



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102778814 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201210231771. 2

(22) 申请日 2012. 07. 05

(73) 专利权人 常州强力先端电子材料有限公司
地址 213011 江苏省常州市武进区郑陆镇武澄工业园

(72) 发明人 钱晓春 胡春青 王兵 李军

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理有限公司 11401

代理人 杨采良

(51) Int. Cl.

G03F 7/027(2006. 01)

G03F 7/004(2006. 01)

G02B 5/20(2006. 01)

审查员 周庆成

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种含有酮肟酯类光引发剂的感光性组合物及其应用

(57) 摘要

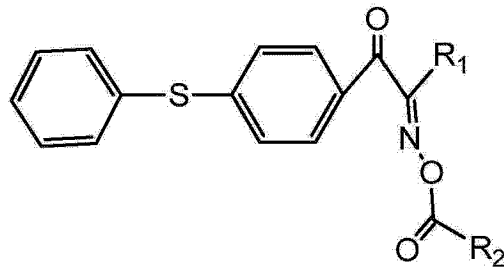
本发明涉及一种感光性组合物,其含有特定的酮肟酯类光引发剂、碱溶性树脂、二季戊四醇六丙烯酸酯和着色剂。该组合物气味弱,具有非常优异的储存稳定性和很高的光固化活性,且不产生有毒、有害物质,使用安全性高。制得的膜边缘平整无缺陷,没有浮渣,整个图案完整度好,表面没有折皱。

1. 一种感光性组合物,包含以下组分:

- (A) 1 - 8 质量份的光引发剂,
- (B) 20 - 60 质量份的碱溶性树脂,
- (C) 10 - 50 质量份的二月戊四醇六丙烯酸酯,
- (D) 10 - 30 质量份的着色剂;

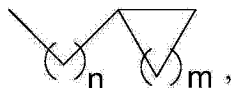
其特征在于:

作为组分(A)的光引发剂是如式(I)所示的酮肟酯类化合物



式 (I)

其中,

R_1 结构为  其中 $n=1$, m 是 3 或 4;

R_2 为具有 3 ~ 8 个碳原子的环烷基;

作为组分(B)的碱溶性树脂是甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯共聚物,其中甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯的摩尔比为 50:15:30,共聚物的 M_w 为 15000。

2. 权利要求 1 所述的感光性组合物,其特征在于:作为组分(A)的式(I)所示的酮肟酯类化合物含量为 5 - 5.5 质量份。

3. 权利要求 1 所述的感光性组合物,其特征在于:作为组分(B)的碱溶性树脂的含量为 25 - 40 质量份。

4. 权利要求 1 所述的感光性组合物,其特征在于:作为组分(C)的二月戊四醇六丙烯酸酯含量为 15 - 30 质量份。

5. 权利要求 1 所述的感光性组合物,其特征在于:作为组分(D)的着色剂的含量为 10 - 20 质量份。

6. 权利要求 1 - 5 中任一项所述感光性组合物在制备彩色滤光片中的应用。

一种含有酮肟酯类光引发剂的感光性组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性组合物及其在制造彩色滤光片中的应用,属于光固化技术领域。

背景技术

[0002] 液晶显示器核心元件之一的彩色滤光片包括红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)高分子材料及黑色矩阵(BM),其中红、绿、蓝三部分简称 RGB,现有技术中 RGB 和 BM 都是通过光固化技术制备而成。光固化技术的核心在于感光性组合物。

[0003] 目前,随着微电子技术的迅猛发展和日益增长的行业需求,针对感光性组合物的研究和报道也愈来愈多,例如文献 CN1221129A、W02006/006671A1、CN1818779A、CN1337013A、CN1952779A。但是,微电子技术日新月异,其对元件的要求也越来越高,同时,对人工操作环境的安全性及制造流程中有害物质的控制越来越严格,因此不仅需要光聚合组合物具有更高的使用性能,同时对其使用安全性也有更高的要求,而现有组合物已不能满足日益迫切的应用需求。

[0004] 鉴于此,本发明公开一种感光性组合物,其在使用安全性、储存稳定性、显影性、成膜抗表面折皱等方面表现出了非常优异的性能。

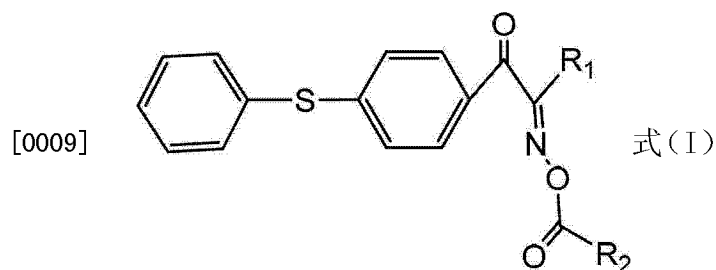
发明内容


[0005] 本发明提供一种感光性组合物,其含有特定的酮肟酯类化合物作为光聚合引发剂。该组合物气味低、储存稳定性高、光解产物毒性低;在光固化应用中固化速度快、曝光效率高、少污染,不产生苯类有毒物质,同时固化成型的图像图案精细完整,没有缺陷和浮渣。

[0006] 本发明的具体技术方案如下:

[0007] 一种感光性组合物,其特征在于,包含以下组分:

[0008] (A) 1-8 质量份的光引发剂,结构如式(I)所示的酮肟酯类化合物



[0010] 其中 R₁ 结构为  其中 n 为 1~4 的整数, m 为 1~6 的整数;

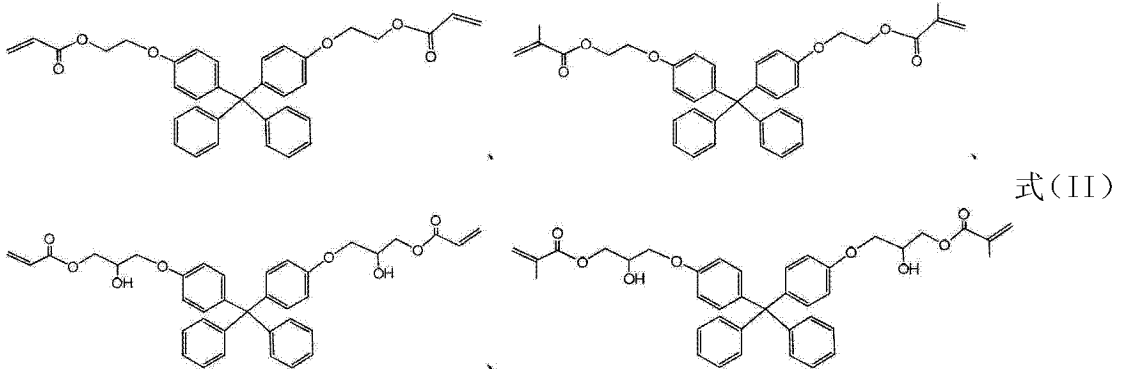
[0011] R₂ 为具有 2~10 个碳原子的烷基或 3~8 个碳原子的环烷基或由 1~4 个碳的烷基与 3~8 个碳的环烷基组成的环烷基烷基;

[0012] (B) 20-60 质量份的碱溶性树脂,该碱溶性树脂主要是一类含有羧基的丙烯酸树脂,优选自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲

基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 2-异氰酸乙酯、甲基丙烯酸 2-异氰酸丙酯中至少一种单体的聚合物；

[0013] 优选地，该丙烯酸树脂可以由上述单体与苯乙烯共聚而成；

[0014] 或者，该丙烯酸树脂可以由上述单体与如下所示的含苄结构的丙烯酸酯单体共聚而成：



[0015]

[0016] (C) 10 — 50 质量份的二期戊四醇六丙烯酸酯；

[0017] (D) 10 — 30 质量份的着色剂。

[0018] 作为组分(A)，式(I)所示的酮肟酯类化合物在本发明中作为光聚合引发剂使用，其含量优选 2.5—6.5 质量份，更优选 3.5—5.5 质量份，最优选 5—5.5 质量份。

[0019] 感光性树脂组合物中，碱溶性树脂通常作为被膜形成物质，也可通过自身的聚合性官能团(例如乙烯性不饱和基团)在光固化过程中参与光聚合反应。本发明的组合物中，组分(B)的碱溶性树脂优选由甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯与式(II)所示丙烯酸酯四种单体通过常规的共聚反应制备而成，其中各单体摩尔比优选 55:10:15:10，共聚物重均分子量优选 5000 — 15000，更优选 10000 — 15000。基于感光度、显影性、清晰度等因素的考虑，该碱溶性树脂在感光性组合物中的含量优选 25 — 40 质量份，更优选 30 — 35 质量份。

[0020] 组分(C)的二期戊四醇六丙烯酸酯是一种多官能性光聚合单体。出于膜强度和对基板黏合性的考虑，在本发明的感光性组合物中，其含量优选 15 — 30 质量份。

[0021] 在本发明的感光性组合物中，着色剂的作用主要在于着色，可以是染料和颜料，优选颜料(包括有机颜料和无机颜料)，特别优选颜色索引(C. I. ;The Society of Dyers and Colourists 发行)中分类为颜料的化合物，如颜色索引为 C. I. 颜料黄、C. I. 颜料橙、C. I. 颜料紫、C. I. 颜料红、C. I. 颜料蓝、C. I. 颜料绿、C. I. 颜料褐、C. I. 颜料黑等的物质。还可以列举炭黑、钛黑，铜、贴、锰、钙等金属的氧化物、复合氧化物、金属硫化物、金属硫酸盐或金属碳酸盐等无机颜料。本发明中，作为组分(D)的着色剂没有特别的限定，可根据感光性组合物的用途进行适当的选择。例如，制备黑色矩阵 BM 时，作为黑色颜料，优选使用炭黑，如槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑等公知的炭黑。本发明的感光性组合物中，无机颜料和有机颜料可以单独使用，也可以并用两种以上。着色剂的含量优选 10 — 20 质量份，更优选 15 — 18 质量份。

[0022] 除上述四类组分外，本发明的感光性组合物可以根据需要选择性地含有添加剂。具体可以列举分散剂(表面活性剂)、抗氧化剂、光敏化剂、填充剂、粘合剂等。

[0023] 此外，本发明的感光性组合物中还可以添加用于稀释的溶剂，特别是需要将该组

合物用于涂膜工艺时。作为可添加的溶剂,可以列举例如,乙二醇单乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙醚、二丙二醇单正丁醚、三丙二醇单甲醚、三丙二醇单乙醚等(聚)烷撑二醇单烷基醚类;乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等(聚)烷撑二醇单烷基醚乙酸酯类;2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙酯等乳酸烷基酯类;2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸正戊酯、乙酸异戊酯、丙酸正丁酯、丁酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸异丙酯、丁酸正丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸正丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧基丁酸乙酯等其他酯类等。这些溶剂可以单独使用或2种以上混合使用。基于对树脂类组分、光聚合性单体、光聚合引发剂的溶解性、以及不溶性着色剂组分的分散性的考虑,特别优选使用丙二醇单甲醚乙酸酯、2-羟基丙酸乙酯。相对于100质量份组分(A)-(D)的总量,溶剂可以在50-500质量份的范围内使用,优选100-200质量份。

[0024] 本发明的感光性组合物可以通过均匀混合各组分制备而成,混合可以通过本领域所公知的方法实现,例如使用搅拌机搅拌。

[0025] 本发明的目的还在于提供上述感光性组合物在制备彩色滤光片中的应用。

[0026] 本发明的有益技术效果包括:

[0027] 本发明的感光性组合物具有非常优异的储存稳定性和很高的光固化活性,在低曝光剂量下,组合物就能交联固化且固化效果极佳,光固化过程不产生有毒、有害物质,使用安全性高。制得的膜边缘平整无缺陷,没有浮渣,整个图案完整度好,表面没有折皱,制成的彩色滤光片光学透明度高,不漏光。并且令人惊奇的发现,组合物中各组分表现出了非常好的配合/协同效应。式(I)化合物作为光聚合引发剂在与本发明所示其它组分配合使用时,显示了远优于其它类别光引发剂的综合性能,突出的表现在感光性组合物的气味性、存储稳定性、显影性、成形膜的表面抗折皱性、使用安全性等方面。

[0028] 具体实施方法

[0029] 下面,将通过彩色滤光片中黑色矩阵和彩色滤光片膜的制作过程,来具体地说明本发明组合物的性能。应当理解的是,实施例仅是用于更好的理解本发明,而不应解释为对本发明的限制。

[0030] [滤光片的制备]

[0031] 使用感光性组合物,通过光固化和光刻工艺制备彩色滤光片的技术已经为本领域的技术人员所熟知。通常包括以下步骤:

[0032] i) 将感光性组合物溶解在合适的有机溶剂(例如丙二醇单甲醚醋酸酯和/或2-羟基丙酸乙酯)中,获得液状组合物;

[0033] ii) 利用涂布机,例如旋转涂布机、绕线棒涂布机、轴涂布机或喷涂布机等,将液状组合物均匀涂布在基板上;

[0034] iii) 进行前烘烤干燥,除去溶剂;

[0035] iv) 将掩模板附在样品上进行曝光,随后显影除去未曝光区域;

[0036] v) 进行后烘烤,得到具有所希望形状的光致抗蚀剂干膜。

[0037] 含有黑色颜料的光致抗蚀剂膜就是黑色矩阵BM,而在BM上面通过同样的光固化方法加上RGB(红、绿、蓝三色),就可形成彩色滤光器的关键部分彩色光阻,再加上保护膜和

ITO 透明导电膜就可制作成彩色滤光片。

[0038] 按照下表中所示配方, 配制六组不同的感光性组合物。

	丙烯酸树脂 (质量分数)	活性稀释剂 (质量分数)	光引发剂 (质量分数)	颜料 (质量分数)
实施例 1	50	25	5	20
实施例 2	55	20	5	20
实施例 3	40	35	5	20
实施例 4	30	45	5	20
比较例 1	50	25	5	20
比较例 2	30	45	5	20

[0040] 各组合物中所用原材料具体说明如下：

[0041] 丙烯酸树脂：甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯（摩尔比为 50/15/30）共聚物（Mw :15000）

[0042] 活性稀释剂：二季戊四醇六丙烯酸酯

[0043] 光引发剂：

[0044] 实施例 1：式(I)， R_1 中 $n=1$ 、 $m=3$ ， R_2 是环丙烷基

[0045] 实施例 2：式(I)， R_1 中 $n=1$ 、 $m=4$ ， R_2 是环丙烷基

[0046] 实施例 3：式(I)， R_1 中 $n=1$ 、 $m=3$ ， R_2 是环己基

[0047] 实施例 4：式(I)， R_1 中 $n=1$ 、 $m=4$ ， R_2 是正己基

[0048] 比较例 1：1-(4-苯硫基苯基)-(3-环戊基丙烷)-1,2-二酮-2-肟-苯甲酸酯 (CN101565472A)

[0049] 比较例 2：2-苯基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁酮-1 (Irgacure369) 颜料：

[0050] 实施例 1：炭黑

[0051] 实施例 2：炭黑

[0052] 实施例 3：C. I. 颜料红 254

[0053] 实施例 4：C. I. 颜料蓝 -15:3

[0054] 比较例 1：炭黑

[0055] 比较例 2：C. I. 颜料蓝 -15:3

[0056] 依上述表中所示配方混合配制感光性组合物, 并溶解在 100 质量份的溶剂丙二醇单甲醚醋酸酯 (PGMEA) 中, 形成液态组合物；

[0057] 利用旋转涂布机将液态组合物涂覆在玻璃基板上, 在 90°C 下干燥 5min 除去溶剂, 形成膜厚为 1.5 μm 的涂膜；为获得上述厚度的涂膜, 涂覆过程可以是一次完成也可以分多次进行；

[0058] 将形成有涂膜的基板冷却至室温, 附上掩模板, 用高压汞灯 (曝光能量 150mJ/cm²), 通过掩模板的缝隙在 365nm、405nm 和 436nm 波长的紫外线对涂膜进行曝光；

[0059] 在 25℃ 的温度下,使用 1% 的 NaOH 水溶液显影,再用超纯水洗涤,风干;

[0060] 最后,在 220℃ 的烘箱中后烘烤 30min,得到掩模板转移的图案。

[0061] 对上述六组组合物的存储稳定性、气味性、显影性、成形膜的表面抗折皱性和使用安全性(毒性)分别作了评价和比较,结果如下所示:

[0062] 性能评价

[0063]

	储存稳定性	气味	显影性	表面折皱	毒性
实施例 1	○	○	○	○	○
实施例 2	○	○	○	○	○
实施例 3	○	○	○	○	○
实施例 4	○	○	○	○	○
比较例 1	○	×	△	○	×
比较例 2	△	△	×	×	△

[0064] ○:特别好 △:稍好 ×:不良

[0065] 注:组合物的毒性主要来自于光引发剂光解产生的小分子物质,其中实施例 1~4 主要产生环烷烃类物质,比较例 1 产生苯,比较例 2 产生有机胺类物质,其中苯的毒性非常大(大鼠经口 LD50:3306mg/kg),其他的物质毒性相对要小很多。

[0066] 其中,光解产生小分子物质的检测方法是取实施例 1-4 及比较例 1 和比较例 2 的 50g 配方组合物,在暗箱式曝光机中进行紫外曝光 5 分钟,曝光能量 150mJ/cm²,将固化膜用剪刀剪碎成粒径为 1cm³ 以下的颗粒。取上述固化颗粒 5g,在密闭玻璃器皿中用 20g 乙腈浸泡 24h,然后对乙腈溶液进行 GC-MS 分析,分析结果见下表:

[0067]

样品	光解主要小分子产物
实施例 1	环丙烷
实施例 2	环丙烷
实施例 3	环己烷
实施例 4	环己烷
比较例 1	苯
比较例 2	N,N-二甲基-1-苯基丁烷-2-胺

[0068] 从以上性能评价和比较可以看出,本发明的感光性组合物气味弱,具有非常优异的储存稳定性和很高的光固化活性,且不产生有毒、有害物质,使用安全性高。制得的膜边缘平整无缺陷,没有浮渣,整个图案完整度好,表面没有折皱。总而言之,本发明的组合物显

示除了极其优异的应用性能。