



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103717626 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201280018799. 6 *C08F 20/10* (2006. 01)  
(22) 申请日 2012. 04. 18 *C08F 22/04* (2006. 01)  
(30) 优先权数据 *G03F 7/027* (2006. 01)  
10-2011-0037474 2011. 04. 21 KR *C08L 33/04* (2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2013. 10. 16  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2012/002955 2012. 04. 18  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02012/144798 KO 2012. 10. 26  
(71) 申请人 株式会社 LG 化学  
地址 韩国首尔  
(72) 发明人 金善花 池昊燦 崔东昌 金汉修  
许闰姬 赵昌镐 郑元镇  
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
代理人 侯婧 钟守期  
(51) Int. Cl.  
*C08F 20/06* (2006. 01)

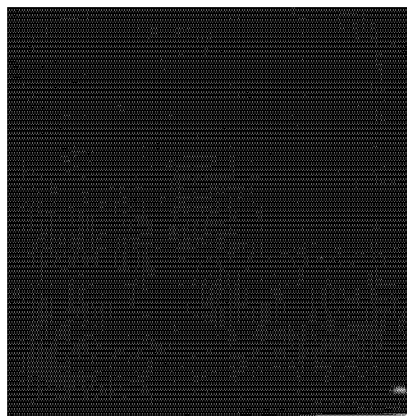
权利要求书3页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

聚合物及含有所述聚合物的光敏树脂组合物

(57) 摘要

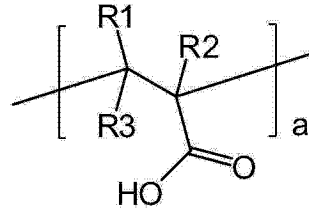
本发明涉及一种具有新的结构的聚合物以及包含该聚合物的光敏树脂组合物。含有本发明的聚合物的光敏树脂组合物的特征在于具有高锥角和优异的粘合强度。因此,所述含有本发明的聚合物的光敏树脂组合物可用于各种光敏材料,尤其是优选地用于制造 LCD' s 的滤色片图案。



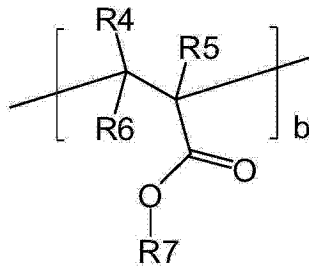
1. 一种聚合物,包括:

- 1) 由下式 1 表示的重复单元;
- 2) 由下式 2 表示的重复单元;
- 3) 由下式 3 表示的重复单元;以及
- 4) 由下式 4、式 5 以及式 6 表示的重复单元中的一种或多种;

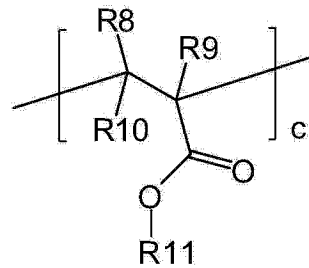
[化学式 1]



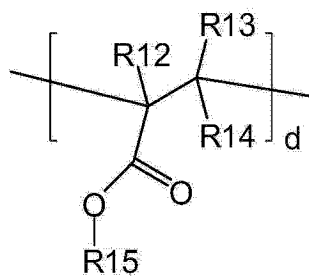
[化学式 2]



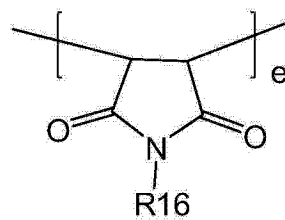
[化学式 3]



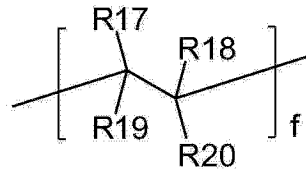
[化学式 4]



[化学式 5]



[化学式 6]



其中,

R1、R2、R3、R4、R5、R6、R8、R9、R10、R12、R13、R14、R17、R18 和 R19 彼此相同或不同,且各自独立地为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基,

R7 为 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 烷基,

R11 为二环戊基、二环戊烯基、二环戊烯氧基乙基、金刚烷基或异茨基,

R15 为未被取代或被卤素、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基;C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 烷氧基聚(n=2 至 30) 亚烷基二醇基;或未被取代或被卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基,

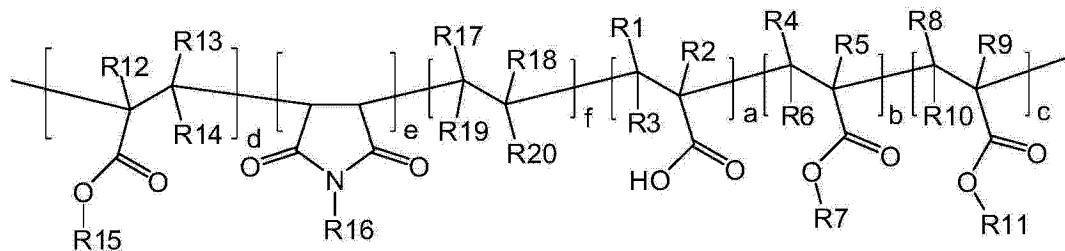
R16 为未被取代或被卤素、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基;C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基酯基;或未被取代或被卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基,

R20 为未被取代或被卤素、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基,

a 为 10 至 60, b 为 10 至 60, c 为 10 至 60, d 为 0 至 90, e 为 0 至 30, f 为 0 至 30, 且 d、e 及 f 中至少一个大于 0。

2. 权利要求 1 的聚合物,其中所述聚合物由下式 7 表示:

[式 7]



其中, R1 至 R20、以及 a 至 f 的定义与式 1 至式 6 中的定义相同。

3. 权利要求 1 的聚合物,其中所述聚合物的酸值为 30 至 300KOH mg/g。

4. 权利要求 1 的聚合物,其中所述聚合物的重均分子量为 5,000 至 50,000。

5. 一种光敏树脂组合物,其包含:

含权利要求 1 至 4 中任一项的聚合物的粘合剂树脂,

含有烯键式不饱和键的可聚合化合物,

光引发剂,以及

溶剂。

6. 权利要求 5 的光敏树脂组合物,其中所述粘合剂树脂的含量为 1 至 20 重量%,基于光敏树脂组合物的总重量计。

7. 权利要求 5 的光敏树脂组合物,其中所述含有烯键式不饱和键的可聚合化合物的含量为 1 至 30 重量%,所述光引发剂的含量为 0.1 至 5 重量%,所述溶剂的含量为 45 至 95 重量%,基于光敏树脂组合物的总重量计。

8. 权利要求 5 的光敏树脂组合物,还包括选自以下物质的一种或多种:着色剂、固化促进剂、热聚合抑制剂、表面活性剂、光敏剂、增塑剂、助粘剂、填料以及附着力助剂。

9. 一种光敏材料,其包含 :权利要求 5 的光敏树脂组合物。

10. 权利要求 9 的光敏材料,其中所述光敏材料选自于用于制造滤色片的颜料分散型光敏材料、用于形成黑底的光敏材料、用于形成外涂层的光敏材料以及柱状间隔物光敏材料和用于印刷电路板的光敏材料。

## 聚合物及含有所述聚合物的光敏树脂组合物

[0001] 本申请要求 2011 年 4 月 21 日在韩国知识产权局(KIPO)提交的第 10-2011-0037474 号韩国专利申请的优先权,其公开的全部内容以引用的方式纳入本说明书中。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种具有新的结构的聚合物以及包含该聚合物的光敏树脂组合物。更具体地,本发明涉及一种改善光敏树脂组合物的光敏性和显影特性的聚合物,以及包含该聚合物的光敏树脂组合物。

### 背景技术

[0003] 光敏树脂组合物可用于通过以下方式形成图案:将光敏树脂组合物涂覆于基板上以形成涂层,使用光掩膜等将涂层的预定部分在光照射下进行曝光,以及通过显影处理除去未曝光部分。

[0004] 由于该光敏树脂组合物可借由光照而聚合及固化,该光敏树脂组合物可用于光固化油墨、光敏印刷板、各种光致抗蚀剂、用于 LCD 的滤色片光致抗蚀剂、用于黑底的光致抗蚀剂、透明的光敏材料等。

### 发明内容

[0005] 技术问题

[0006] 在本领域中,需要研发一种改善光敏性及显影特性、对基板具有优异的粘合强度,并且可用于各种光敏材料的光敏树脂组合物。

[0007] 技术方案

[0008] 本发明的一个示例性实施方案提供一种聚合物,包括:

[0009] 1) 由下式 1 表示的重复单元;

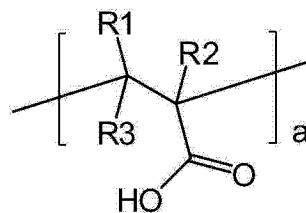
[0010] 2) 由下式 2 表示的重复单元;

[0011] 3) 由下式 3 表示的重复单元;以及

[0012] 4) 由下式 4、式 5 以及式 6 表示的重复单元中的一种或多种。

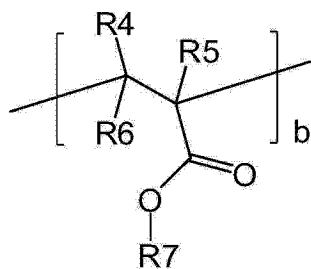
[0013] [化学式 1]

[0014]



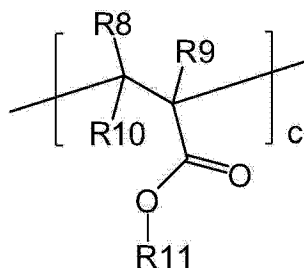
[0015] [化学式 2]

[0016]



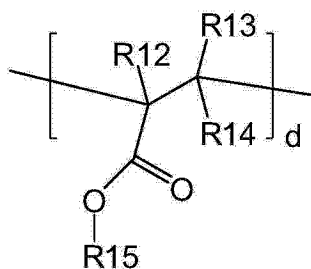
[0017] [化学式 3]

[0018]



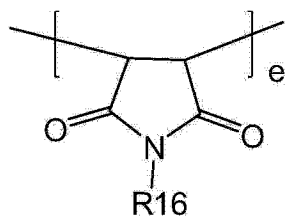
[0019] [化学式 4]

[0020]



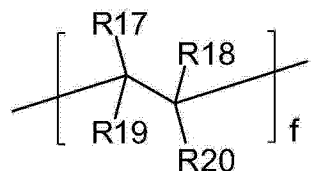
[0021] [化学式 5]

[0022]



[0023] [化学式 6]

[0024]



[0025] 在式 1 至式 6 中,

[0026] R1、R2、R3、R4、R5、R6、R8、R9、R10、R12、R13、R14、R17、R18 和 R19 彼此相同或不同,且各自独立地为氢或 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基,[0027] R7 为 C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 烷基,

[0028] R11 为二环戊基、二环戊烯基、二环戊烯氧基乙基、金刚烷基 (adamanty1) 或异茨

基 (isobornyl),

[0029] R15 为未被取代或被卤素、 $C_6-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{12}$  烷氧基取代的  $C_1-C_{12}$  烷基 ; $C_1-C_3$  烷氧基聚 (n=2 至 30) 亚烷基二醇基 ;或未被取代或被卤素、 $C_1-C_{12}$  烷基或  $C_1-C_{12}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{20}$  芳基,

[0030] R16 为未被取代或被卤素、 $C_6-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{12}$  烷氧基取代的  $C_1-C_{12}$  烷基 ; $C_1-C_{12}$  烷基酯基 ;或未被取代或被卤素、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{12}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{20}$  芳基,

[0031] R20 为未被取代或被卤素、 $C_1-C_{12}$  烷基、 $C_6-C_{20}$  芳基或  $C_1-C_{12}$  烷氧基取代的  $C_6-C_{20}$  芳基,

[0032] a 为 10 至 60, b 为 10 至 60, c 为 10 至 60, d 为 0 至 90, e 为 0 至 30, f 为 0 至 30, 且 d、e 及 f 中至少一个大于 0。

[0033] 本发明的另一个示例性实施方案提供一种光敏树脂组合物,其包含含有所述聚合物的粘合剂树脂、含有烯键式不饱和键的可聚合化合物、光引发剂和溶剂。

[0034] 本发明的另一个示例性实施方案提供一种含有所述光敏树脂组合物的光敏材料。

[0035] 有益效果

[0036] 本发明的一个示例性实施方案的含有聚合物的光敏树脂组合物具有高锥角以及优异的粘合强度。因此,本发明的一个示例性实施方案的含有该聚合物的光敏树脂组合物可用于各种光敏材料,尤其是优选地用于制造 LCD 的滤色片图案。

[0037] 附图的简要说明

[0038] 图 1 为示出了本发明实施例 1 的薄膜的粘合强度的测试结果的视图。

[0039] 图 2 为示出了本发明实施例 2 的薄膜的粘合强度的测试结果的视图。

[0040] 图 3 为示出了本发明实施例 3 的薄膜的粘合强度的测试结果的视图。

[0041] 图 4 为示出了本发明实施例 4 的薄膜的粘合强度的测试结果的视图。

[0042] 图 5 为示出了本发明对比实施例 1 的薄膜的粘合强度的测试结果的视图。

[0043] 图 6 为示出了本发明对比实施例 2 的薄膜的粘合强度的测试结果的视图。

[0044] 图 7 为示出了本发明实施例 1 的薄膜的图案形状的视图。

[0045] 图 8 为示出了本发明实施例 2 的薄膜的图案形状的视图。

[0046] 图 9 为示出了本发明实施例 3 的薄膜的图案形状的视图。

[0047] 图 10 为示出了本发明实施例 4 的薄膜的图案形状的视图。

[0048] 图 11 为示出了本发明对比实施例 1 的薄膜的图案形状的视图。

[0049] 图 12 为示出了本发明对比实施例 2 的薄膜的图案形状的视图。

[0050] 最佳实施方案

[0051] 将在下文中更详细地描述本发明。

[0052] 就目前开发的便携式 LCD 显示器产品而言,图像质量是一项重要的特性。为了高分辨率显示器,应降低由滤色片所产生的图案大小。在此情况下,该图案很容易被去除,且根据该图案的末端的形状而增加制程的临界尺寸 (critical dimension, CD) 偏差。去除该图案或 CD 偏差会导致瑕疵品产生。

[0053] 特别地,就黑底而言,若图案的锥度较低,则在一个图案中的厚度差会增加,且为了使厚度变小而降低光密度 (optical density, OD),导致光线的遮蔽效果下降。因此,在高分辨率的光致抗蚀剂中,图案的形状是非常重要的因素。

[0054] 本发明致力于提供一种具有高锥角 (taper angle) 以及优良的粘合强度的聚合物以及包含该聚合物的光敏树脂组合物。

[0055] 本发明的聚合物包括: 1) 由式 1 表示的重复单元; 2) 由式 2 表示的重复单元; 3) 由式 3 表示的重复单元; 以及 4) 由式 4、式 5 和式 6 表示的重复单元中的一种或多种。

[0056] 在本发明的聚合物中, 将在下文中对式 1 至式 6 的取代基作更详细地描述。

[0057] 卤素的实例可包括氟、氯、溴、碘等, 但并不限于此。

[0058] 烷基可为直链或支链, 且其具体实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基等, 但并不限于此。

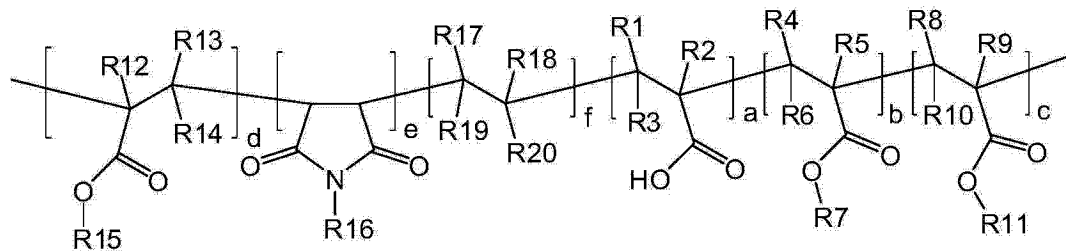
[0059] 烷氧基的具体实例可包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基等, 但并不限于此。

[0060] 芳基可为单环或多环, 碳原子数没有特别限制, 但优选为 6 至 20。单环芳基的实例可包括苯基、联苯基、三联苯基、芪基 (stilben) 等, 以及多环芳基的实例可包括萘基、蒽基、菲基、芘基、茚基、辉石基 (cryxenyl group)、芴基等, 但并不限于此。

[0061] 本发明的聚合物可由下式 7 表示, 但并不限于此。

[0062] [式 7]

[0063]



[0064] 在式 7 中,  $R_1$  至  $R_{20}$ 、以及 a 至 f 的定义与式 1 至式 6 中的定义相同。

[0065] 通过控制由式 1 至式 6 表示的重复单元的结构、比例等, 来控制本发明的聚合物的物理特性, 例如相容性及耐热性。

[0066] 所述聚合物的酸值范围可为约 30 至 300KOH mg/g, 或约 50 至 120KOH mg/g。此外, 该聚合物的重均分子量可为 5,000 至 50,000, 或为 7,000 至 30,000。

[0067] 在下文所述的合成实施例中对本发明的聚合物的制备方法作详细描述。

[0068] 此外, 本发明的光敏树脂组合物包含含有所述聚合物的粘合剂树脂、含有烯键式不饱和键的可聚合化合物、光引发剂和溶剂。

[0069] 在本发明的光敏树脂组合物中, 所述粘合剂树脂可仅包含所述聚合物, 或可进一步包含本领域中已知的碱溶性树脂。

[0070] 在本发明的光敏树脂组合物中, 所述粘合剂树脂的含量优选为 1 至 20 重量%, 基于光敏树脂组合物的总重量计, 但并不限于此。

[0071] 在本发明的光敏树脂组合物中, 含有烯键式不饱和键的可聚合化合物的实例可包括选自下列的化合物中的一种或多种: 用  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和羧酸酯化多元醇所得的化合物, 例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、具有 2 至 14 个亚乙基的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、具有 2 至 14 个亚丙基的丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯; 通过将(甲基)丙烯酸加成至包含缩水甘油基的化合物中所得的化合物, 例如三羟甲基丙烷三缩水甘油醚



丙烯酸酯加成物和双酚 A 二缩水甘油醚丙烯酸酯加成物；具有羟基或烯键式不饱和键的化合物和多元羧酸的酯类化合物，或与聚异氰酸酯的加成产物，例如  $\beta$ -羟乙基（甲基）丙烯酸酯的邻苯二甲酸二酯以及  $\beta$ -羟乙基（甲基）丙烯酸酯的甲苯二异氰酸酯加成物；以及烷酯基（甲基）丙烯酸酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、以及（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯，但并不限于此，也可使用本领域中的已知物质。

[0072] 基于光敏树脂组合物的总重量计，所述含有烯键式不饱和键的可聚合化合物的含量优选为 1 至 30 重量%，但并不限于此。

[0073] 在本发明的光敏树脂组合物中，所述光引发剂的实例可包括一种或多种选自下列的化合物：三嗪化合物，例如 2,4-三氯甲基-(4'-甲氧基苯基)-6-三嗪、2,4-三氯甲基-(4'-甲氧基苯乙烯基)-6-三嗪、2,4-三氯甲基-(全苄基)-6-三嗪(2,4-trichloromethyl-(perfluoronyl)-6-triazine)以及 2,4-三氯甲基-(3',4'-二甲氧基苯基)-6-三嗪, 3-{4-[2,4-双(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸；联咪唑化合物，例如 2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑以及 2,2'-双(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑；苯乙酮类化合物，例如 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基(2-羟基)丙基酮、1-羟基环己基苯基酮、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香异丁基醚、安息香丁基醚、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-甲基-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代-1-丙烷-1-酮、以及 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮；二苯甲酮类化合物，例如二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基氨基二苯甲酮、甲基-邻苯甲酰基苯甲酸酯、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、以及 3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)二苯甲酮；茚酮类化合物，例如 9-茚酮、2-氯-9-茚酮以及 2-甲基-9-茚酮；噻吨酮(thioxanthone)类化合物，例如噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮以及二异丙基噻吨酮；氧杂蒽酮(xanthone)类化合物，例如氧杂蒽酮以及 2-甲基氧杂蒽酮；蒽醌类化合物，例如蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、叔丁基蒽醌以及 2,6-二氯-9,10-蒽醌；吡啶(acrydine)类化合物，例如 9-苯基吡啶、1,7-双(9-吡啶基)庚烷、1,5-双(9-吡啶基)戊烷、以及 1,3-双(9-吡啶基)丙烷；二羰基化合物(dicarbonyl compound)，例如苄基、1,7,7-三甲基-2-氯[2,2,1]庚烷-2,3-二酮、以及 9,10-菲醌；氧化膦类化合物，例如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦以及双(2,6-二氯苯甲酰基)丙基氧化膦；胺类增效剂，例如 4-(二甲基氨基)苯甲酸甲酯、4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯、4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-正丁氧基乙酯、2,5-双(4-二乙基氨基亚苄基)环戊酮、2,6-双(4-二乙基氨基亚苄基)环己酮、以及 2,6-双(4-二乙基氨基亚苄基)-4-甲基-环己酮；香豆素(coumarine)类化合物，例如 3,3'-羰基乙烯基-7-(二乙基氨基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙基氨基)香豆素、3-苯甲酰基-7-(二乙基氨基)香豆素、3-苯甲酰基-7-甲氧基-香豆素、以及 10,10'-羰基双[1,1,7,7-四甲基-2,3,6,7-四氢-1H,5H,11H-C1]-苯并吡喃酮[6,7,8-ij]-噻嗪-11-酮；查耳酮(chalcone)化合物，例如 4-二乙基氨基查耳酮以及 4-叠氮亚苄基苯乙酮；2-苯甲酰基亚甲基、以及 3-甲基- $\beta$ -萘并噻唑啉，但并不限于此，且可使用本领域中已知的光引发剂。

[0074] 基于光敏树脂组合物的总重量计，所述光引发剂的含量优选为 0.1 至 5 重量%，但

并不限于此。

[0075] 在本发明的光敏树脂组合物中,所述溶剂的优选实例包括选自以下物质的一种或多种:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基溶纤剂(methyl cellosolve)、乙基溶纤剂、四氢呋喃、1,4-二噁烷、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇甲基乙基醚、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烯、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、异丙醇、丙醇、丁醇、正丁醇、2-乙氧基丙醇、2-甲氧基丙醇、3-甲氧基丁醇、环己酮、环戊酮、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、溶纤剂乙酸乙酯、溶纤剂乙酸甲酯以及乙酸丁酯,二丙二醇单甲基醚等,但并不限于此,亦可使用本领域中已知的溶剂。

[0076] 基于光敏树脂组合物的总重量计,所述溶剂的含量优选为45至95重量%,但并不限于此。

[0077] 此外,本发明的光敏树脂组合物可视需要进一步包括选自以下物质的一种或多种:着色剂、固化促进剂、热聚合抑制剂、表面活性剂、光敏剂、增塑剂、助粘剂、填料以及附着力助剂。

[0078] 可使用一种或多种颜料、染料或其混合物作为着色剂。具体而言,金属氧化物例如碳黑、石墨以及钛黑可用作黑色颜料。碳黑的实例包括:Cisto5HIISAF-HS、Cisto KH、Cisto3HHAF-HS、Cisto NH、Cisto3M、Cisto300HAF-LS、Cisto116HMAF-HS、Cisto116MAF、Cisto FMFEF-HS、Cisto SOFEF、Cisto VGPF、Cisto SVHSRF-HS、及Cisto SSRF(Donghae Carbon, Co., Ltd.);Diagram black II、Diagram black N339、Diagram black SH、Diagram black H、Diagram LH、Diagram HA、Diagram SF、Diagram N550M、Diagram M、Diagram E、Diagram G、Diagram R、Diagram N760M、Diagram LR、#2700、#2600、#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#900、MCF88、#52、#50、#47、#45、#45L、#25、#CF9、#95、#3030、#3050、MA7、MA77、MA8、MA11、MA100、MA40、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、以及OIL31B(Mitsubishi Chemical, Co., Ltd.);PRINTEX-U、PRINTEX-V、PRINTEX-140U、PRINTEX-140V、PRINTEX-95、PRINTEX-85、PRINTEX-75、PRINTEX-55、PRINTEX-45、PRINTEX-300、PRINTEX-35、PRINTEX-25、PRINTEX-200、PRINTEX-40、PRINTEX-30、PRINTEX-3、PRINTEX-A、SPECIAL BLACK-550、SPECIAL BLACK-350、SPECIAL BLACK-250、SPECIAL BLACK-100、以及LAMP BLACK-101(Degussa, Co., Ltd.);RAVEN-1100ULTRA、RAVEN-1080ULTRA、RAVEN-1060ULTRA、RAVEN-1040、RAVEN-1035、RAVEN-1020、RAVEN-1000、RAVEN-890H、RAVEN-890、RAVEN-880ULTRA、RAVEN-860ULTRA、RAVEN-850、RAVEN-820、RAVEN-790ULTRA、RAVEN-780ULTRA、RAVEN-760ULTRA、RAVEN-520、RAVEN-500、RAVEN-460、RAVEN-450、RAVEN-430ULTRA、RAVEN-420、RAVEN-410、RAVEN-2500ULTRA、RAVEN-2000、RAVEN-1500、RAVEN-1255、RAVEN-1250、RAVEN-1200、RAVEN-1190ULTRA 以及RAVEN-1170(Columbia Carbon, Co., Ltd.)、其混合物等。此外,有色的着色剂的实例包括:洋红色6B(carmin6B, C. I. 12490)、酞菁绿(C. I. 74260)、酞菁蓝(C. I. 74160)、花黑(BASF K0084. K0086)、花青黑(cyanine black)、linol yellow(C. I. 21090)、linol yellow GR0(C. I. 21090)、联苯胺黄(benzidine yellow4T-564D)、维多利亚纯蓝(C. I. 42595)、C. I. 颜料红3、23、97、108、122、139、140、141、142、143、144、149、166、168、175、177、180、185、189、190、192、202、214、215、

220、221、224、230、235、242、254、255、260、262、264 和 272 ;C. I. 颜料绿 7、36 ;C. I. 颜料黄 15 :1、15 :3、15 :4、15 :6、16、22、28、36、60 和 64 ;C. I. 颜料黄 13、14、35、53、83、93、95、110、120、138、139、150、151、154、175、180、181、185、194 和 213 ;C. I. 颜料黄 15、19、23、29、32 和 37 等,且除了上述以外,也可使用白色颜料、荧光颜料等。以锌而不是以铜作为中心金属的材料可作为酞菁类配位化合物用作颜料。

[0079] 固化促进剂的实例可包括选自以下物质的一种或多种:2- 巯基苯并咪唑、2- 巯基苯并噻唑、2- 巯基苯并噁唑、2,5- 二巯基 -1,3,4- 噻二唑、2- 巯基 -4,6- 二甲基氨基吡啶、季戊四醇四(3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇三(3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇四(2- 巯基乙酸酯)、季戊四醇三(2- 巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(2- 巯基乙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3- 巯基丙酸酯)、三羟甲基乙烷三(2- 巯基乙酸酯)、以及三羟甲基乙烷三(3- 巯基丙酸酯),但并不限于此,且可包括本领域中普遍已知的物质。

[0080] 热聚合抑制剂的实例可包括选自以下物质的一种或多种:对苯甲醚、氢醌、邻苯二酚、叔丁基儿茶酚、N- 亚硝基苯基羟胺铵盐、N- 亚硝基苯基羟胺铝盐、以及吩噻嗪,但并不限于此,且可包括本领域中普遍已知的物质。

[0081] 可包含于已知的光敏树脂组合物中的所有化合物均可用作表面活性剂、光敏剂、增塑剂、助粘剂、填料等。

[0082] 基于光敏树脂组合物的总重量计,所述着色剂的含量优选为 1 至 20 重量%,并且基于光敏树脂组合物的总重量计,其它添加剂的含量各自独立地优选为 0.01 至 5 重量%,但并不限于此。

[0083] 同时,本发明的光敏树脂组合物可用于辊涂机、幕涂机、旋涂机、狭缝涂布机、各种印刷及沉淀等,并且可用于载体上,例如金属、纸、玻璃以及塑料基板。此外,将该组合物涂布至诸如薄膜的载体上后,其可被转移至其它的载体上,或可将该组合物涂布至第一载体上,转移至覆层(blanket)上并再转移至第二载体上,并且其应用方法无特别限制。

[0084] 用于固化本发明的光敏树脂组合物的光源的实例包括:汞蒸气弧、碳弧、氙弧等,其发出波长为 250 至 450nm 的光,但并不限于此。

[0085] 包含本发明的聚合物的光敏树脂组合物具有优异的光敏性以及显影特性、高锥角及优异的粘合强度。因此,包含本发明的聚合物的光敏树脂组合物可用于各种光敏材料,尤其是优选地用于制造 LCD 的滤色片图案。

[0086] 此外,本发明提供一种包含该光敏树脂组合物的光敏材料。

[0087] 本发明的光敏树脂组合物优选地用于制造 TFT LCD 滤色片的颜料分散型光敏材料、用于形成 TFT LCD 或有机发光二极管的黑底的光敏材料、用于形成外涂层的光敏材料以及柱状间隔物光敏材料,但也可用于制造光固化涂料、光固化油墨、光固化粘合剂、印刷板以及印刷电路板的光敏材料,以及其它透明光敏材料和 PDPs,且其目的并无特别限制。

[0088] 发明的实施方式

[0089] 参照以下实施例可更好地理解本发明,实施例用于说明而非用以限定本发明。

[0090] < 实施例 >

[0091] < 合成实施例 1 >

[0092] 在氮气气氛下,使用机械搅拌器将 18g 甲基丙烯酸苄酯、3g N- 苯基马来酰亚胺、

2g 苯乙烯、7g 甲基丙烯酸、9g 甲基丙烯酸正癸酯、10g 甲基丙烯酸 1- 金刚烷酯、0.3g 作为链转移剂的 3- 巯基丙酸以及 137g 作为溶剂的乙酸 3- 甲氧基酯混合 30 分钟。在氮气气氛下,将反应器的温度升高至 70℃,且当上述混合物的温度达 70℃时,加入 1.3g 作为热聚合引发剂的偶氮二异丁腈 (AIBN) 并且搅拌 15 小时 (Mw :19,000g/mol 及 Av :100mg KOH/g)。

[0093] < 合成实施例 2>

[0094] 在氮气气氛下,使用机械搅拌器将 18g 甲基丙烯酸苄酯、3g N- 苯基马来酰亚胺、2g 苯乙烯、7g 甲基丙烯酸、9g 甲基丙烯酸正辛酯、10g 二环戊烯氧基乙基甲基丙烯酸酯、0.3g 作为链转移剂的 3- 巯基丙酸以及 137g 作为溶剂的乙酸 3- 甲氧基酯混合 30 分钟。在氮气气氛下,将反应器的温度升高至 70℃,且当上述混合物的温度达 70℃时,加入 1.3g 作为热聚合引发剂的偶氮二异丁腈 (AIBN) 并且搅拌 15 小时 (Mw :21,000g/mol 及 Av :100mg KOH/g)。

[0095] < 合成实施例 3>

[0096] 在氮气气氛下,使用机械搅拌器将 18g 甲基丙烯酸苄酯、3g N- 苯基马来酰亚胺、2g 甲基苯乙烯、7g 丙烯酸、9g 甲基丙烯酸正月桂酯、10g 甲基丙烯酸金刚烷酯、0.3g 作为链转移剂的 3- 巯基丙酸以及 137g 作为溶剂的乙酸 3- 甲氧基酯混合 30 分钟。在氮气气氛下,将反应器的温度升高至 70℃,且当上述混合物的温度达 70℃时,加入 1.3g 作为热聚合引发剂的偶氮二异丁腈 (AIBN) 并且搅拌 15 小时 (Mw :21,000g/mol 及 Av :100mg KOH/g)。

[0097] < 合成实施例 4>

[0098] 在氮气气氛下,使用机械搅拌器将 18g 甲基丙烯酸苄酯、3g N- 苯基马来酰亚胺、2g 甲基苯乙烯、7g 丙烯酸、9g 甲基丙烯酸正月桂酯、10g 二环戊烯基甲基丙烯酸酯、0.3g 作为链转移剂的 3- 巯基丙酸以及 137g 作为溶剂的乙酸 3- 甲氧基酯混合 30 分钟。在氮气气氛下,将反应器的温度升高至 70℃,且当上述混合物的温度达 70℃时,加入 1.3g 的作为热聚合引发剂的偶氮二异丁腈 (AIBN) 并且搅拌 15 小时 (Mw :21,000g/mol 及 Av :100mg KOH/g)。

[0099] < 对比合成实施例 1>

[0100] 在氮气气氛下,使用机械搅拌器将 28g 甲基丙烯酸苄酯、5g N- 苯基马来酰亚胺、3g 苯乙烯、7g 甲基丙烯酸、0.3g 作为链转移剂的 3- 巯基丙酸以及 137g 作为溶剂的乙酸 3- 甲氧基酯混合 30 分钟。在氮气气氛下,将反应器的温度升高至 70℃,且当上述混合物的温度达 70℃时,加入 1.3g 作为热聚合引发剂的偶氮二异丁腈 (AIBN) 并且搅拌 15 小时 (Mw :15,000g/mol 及 Av :100mg KOH/g)。

[0101] < 对比合成实施例 2>

[0102] 在氮气气氛下,使用机械搅拌器将 31g 甲基丙烯酸苄酯、18g 甲基丙烯酸、0.3g 作为链转移剂的 3- 巯基丙酸以及 137g 作为溶剂的乙酸 3- 甲氧基酯混合 30 分钟。在氮气气氛下,将反应器的温度升高至 70℃,且当上述混合物的温度达 70℃时,加入 1.3g 作为热聚合引发剂的偶氮二异丁腈 (AIBN) 并且搅拌 15 小时。将聚合物于其中聚合的反应器的温度升高至 80℃,加入 0.1g 溴化四丁基铵以及 0.05g 作为热聚合抑制剂的对羟基苯甲醚 (MEHQ) 并搅拌 30 分钟,接着将 10g 甲基丙烯酸缩水甘油酯加入上述聚合物溶液中并于 120℃下再搅拌 12 小时,以完成所需树脂的合成 (Mw :17,000g/mol 及 Av :70mg KOH/g)。

[0103] < 实施例 1>

[0104] 利用振荡器将 53 重量份的黑底涂浆、3 重量份作为粘合剂的由合成实施例 1 所得的丙烯酰基树脂、3 重量份作为可聚合化合物的二季戊四醇六丙烯酸酯、1 重量份的全部光聚合引发剂以及 40 重量份作为有机溶剂的 PGMEA 混合 3 小时,以评估该粘合剂树脂的特性。

[0105] < 实施例 2 >

[0106] 与实施例 1 的步骤相同,除了使用合成实施例 2 所得的丙烯酰基树脂代替合成实施例 1 所得的丙烯酰基树脂作为粘合剂。

[0107] < 实施例 3 >

[0108] 与实施例 1 的步骤相同,除了使用合成实施例 3 所得的丙烯酰基树脂代替合成实施例 1 所得的丙烯酰基树脂作为粘合剂。

[0109] < 实施例 4 >

[0110] 与实施例 1 的步骤相同,除了使用合成实施例 4 所得的丙烯酰基树脂代替合成实施例 1 所得的丙烯酰基树脂作为粘合剂。

[0111] < 对比实施例 1 >

[0112] 利用振荡器将 53 重量份的黑底涂浆、3 重量份作为粘合剂的由对比合成实施例 1 所得的丙烯酰基树脂、3 重量份作为可聚合化合物的二季戊四醇六丙烯酸酯、1 重量份的全部光聚合引发剂以及 40 重量份作为有机溶剂的 PGMEA 混合 3 小时,以评估该粘合剂树脂的特性。

[0113] < 对比实施例 2 >

[0114] 与对比实施例 1 的步骤相同,除了使用对比合成实施例 2 所得的丙烯酰基树脂代替对比合成实施例 1 所得的丙烯酰基树脂作为粘合剂。

[0115] < 实验实施例 >

[0116] 1) PCT 粘合强度

[0117] 将上述光致抗蚀剂涂布于玻璃上,并进行 VCD、预焙、曝光以及后焙处理,以制造黑底薄膜。在将所制得的薄膜加入 HASTEST PC-III 中并在 2atm 压力下于 120°C 及 100% 湿度下处理 8 小时之后,通过胶带填充试验 (tape filling test) (在薄膜上形成格子图案的刮痕后,将 24mm 的 Nichiban 胶带粘贴上,然后再以一预定角度将该 Nichiban 胶带移除) 在高温及高湿度的环境下确认该薄膜的粘合强度。粘合强度的测试结果示于下图 1 至 6 中。

[0118] 通过上述实验,可确认在高温及高湿度的环境下,实施例 1 至 4 与对比实施例 1 至 2 相比,具有优异的粘合强度。

[0119] 2) 图案形状 - 锥角

[0120] 将光致抗蚀剂涂布于玻璃上,并进行 VCD、预焙、曝光,当显影时间改变时会形成图案,并且进行后焙以制造黑底图案。利用 SEM 测量该图案的形状,其结果示于下图 7 至 12 中。

[0121] 在实施例 1 至 4 中,图案的形状是优异的,但在对比实施例 1 中于 55 秒之后会出现图案被去除的问题且在对比实施例 2 中于 50 秒之后会出现图案被去除的问题。

[0122] 通过上述结果,可确认在使用包含本发明的聚合物的光敏树脂组合物的实例中,可扩大显影裕度 (developing margin) 并且形成具有笔直形状的图案。



图 1

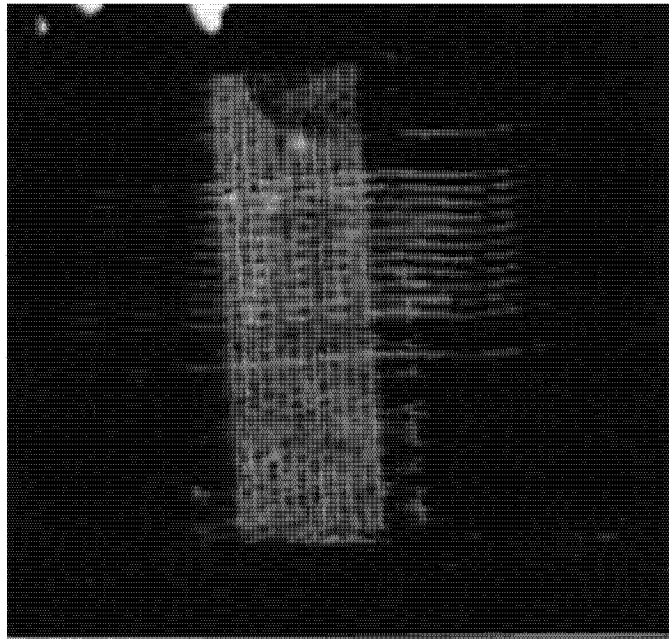


图 2

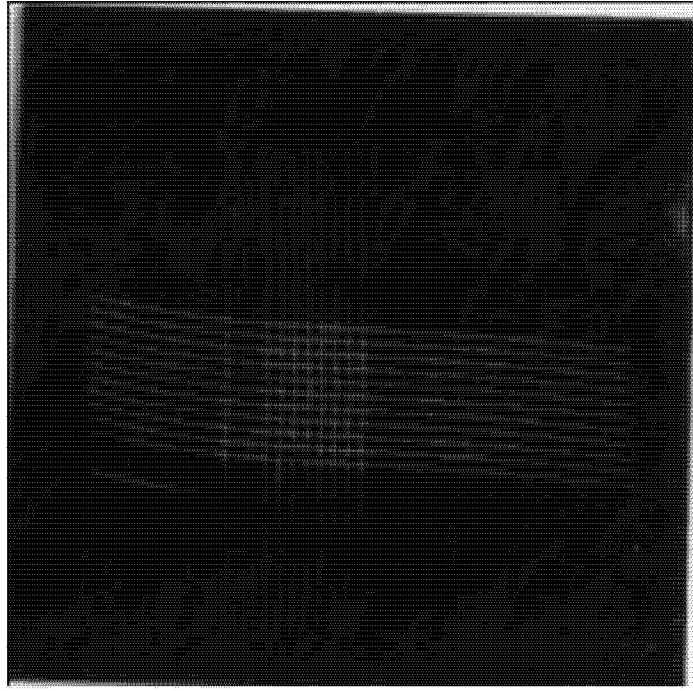


图 3

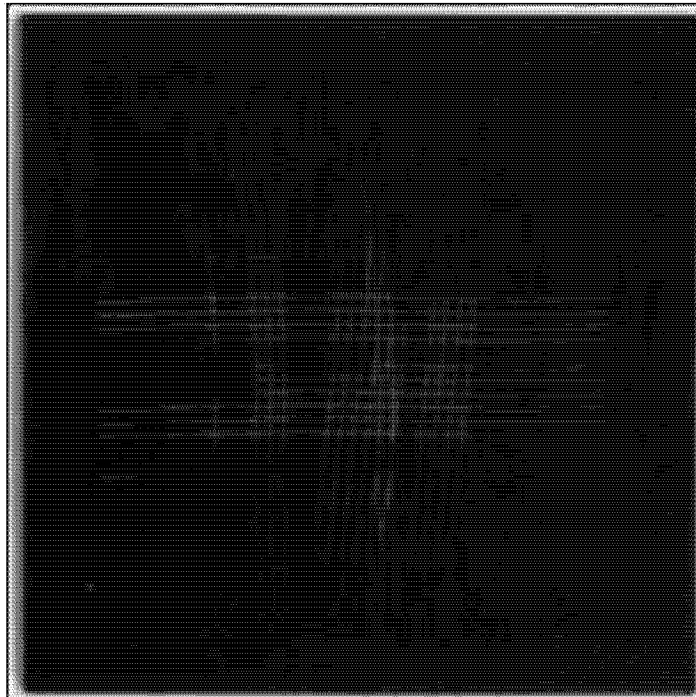


图 4

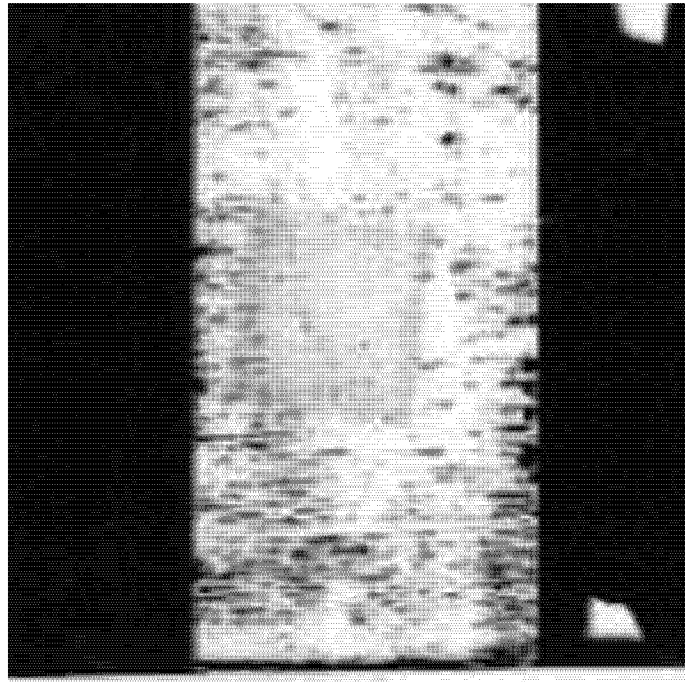


图 5

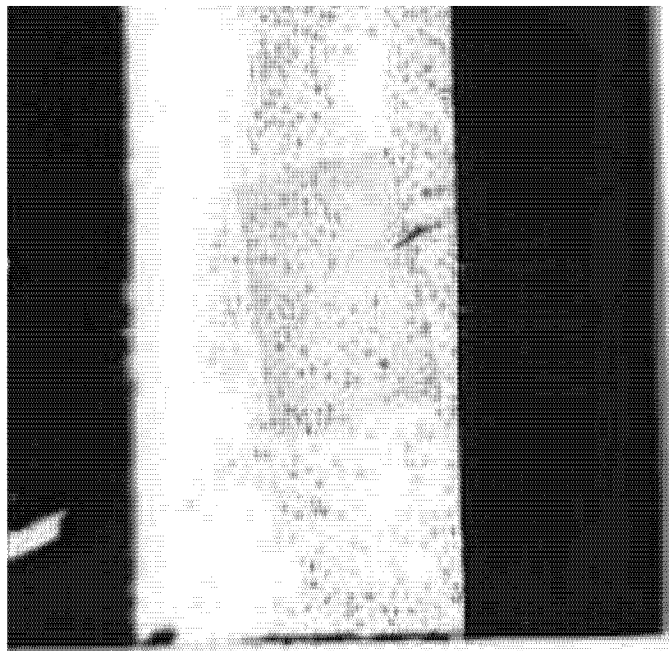


图 6



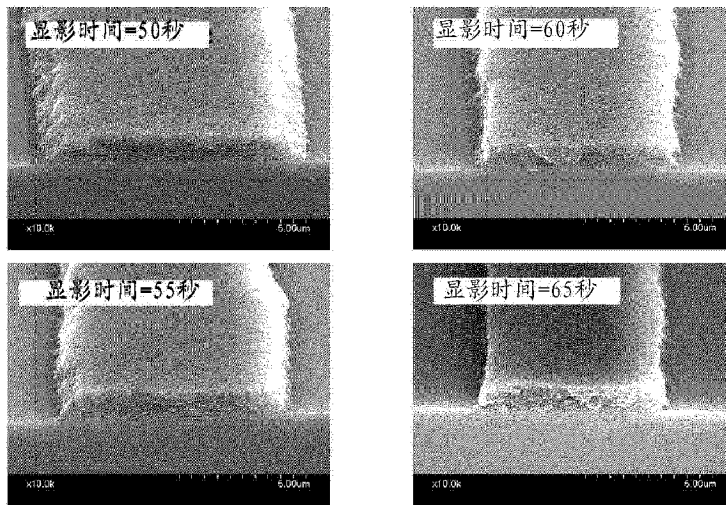


图 7

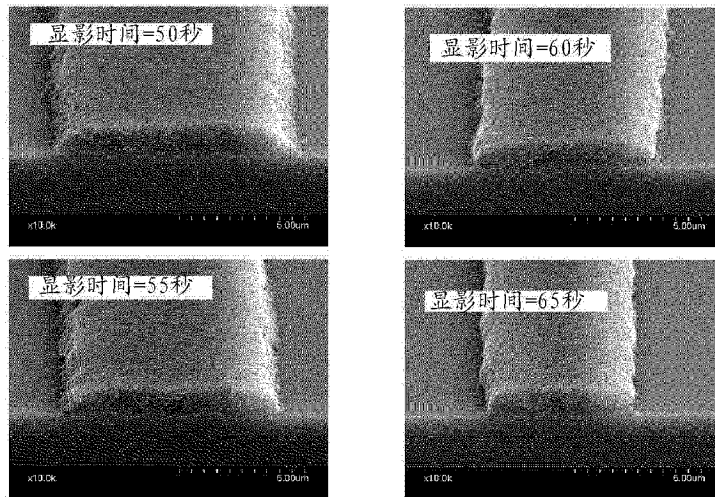


图 8

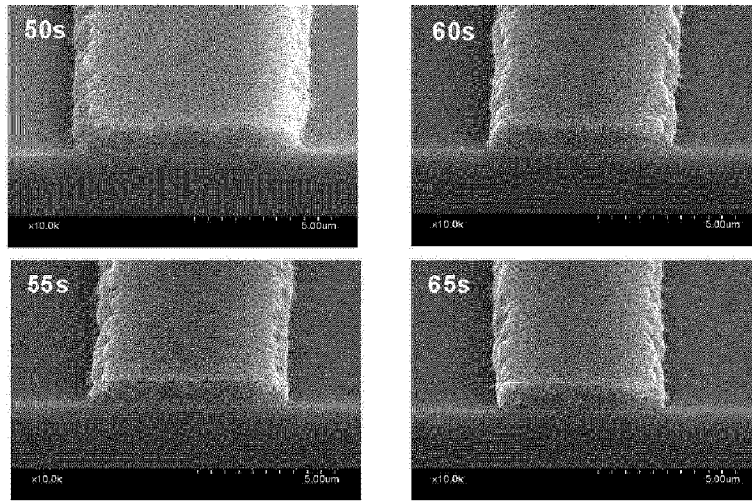


图 9

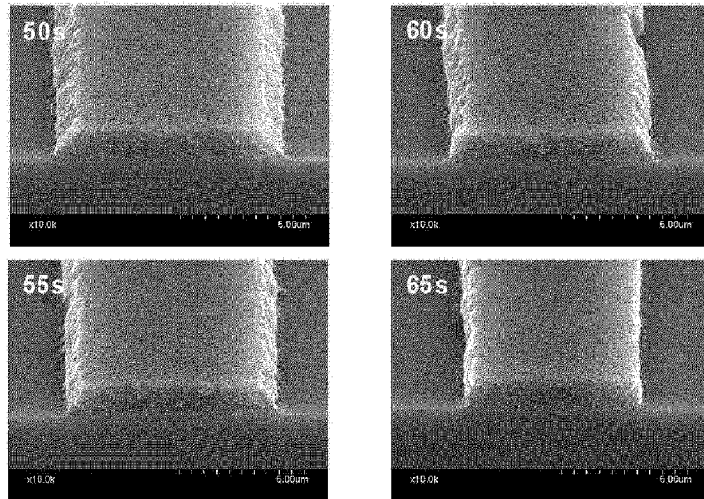


图 10

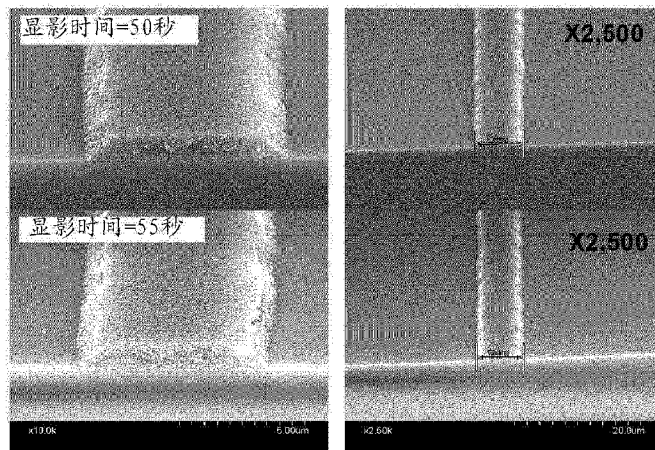


图 11

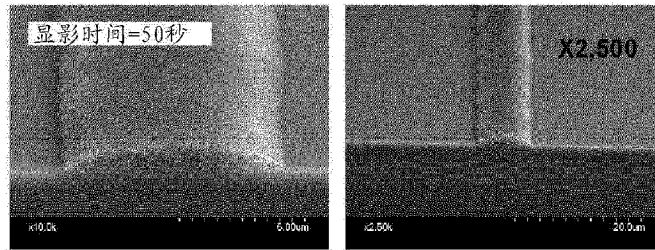


图 12