



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109839802 B

(45) 授权公告日 2022. 11. 22

(21) 申请号 201711210245.7 CN 105467754 A, 2016.04.06  
 (22) 申请日 2017.11.28 CN 102854749 A, 2013.01.02  
 (65) 同一申请的已公布的文献号 CN 102203048 A, 2011.09.28  
 申请公布号 CN 109839802 A US 2008039544 A1, 2008.02.14  
 (43) 申请公布日 2019.06.04 US 5900472 A, 1999.05.04

审查员 王小燕

(73) 专利权人 北京鼎材科技有限公司  
 地址 100192 北京市海淀区西小口路66号  
 中关村东升科技园D区2号楼3层

(72) 发明人 桑伟 刘永祥 孙涛 侯少堃

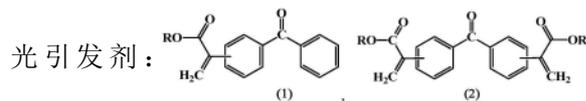
(51) Int. Cl.  
 G03F 7/004 (2006.01)  
 G03F 7/027 (2006.01)  
 G02B 5/20 (2006.01)

(56) 对比文件  
 CN 103270452 A, 2013.08.28

权利要求书2页 说明书10页

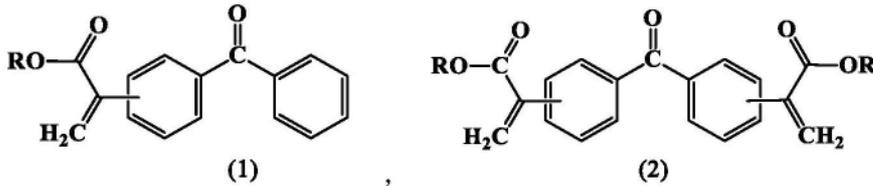
(54) 发明名称  
 含有可聚合型光引发剂的光敏树脂组合物

(57) 摘要  
 本发明涉及一种光敏树脂组合物,其包含选自下记通式(1)或通式(2)所示结构的可聚合型



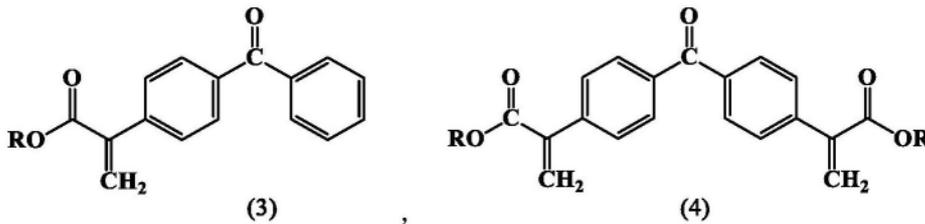
其中,R选自C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>的烷基。所述可聚合型光引发剂的丙烯酸酯基团可提高光引发剂在该组合物中的溶解度,并提高其与树脂、单体等的相容性;可聚合型光引发剂中的不饱和双键可参与光固化,单一分子上的多个双键参与聚合,能够提高彩胶交联密度,提高硬度。

1. 一种光敏树脂组合物,其特征在于:其包含选自下记通式(1)或通式(2)所示结构的可聚合型光引发剂:



其中,R独立选自 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

2. 根据权利要求1所述的光敏树脂组合物,其特征在于:所述可聚合型光引发剂选自通式(3)或通式(4)所示结构的化合物



所述通式(3)和通式(4)中,R独立选自 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

3. 根据权利要求1或2所述的光敏树脂组合物,其特征在于:R选自 $C_1 \sim C_4$ 的烷基。

4. 根据权利要求1所述的光敏树脂组合物,其特征在于:通式(2)中,两个R相同。

5. 根据权利要求2所述的光敏树脂组合物,其特征在于:通式(4)中,两个R相同。

6. 根据权利要求1所述的光敏树脂组合物,其特征在于:其还包含碱溶性树脂、着色剂、多官能单体、助引发剂、溶剂以及添加剂。

7. 根据权利要求6所述的光敏树脂组合物,其特征在于:所述碱溶性树脂选自丙烯酸树脂和/或丙烯酸酯树脂中的至少一种。

8. 根据权利要求6所述的光敏树脂组合物,其特征在于:所述多官能单体选自1,6-乙二醇二丙烯酸酯、二缩丙二醇二丙烯酸酯、三缩丙二醇二丙烯酸酯、3-丙氧化甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、3-(甲氧基硅烷)丙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸苄酯中的至少一种。

9. 根据权利要求6所述的光敏树脂组合物,其特征在于,所述助引发剂选自脂肪族叔胺、乙醇胺类叔胺、叔胺性苯甲酸酯和活性胺中的至少一种。

10. 根据权利要求6所述的光敏树脂组合物,其特征在于:所述溶剂选自二丙二醇甲醚、二乙二醇丁醚醋酸酯、乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙酸-3-乙醚乙酯、丙二醇甲醚醋酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、二乙二醇二乙醚乙酸乙酯、环己烷、乳酸乙酯、异丙醇中的至少一种。

11. 根据权利要求6~10任一所述的光敏树脂组合物,其特征在于:各组分含量为所述碱溶性树脂100重量份;

所述着色剂的含量为200~500重量份;

所述多官能单体的含量为50~100重量份;

所述光引发剂和助引发剂的总含量为0.1~10重量份;

所述溶剂的含量为100~800重量份；

所述添加剂0.1~10重量份。

12. 一种彩色滤光片,包括基板和涂布于所述基板上并固化的光敏树脂组合物,其特征在于:所述光敏树脂组合物为权利要求1~11中任意一项所述的光敏树脂组合物。

## 含有可聚合型光引发剂的光敏树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本公开涉及液晶显示领域,具体地,涉及一种含有可聚合型光引发剂的光敏树脂组合物和彩色滤光片。

### 背景技术

[0002] 光刻胶又称光致抗蚀剂,是由感光树脂、光引发剂和溶剂等组成的光敏感混合物。其在紫外光光束照射下,能够发生交联固化或者降解反应(称为光刻)。向光刻胶中加入着色剂(红色、绿色和蓝色)就制成了彩色光刻胶(或称彩色感光/光敏性树脂组合物)。将彩色光刻胶涂于玻璃基板上成膜经紫外光光刻,形成彩色图案就制成了彩色滤光片。用于彩色液晶显示装置或拍摄元件等的彩色滤光片通常使用颜料分散法制造:在形成有黑色矩阵图案的玻璃基板上均匀涂布红色、蓝色或绿色的单色光刻胶,然后加热干燥成膜(称为前烘),将所形成的涂膜经紫外曝光、显影、加热固化(称为后烘),便得到单一颜色的彩色滤光片。根据需要按不同颜色重复进行上述操作,便可形成含有三色像素的彩色滤光片,应用于薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)领域。

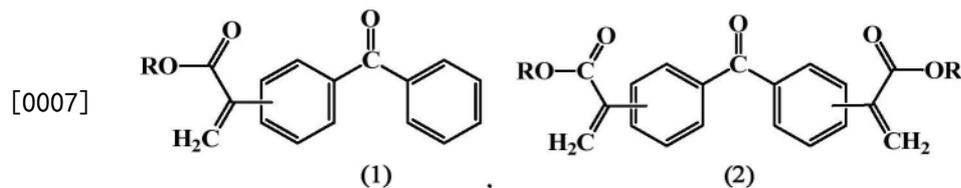
[0003] 光引发剂是彩色光敏树脂组合物中的核心组分,是组合物能够在紫外光照射下固化的必要材料。尽管光引发剂的种类有很多,但受制于彩色滤光片的生产 and 应用工艺要求,必须符合耐热,耐酸,耐碱,耐光照,不受彩胶颜色影响且不影响彩胶色度等等的要求,因此可选种类比较少。现有彩胶用光引发剂多使用固体小分子光引发剂,常存在有色、与色浆、树脂、单体等相容性差、易团聚,易析出;溶解度低、热稳定性差、光固化后易从彩胶中迁移或析出等缺点,影响彩胶品质,也影响生产线上工人的健康。

[0004] 鉴于当前彩色光敏树脂组合物使用的光引发剂有如上缺点,因此开发一种能够克服上述缺点的光引发剂,并围绕这种光引发剂设计出具有更高稳定性和更高膜硬度的彩色光敏树脂组合物,是目前亟待解决的实际问题。

### 发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是现有彩胶中光引发剂溶解度低、热稳定性差、光固化后易从彩胶中迁移或析出等缺点,为此

[0006] 本发明提供一种光敏树脂组合物,其至少包含选自下记通式(1)或通式(2)所示结构的可聚合型光引发剂:



[0008] 其中,R独立选自 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

[0009] 含有上述可聚合型光引发剂的光敏树脂组合物,不但具有较高的体系稳定性,同时还具有较高的膜体硬度,并且降低后烘高温或极端条件引起的小分子析出和迁移。

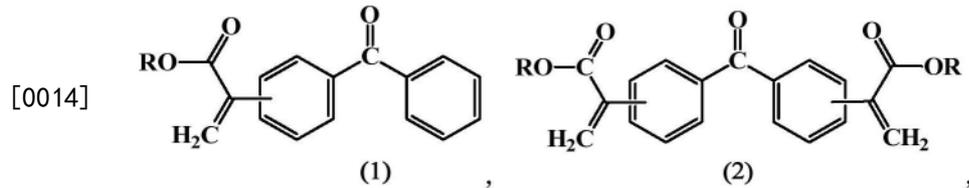
[0010] 本公开还提供一种彩色滤光片,该彩色滤光片包括玻璃基板和涂布于基板上并固化的彩色光敏树脂组合物。

### 具体实施方式

[0011] 下面对本发明的技术方案作进一步详细说明。

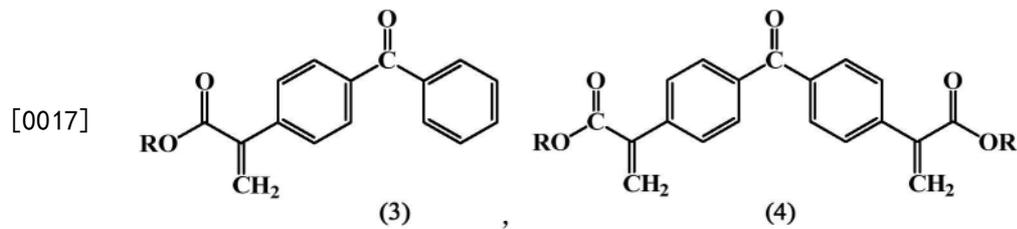
[0012] 光敏树脂组合物也称为光刻胶。

[0013] 本发明的光敏树脂组合物至少包含选自下记通式(1)或通式(2)所示结构的可聚合型光引发剂:



[0015] 所述通式(1)和通式(2)中,R独立选自 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

[0016] 上述通式(1)、通式(2)中,优选优选丙烯酸酯基团连接于苯基的对位,即所述光引发剂优选下记通式(3)或通式(4)所示结构的化合物,

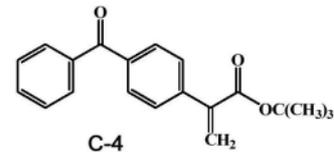
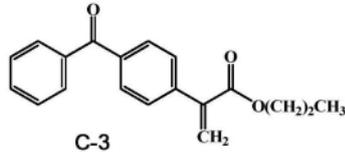
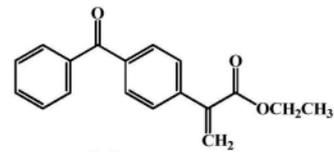
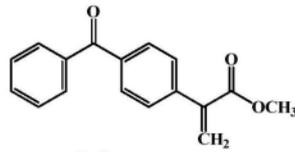


[0018] 所述通式(3)和通式(4)中,R独立选自 $C_1 \sim C_8$ 的烷基。

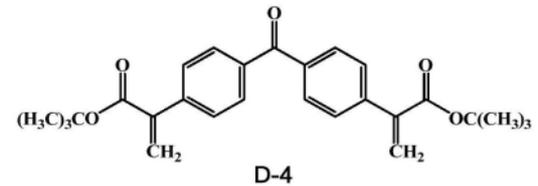
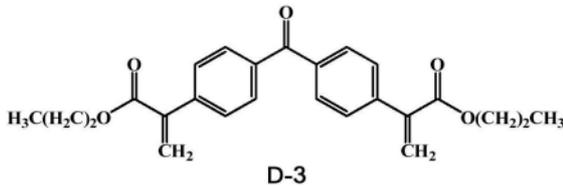
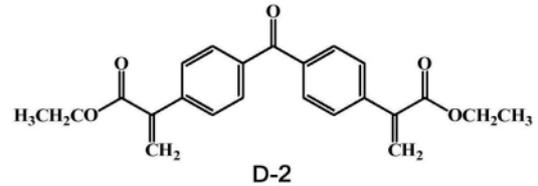
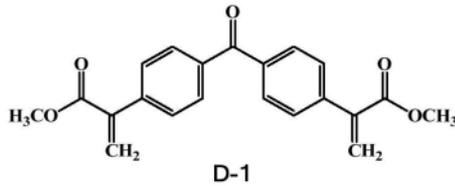
[0019] 上述通式(1)~(4)中,R优选 $C_1 \sim C_4$ 的烷基;作为 $C_1 \sim C_4$ 的烷基的具体例,可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基等。

[0020] 需要说明的是,通式(2)或通式(4)中,两个R可以相同也可以不同;优选地两个R相同。

[0021] 所述光引发剂优选如下具体结构:



[0022]



[0023] 向光引发剂分子中引入丙烯酸酯基团,可提高光引发剂在彩色光刻胶体系中的溶解度,提高与树脂、单体等的相容性;能够降低小分子光引发剂的分子析出和迁移,减少对人体伤害;增大分子量,有利于提高光引发剂的沸点,减少前烘过程中光引发剂的损失。光引发剂中不饱和双键可参与光固化,单一分子上的多个双键参与聚合,能够提高彩胶交联密度,提高硬度。

[0024] 本发明的光敏树脂组合物还包含碱溶性树脂、着色剂、多官能单体、助引发剂、溶剂以及添加剂等本领域中公知的成分。

[0025] 所述碱溶性树脂可以选自丙烯酸树脂和/或丙烯酸酯树脂中的至少一种。

[0026] 作为着色剂,可以是颜料和/或染料,具体地,可以为红色颜料/染料、绿色颜料/染料、蓝色颜料/染料、黄色颜料/染料、橙色颜料/染料、紫色颜料/染料或者上述两种及多种颜料/染料的混合物,优选地,所述着色剂可以为上述颜料/染料在溶剂中分散形成的色浆,色浆的固含量可以为5-50wt%。

[0027] 作为多官能单体(或感光性单体),是指分子中包含不饱和双键、羟基、羧基、羰基等多个具有反应性的官能团的单体,添加多功能单体能够在曝光部分形成清晰的像素图案、防止显影脱模等技术效果,可选择合适的多官能单体。通常使用本领域公知的可参与交联反应的一种或多种混合使用,代表性的可举出为选自1,6-乙二醇二丙烯酸酯、二缩丙二醇二丙烯酸酯、三缩丙二醇二丙烯酸酯、3-丙氧化甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、3-(三甲氧基硅烷)丙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸苄酯中的至少一种,但是并不限定于上述多官能性单体。

[0028] 作为助引发剂,可以选自脂肪族叔胺、乙醇胺类叔胺、叔胺性苯甲酸酯和活性胺中的至少一种。

[0029] 为了容易进行涂布,光敏树脂组合物中可以包含溶剂,本领域公知的溶剂均可。从环保要求、膜表面平整性、工艺操作处理性方面考虑,所述溶剂中优选包括沸点为150~200℃的高沸点溶剂和沸点低于150℃的低沸点溶剂,优选以10:90~50:50的重量比包含所述高沸点溶剂和所述低沸点溶剂。其中,所述高沸点溶剂,选自二丙二醇甲醚、二乙二醇丁醚醋酸酯、二乙二醇二乙醚醋酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基乙酸丁酯、乳酸乙酯中的至少一种;作为所述低沸点溶剂为选自乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯、环己烷、异丙醇中的至少一种。

[0030] 另外,本发明的光敏树脂组合物还可以包含添加剂,所述添加剂可以为增感剂、消泡剂、流平剂、阻聚剂、润湿分散剂和附着力促进剂中的至少一种。

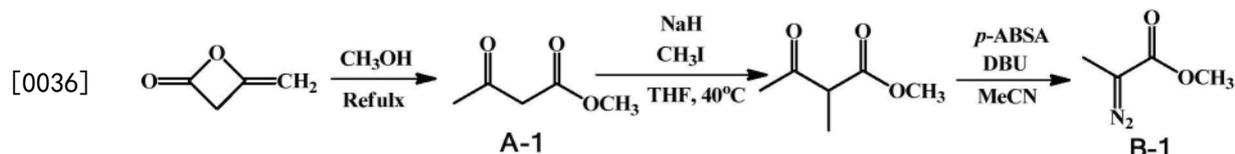
[0031] 更具体地,本发明的光敏树脂组合物包含碱溶性树脂、着色剂、多官能单体、光引发剂,助引发剂、溶剂以及添加剂。相对于100重量份的所述碱溶性树脂聚合物,所述着色剂的含量为200~500重量份,所述多官能单体的含量为50~100重量份,所述光引发剂(含助引发剂)的含量为0.1~10重量份,所述溶剂的含量为100~800重量份,以及添加剂0.1~10重量份。

[0032] 感光性树脂组合物涂布于基材上,随后经过预烘、曝光、显影及后烘等工艺步骤,即可得特定形状图案,从而形成像素等。

[0033] 实施例

[0034] 下面通过实例进一步具体的说明本发明提供的光敏树脂组合物用的可聚合型光引发剂的制备实施方式。实施例并非用以限制本发明的范围,任何所属领域的技术人员,在不违背本发明的精神下所作的修改及变化,均属于本发明的范围。所使用的化学试剂首次出现时在后面的括号中标注型号和厂商,之后出现的试剂与首次出现时来源相同。

[0035] 实施例1. 2-(二苯甲酮基)丙烯酸甲酯的合成

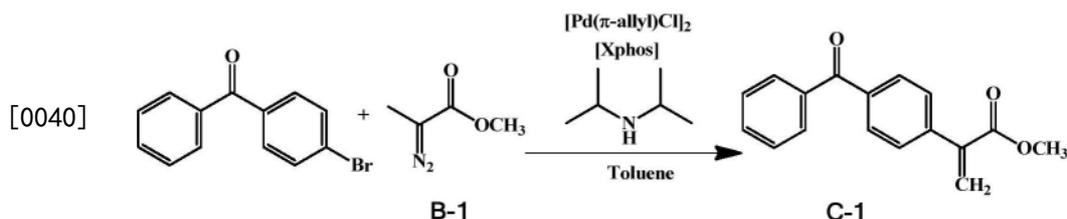


[0037] 将48g甲醇(1.5mol)加入250mL三口烧瓶后进行搅拌,升温至回流,缓慢加入42g双乙烯酮(0.5mol),继续在回流温度下反应5h,减压蒸馏得到乙酰乙酸甲酯89.4g(0.77mol)。

[0038] 向氩气保护的500mL三口瓶中加入200mL THF和15.6g搅拌分散的NaH(60% dispersion in mineral oil,0.39mol),34.8g乙酰乙酸甲酯(0.3mol)于室温下逐滴加入到烧瓶中并充分搅拌。当烧瓶中液体变为澄清后,逐滴加入46.8g碘甲烷(0.33mmol),混合物在40℃下搅拌10h,反应液以饱和氯化铵水溶液淬灭并且用乙酸乙酯萃取3次。合并有机层用无水硫酸钠干燥后旋干溶剂,用闪式层析柱分离(石油醚:乙酸乙酯30:1),得到27.3g 2-氧代-3-甲基-丁酸甲酯(0.21mol)。

[0039] 向500mL三口瓶中加入6.51g 2-氧代-3-甲基-丁酸甲酯(50mmol),和19.2g对乙酰氨基苯磺酰叠氮(p-ABSA,80mmol),加入150mL乙腈溶解后充分搅拌,于0℃下加入22mL1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU,150mmol),随后缓慢升至室温,搅拌12h,反应用1N HCl淬灭,用正己烷萃取三次,合并有机层用饱和NaHCO<sub>3</sub>溶液和饱和食盐水洗至中性,用无水硫酸钠干燥,旋干溶剂后用闪式层析柱分离(石油醚:乙酸乙酯=20:1),得到3.99gα-叠氮-丙酸甲

酯[B-1] (35mmol)。



[0041] 在氮气保护下,向100mL三口烧瓶中加入40mL甲苯,100mg氯化烯丙基钯( $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ ,0.25mmol),0.48g 2-二环己基磷-2',4',6'-三异丙基联苯([Xphos],1mmol),常温搅拌10分钟后,加入3.02g二异丙胺(30mmol),2.61g 4-溴-二苯甲酮(10mmol)和1.71g [B-1] (15mmol)。混合物在80°C下搅拌,TLC检测直至4-溴-二苯甲酮反应完毕。旋干溶剂后用闪式层析柱分离(石油醚:乙酸乙酯=5:1),得到2.31g 2-(二苯甲酮基)丙烯酸甲酯[C-1] (8.3mmol)。

[0042] 其中,双乙烯酮:分析纯,购自苏州浩波科技股份有限公司;

[0043] p-ABSA:纯度98%,购自安耐吉化学;

[0044]  $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ :纯度大于97%,购自Sigma-Adrich;

[0045] NaH,60%dispersion in mineral oil,购自上海泰坦科技;

[0046] HCl:38%,购自北京化工;

[0047] [Xphos]:纯度98%,购自安耐吉化学;

[0048] DBU:纯度98%,购自安耐吉化学;

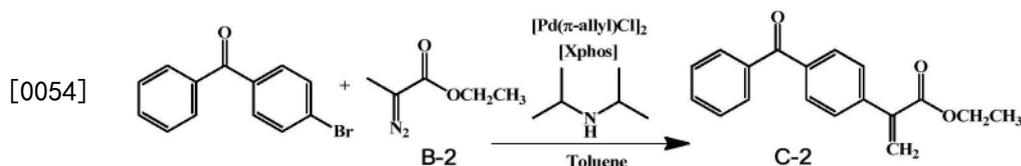
[0049] 4-溴-二苯甲酮:纯度98%,购自安耐吉化学;

[0050] 4,4'-二溴-二苯甲酮:纯度98%,购自安耐吉化学;

[0051] 乙腈、甲醇、无水硫酸钠、甲苯、碳酸氢钠、石油醚、乙酸乙酯、氯化铵等均购自西陇化工。

[0052] 化合物C-1的核磁共振数据: $^1\text{H}$  NMR (300Hz) in DMSO:  $\delta$ 3.69ppm (s, 3H), 6.24ppm (d,  $J=1.3$ , 1H), 6.39ppm (d,  $J=1.3$ , 1H), 7.41-7.84ppm (m, 9H)。

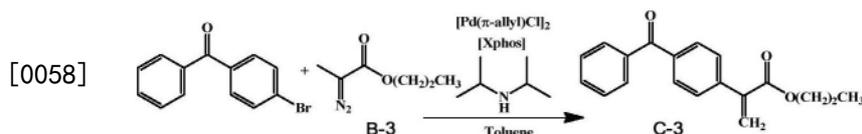
[0053] 实施例2. 2-(二苯甲酮基)丙烯酸乙酯[C-2]的合成



[0055] [C-2]的合成过程参照[C-1]的合成,不同之处在于[A-1]所用的甲醇用乙醇替换。

[0056] [C-2]的核磁共振数据: $^1\text{H}$  NMR (300Hz) in DMSO:  $\delta$ 1.07ppm (t,  $J=8.0$ , 3H), 4.00ppm (m, 2H), 6.19ppm (d,  $J=1.3$ , 1H), 6.37ppm (d,  $J=1.3$ , 1H), 7.41-7.84ppm (m, 9H)。

[0057] 实施例3. 2-(二苯甲酮基)丙烯酸丙酯[C-3]的合成

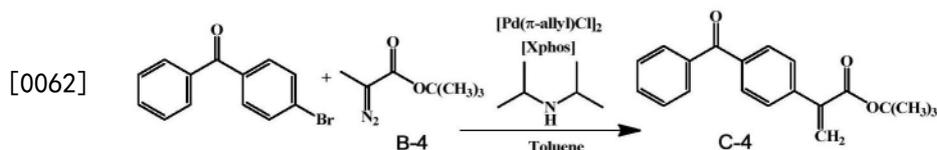


[0059] [C-3]的合成过程参照[C-1]的合成,不同之处在于[A-1]所用的甲醇用丙醇替换。

[0060] [C-3]的核磁共振数据: $^1\text{H}$  NMR (300Hz) in DMSO:  $\delta$ 1.01ppm (t,  $J=8.0$ , 3H),

1.73ppm (m, 2H), 4.12ppm (t, J=7.1, 2H), 6.19 (d, J=1.3, 1H), 6.40ppm (d, J=1.3, 1H), 7.41-7.84ppm (m, 9H)。

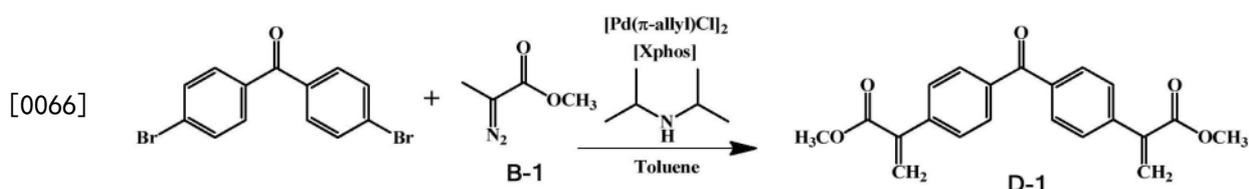
[0061] 实施例4. 2-(二苯甲酮基)丙烯酸叔丁酯[C-4]的合成



[0063] [C-4]的合成过程参照[C-1]的合成,不同之处在于[A-1]所用的甲醇用叔丁醇替换。

[0064] [C-4]的核磁共振数据:<sup>1</sup>H NMR (300Hz) in DMSO: δ1.42ppm (s, 9H), 6.22 (d, J=1.3, 1H), 6.40ppm (d, J=1.3, 1H), 7.41-7.84ppm (m, 9H)。

[0065] 实施例5. 2,2'-(二苯甲酮基)二丙烯酸二甲酯[D-1]的合成

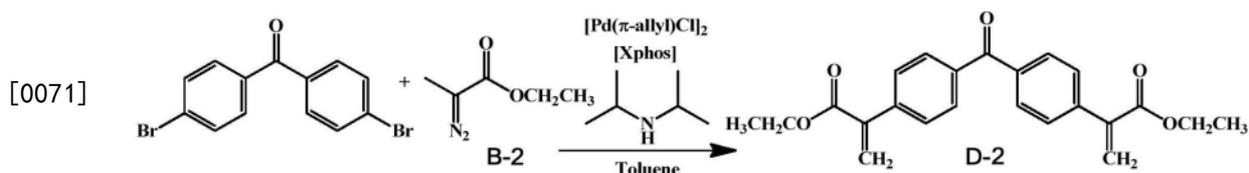


[0067] 本例中[B-1]的合成见[C-1]的合成过程。

[0068] 在氮气保护下,向100mL三口烧瓶中加入40mL甲苯,200mg [PdCl(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (0.5mmol),0.96g [Xphos] (2mmol),常温搅拌10分钟后,加入6.07g 二异丙胺 (60mmol),3.04g 4,4'-二溴-二苯甲酮 (10mmol) 和3.42g [B-1] (30mmol)。混合物在80℃下搅拌,TLC检测直至4,4'-二溴-二苯甲酮反应完毕。旋干溶剂后用闪式层析柱分离(石油醚:乙酸乙酯=5:1),得到2.49g 2-(二苯甲酮基)丙烯酸甲酯[D-1] (7.1mmol)。

[0069] [D-1]的核磁共振数据:<sup>1</sup>H NMR (300Hz) in DMSO: δ3.69ppm (s, 3H), 6.24ppm (d, J=1.3, 2H), 6.39ppm (d, J=1.3, 2H), 7.40-7.68ppm (m, 8H)。

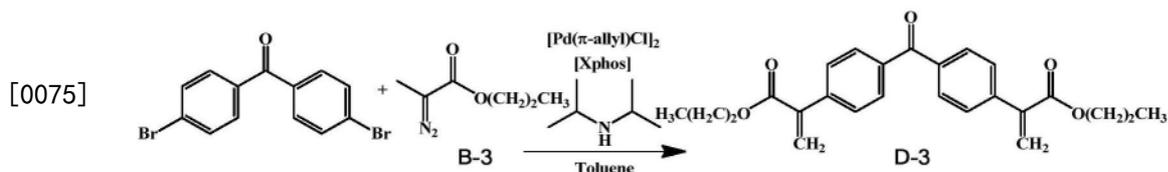
[0070] 实施例6. 2,2'-(二苯甲酮基)二丙烯酸二乙酯[D-2]的合成



[0072] [D-2]的合成过程参照[D-1]的合成,不同之处在于[A-1]所用的甲醇用乙醇替换。

[0073] [D-2]的核磁共振数据:<sup>1</sup>H NMR (300Hz) in DMSO: δ1.07ppm (t, J=8.0, 6H), 4.00ppm (m, 4H), 6.19ppm (d, J=1.3, 2H), 6.37ppm (d, J=1.3, 2H), 7.44-7.64ppm (m, 8H)。

[0074] 实施例7. 2,2'-(二苯甲酮基)二丙烯酸二丙酯[D-3]的合成

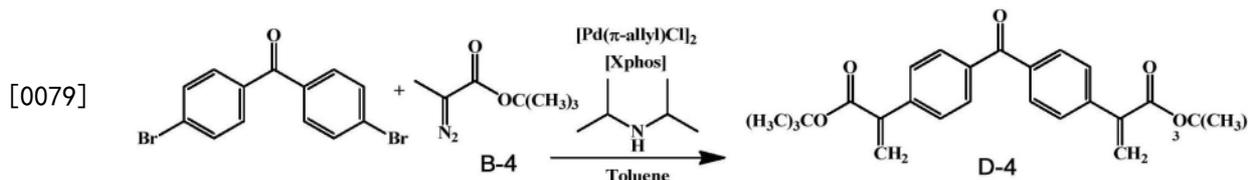


[0076] [D-3]的合成过程参照[D-1]的合成,不同之处在于[A-1]所用的甲醇用丙醇替换。

[0077] [D-3]的核磁共振数据:<sup>1</sup>H NMR (300Hz) in DMSO: δ1.01ppm (t, J=8.0, 6H),

1.73ppm (4H, m), 4.12ppm (t, J=7.1, 4H), 6.19 (d, J=1.3, 2H), 6.40ppm (d, J=1.3, 2H), 7.44-7.64ppm (m, 8H)。

[0078] 实施例8. 2,2'-(二苯甲酮基)二丙烯酸二叔丁酯[D-4]的合成



[0080] [D-4]的合成过程参照[D-1]的合成,不同之处在于[A-1]所用的甲醇用叔丁醇替换。

[0081] [D-4]的核磁共振数据:<sup>1</sup>H NMR (300Hz) in DMSO: δ1.42ppm (s, 18H), 6.22 (d, J=1.3, 2H), 6.40ppm (d, J=1.3, 2H), 7.44-7.64ppm (m, 8H)。

[0082] 引发剂析出性测试

[0083] 将光引发剂C-1~C-4、D-1~D-4和BP(二苯甲酮,安耐吉化学,99%)分别加入TPGDA(二缩三丙二醇二丙烯酸酯,沙多玛公司,分析纯)中配制成1wt%的溶液,采用旋转涂胶机涂胶,在玻璃上制得2.0μm的均匀膜层,采用365nm紫外光进行曝光,曝光量5000mJ/cm<sup>2</sup>。待膜层充分固化后,从玻璃上刮下,取100mg样品用10mL氯仿浸泡96h。氯仿溶液经过滤后用紫外-可见分光光度计检测200nm~400nm波长范围内的紫外最大吸收波长λ<sub>max</sub>,将吸光度A和摩尔消光系数ε代入下式可得氯仿溶液中光引发剂浓度c:

[0084]  $c = A / (\epsilon l)$

[0085] 式中,c为光引发剂浓度,l为比色皿宽度(此处为1cm),析出的引发剂质量按下式计算:

[0086]  $m = M \times c \times 10^{-2}$

[0087] 式中,M为光引发剂的相对分子质量,进而计算出引发剂析出的质量百分比。

[0088] 光引发剂析出性能测试见表1

[0089]

	λ <sub>max</sub> (nm)	ε (L · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> )	析出质量百分比 <sup>1)</sup> (%)
C-1	273	59500	0.015
C-2	272	61200	0.013
C-3	271	60600	0.017
C-4	265	59400	0.010
D-1	283	62300	——
D-2	279	62500	——
D-3	278	61100	——
D-4	274	61600	——
BP	254	56500	0.11

[0090] 注1:用同样方法,未能检出D-1~D-4的析出质量。

[0091] 由表1可知,可聚合型光引发剂C-1~C-4的析出质量百分比约比BP低一个数量级,而D-1~D-4的析出质量未能通过设备检出,可以确定可聚合型光引发剂不但参与了紫外光固化,而且能够有效降低光引发剂的溶解析出和分子迁移。

[0092] 实施例9~16

[0093] 进一步利用上述实施例1~8制备出的光引发剂[C-1]~[C-4]、[D-1]~[D-4],分别配制成绿色光敏树脂组合物Q1~Q8。并将它们进行光刻显影,以比较光敏树脂组合物的相关性能。具体而言应用所属领域的技术人员众所周知的微影成像方法。

[0094] 配方:取3重量份光引发剂、3重量份助引发剂K、200重量份着色剂L、50重量份多官能基单体M1、50重量份多官能单体M2、100重量份碱可溶性树脂N、0.2重量份添加剂O1、0.3重量份O2,加入约100重量份溶剂P1和约50重量份溶剂P2充分溶解混合,控制固含量在20%左右,得到绿色光敏树脂组合物。其中,

[0095] 助引发剂K:商品名Photomer 4771(分析纯),购自科宁化工;

[0096] 着色剂L:绿色颜料分散液,商品名G58,购自DIC株式会社;

[0097] 多官能基单体M1:二季戊四醇六丙烯酸酯(分析纯),购自沙多玛公司;

[0098] 多官能基单体M2:丙氧化三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(分析纯),购自台湾双键化工;

[0099] 碱可溶性树脂N:商品名Sarbox SB400(分析纯),购自沙多玛公司;

[0100] 添加剂O1:F-556(商品名,购自DIC株式会社);

[0101] 添加剂O2:KH570( $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷),购自百灵威;

[0102] 溶剂P1:PGMEA(丙二醇甲醚醋酸酯),购自陶氏化学;

[0103] 溶剂P2:PM(丙二醇甲醚),购自陶氏化学。

[0104] 实施例9.绿色光敏组合物Q1的制备

[0105] 将3重量份可聚合型光引发剂[C-1]、3重量份助引发剂K、200重量份着色剂L、50重量份多官能基单体M1、50重量份多官能单体M2、100重量份碱可溶性树脂N、0.2重量份添加剂O1、0.3重量份O2,加入约100重量份溶剂P1和约50重量份溶剂P2充分溶解混合,控制固含量在20%左右,得到绿色光敏树脂组合物Q1。

[0106] 实施例10~16

[0107] 分别用化合物[C-2]、[C-3] [C-4]、[D-1]、[D-2]、[D-3]和[D-4]代替实施例9中的化合物[C-1]作为光引发剂加入上述配方中,分别得到彩色光敏性树脂组合物Q1~Q8(分别对应实施例9~16);

[0108] 对比例1

[0109] 将二苯甲酮(安耐吉化学,99%)代替本发明的可聚合型光引发剂加入上述配方中,得到绿色光敏性树脂组合物Q9。

[0110] 采用光敏性树脂组合物Q1~Q9进行性能测试。应用光敏性树脂组合物进行的微影成像方法,包括如下步骤:

[0111] 将玻璃片洗净并烘干,采用旋转涂胶机涂胶,制得1.3-2.0 $\mu\text{m}$ 的均匀膜层。90 $^{\circ}\text{C}$ 下前烘120s,采用365nm紫外光进行曝光,曝光量40 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,掩模板与涂膜距离180 $\mu\text{m}$ ,在23 $^{\circ}\text{C}$ 显影50s,230 $^{\circ}\text{C}$ 后烘20min,测试后续相关性能,结果如表1所示。

[0112] 性能测试和评价方法:

[0113] 1) 表面硬度测试:根据GB/T 6739-2006/ISO 15184:1998标准,使用高级中华绘图铅笔和BEVS 1301 750g铅笔硬度计测量。试验前,样品板在温度为(23 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 和相对湿度为(50 $\pm$ 5)%的条件下调节16h。

[0114] 2) 体系相容性:将感光性树脂组合物置于0-10 $^{\circ}\text{C}$ 环境下避光保存,测试其黏度的

变化(至少6个月),并依照制程条件光刻,在x500倍的OM下考察彩膜表面有无Particle出现。

[0115] 评价标准如下:

[0116] 0:黏度变化值 $< \pm 5\% \text{mPa}\cdot\text{s}$ 且x500表面无Particle;

[0117]  $\Delta$ :黏度变化值 $< \pm 10\% \text{mPa}\cdot\text{s}$ 且x500表面无Particle;

[0118]  $\times$ :黏度变化值 $> \pm 10\% \text{mPa}\cdot\text{s}$ 或x500表面有Particle;

[0119] 2) 耐热性测试:通过膜减率及色差验证树脂的耐热性,230℃下后烘20min,重复后烘两次,膜厚通过XP-2台阶仪测定;

[0120] 膜减率=(第一次后烘膜厚-第二次后烘膜厚)/第一次后烘膜厚,若 $S < 3\%$ ,则表明有较好的耐热性;

[0121] 色差为第二次后烘样片与第一次后烘样片的色差值,通过美能达CM-5测定,若 $\Delta E_{ab} < 3\%$ ,则表明有较好的耐热性;

[0122] 3) 耐溶剂性评价:

[0123] 将后烘后样品放于异丙醇中,于室温下浸泡5min,放于烘箱中150℃烘烤30min后,测定前后色差,若 $\Delta E_{ab} < 3$ ,则表明具有好的耐溶剂性。

[0124] 4) 线宽、边线整齐度及显影工艺宽裕度:

[0125] 通过x500倍OM测试线宽及边线整齐度,掩膜版线宽140 $\mu\text{m}$ 。

[0126] 工艺宽裕度评测时,固定其它工艺条件,考察显影时间在40s-100s之间所得图像的边线整齐度及边缘残留或者边缘剥离情况,其中剥离性判断参照本领域内附着力的测定方法判定。

[0127] 边线整齐度评价标准如下:

[0128] 0:显影50s边线整齐且边缘处无残留;

[0129]  $\Delta$ :显影50s图像边线有毛刺,不整齐或边缘处有残留;

[0130]  $\times$ :图像缺失

[0131] 显影工艺宽裕度评价标准如下:

[0132] 0:显影40-100s边线均整齐且边缘处均无残留、无剥离;

[0133]  $\Delta$ :显影50-80s边线均整齐且边缘处均无残留、无剥离;

[0134]  $\times$ :显影50-80s边线不整齐、或边缘处有残留、或边缘有剥离

[0135] 上述使用的碱性显影液,如氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钙、氨水、二乙胺或四甲基氢氧化铵等碱性化合物的水溶液, $\text{OH}^-$ 浓度为0.2-1.0%,优选0.4-0.6%。

[0136] 表2

[0137]

No.	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	对比 例 1
光引发剂	[C-1]	[C-2]	[C-3]	[C-4]	[D-1]	[D-2]	[D-3]	[D-4]	BP
光敏性树脂组合物	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9
表面硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	3H
体系相容性	○	○	○	○	○	○	○	○	△
膜减率(%)	1.6	1.7	1.7	1.5	1.4	1.8	1.5	1.4	1.6
耐热性 $\Delta E_{ab}$	0.50	0.52	0.52	0.50	0.51	0.52	0.50	0.49	0.55
耐溶剂性 $\Delta E_{ab}$	0.82	0.79	0.84	0.85	0.80	0.79	0.82	0.80	0.95
线宽	152	152	151	152	153	152	152	152	151
边线整齐度	○	○	○	○	○	○	○	○	△
显影工艺宽裕度	○	○	○	○	○	○	○	○	△

[0138] 由表2可知,与对比例Q9中的光引发剂BP相比,实施例Q1-Q8中的光敏性树脂组合物中因含有本发明的可聚合型光引发剂,在同样的测试条件下,表面硬度更高,体系相容性更好,耐溶剂性更好,同时具有更好的边线整齐度和显影工艺宽裕度。