2 432
1 440	1 698	1 965	2 310	2 957
1 920	1 803	2 182	2 790	3 490
2 400	2 006	2 320	3 024	3 900
2 880	2 158	2 501	3 458	4 430
3 360	2 382	2 698	3 872	4 796
老化临界时间/h	3 360	2 400	1 440	480

根据胶粘剂老化后的粘度 $>50\%$ 初始粘度为失效指标,则每种贮存条件对应的老化临界时间分别为3 360 h、2 400 h、1 440 h和480 h。根据临界时间与温度和湿度的关系,绘制 $\ln(t \cdot C_A^a) \sim 1/T$ 的线性回归线如图1所示。

从图1得到相关系数 $R=0.9359$,且有 $\ln B$ 和 D 满足式(4):

$$\ln(t \cdot C_A^a) = -13.729 + 5869.5/T \quad (4)$$

由式(4),可得到在正常贮存环境条件下, $T=293\text{ K}$, $RH=50\%$, $C_A=0.0047$,有:

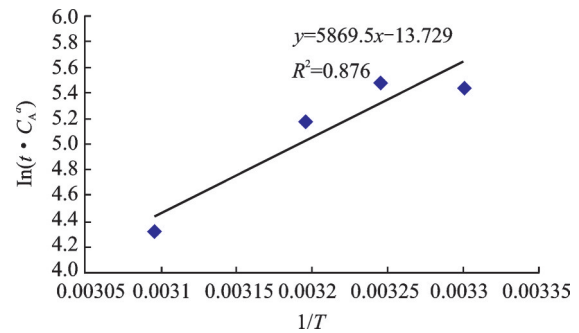


图1 3XXX胶的线性回归线

Fig.1 The linear regression curve of adhesive 3XXX

$t=7\ 943\text{ h} \approx 0.9$ 年,查3XXX胶产品手册,建议产品保质期为1年,数据基本吻合。

(2)以紫外固化胶2XXX为试验对象验证材料使用期间的寿命

老化条件为温度 $85\text{ }^\circ\text{C}$,湿度 85% RH的高温高湿环境,正常环境温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,湿度 60% RH,胶水的 E_a 活化能经过热力学测试在 $74.5\text{ KJ/mol} \sim 81.2\text{ KJ/mol}$ 范围内,取 77 KJ/mol 进行计算。

根据式(3),可得加速系数 $AF=139$ 。

实测2XXX胶老化过程中的粘接强度变化情况如图2所示:

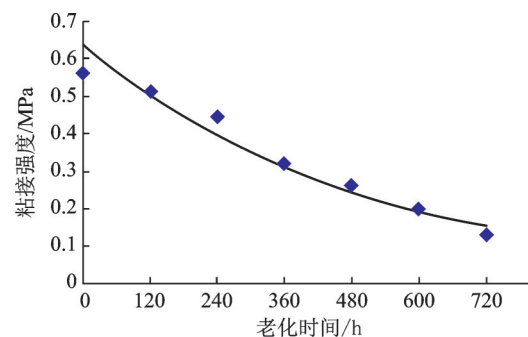


图2 老化过程中2XXX胶的粘接强度变化情况

Fig.2 Bonding strength changes of adhesive 2XXX during the aging process

从图2中可看出,2XXX胶的粘接强度在老化约400 h后衰减为初始粘接强度的 50% ,则计算得2XXX胶的使用寿命 t_c 为: $t_c = t \cdot AF = 400 \times 139 = 55\ 600\text{ h} \approx 6.3$ 年,实际使用2XXX胶的产品在交付用户5年后出现脱胶问题并返回,考虑到一年之中夏季温度湿度高,对产品有加速老化的作用,因此计算得到的2XXX胶在常温常湿下的使用寿命比实际使用条件下的胶水服役寿命稍长,符合产品的老化规律,可近似认为该评价方法有效。

4 结 论

文章介绍了液晶显示器用有机高分子材料的老化机理,并提出了在材料不同的使用阶段相应的老化试验方案和失效评价指标,给出了相应的试验验证过程,为液晶显示器用有机高分子材料的寿命评估提供了支持。但仍然有很多工作需要继续完善:

1)需要完善试验验证过程,关注各项指标的变化趋势,总结规律;

2)考虑到加速老化与自然老化有可能存在较大的差异,公式中的相关系数需要在日后的工作中进行修正;

3)材料使用前后不同的指标对应的老化时间曲线可能有很大差异,导致老化临界时间和预估寿命不同,需要进一步完善公式,综合添加各类环境应力因子及其老化响应的占比。

(上接第38页)

3 结 论

分析了海水特性对浮游生物成像的影响,利用Zemax软件设计并优化了浮游生物观测专用显微放大光学系统。光学系统的放大倍率为4倍、2倍和1倍,变倍过程中数值孔径保持为0.15,水下成像物方线视场范围为8 mm×6 mm~2 mm×1.5 mm。设计的浮游生物显微放大成像系统,结构相对简单,不同倍率下各视场均具有较好的MTF值,畸变控制在合理的范围。浮游生物光学成像系统在水下工作时,可大范围内观察浮游生物群体,同时可以满足较小尺寸的浮游生物成像和分析,为浮游生物的原位观测及浮游生物种群的研究提供技术支持。

参 考 文 献

- [1] 姜 歆. 大亚湾夏季和冬季超微型浮游生物的时空分布及环境调控[J]. 生态科学, 2018, 37, 134(02):3-12.
- [2] 赵秀玲. 现代海洋环境监测体系和海洋管理背景下的浮游生物监测[J]. 海洋开发与管理, 2018, 35(10):33-40.
- [3] 周林滨. 水生生物粒径谱/生物量谱研究进展[J]. 生态学报,

参 考 文 献

- [1] 吕桂英,朱 华,林 安,等. 高分子材料的老化与防老化评价体系研究[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(6):1-4.
- [2] 尹文华,陈 燕,冯志新. 胶黏剂老化机理及研究进展(上)[J]. 合成材料老化与应用, 2014 (02):73-77.
- [3] Scott G. Initiation processes in polymer degradation [J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 48(3): 315-324.
- [4] Armstrong R D, Jenkins A T A, Johnson B W. An investigation into the uv breakdown of thermoset polyester coatings using impedance spectroscopy [J]. Corrosion Science, 1995, 37 (10): 1615-1625.
- [5] Ferreira J A M, Reis P N, Costa J D M, et al. Fatigue behavior of composite adhesive lap joints [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(10): 1373-1379.
- [6] 杨海英,陈金爱,冯志新. 压敏胶粘剂的贮存寿命试验研究[J]. 合成材料老化与应用, 2003(02): 11-12.
- [7] Croll S, Hinderliter B. A framework for predicting the service lifetime of composite polymeric coatings [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43: 6630-6641.
- [8] 张增照. 以可靠性为中心的质量设计、分析和控制[M], 北京: 电子工业出版社, 2010.
- [9] 2009, 30(12): 3319-3333.
- [4] 张武昌. 浮游动物连续采集或计数工具的简介[J]. 海洋科学, 2001(5): 14-17.
- [5] Jaffe J. In situ underwater microscopy: A transformative technology for observing small organisms in the sea[J]. Optics & Optoelectronic Technology, 2015, 13(4):1-3.
- [6] 莱 金. 光学系统设计[M]. 北京:机械工业出版社, 2009.
- [7] Liu C. Short-working-distance optical imaging system and method for surface detection of underwater structures [J]. Science China Technological Sciences, 2018, 61(5): 774 - 781.
- [8] Laudo J S. Liquid-filled underwater camera lens system [J]. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 1998, 3482.
- [9] Pegau W S. Absorption and attenuation of visible and near-infrared light in water: dependence on temperature and salinity [J]. Applied Optics, 1997, 36(24):6035.
- [10] Doss-Hammel S M. Low-altitude infrared propagation in a coastal zone: refraction and scattering [J]. Applied Optics, 2002, 41(18):3706-3724.
- [11] 张 辉. 水的光学特性对水下光学成像质量影响的分析[J]. 电子测试, 2013(20): 261-262.
- [12] 仓玉萍. 水下尾流研究中高速显微摄影的关键技术[J]. 光子学报, 2008, 37(Sup2):204-207.
- [13] 马海宽. 应用于海洋监测的水下变焦镜头设计[J]. 激光与光电子学进展, 2017(10):68-73.