



电子化工新材料产业联盟

简 报

2019 年第 5 期

电子化工新材料产业联盟秘书处编印

地址：北京市朝阳区胜古中路 2 号院金基业大厦 716 室电话：010-64476901/64498802

邮箱：cem@c-e-m.com 传真：010-64455623

联盟网站：www.ecmr.org.cn 微信公众号：电子化工新材料产业联盟

【部委动态】

国务院关税税则委员会发布公告决定对原产于美国的部分进口商品提高加征关税税率

国务院关税税则委员会发布公告试行开展对美加征关税商品排除工作

【行业要闻】

总投资 3.65 亿元！宜昌一集成电路材料项目开工

IHS Markit：一季度中国液晶面板出货量增长 11.7 倍

总投资 115 亿元，瑞华泰 PI 材料项目开工！

折叠屏手机提速明基展示柔性 OLED 面板技术

【最新专利】

聚酰亚胺前驱体、前驱体组合物、聚酰亚胺、耐高温透明聚酰亚胺薄膜及其制备方法

一种聚酰亚胺树脂和透明聚酰亚胺薄膜

【产业分析】

我国半导体材料市场分析：需求高速增长，自给率低，高端依赖

【部委动态】

国务院关税税则委员会发布公告决定对原产于美国的部分进口商品提高加征关税税率

2019年5月9日，美国政府宣布，自2019年5月10日起，对从中国进口的2000亿美元清单商品加征的关税税率由10%提高到25%。美方上述措施导致中美经贸摩擦升级，违背中美双方通过磋商解决贸易分歧的共识，损害双方利益，不符合国际社会的普遍期待。为捍卫多边贸易体制，捍卫自身合法权益，中方不得不对原产于美国的部分进口商品调整加征关税措施。

根据《中华人民共和国对外贸易法》《中华人民共和国进出口关税条例》等法律法规和国际法基本原则，经党中央、国务院批准，国务院关税税则委员会决定，自2019年6月1日0时起，对已实施加征关税的600亿美元清单美国商品中的部分，提高加征关税税率，分别实施25%、20%或10%加征关税。对之前加征5%关税的税目商品，仍继续加征5%关税。

中方调整加征关税措施，是对美方单边主义、贸易保护主义的回应。中方希望，美方回到双边经贸磋商的正确轨道，和中方共同努力，相向而行，争取在相互尊重的基础上达成一个互利双赢的协议。（2019年5月13日来源：国务院关税税则委员会办公室）

国务院关税税则委员会发布公告试行开展对美加征关税商品排除工作

根据《中华人民共和国海关法》《中华人民共和国对外贸易法》《中华人民共和国进出口关税条例》等有关法律法规规定，经国务院批准，国务院关税税则委员会已发布公告，试行开展对美加征关税商品排除工作。根据公告，国务院关税税则委员会接受有关利益主体申请，并在对有关申请逐一进行审核的基础上，将部分符合条件的商品排除出对美加征关税范围，并制定公布排除清单。对排除清单内商品，自排除清单实施之日起一年内，不再加征我为反制美301措施所加征的关税；具备退还税款条件的，对已加征的关税税款予以退还，相关进口企业应自排除清单公布之日起6个月内按规定向海关申请办理。对排除清单公布前已经

停止或已暂停加征关税的商品，已加征关税不予退还。

申请主体为申请排除商品的利益相关方，包括从事相关商品进口、生产或使用的在华企业或其行业协（商）会。可申请排除商品范围为我已公布实施且未停止或未暂停加征关税的两轮对美反制措施商品。

申请主体在申请时应以事实和数据说明以下三方面申请理由：寻求商品替代来源面临的困难；加征关税对申请主体造成严重经济损失；加征关税对相关行业造成重大负面结构性影响（包括对行业发展、技术进步、就业、环境保护等方面的影响）或带来严重社会后果。填报不符合要求的将不予受理。申请主体应通过财政部关税政策研究中心网址 <http://gszx.mof.gov.cn>，按要求填报并提交排除申请。

国务院关税税则委员会将组织专家和成员单位对有效申请逐一进行审核，按程序制定、公布排除清单。（2019 年 5 月 13 日来源：国务院关税税则委员会办公室）

【行业要闻】

总投资 3.65 亿元！宜昌一集成电路材料项目开工

5 月 6 日，电子化学品企业兴发集团旗下兴力电子 3 万吨/年电子级氢氟酸项目在兴发集团宜昌新材料产业园举行开工奠基仪式。

据了解，该项目由湖北兴力电子材料有限公司（以下简称“兴力电子”）投资兴建。兴力电子成立于 2018 年，是湖北兴发化工集团股份有限公司（以下简称“兴发集团”）和 Forerunner Vision Holding Limited（以下简称“Forerunner”）出资设立的中外合资企业，主要从事电子级氢氟酸、氟化铵、无水氟化氢、缓冲氢氟酸蚀刻液的生产、研发、销售。

合作方 Forerunner 成立于 2017 年，自成立以来尚未开展实质性业务，其关联企业侨力化工股份有限公司（以下简称“侨力化工”）1972 年成立于台湾，专注于氟化学品的贸易、研究、开发和生产，是少数 100%自主拥有纯化 10ppt（G5）氢氟酸技术的企业。

兴发集团是中国大陆主要电子化学品生产企业之一，其将通过与 Forerunner 合资成立兴力电子，引进侨力化工的电子级氢氟酸等技术，建设 3 万吨/年电子级氢氟酸项目。

该项目位于兴发集团宜昌新材料产业园，占地面积 5.498hm²，总投资 3.65 亿元，建成后总生产规模为电子级氢氟酸 3 万吨/年，电子级氟化铵 1.2 万吨/年，BHF1.2 万吨/年。项目分两期建设，一期投资 2 亿元，具备年产 1.5 万吨电子级氢氟酸、6 千吨电子级氟化铵、6 千吨 BHF、6 千吨工业级氢氟酸生产能力。

氟化氢(HF)是现代氟化工的基础，是制取元素氟、含氟新材料、无机氟化盐、各种有机氟化物等的最基本原料。电子级氢氟酸是微电子行业制作过程中的关键性基础化工材料之一，主要应用于集成电路和超大规模集成电路芯片的表面清洗，还可用作分析试剂和制备高纯度的含氟化学品。

据悉，中国大陆电子级氢氟酸长期依赖进口、国产化率较低，随着集成电路产业的迅速发展，电子级氢氟酸的市场需求不断提升，高端电子级氢氟酸进口替代愈显重要。兴发集团电子级氢氟酸项目的开工建设，将有望加速高端电子级氢氟酸国产化进程。

IHS Markit：一季度中国液晶面板出货量增长 11.7 倍

近日，市场研究机构 IHS Markit 表示，随着我国面板制造商批量生产大型薄膜晶体管液晶显示器（TFT-LCD）电视面板的速度超过预期，其 60 英寸及更大尺寸 LCD 电视面板的市场份额在 2019 年第一季度达到了 33.9%，相比去年同期的 3.6% 增加了近 10 倍。相比之下，韩国面板制造商在同期的市场份额从 54.8% 下降到 45.1%。

第一季度，我国制造商大型 LCD 面板的出货量从 177,000 台增加至 2,242,000 台，增长了 11.7 倍。同时，全球液晶面板出货量也增长了 34.5%。

经过多年努力，我国液晶面板产量已位居全球第二。在液晶电视面板上，我国面板厂商出货量已经占据全球的 30%，达到 0.77 亿片，仅次于韩国排名全球第二。

总投资 115 亿元，瑞华泰 PI 材料项目开工！

5 月 18 日上午，嘉兴港区首个百亿项目——中国航天瑞华泰高分子新材料项目首期破土动工。这也意味着，一个国际一流的聚酰亚胺技术新材料产业集群基地正式在嘉兴落地生根。

据了解，该项目由中国航天科技集团旗下的深圳瑞华泰薄膜科技企业投资建设。项目总投资 115 亿元，包括一个光电材料研发总部和四个产业项目，将分三期建设，致力于建成具有国际一流水准的聚酰亚胺先进高分子材料的研发和生产集群园区。预计 2025 年完成建设，全部达产后，年产值 130 亿元以上。

当前，嘉兴全市上下正以“争先创优、追梦奔跑”的精神姿态，抓抢长三角一体化国家战略重大历史机遇。深圳瑞华泰有关负责人说，正是看到这样突出的区位优势、优良的营商环境和广阔的发展前景，公司选择将这一项目落地嘉兴。在这里，公司将设计建成中国目前最具规模、具有先进的智能生产管理、配套最为完善、产品系列最完整、设计水平最为领先的聚酰亚胺生产基地。

一个项目带动多个产业。该负责人表示，项目投产后，不仅能更好地服务长三角地区大量客户群，拉动上下游产业链条高效融合和快速发展，以此推动我国关键新材料及相关战略新兴产业走上新台阶。同时，还有利于加快推进聚酰亚胺与石墨烯材料在国家战略性先进电子、新型显示、动力电池、高储能、先进半导体、薄膜传感器等制造技术中的应用，更好服务于国家在宇航战略、深蓝战略和新能源战略发展上的基础材料需求。

折叠屏手机提速明基展示柔性 OLED 面板技术

2 月份的 MWC 展会上三星、华为各自推出了自家的折叠屏手机 Galaxy Fold 及 Mate X，宣告了折叠屏手机时代的到来。折叠屏手机的关键难点就在柔性屏上，目前三星有自己的柔性 OLED 面板，华为则是依靠国内的京东方供应，其他手机厂商想抢先机也要找到合适的柔性 OLED 面板供应商才行。

BenQ 明基旗下的明基材料 14 日宣布将在美国加州圣荷西举办的 SID 显示周（Display Week）上展示自家的柔性 AMOLED 面板，明基表示不论是柔性 AMOLED 面板的高耐候、薄型和柔性显示，以及自然黑的需求，都能提供相对应的解决方案。

明基材料研发超薄型机能膜符合各种曲度、尺寸大小的显示应用之需求，现场会展示与客户合作最新上市的移动穿戴手机，显示了明基材料于光学机能膜及材料科学领域的研发实力。

除了柔性 AMOLED 面板之外，明基还会展示独家精密微结构技术，该技术可以改变光的分布，改善 OLED 面板不同角度的色偏问题。

现场展示满足 AMOLED 面板所需之异形偏光片及搭配广视角技术，它可以解决传统 AMOLED 在大视角下的色偏问题，确保影像的良好品质。

【最新专利】

聚酰亚胺前驱体、前驱体组合物、聚酰亚胺、耐高温透明聚酰亚胺薄膜及其制备方法

本发明属于高分子材料合成领域，尤其涉及一种聚酰亚胺前驱体、前驱体组合物、耐高温透明聚酰亚胺薄膜及其制备方法。

随着科技的发展，显示领域逐渐向大型化、薄型化、柔性化方向发展。使用具有柔性的透明聚合物代替显示器件中传统的硬质玻璃是实现显示器柔性化的关键技术。聚酰亚胺具有突出的耐热性能，可以承受显示器在加工过程中所经历的电极薄膜沉积和退火处理等高温制程，得到业界广泛关注。

传统的芳香族聚酰亚胺由于分子结构中存在较强的分子间及分子内相互作用，因而在电子给体(二胺)与电子受体(二酐)间易形成电荷转移络合物，造成聚合物薄膜呈现黄色，透光性较差，无法满足光电显示材料对薄膜无色高透明的要求。通常人们采用增加空间位阻、引入柔性链段等方法从分子结构设计上来改善薄膜的透光率，如今已经取得了一定的效果，透光率达到 88% 的聚酰亚胺薄膜已经有陆续报道。例如，CN104119532B 公开了一种透明聚酰亚胺树脂，通过 1,4-双(2,3-二羧基苯氧基)环己烷二酐单体与二元伯胺单体缩聚反应得到。所得聚酰亚胺树脂的玻璃化转变温度为 200~300℃，紫外吸收截止波长为 370~380nm，在 450nm 处的光透过率为 75~90%。

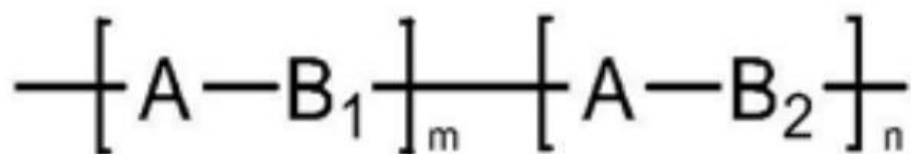
目前，透光率较高的聚酰亚胺薄膜主要由含氟单体及脂环族单体合成，但在其他性能上还存在一定的问题，比如薄膜的玻璃化转变温度较低(<300℃)、机械强度不足等，很难满足显示行业实际需求。而含砜基的聚酰亚胺材料虽然具有很

高的耐热性，但往往仍带有一点淡黄色，无法达到真正的透明，在显示领域无法真正形成应用。

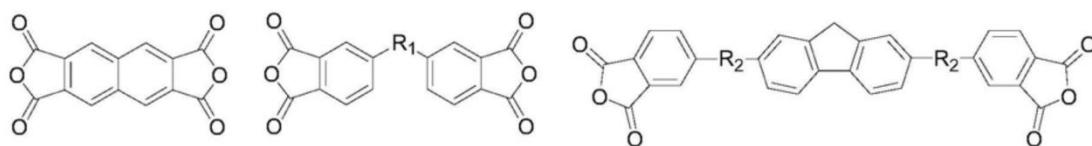
本发明克服以上背景技术中提到的不足和缺陷，提供一种聚酰亚胺前驱体、前驱体组合物、耐高温透明聚酰亚胺薄膜及其制备方法，主要解决高透明聚酰亚胺耐热性下降、机械性能降低的问题。

为解决上述技术问题，本发明提出的技术方案为：

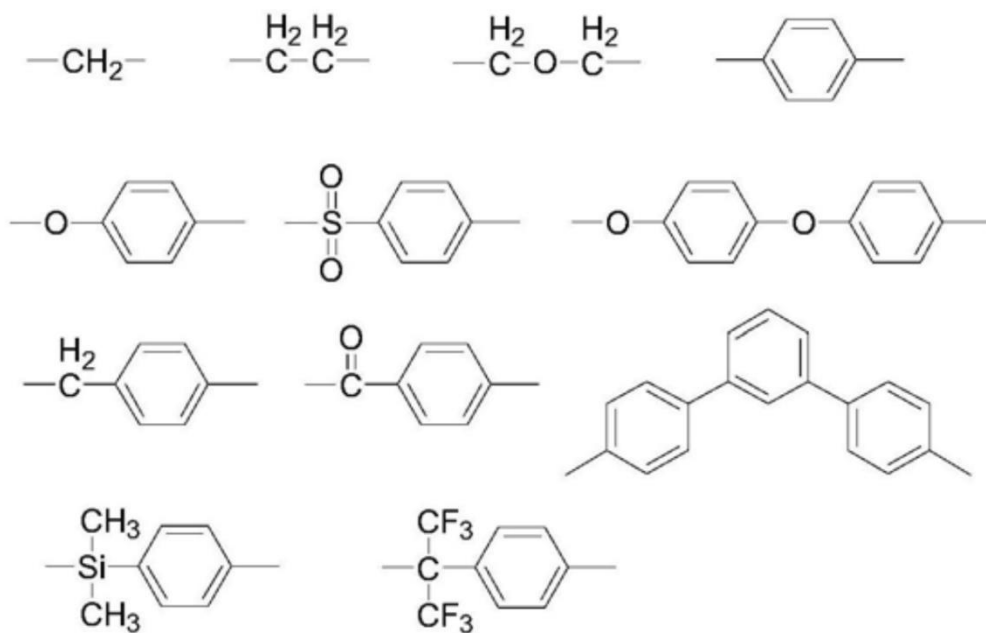
一种聚酰亚胺前驱体，所述聚酰亚胺前驱体为具有如下通式的聚酰胺酸：



其中，A 为衍生自二胺的结构单元，B1 为衍生自主体二酐的结构单元；B2 为衍生自调控二酐的结构单元，所述调控二酐为如下所示的结构中的一种或两种以上：

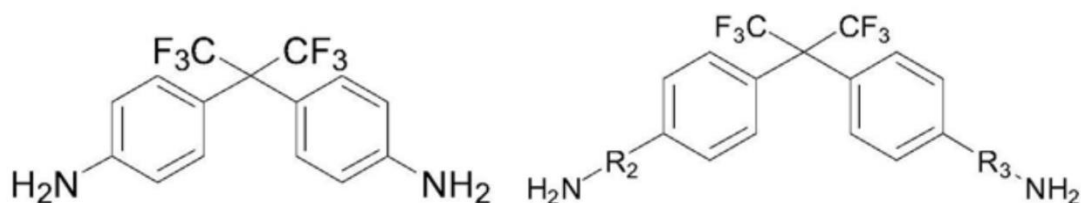


其中，R1 为-O-、-CH2-、-C(CH3)2-、-C(CF3)2-或-SO2-中的一种；R2 为如下结构中的一种：

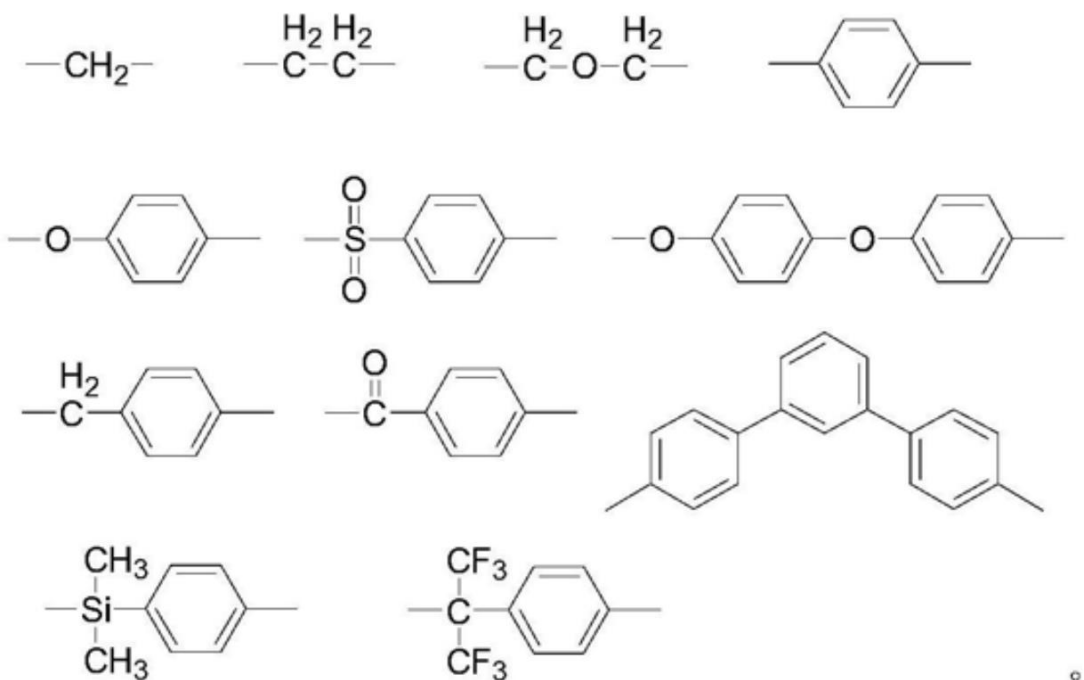


$m=100\sim 10000$ ， $n=5\sim 3000$ 。本发明还提供一种含有所述聚酰亚胺前驱体

的前驱体组合物，用于制备聚酰亚胺薄膜，所述前驱体组合物为二胺、主体二酐和调控二酐在溶剂中聚合反应所得溶液，其中主体二酐占参加反应二酐总摩尔量 70~95%，调控二酐占参加反应二酐总摩尔量 5~30%，聚酰亚胺前驱体占整体组合物质量分数为 10~40wt%。进一步的，所述二胺为如下所示的结构中的一种或两种：



其中，R3 为如下结构中的一种：



进一步的，所述主体二酐为含氟二酐、脂环族二酐以及脂肪族二酐中的一种或两种以上。本发明还提供一种聚酰亚胺，由所述的聚酰亚胺前驱体经亚胺化得到。本发明还提供一种耐高温透明聚酰亚胺薄膜，由所述前驱体组合物采用热亚胺化法或化学亚胺化法制膜得到。进一步的，所述薄膜透光率 88~90%，玻璃化转变温度 336~360℃，线膨胀系数 15~21ppm/K，拉伸强度 110~120MPa，断裂伸长率 20~26%。

本发明还提供一种耐高温透明聚酰亚胺薄膜的制备方法，采用热亚胺化法，包括如下的步骤：(1)将所述前驱体组物流延在板上，固化成胶膜；(2)将胶膜从

室温经过分段升温至 320~380℃，每隔 30~80℃为一个温度段，每个温度段末尾停留时间为 1~10min，升温结束后，自然冷却至室温。

采用化学亚胺化法，包括如下的步骤：(1)将所述前驱体组合物与促进剂混合均匀，得混合物；(2)将混物流延在板上，固化成胶膜；(3)将胶膜从室温经过分段升温至 320~380℃，每隔 30~80℃为一个温度段，每个温度段末尾停留时间为 1~10min，升温结束后，自然冷却至室温。进一步的，所述促进剂包括催化剂、脱水剂和溶剂，催化剂与脱水剂的质量比为 1: 1~7。

本发明在传统无色聚酰亚胺配方的基础上，通过高分子整体结构设计，引入了具有镜面对称结构的芳香族调控二酐，该类二酐单体以调控二酐的形式少量加入，不会明显增强聚酰亚胺分子内及分子间的电荷转移效应(即 CTC 效应，导致聚酰亚胺呈黄色的主要因素)，因此能够保证聚酰亚胺高的透光率，此外，该类二酐单体能够在一定程度上改善柔性分子链排列的规整性，提高聚合物的平面取向度，有助于增加聚酰亚胺材料的耐热性能和机械强度。

本发明的制备方法，将聚酰胺酸与亚胺化试剂混合后直接成膜，或采用热亚胺化法直接成膜，亚胺化与成型工艺同步进行。简化了现有工艺，提高了效率，节约了成本。本方法更适用于卷对卷聚酰亚胺薄膜的制造。与现有技术相比，本发明的有益效果为：本发明的高耐热无色透明聚酰亚胺，透光率达到 88%以上，例如 88~90%，玻璃化转变温度 336℃以上，例如 336~360℃，进一步的 350~360℃，线膨胀系数 15~21ppm/K，拉伸强度 109~120MPa，断裂伸长率 20~26%。良好的透光率、显著提高的耐热性能和较好的力学性能，其在下游应用中表现出更优异的热稳定性。

本发明的申请人为株洲时代新材料科技股份有限公司，公开日为 2019 年 5 月 10 日，目前处于实质审查中。

一种聚酰亚胺树脂和透明聚酰亚胺薄膜

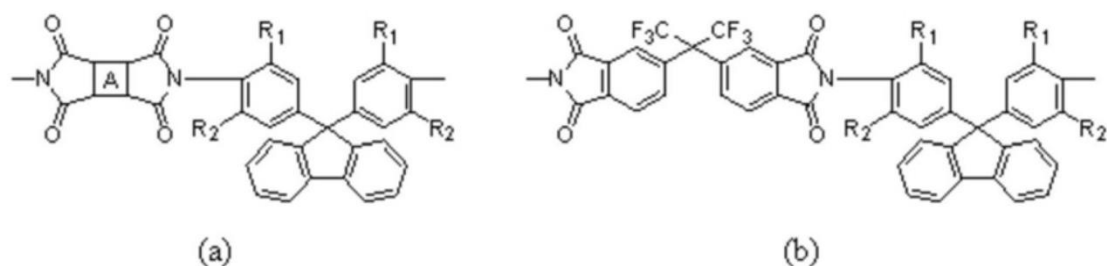
本发明涉及聚酰亚胺，特别涉及一种聚酰亚胺树脂和透明聚酰亚胺薄膜。聚酰亚胺是近半个世纪发展起来的芳香杂环聚合物中最主要的品种，也是使用温度最高的一类高分子材料，具有机械强度高、耐高温、化学稳定、抗蠕变等十分优异的综合性能，在航空、航天、电气、机械、微电子、化工等方面得到了广泛

的应用。近来随着高新技术产业的发展，柔性 OLED、柔性薄膜太阳能电池、光导、波导和液晶显示器等光学领域对高耐热、高透光的聚酰亚胺的需求越来越迫切，例如：计算机控制显示，液晶显示，大型电子显示器等光学部件的罩子，偏光板、柔性太阳能电池的基板、柔性 OLED 的基板、柔性 OLED 的盖板和塑料透镜等。但是传统的聚酰亚胺膜一般呈现出淡黄色或深褐色，大大限制了聚酰亚胺在光电材料中的进一步应用，其主要原因是由于聚合物主链中交替出现的二酰残基中羰基的吸电子作用和二胺残基的给电子作用而产生的分子内和分子间的电荷转移形成络合物。因此需要通过改变分子结构，开发可用于柔性太阳能电池底板，柔性显示或照明底板等领域的耐高温透明聚酰亚胺树脂材料。

作为光学材料用树脂，一直以来使用聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯，这些树脂尽管具有优异的透明性，但是耐热性均较低，因而在以较高温度进行使用的用途中不能得到应用。另外，聚碳酸酯比聚甲基丙烯酸甲酯具有稍高的耐热性，但是在应用到精度高的光学元件中时存在双折射高的问题。此外，一般聚酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性较低。因此，通常以其前体聚酰胺酸的状态作为溶液进行涂布，然后通过高温下进行加热处理转换为聚酰亚胺。但是这种加工方法存在一定限制，特别是拟配置聚酰亚胺的部分容易因热而受到不可逆的损伤，在这种情况下存在不能使用等的问题；另外，在高温处理后进行冷却时通常伴随收缩，从而大多出现因此时产生的热应力而导致的膜剥离、裂纹等严重问题。近年来人们通过在分子主链中引入柔性基团、含氟基团、空间结构扭曲的脂环结构等在提高聚酰亚胺溶解性方面取得了一些进展，例如申请号为 CN 201410263703 .3(公布日：2014 年 10 月 29 日)的中国专利中，提到了一种易溶解的透明聚酰亚胺树脂及其制备方法，具体为在分子主链中引入空间结构扭曲的脂环结构，具有较大的自由体积和空间位阻，提高透明聚酰亚胺的溶解性，但是，通过在聚酰亚胺分子主链中引入脂环的方式改善溶解性会大大降低聚酰亚胺的耐热性；授权公告号为 CN 100569833C(授权公告日：2009 年 12 月 16 日)的中国专利中提到了一种含氟热塑性聚酰亚胺聚合物及其制备方法，具体为在聚酰亚胺主链中引入含氟基团和柔性醚键，提高聚酰亚胺的溶解性，但是，这种方法会严重降低聚酰亚胺的玻璃化转变温度，影响后续的使用。

为了解决现有聚酰亚胺树脂溶解性差的问题，本发明提供了一种聚酰亚胺树

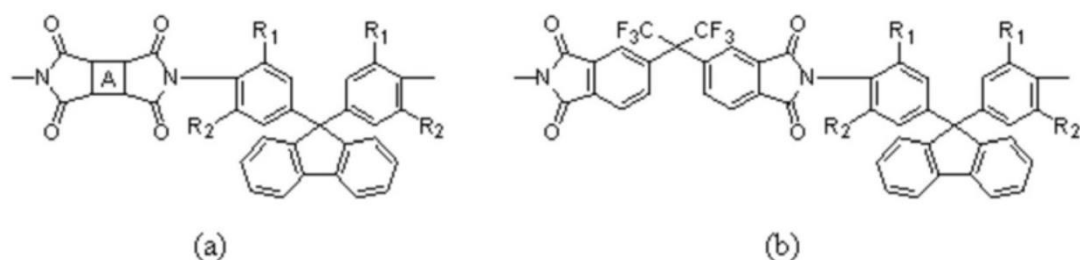
脂和一种透明聚酰亚胺薄膜。本发明提供的聚酰亚胺通过在聚酰亚胺主链中引入含芴大侧基单元、含 F 结构单元及长链结构单元，可以大幅提高聚酰亚胺树脂在溶剂中的溶解性能，由聚酰亚胺树脂制备的透明聚酰亚胺薄膜具有可见光透过率高、耐热性好等特点。为了解决上述技术问题，本发明提供以下技术方案：本发明提供一种聚酰亚胺树脂，所述聚酰亚胺树脂包括下述结构单元：



其中，在结构单元(a)中，A 是二酐的残基，所述二酐的残基包括含苯环的二酐残基；在结构单元(a)和(b)中：R1, R2 各自独立地表示氢原子、卤原子、腈基、硝基、烷基、烷氧基取代基或苯环。进一步的，卤原子选自氟、氯、溴或碘中的一种；所述烷基选自甲基、乙基中的一种；所述烷氧基选自甲氧基；所述苯环为单苯环。上述结构式(b)表示含氟二酐。进一步的，所述含苯环的二酐残基包括 N 个苯环， $3 \leq N \leq 6$ 。进一步的，所述含苯环的二酐残基选自 N=3 的二酐残基、及包括 $3 < N \leq 6$ 的二酐残基中的一种或至少两种的组合。进一步的，所述含苯环的二酐残基含有三个苯环、或四个苯环、或五个苯环、或六个苯环。所述含苯环的二酐残基选自下述组合：包括三个苯环的二酐残基及另一种包括三个苯环的二酐残基的组合，包括三个苯环的二酐残基及包括四个苯环的二酐残基的组合，包括三个苯环的二酐残基及包括五个苯环的二酐残基的组合，包括四个苯环的二酐残基及包括五个苯环的二酐残基的组合，包括四个苯环的二酐残基及另一种包括四个苯环的二酐残基的组合。

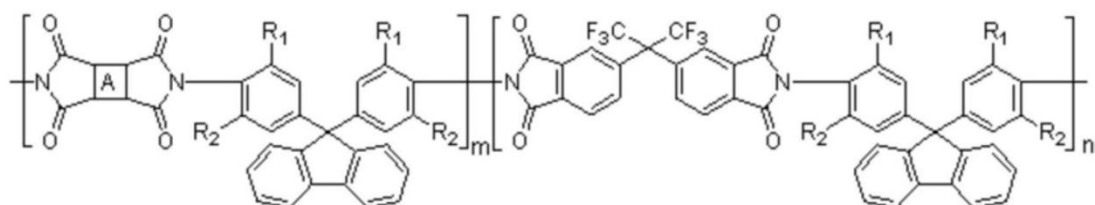
进一步的，所述聚酰亚胺的重均分子量为 5000~50 万。进一步的，所述结构单元(a)与结构单元(b)的摩尔比例为 1-9:1-9。进一步的，所述结构单元(a)与结构单元(b)的摩尔比例为 0.225-9:1。进一步的，所述结构单元(a)与结构单元(b)的摩尔比例为 1.45-9:1。进一步的，所述聚酰亚胺树脂可以溶解在 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、环丁砜、间甲酚、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二苯砜、四氢呋喃、氯仿、丙酮、 γ -丁内酯、甲醇中的一种或至少两种组合的溶剂中。进一步的，所述聚酰亚胺树脂可以溶解在四氢呋喃、氯仿、丙酮或甲醇中的

一种或至少两种组合的低沸点溶剂中。进一步的，所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 $260^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ 。进一步的，所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 $290^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ 。进一步的，所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 $310^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ 。进一步的，所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度通过差示扫描量热法测定。进一步的，所述透明聚酰亚胺薄膜包括下述结构单元：



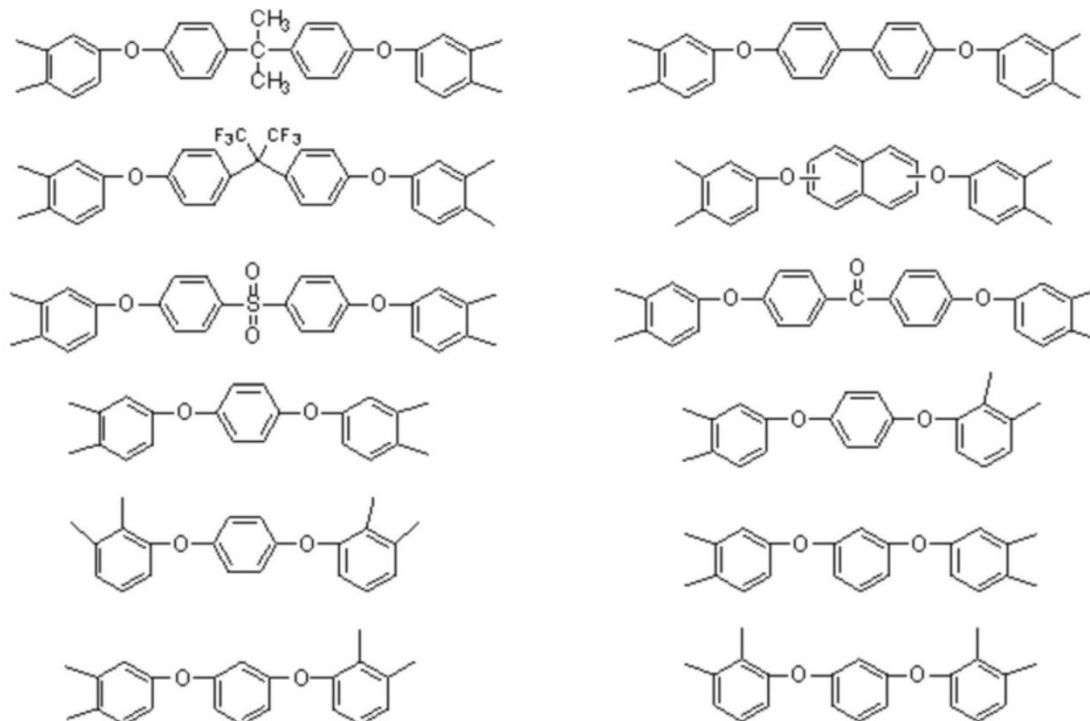
其中，在结构单元(a)中，A 是二酐的残基，所述二酐的残基包括含苯环的二酐残基；在结构单元(a)和(b)中： R_1 , R_2 各自独立地表示氢原子、卤原子、腈基、硝基、烷基、烷氧基、或苯环类取代基。进一步的，所述聚酰亚胺为无规共聚物或交替共聚物。进一步的，所述含苯环的二酐残基包括 N 个苯环， $3 \leq N \leq 6$ 。所述含苯环的二酐残基选自包括 $N=3$ 的二酐残基、及包括 $3 < N \leq 6$ 的二酐残基中的一种或至少两种的组合。进一步的，所述含苯环的二酐残基含有三个苯环、或四个苯环、或五个苯环、或六个苯环。

所述含苯环的二酐的残基选自下述组合：包括三个苯环的二酐残基及另一种包括三个苯环的二酐残基的组合，包括三个苯环的二酐残基及包括四个苯环的二酐残基的组合，包括三个苯环的二酐残基及包括五个苯环的二酐残基的组合，包括四个苯环的二酐残基及包括五个苯环的二酐残基的组合，包括四个苯环的二酐残基及另一种包括四个苯环的二酐残基的组合。进一步的，所述的聚酰亚胺薄膜包括下述结构：

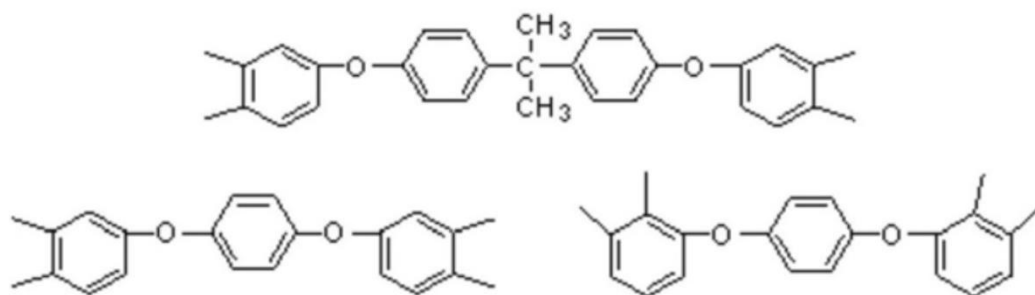


其中， m 、 n 是正整数， $1 \leq m \leq 99$ ， $1 \leq n \leq 99$ 。进一步的， m 的值优选为 10-50， n 的值优选为 10-50。进一步的，所述透明聚酰亚胺薄膜为白色透明聚酰亚胺薄膜。进一步的，所述结构单元(a)与结构单元(b)的摩尔比例为 1-9:1-9。进一

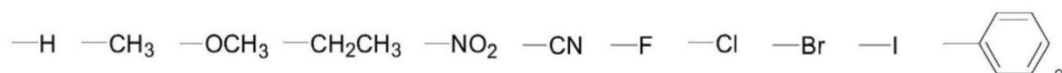
步的，所述结构单元(a)与结构单元(b)的摩尔比例为 0.225-9:1。进一步的，所述结构单元(a)与结构单元(b)的摩尔比例为 1.45-9:1。进一步的，所述的 A 选自以下结构单元中的一种或至少两种的组合：



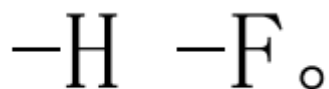
进一步的，作为优选，A 选自以下结构单元中的一种或至少两种的组合：



进一步的，所述的 R1 和 R2 分别选自以下结构单元中的一种或至少两种的组合：

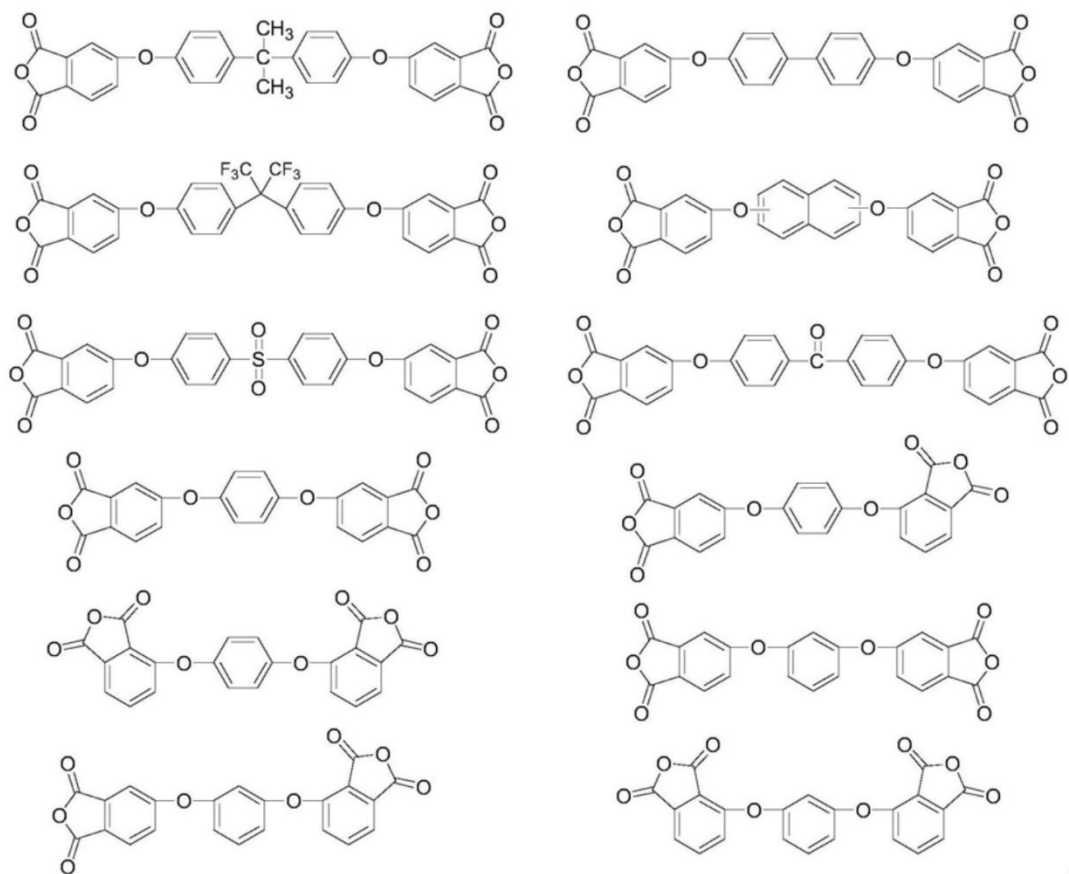


进一步的，作为优选，R1 和 R2 分别选自以下结构单元的一种或两种的组合：

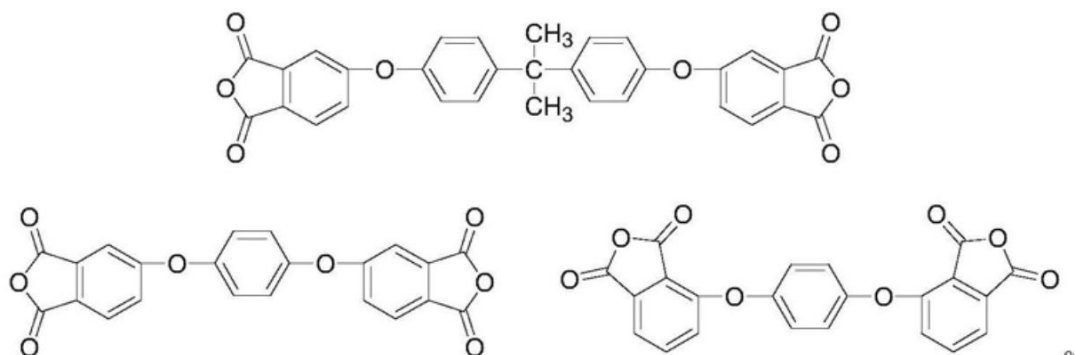


进一步的，所述薄膜的合成单体包括二酐和二胺，所述二酐包括含苯环的二酐、和含氟二酐；所述二胺选自茛二胺。进一步的，所述二胺选自含氢原子、卤原子、腈基、硝基、烷基、烷氧基、苯环的茛二胺中的一种或至少两种的组合。进一步的，卤原子选自氟、氯、溴或碘中的一种；所述烷基选自甲基、乙基中的一种；所述烷氧基选自甲氧基；所述苯环为单苯环。进一步的，所述含苯环的二酐为含苯环的长链二酐。进一步的，所述含苯环的二酐包括 N 个苯环， $3 \leq N \leq 6$ 。进一步的，所述含苯环的二酐选自包括 $N=3$ 的二酐、及包括 $3 < N \leq 6$ 的二酐中的一种或至少两种的组合。

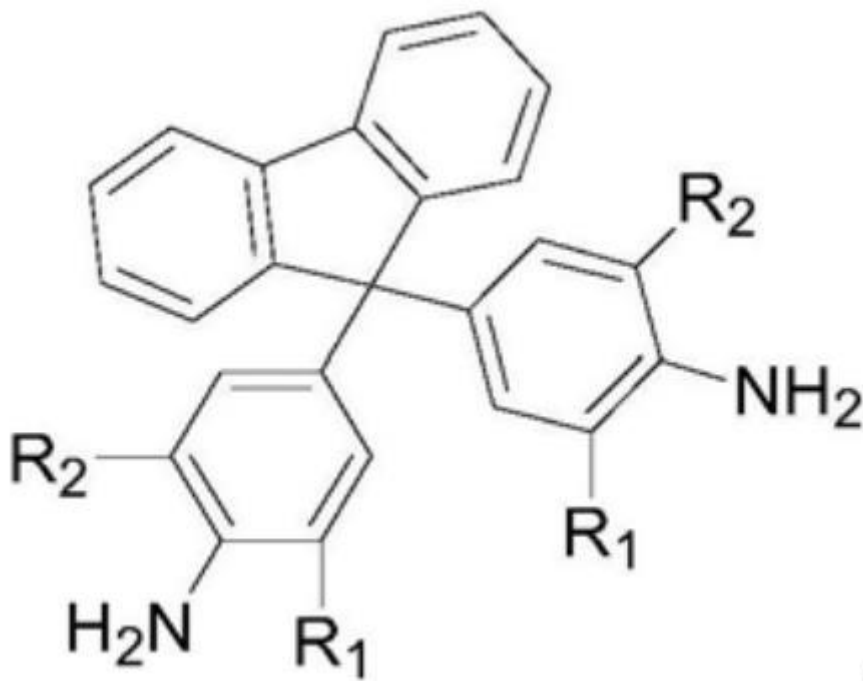
进一步的，所述含苯环的二酐优选为包括三个苯环的二酐或包括四个苯环的二酐。进一步的，所述含苯环的二酐优选为双酚 A 二酐或 3,3'-三苯二酐四甲酸二酐。进一步的，所述含苯环的长链二酐的结构式选自以下结构式中的一种或至少两种的组合：



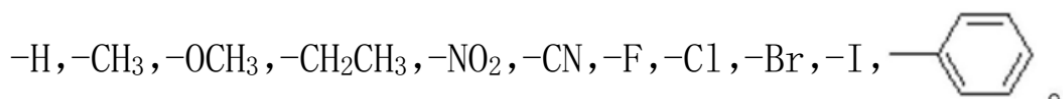
进一步的，所述含苯环的长链二酐的结构式优选为



进一步的，所述含氟二酐为 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)。进一步的，所述二胺的结构式为：



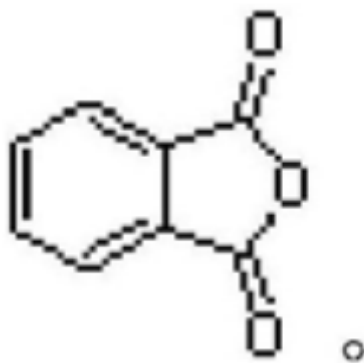
其中，R1 和 R2 分别选自以下结构单元中的一种或至少两种的组合：



进一步的，所述二胺优选为 9,9-双(3-氟-4-氨基苯基)芴。进一步的，本发明还提供一种透明聚酰亚胺薄膜的制备方法，所述方法包括以下步骤：(1)溶解二胺：在三口瓶中加入二胺和有机溶剂，在氮气保护下搅拌；(2)缩聚反应：二胺溶解后加入二酐和有机溶剂，进行缩聚反应；(3)封端反应：加入封端剂，进行封端，得

到聚酰胺酸溶液；(4)酰亚胺化反应：在步骤(3)得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐与碱性催化剂的混合溶液，搅拌反应 2~24 小时，脱水环化得到聚酰亚胺溶液；(5)将步骤(4)中的聚酰亚胺溶液倒入沉淀剂中析出，收集沉淀后充分洗涤，干燥，制得聚酰亚胺树脂粉末；(6)将步骤(5)得到的聚酰亚胺树脂粉末在有机溶剂中溶解后涂布在支撑物(例如清洁的玻璃板)上，通过加热板和烘箱干燥和去除溶剂得到透明聚酰亚胺薄膜。

进一步的，所述有机溶剂为极性非质子溶剂或非极性溶剂。进一步的，所述的有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、环丁砜、间甲酚、甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二苯砜、四氢呋喃、氯仿、丙酮、 γ -丁内酯、甲醇中的一种或几种组合。进一步的，所述的沉淀剂选自乙醇、去离子水中的一种或两种的组合。进一步的，所述乙酸酐为脱水剂。进一步的，所述的碱性催化剂选自碳酸盐、碳酸氢盐、氢氧化物、有机碱、醇的碱金属盐、金属氢化物、吡啶、异喹啉、三乙胺中的一种或至少两种的组合。进一步的，所述聚酰亚胺薄膜的制备方法还包括缩聚反应完成后加入封端剂进行封端，所述的封端剂为邻苯二甲酸酐。进一步的，邻苯二甲酸酐的结构式为：



进一步的，所述二酐单体和二胺单体的加料比例为 96-100:96-100，所述比例为摩尔比例。进一步的，所述二酐单体和二胺单体的加料比例优选为 97-100:100。进一步的，所述二酐单体和二胺单体的加料比例优选为 98-100:100。进一步的，所述二酐单体中含苯环的长链二酐和含氟二酐的加料比例为 1-9:1-9，所述比例为摩尔比例。进一步的，所述二酐单体中含苯环的长链二酐和含氟二酐的加料比例为 0.225-9:1。进一步的，所述二酐单体中含苯环的长链二酐和含氟二酐的加料比例为 1.45-9:1。进一步的，所述聚酰亚胺树脂在 N-甲基吡咯烷酮中的浓度为 0.5g/dL 时，其比浓对数粘度为 0.3dL/g~1.2dL/g。进一步的，所述聚酰亚胺

薄膜在 N-甲基吡咯烷酮中的浓度为 0.5g/dL 时, 其比浓对数粘度为 0.3dL/g~1.2dL/g。进一步的, 所述比浓对数粘度为 0.5dL/g~0.8dL/g。进一步的, 所述比浓对数粘度通过乌氏粘度计测定, 测定温度为 30°C。进一步的, 所述透明聚酰亚胺薄膜在厚度为 15~25 μ m 时, 在 550nm 处的平均透光率为 86%以上。进一步的, 所述透明聚酰亚胺薄膜在厚度为 15~21 μ m 时, 在 550nm 处的平均透光率为 89.0%以上。进一步的, 所述聚酰亚胺薄膜(厚度为 15~25 μ m, 波长为 550nm 处)的光学透过率通过紫外可见光分光光度计测定。

本发明还提供一种聚酰亚胺树脂的制备方法, 所述方法包括以下步骤: (1)在反应容器中, 将二胺单体加入到氮气或惰性气体保护的有机溶剂中, 搅拌使其完全溶解后加入二酐单体进行缩聚反应, 搅拌 3~48 小时得到聚酰胺酸溶液; (2)在步骤(1)得到的聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐与碱性催化剂的混合溶液, 搅拌反应 2~24 小时, 脱水环化得到聚酰亚胺溶液; (3)将步骤(2)中的聚酰亚胺溶液倒入沉淀剂中析出, 收集沉淀后充分洗涤, 干燥, 制得聚酰亚胺树脂粉末。

本发明还提供另一种聚酰亚胺树脂的制备方法, 所述方法包括: (1)在反应容器中, 加入二酐单体、二胺单体、有机溶剂, 充分混匀; 加热回流带水条件下发生酰亚胺化反应; (2)冷却后将反应产物倒入沉淀剂中, 过滤, 收集沉淀后充分洗涤, 干燥, 制得聚酰亚胺树脂粉末; 进一步的, 上述两种聚酰亚胺树脂的制备方法还包括将聚酰亚胺树脂粉末挤出造粒制备聚酰亚胺树脂颗粒。

本发明还提供另一种聚酰亚胺薄膜的制备方法, 所述方法也可以包括以下步骤: (a)树脂溶解: 将所述的聚酰亚胺树脂溶解在有机溶剂中; (b)去除溶剂: 将步骤(a)得到的聚酰亚胺溶液涂布在支撑物(例如清洁的玻璃板)上, 通过加热板和烘箱干燥和去除溶剂得到透明聚酰亚胺薄膜。

综上所述, 本发明提供的聚酰亚胺树脂和聚酰亚胺薄膜具有如下优点: (1)由于采用共聚的方式制备该透明聚酰亚胺薄膜, 可以显著提高制备该透明聚酰亚胺薄膜所需树脂的溶解性能及该透明聚酰亚胺薄膜的透过率; (2)分子量可通过封端剂得以调控, 便于制备不同溶解性能的聚酰亚胺树脂; (3)含 F 结构单元及含芴大侧基单元的引入, 可以大幅提高透明聚酰亚胺薄膜的透过率; (4)含芴大侧基单元的引入, 会显著提高透明聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度; (5)长链结构单元的引入, 可以显著提高聚酰亚胺树脂的溶解性及提高聚合物合成时的反应活性。

因此，本发明提供的聚酰亚胺树脂溶解性好，由聚酰亚胺树脂制备的透明聚酰亚胺薄膜具有透过率高、耐热性好等特点，并且可以避免聚酰亚胺酸溶液涂布制备透明聚酰亚胺薄膜因热而受到不可逆的损伤和在高温处理后进行冷却时出现收缩，或因热应力而导致的膜剥离、裂纹等严重问题。本发明提供的透明聚酰亚胺薄膜在柔性 OLED、柔性薄膜太阳能电池、光导、波导和液晶显示器等光学领域具有很好的应用前景。

本发明的申请人为宁波长阳科技股份有限公司，公开日为 2019 年 5 月 24 日，目前处于实质审查中。

【产业分析】

我国半导体材料市场分析：需求高速增长，自给率低，高端依赖进口

《2019 年中国第三代半导体材料产业演进及投资价值研究》白皮书在 2019 世界半导体大会期间发布。报告指出，2018 年在 5G、新能源汽车、绿色照明等新兴领域蓬勃发展以及国家政策大力扶持的双重驱动力下，我国第三代半导体材料市场继续保持高速增长，总体市场规模已达到 5.97 亿元，同比增长 47.3%。

预计未来三年中国第三代半导体材料市场规模仍将保持 20%以上的平均增长速度，到 2021 年将达到 11.9 亿元。第三代半导体材料具有优越的性能和能带结构，广泛于射频器件、光电器件、功率器件等制造，目前已逐渐渗透 5G 通信和新能源汽车等新兴领域市场，被认为是半导体行业的重要发展方向。

目前，全球 70-80%的第三代半导体材料碳化硅产量来自美国。中美贸易摩擦持续发酵背景下，第三代半导体材料国产化替代进程望加速。

半导体材料:技术壁垒高，高端依赖进口

半导体材料是指电导率介于金属与绝缘体之间的材料，半导体材料的电导率在欧/厘米之间，一般情况下电导率随温度的升高而增大。半导体材料是制作晶体管、集成电路、电力电子器件、光电子器件的重要材料。

半导体材料市场可以分为晶圆制造材料和封装材料市场。其中，晶圆制造材料主要有硅片、光掩膜、光刻胶、光刻胶辅助材料、湿化学品、电子特气、CMP

抛光液、溅射靶材及其他材料。封装材料主要有层压基板、引线框架、焊线、模压化合物、底部填充料、液体密封剂、粘晶材料、锡球、晶圆级封装介质、热接口材料。

半导体材料自给率低

在半导体材料领域，由于高端产品技术壁垒高，国内企业长期研发投入和积累不足，我国半导体材料在国际分工中多处于中低端领域，高端产品市场主要被欧美日韩台等少数国际大公司垄断，比如：硅片全球市场前五大公司的市场份额达 90%以上，光刻胶全球市场前五大公司的市场份额达 80%以上，高纯试剂全球市场前六大公司的市场份额达 80%以上，CMP 材料全球市场前七大公司市场份额达 90%。

国内大部分产品自给率较低，基本不足 30%，并且大部分是技术壁垒较低的封装材料，在晶圆制造材料方面国产化比例更低，主要依赖于进口。另外，国内半导体材料企业集中于 6 英寸以下生产线，目前有少数厂商开始打入国内 8 英寸、12 英寸生产线。

大硅片：硅片也称硅晶圆，是最主要的半导体材料，主要包括抛光片、退火片、外延片、硅隔离片和绝缘体上硅片，其中抛光片是用量最大的产品，其他的硅片产品也都是在抛光片的基础上二次加工产生的。硅晶圆片的市场销售额占整个半导体材料市场总销售额的 32%~40%。

硅片直径主要有 3 英寸、4 英寸、6 英寸、8 英寸、12 英寸(300mm)，目前已发展到 18 英寸(450mm)等规格。直径越大，在一个硅片上经一次工艺循环可制作的集成电路芯片数就越多，每个芯片的成本也就越低。因此，更大直径硅片是硅片制备技术的发展方向。但硅片尺寸越大，对微电子工艺设备、材料和技术的要求也就越高。

硅片具有极高的技术壁垒，全球市场呈现出寡头垄断的格局，日本信越和 SUMCO(由三菱硅材料和住友材料 Sitix 分部合并而来)一直占据主要市场份额，双方约各占 30%左右，其他主要公司有台湾环球晶圆、德国 Siltronic(德国化工企业 Wacker 的子公司)、韩国 LGSiltron 三家公司。上述 5 家供应商合计占据全球 90%以上的市场份额。

目前，国内 8 寸的硅片生产厂商仅有有研新材、金瑞泓等少数厂商，远没有满足国内市场，12 寸硅片目前基本上采用进口，过去可以说是国内半导体产业链上缺失的一环。

上海新阳参股的上海新昇实现 300 毫米半导体硅片的国产化。公司自 2017 年第二季度开始有挡片、空片、陪片等测试片的销售，并向中芯国际、上海华力微、武汉新芯等晶圆制造企业提供正片进行认证。

2018 年一季度末，上海新昇 300mm 硅片正片通过上海华力微电子有限公司的认证并开始销售。2018 年 12 月 20 日，上海新阳在互动平台上透露，上海新昇公司大硅片已通过中芯国际认证。上海新昇 2018 年底月产能达到 10 万片，2020 年底前将实现月产 30 万片产能目标，最终将达到 100 万片的产能规模。

目前，硅片主流产品是 12 英寸，根据 SUMCO 的预测，300mm 总需求将会从 2018 年的 600 万片/月增加到 2021 年的 720 万片/月，复合增速约为 6%。从 2013-2018 年，全球硅片出货量(应用于半导体生产)稳步增长，2018 年全球硅片出货量为 12733 百万平方英尺，同比增长 7.82%。

超净高纯试剂：又称湿化学品，是指主体成分纯度大于 99.99%，杂质离子和微粒数符合严格要求的化学试剂。主要以上游硫酸、盐酸、氢氟酸、氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、丙酮、乙醇、异丙醇等为原料，经过预处理、过滤、提纯等工艺生产的得到纯度高产品。在半导体领域主要用于芯片的清洗和腐蚀，同时在硅晶圆的清洗中也起到重要作用。其纯度和洁净度对集成电路成品率、电性能及可靠性有十分重要的影响。

SEMI(国际半导体设备和材料协会)专门制定、规范超净高纯试剂的国际统一标准-SEMI 标准。按照 SEMI 等级的分类，G1 等级属于低档产品，G2 等级属于中低档产品，G3 等级属于中高档产品，G4 和 G5 等级则属于高档产品。随着集成电路制作要求的提高，对工艺中所需的湿电子化学品纯度的要求也不断提高。对于半导体材料领域，12 寸制程中湿电子化学品技术等级需求一般在 G3 级以上。

应用于半导体的超净高纯试剂，全球主要企业有德国巴斯夫，美国亚什兰化学、Arch 化学，日本关东化学、三菱化学、京都化工、住友化学、和光纯药工业，台湾鑫林科技，韩国东友精细化工等，上述公司占全球市场份额的 85%以上。

目前,国内生产超净高纯试剂的企业中产品达到国际标准且具有一定生产量的企业有 30 多家,国内超净高纯试剂产品技术等级主要集中在 G2 级以下,国内江化微、晶瑞股份等企业部分产品已达到 G3、G4 级别,晶瑞股份超纯双氧水已达 G5 级别,部分产品已经实现进口替代。

我国内资企业产超净高纯试剂在 6 英寸及 6 英寸以下晶圆市场上的国产化率已提高到 80%,而 8 英寸及 8 英寸以上晶圆加工的市场上,其国产化率由 2012 年约 8%左右缓慢增长到 2014 年的 10%左右。

电子气体:电子气体在电子产品制程工艺中广泛应用于薄膜、蚀刻、掺杂等工艺,被称为半导体、平面显示等材料的“粮食”和“源”。电子特种气体又可划分为掺杂气、外延气、离子注入用气、LED 用气、蚀刻用气、化学汽相沉淀用气、载运和稀释气体等几大类,种类繁多,在半导体工业中应用的有 110 余种电子气体,常用的有 20-30 种。

电子特种气体行业集中度高,主要企业有美国空气化工、美国普莱克斯、德国林德集团、法国液化空气和日本大阳日酸株式会社,五大气体公司占有全球 90% 以上的市场份额,上述企业也占据了我国电子特种气体的主要市场份额。

国产电子气体已开始占据一定的市场份额,经过多年发展,国内已有部分企业在部分产品方面攻克技术难关。

靶材:半导体行业生产领域,靶材是溅射工艺中必不可少的重要原材料。溅射工艺是制备电子薄膜材料的主要技术之一,它利用离子源产生的离子轰击固体表面,使固体表面的原子离开固体并沉积在基底表面,被轰击的固体称为溅射靶材。

靶极按照成分不同可分为金属靶极(纯金属铝、钛、铜、钼等)、合金靶极(镍铬合金、镍钴合金等)和陶瓷化合物靶极(氧化物、硅化物、碳化物、硫化物等)。半导体晶圆制造中 200nm(8 寸)及以下晶圆制造通常以铝制程为主,使用的靶材以铝、钛元素为主。300nm(12 寸)晶圆制造,多使用先进的铜互连技术,主要使用铜、钼靶材。

半导体芯片对溅射靶材的金属材料纯度、内部微观结构等方面都设定了极其苛刻的标准,长期以来一直被美、日的跨国公司所垄断,我国的超高纯金属材料及溅射靶材严重依赖进口。目前,江丰电子产品进入台积电、中芯国际和日本三

菱等国际一流晶圆加工企业供应链，在 16 纳米技术节点实现批量供货，成功打破了美、日跨国公司的垄断格局，填补了我国电子材料行业的空白。

光刻胶：指通过紫外光、准分子激光、电子束、离子束、X 射线等光源的照射或辐射，其溶解度发生变化的耐蚀刻薄膜材料。

其溶解度发生变化的耐蚀刻薄膜材料。根据在显影过程中曝光区域的去除或保留，分为正像光刻胶和负像光刻胶。随着分辨率越来越高，光刻胶曝光波长不断缩短，由紫外宽谱向 G 线(436nm)→I 线(365nm)→KrF(248nm)→ArF(193nm)→F2(157nm)→极紫外光 EUV 的方向转移。

我国光刻胶生产基本上被外资把控，并且集中在低端市场。

半导体产业加速向国内转移

半导体材料主要应用于集成电路，我国集成电路应用领域主要为计算机、网络通信、消费电子、汽车电子、工业控制等，前三者合计占比达 83%。2015 年，随着《国家集成电路产业发展推进纲要》等一系列政策落地实施，国家集成电路产业投资基金开始运作，中国集成电路产业保持了高速增长。

根据中国半导体行业协会统计，2015 年中国集成电路产业销售额达到 3609.8 亿，同比增长 19.7%；2016 年中国集成电路产业销售额达到 4335.5 亿元，同比增长 20.1%；2017 年中国集成电路产业销售额达到 5411.3 亿元，同比增长 24.8%；2018 年 1-9 月中国集成电路产业销售额达到 4461.5 亿元，同比增长 22.4%。预计到 2020 年中国半导体行业维持 20%以上的增速。

2014 年 6 月，国家发布《国家集成电路产业发展推进纲要》；2014 年 9 月，为了贯彻《国家集成电路产业发展推进纲要》，正式国家集成电路产业投资基金，由国开金融、中国烟草、中国移动、紫光通信、华芯投资等企业发起，初期规模 1200 亿元，截止 2017 年 6 月规模已达到 1387 亿元。

国家大基金董事长王占甫表示，截至 2017 年 11 月 30 日，大基金累计有效决策 62 个项目，涉及 46 家企业；累计有效承诺额 1063 亿元，实际出资 794 亿元。目前大基金在制造、设计、封测、装备材料等产业链各环节投资布局全覆盖，各环节承诺投资占总投资的比重分别为 63%、20%、10%、7%。

前三位企业的投资占比达 70%以上，有力推动龙头企业核心竞争力提升。最

新资料显示，大基金一期已投 67 个项目，累计项目承诺投资额达 1188 亿元，实际出资为 818 亿元。

目前大基金第二期方案已上报国务院并获批，正在募集阶段。大基金二期筹资规模有望超过一期，预计在 1500 亿-2000 亿元。按照 1:3 的撬动社会资本比例，一期加二期总规模预计超过 1 万亿元，这将带动国内集成电路产业加速发展。

另外，由于各地方政府对半导体产业支持力度加大，英特尔、联电、力晶、三星、海力士、中芯国际等大厂纷纷加码晶圆厂建设，根据 SEMI 统计，在 2017-2019 年间，预计全球新建 62 条晶圆加工产线，其中在中国境内新建数量达到 26 条，其中 2018 年，中国大陆计划投产的 12 寸晶圆厂就达 10 座以上；各大 IC 制造业厂商都加码中国市场，扩张 IC 制造产能。半导体制造每一个环节都离不开半导体材料，对半导体材料的需求将随着增加，上游半导体材料将确定性受益。

芯片进口替代空间巨大，半导体材料受益

由于我国半导体市场需求巨大，而国内很大一部分不能供给，致使我国集成电路(俗称芯片)进口金额巨大，近几年芯片进口额稳定在 2000 亿美元以上，2017 年我国芯片进口额为 2601.16 亿美元，同比增长 14.6%；2018 年我国芯片进口额为 3120.58 亿美元，同比增长 19.8%。

根据海关数据统计，我国近十年芯片进口额每年都超过原油进口额，2018 年我国原油进口额为 2402.62 亿美元，芯片继续是我国第一大进口商品。

贸易逆差逐年扩大，2010 年集成电路贸易逆差 1277.4 亿美元，而在 2017 年集成电路贸易逆差增长到 1932.4 亿美元，2018 年集成电路贸易逆差 2274.22 亿美元。如此大的贸易逆差反映出我国集成电路市场长期严重供不应求，进口替代的市场空间巨大。