



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101183218 B

(45) 授权公告日 2011. 06. 01

(21) 申请号 200710170256. 7

CN 1702553 A, 2005. 11. 30, 全文 .

(22) 申请日 2007. 11. 12

CN 1701248 A, 2005. 11. 23, 全文 .

US 5204378 A, 1993. 04. 20, 全文 .

(30) 优先权数据

2006-308397 2006. 11. 14 JP

审查员 申红胜

(73) 专利权人 东京应化工业株式会社

地址 日本神奈川县川崎市中原区中丸子
150 番地

(72) 发明人 盐田大 信太胜 大内康秀

加藤哲也 内河喜代司

(74) 专利代理机构 深圳新创友知识产权代理有

限公司 44223

代理人 江耀纯

(51) Int. Cl.

G03F 7/027(2006. 01)

G03F 7/004(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1726434 A, 2006. 01. 25, 全文 .

JP 2001-253928 A, 2001. 09. 18, 全文 .

CN 1711503 A, 2005. 12. 21, 全文 .

权利要求书 1 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

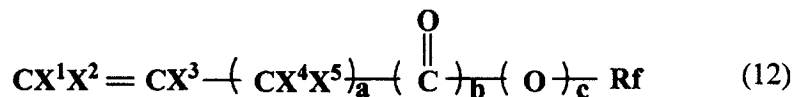
着色感光性树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种斥墨性进一步得到提高的着色感光性树脂组合物。所述着色感光性树脂组合物含有光聚合性化合物 (A)、斥墨性化合物 (B)、光聚合引发剂 (C) 和着色剂 (D); 斥墨性化合物 (B) 是至少使含环氧基的丙烯酸类单体 (b1) 与可
和所述含环氧基的丙烯酸类单体 (b1) 共聚合的
氟类单体 (b2) 进行共聚合而形成的共聚物。

1. 一种着色感光性树脂组合物,其含有光聚合性化合物(A)、斥墨性化合物(B)、光聚合引发剂(C)、着色剂(D),

其特征在于:所述斥墨性化合物(B)是至少使含环氧基的丙烯酸类单体(b1)与可和所述含环氧基的丙烯酸类单体(b1)共聚合的氟类单体(b2)进行共聚合而形成的共聚物,所述氟类单体(b2)是如下式(12)表示的化合物:



其中, X^1 和 X^2 分别独立地表示氢原子或氟原子, X^3 表示氢原子、氟原子、甲基、或者全氟甲基, X^4 和 X^5 表示氢原子、氟原子或者全氟甲基,Rf表示碳数为1~40的含氟烷基或者碳数为2~100的具有醚键的含氟烷基,a表示0~3的整数,b和c分别独立地表示0或1。

2. 根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:在所述斥墨性化合物(B)中,由所述含环氧基的丙烯酸类单体(b1)衍生的单元的含量为1~40质量%,由所述氟类单体(b2)衍生的单元的含量为30~80质量%。

3. 根据权利要求1或2所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:所述斥墨性化合物(B)是进一步与含羧基的丙烯酸类单体(b3)共聚合而形成的共聚物。

4. 根据权利要求3所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:在所述斥墨性化合物(B)中,由所述含羧基的丙烯酸类单体(b3)衍生的单元的含量为0.1~20质量%。

5. 根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:所述斥墨性化合物(B)的质量平均分子量为2000~50000。

6. 根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:所述光聚合性化合物(A)与所述斥墨性化合物(B)的含量比(质量比)为99.9:0.1~70:30。

7. 根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:所述光聚合性化合物(A)含有进一步使环氧化合物(a1)和含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)的反应物、与多元酸酐(a3)反应而获得的树脂。

8. 根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:所述光聚合性化合物(A)含有含乙烯性不饱和基团的单体。

9. 根据权利要求1所述的着色感光性树脂组合物,其特征在于:上述着色剂(D)为遮光剂。

着色感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种着色感光性树脂组合物,特别是适合在形成彩色滤光片(ColorFilter)的黑色矩阵(Black Matrix)时使用的着色感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 液晶显示器等显示体具有如下结构:液晶层夹在形成有相向的成对电极的2个基板之间。并且,在一个基板的内侧形成彩色滤光片,所述彩色滤光片具有包含红色(R)、绿色(G)、蓝色(B)等各色的像素区域。在所述彩色滤光片中,为了提高对比度或防止漏光等,通常形成黑色矩阵,所述黑色矩阵配置成矩阵状以划分R、G、B各色的像素区域。

[0003] 彩色滤光片一般是利用平板印刷法来制造。在平板印刷法中,首先在基板上涂布黑色感光性树脂组合物,然后进行曝光、显影,形成黑色矩阵。接着,通过将每个R、G、B各色的感光性树脂组合物反复进行涂布、曝光、显影,在规定的位置形成各色的图案,以制造彩色滤光片。

[0004] 此外,近年来为了提高彩色滤光片的生产力,业界正在对以喷墨方式制造彩色滤光片的方法进行研究。在所述喷墨方式中,首先利用平板印刷法形成黑色矩阵。其次,将R、G、B各色的墨水从喷墨嘴喷射到被黑色矩阵划分的各区域中,利用热或光使积存的墨水硬化,从而制造彩色滤光片。

[0005] 然而,在所述喷墨方式中,为了防止相邻的像素区域间产生墨水混色等,要求用于形成黑色矩阵的感光性树脂组合物具有排斥水或二甲苯等墨水溶剂的斥溶剂性、即所谓斥墨性。

[0006] 作为所述具有斥墨性的感光性树脂组合物,例如在下述专利文献1中公开了一种含有斥墨剂的负性感光性树脂组合物,所述斥墨剂是由具有如下聚合单元的聚合物而组成的:具有至少1个氢原子被氟原子取代的碳数在20以下的烷基(其中,上述烷基包括具有醚性氧的烷基)的聚合单元、具有乙烯性双键的聚合单元。所述负性感光性树脂组合物利用斥墨剂的氟代烷基而获得斥墨性。此外,因为斥墨剂含有具有乙烯性双键的聚合单元,所以经光照射后会硬化,并维持斥墨性。

[0007] [专利文献1] 国际专利申请公开案第W0/2004/042474号手册

发明内容

[0008] 但是,所述专利文献1中记载的负性感光性树脂组合物虽然可以维持斥墨性,但斥墨性本身却并不令人满意,所属领域技术人员希望进一步提高斥墨性。

[0009] 本发明是鉴于以上课题而开发的,其目的是提供一种斥墨性进一步得到提高的着色感光性树脂组合物。

[0010] 本发明者等人为了解决上述课题而反复努力地进行了研究,结果发现:通过使用至少使氟类单体与含环氧基的丙烯酸类单体进行共聚合而形成的共聚物,能够获得高斥墨性,从而最终完成了本发明。

[0011] 更具体说来,本发明提供一种着色感光性树脂组合物,其含有光聚合性化合物(A)、斥墨性化合物(B)、光聚合引发剂(C)和着色剂(D),其特征在于:前述斥墨性化合物(B)是至少使含环氧基的丙烯酸类单体(b1)与可和所述含环氧基的丙烯酸类单体(b1)共聚合的氟类单体(b2)进行共聚合而形成的共聚物。

[0012] 根据本发明,可提供一种斥墨性进一步得到提高的着色感光性树脂组合物。所述着色感光性树脂组合物例如适合在形成彩色滤光片的黑色矩阵时使用。

附图说明

[0013] 无

具体实施方式

[0014] 以下对本发明的实施方式加以说明。在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是表示丙烯酸和甲基丙烯酸中的一个或两个。同样,“(甲基)丙烯酸酯”是表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的一个或两个。

[0015] [着色感光性树脂组合物]

[0016] 本发明的着色感光性树脂组合物含有光聚合性化合物(A)、斥墨性化合物(B)、光聚合引发剂(C)和着色剂(D)。以下对各成分加以说明。

[0017] [光聚合性化合物(A)]

[0018] 光聚合性化合物(A)是受到紫外线等光的照射而发生聚合并硬化的物质。作为光聚合性化合物(A),优选具有乙烯性不饱和基团的树脂或单体,更优选将这些树脂或单体加以组合。通过将具有乙烯性不饱和基团的树脂与具有乙烯性不饱和基团的单体加以组合,可以提高硬化性,可以使图案形成变得容易。另外,在本说明书中,将具有乙烯性不饱和基团的化合物中的质量平均分子量为1000以上的化合物称为“具有乙烯性不饱和基团的树脂”,将质量平均分子量小于1000的化合物称为“具有乙烯性不饱和基团的单体”。

[0019] 具有乙烯性不饱和基团的树脂

[0020] 具有乙烯性不饱和基团的树脂例如可以是:(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸单甲酯、反丁烯二酸单乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、乙二醇单甲醚(甲基)丙烯酸酯、乙二醇单乙醚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基丙烷四(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、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、酚酞基环氧二丙烯酸酯(cardoepoxy diacrylate)等聚合而成的低聚物类;使(甲基)丙烯酸与将多元醇类和一元酸或多元酸缩合所获得的聚酯预聚体反应而获得的聚酯(甲基)丙烯酸酯、使多元醇与具有2个异氰酸酯基的化合物反应后再与(甲基)丙烯酸反应而获得的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯;双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚或甲酚酚醛型环氧树脂、可溶酚醛型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、多

羧酸多缩水甘油酯、多元醇多缩水甘油酯、脂肪族或脂环族环氧树脂、胺环氧树脂、二羟基苯型环氧树脂等环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应而获得的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂等。此外,还可以使用使多元酸酐与环氧(甲基)丙烯酸酯树脂反应而形成的树脂。

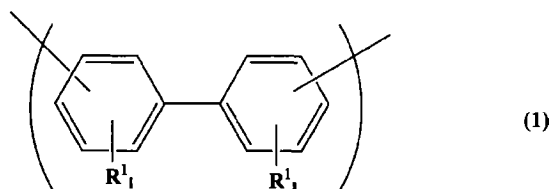
[0021] 此外,作为具有乙烯性不饱和基团的树脂,可以优选使用进一步使环氧化合物(a1)和含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)的反应物与多元酸酐(a3)反应而获得的树脂。

[0022] <环氧化合物(a1)>

[0023] 环氧化合物(a1)例如可以是:缩水甘油醚型、缩水甘油酯型、缩水甘油胺型、脂环型、双酚A型、双酚F型、双酚S型、联苯型、萘型、芴(florene)型、酚醛(phenolnovolac)型、邻甲酚型环氧树脂等。其中,优选联苯型环氧树脂。在联苯型环氧树脂的主链上,具有1个以上由下式(1)表示的联苯骨架,并具有1个以上的环氧基。此外,环氧化合物(a1)优选具有2个以上环氧基的环氧化合物。所述环氧化合物(a1)可单独使用,或者组合使用2种以上所述化合物。

[0024] [化学式1]

[0025]

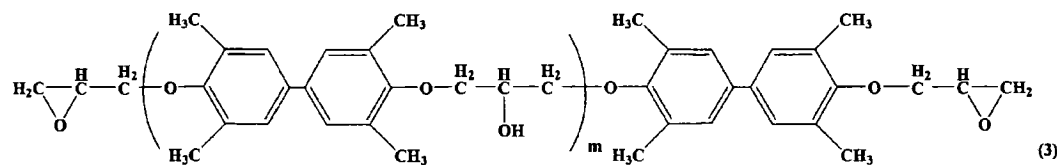
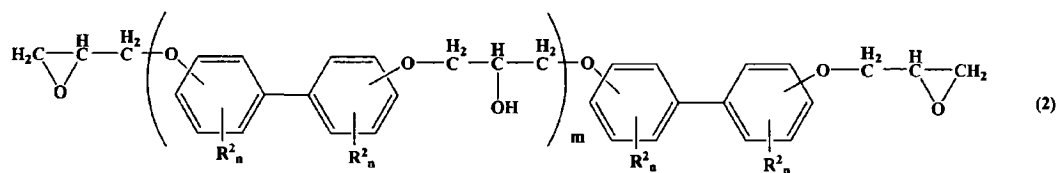


[0026] (式(1)中,多个R¹分别独立地表示氢原子、碳数为1~12的烷基、卤素原子或者可具有取代基的苯基,1表示1~4的整数。)

[0027] 联苯型环氧树脂中,优选使用由下式(2)表示的环氧树脂,特别优选使用由下式(3)表示的环氧树脂。通过使用式(3)的环氧树脂,可以提供一种灵敏度与溶解性的平衡优良、并且像素边缘的清晰性优良、粘着性优良的着色感光性树脂组合物。

[0028] [化学式2、3]

[0029]



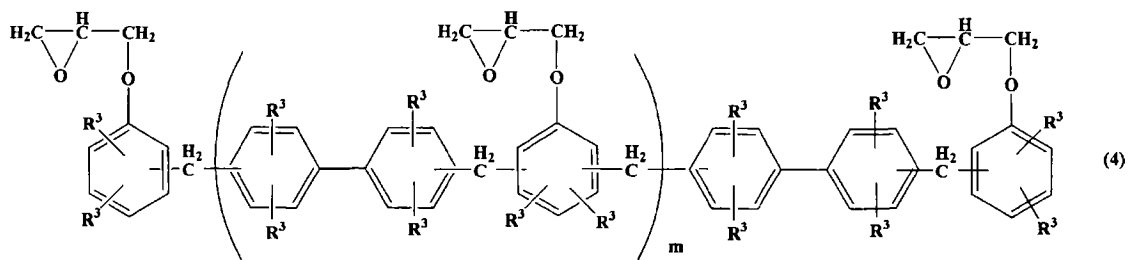
[0030] (式(2)、(3)中,多个R²分别独立地表示氢原子、碳数为1~12的烷基、卤素原子、或者可具有取代基的苯基,n表示1~4的整数。m为平均值,表示0~10的数,优选小于1。)

[0031] 此外,联苯型环氧树脂中,也优选使用由下式(4)表示的环氧树脂。通过使用式(4)的环氧树脂,可以提供一种灵敏度与溶解性的平衡优良、并且像素边缘的清晰性优良、

粘着性优良的着色感光性树脂组合物。

[0032] [化学式 4]

[0033]



[0034] (式(4)中,多个R³分别独立地表示氢原子、碳数为1~12的烷基、卤素原子、或者可具有取代基的苯基。m为平均值,表示0~10的数,优选小于1。)

[0035] <含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)>

[0036] 含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)优选分子中含有丙烯基或甲基丙烯基等反应性乙烯性双键的一元羧酸化合物。所述含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物例如可以是:丙烯酸、甲基丙烯酸、β-苯乙基丙烯酸、β-糠基丙烯酸、α-氰基肉桂酸、肉桂酸等。所述含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)可单独使用,或者组合使用2种以上所述化合物。

[0037] 使环氧化合物(a1)与含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)反应的方法可采用众所周知的方法。例如可以是以下方法:将三乙胺、苄基乙基胺等叔胺,十二烷基三甲基氯化铵、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、苄基三乙基氯化铵等季铵盐,吡啶,三苯基膦等作为催化剂,使环氧化合物(a1)与含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)在有机溶剂中于50~150℃的反应温度反应数小时到数十小时。

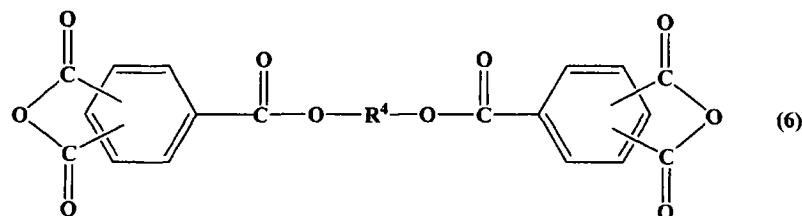
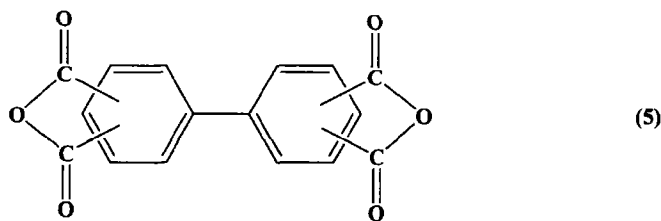
[0038] 环氧化合物(a1)与含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)在反应中的使用量比,以环氧化合物(a1)的环氧当量与含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物(a2)的羧酸的当量比计,通常为1:0.5~1:2,优选为1:0.8~1:1.25,更优选为1:1。通过使所述使用量比为上述范围,而具有使交联效率提高的倾向,因此较好。

[0039] <多元酸酐(a3)>

[0040] 多元酸酐(a3)是具有2个以上羧基的羧酸的酸酐,包含具有至少2个苯环的化合物。所述多元酸酐(a3)例如可以是:如以下式(5)表示的具有联苯骨架的酸酐、如以下式(6)表示的以有机基键合2个苯环的酸酐。

[0041] [化学式 5、6]

[0042]



[0043] (式(6)中, R^4 表示碳数为 1 ~ 10 的可具有取代基的亚烷基。)

[0044] 通过使用上述具有 2 个以上羧基的羧酸的酸酐, 可以将至少 2 个苯环导入到光聚合性化合物 (A) 中。

[0045] 另外, 除上述具有至少 2 个苯环的酸酐以外, 多元酸酐 (a3) 还可以包含其他多元酸酐。其他多元酸酐例如可以是: 顺丁烯二酸酐、丁二酸酐、甲叉丁二酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸、二苯甲酮四甲酸二酐、3-甲基六氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、3-乙基六氢邻苯二甲酸酐、4-乙基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、3-甲基四氢邻苯二甲酸酐、4-甲基四氢邻苯二甲酸酐、3-乙基四氢邻苯二甲酸酐、4-乙基四氢邻苯二甲酸酐。这些多元酸酐可单独使用, 或者组合使用 2 种以上所述多元酸酐。

[0046] 使环氧化合物 (a1) 与含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物 (a2) 反应后进一步与多元酸酐 (a3) 反应的方法可采用众所周知的方法。此外, 使用量比以环氧化合物 (a1) 和含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物 (a2) 的反应物中的 OH 基的摩尔数、与多元酸酐 (a3) 的酸酐基的当量比计, 通常为 1 : 1 ~ 1 : 0.1, 优选为 1 : 0.8 ~ 1 : 0.2。通过使所述使用量比为上述范围, 而具有使得对显影液的溶解性变得适度的倾向, 因此较好。

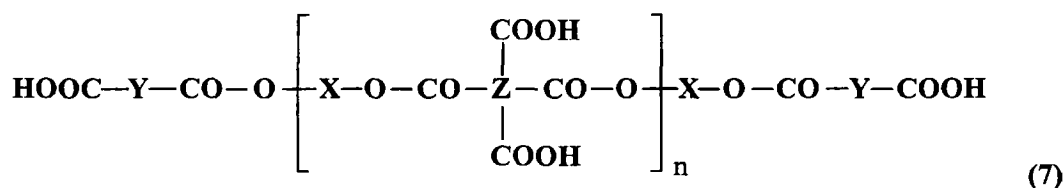
[0047] 进一步使多元酸酐 (a3) 与环氧化合物 (a1) 和含乙烯性不饱和基团的羧酸化合物 (a2) 的反应物反应而获得的树脂的酸价, 以树脂固含量计, 优选为 10 ~ 150mgKOH/g, 更优选为 70 ~ 110mgKOH/g。通过使树脂的酸价在 10mgKOH/g 以上, 可以获得对显影液的足够的溶解性, 并且通过使其在 150mgKOH/g 以下, 可以获得充分的硬化性, 从而可以使树脂的表面性良好。

[0048] 此外, 树脂的质量平均分子量优选为 1000 ~ 40000, 更优选为 2000 ~ 30000。通过使质量平均分子量在 1000 以上, 可以提高耐热性和膜强度, 并且通过使其在 40000 以下, 可以获得对显影液的足够的溶解性。

[0049] 此外, 具有乙烯性不饱和基团的树脂, 可以优选使用分子内具有酚酞结构 (cardostructure) 的树脂。因为具有酚酞结构的树脂的耐热性或耐化学品性高, 所以通过将其用在光聚合性化合物 (A) 中, 可以提高着色感光性树脂组合物的耐热性和耐化学品性。举例来说, 可优选使用以下式 (7) 表示的树脂。

[0050] [化学式 7]

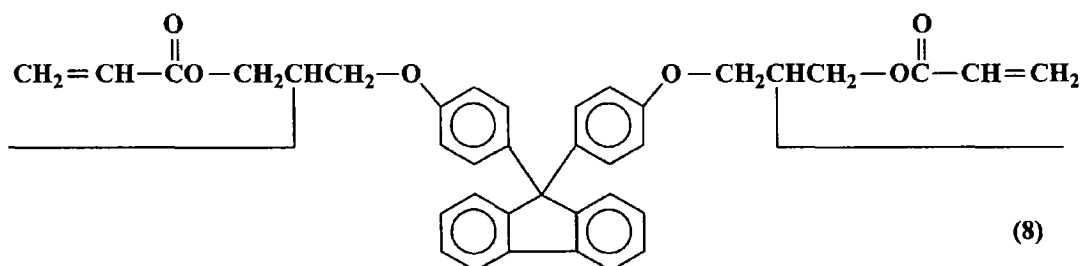
[0051]



[0052] 式 (7) 中, X 是以下式 (8) 表示的基团。

[0053] [化学式 8]

[0054]



[0055] 此外, 式 (7) 中, Y 是从顺丁烯二酸酐、丁二酸酐、甲叉丁二酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、氯桥酸酐(chlorendic acid anhydride)、甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐等二羧酸酐中除去羧酸酐基(-CO-O-CO-)的残基。

[0056] 此外, 式 (7) 中, Z 是从均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、二苯醚四甲酸二酐等四羧酸二酐中除去 2 个羧酸酐基的残基。

[0057] 《具有乙烯性不饱和基团的单体》

[0058] 具有乙烯性不饱和基团的单体中有单官能单体和多官能单体。

[0059] 单官能单体例如可以是:(甲基)丙烯酰胺、羟甲基(甲基)丙烯酰胺、甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、丙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、丁氧基甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、反丁烯二酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、甲叉丁二酸、甲叉丁二酸酐、甲基顺丁烯二酸、甲基顺丁烯二酸酐、丁烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、叔丁基丙烯酰胺磺酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 2-苯氧基-2-羟丙酯、邻苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯、邻苯二甲酸衍生物的半(甲基)丙烯酸酯等。这些单官能单体可单独使用,或者组合使用 2 种以上所述单体。

[0060] 另一方面,多官能单体例如可以是:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、季戊四醇三丙烯酸酯、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、季戊四醇二(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、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、2,2-二(4-(甲基)丙烯酰氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯二(甲基)丙烯酸酯、三丙烯酸甘油酯、甘油缩水甘油醚多(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(即,甲苯二异氰酸酯)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯等与(甲基)丙烯酸2-羟乙酯的反应物、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰胺亚甲基醚、多元醇与N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺的缩合物等多官能单体、或三丙烯基缩甲醛(triacrylformal)等。这些多官能单体可以单独使用,或者组合使用2种以上所述单体。

[0061] 相对于着色感光性树脂组合物的固体成分,所述具有乙烯性不饱和基团的单体的含量范围优选为5~50质量%、更优选为10~40质量%。通过使所述单体的含量为上述范围,而具有易于获得灵敏度、显影性、分辨度的平衡的倾向,因此较好。

[0062] 相对于着色感光性树脂组合物的固体成分,光聚合性化合物(A)的含量范围优选为5~50%(质量)、更优选为10~40%(质量)。通过使所述化合物的含量为上述范围,而具有易于获得灵敏度、显影性、分辨性的平衡的倾向,因此较好。

[0063] [斥墨性化合物(B)]

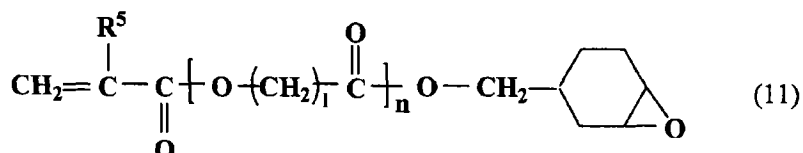
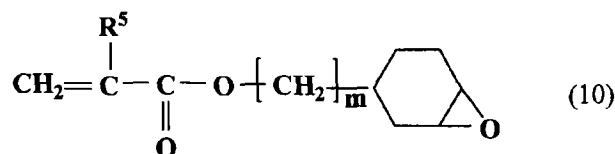
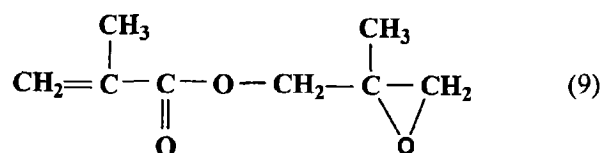
[0064] 斥墨性化合物(B)是至少使含环氧基的丙烯酸类单体(b1)与可和所述含环氧基的丙烯酸类单体(b1)共聚合的氟类单体(b2)进行共聚合而形成的共聚物。换句话说,在本发明中,上述斥墨性化合物(B)使用具有环氧基的氟类化合物。通过使用所述斥墨性化合物(B),可以提供一种斥墨性非常优良的着色感光性树脂组合物。

[0065] <含环氧基的丙烯酸类单体(b1)>

[0066] 含环氧基的丙烯酸类单体(b1)例如可以是:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、以下式(9)到式(11)表示的脂环族环氧化合物、使(甲基)丙烯酸的羧基与二官能以上的环氧化合物的环氧基反应而获得的单体、使侧链上具有羟基或羧基的丙烯酸类单体的羟基或羧基与二官能以上的环氧化合物的环氧基反应而获得的单体等。其中,优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。这些含有环氧基的丙烯酸类单体(b1)可以单独使用,或者组合使用2种以上所述单体。

[0067] [化学式9、10、11]

[0068]



[0069] (式(10)、式(11)中, R^5 表示氢原子或者甲基, m 表示 1 ~ 10 的整数, l 和 n 分别独立地表示 1 ~ 3 的整数。)

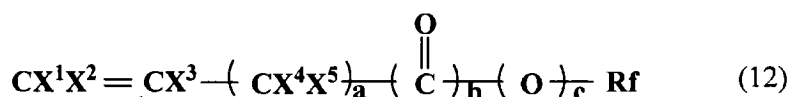
[0070] 相对于斥墨性化合物 (B), 由含环氧基的丙烯酸类单体 (b1) 衍生的单元的含量范围优选为 1 ~ 40 质量%、更优选为 5 ~ 15 质量%。通过使所述单元的含量为上述范围, 而具有提高斥墨性的倾向, 因此较好。

[0071] < 氟类单体 (b2) >

[0072] 氟类单体 (b2) 优选具有乙烯性不饱和基团并能够与含环氧基的丙烯酸类单体 (b1) 共聚合的氟类单体。所述氟类单体 (b2) 例如可以是由下式 (12) 表示的化合物等。这些氟类单体 (b2) 可以单独使用, 或者组合使用 2 种以上所述单体。

[0073] [化学式 12]

[0074]



[0075] (式(12)中, X^1 和 X^2 分别独立地表示氢原子或氟原子, X^3 表示氢原子、氟原子、甲基、或者全氟甲基, X^4 和 X^5 表示氢原子、氟原子或者全氟甲基, Rf 表示碳数为 1 ~ 40 的含氟烷基或者碳数为 2 ~ 100 的具有醚键的含氟烷基, a 表示 0 ~ 3 的整数, b 和 c 分别独立地表示 0 或 1。)

[0076] 相对于斥墨性化合物 (B), 由氟类单体 (b2) 衍生的单元的含量范围优选为 30 ~ 80 质量%、更优选为 40 ~ 60 质量%。通过使所述单元的含量为上述范围, 而具有使斥墨性以及着色感光性树脂组合物的其他成分的相容性变得良好的倾向, 因此较好。

[0077] 此外, 氟类单体 (b2) 中优选具有以 $-(\text{CF}_2)_r\text{F}$ ($r = 1 \sim 10$) 表示的基团的氟类单体。 r 优选为 1 ~ 8、更优选为 2 ~ 6。所述氟类单体因具有上述基团而具有使斥墨性以及着色感光性树脂组合物的其他成分的相容性变得良好的倾向, 因此较好。

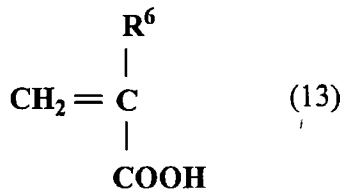
[0078] < 含羧基的丙烯酸类单体 (b3) >

[0079] 斥墨性化合物 (B) 优选进一步与含羧基的丙烯酸类单体 (b3) 共聚合而形成的共聚物。通过与含羧基的丙烯酸类单体 (b3) 共聚合, 可以调整斥墨性化合物 (B) 的酸价, 可以获得对显影液的足够的溶解性。

[0080] 所述含羧基的丙烯酸类单体 (b3) 例如可以是：以下式 (13) 表示的化合物、顺丁烯二酸、甲叉丁二酸、甲基顺丁烯二酸、丁烯酸等。其中，优选 (甲基) 丙烯酸，特别优选甲基丙烯酸。这些含羧基的丙烯酸类单体 (b3) 可以单独使用，或者组合使用 2 种以上所述单体。

[0081] [化学式 13]

[0082]



[0083] (式 (13) 中, R^6 表示氢原子或者碳数为 1 ~ 5 的烷基。)

[0084] 相对于斥墨性化合物 (B), 由含有羧基的丙烯酸类单体 (b3) 衍生的单元的含量范围优选为 0.1 ~ 20 质量%, 更优选为 1 ~ 15 质量%。通过使所述单元的含量为上述范围, 而具有使得对显影液的溶解性变得适度的倾向, 因此较好。

[0085] <其他单体>

[0086] 根据需要, 也可以使其他单体与斥墨性化合物 (B) 共聚合。所述其他单体例如可以是上述具有乙烯性不饱和基团的单体。其中, 优选丙烯酸类单体。相对于斥墨性化合物 (B), 由其他单体衍生的单元的含量优选为 0 ~ 20 质量%。

[0087] 使含环氧基的丙烯酸类单体 (b1)、氟类单体 (b2)、含羧基的丙烯酸类单体 (b3) 和根据需要的其他单体反应而获得共聚物的方法, 可以采用众所周知的方法。

[0088] 斥墨性化合物 (B) 的质量平均分子量优选为 2000 ~ 50000, 更优选为 5000 ~ 20000。通过使质量平均分子量在 2000 以上可以提高耐热性和膜强度, 并且通过使其在 50000 以下可以获得充分的对显影液的溶解性。

[0089] 此外, 斥墨性化合物 (B) 的含量, 优选光聚合性化合物 (A) 与斥墨性化合物 (B) 的质量比为 99.9 : 0.1 ~ 70 : 30。通过使所述斥墨性化合物的含量为上述范围, 而具有易于获得灵敏度、显影性、分辨度、斥墨性的平衡的倾向, 因此较好。

[0090] [光聚合引发剂 (C)]

[0091] 光聚合引发剂 (C) 例如可以是：1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、二(4-二甲氨基苯基)酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(邻乙酰基苄基)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物、4-苯甲酰基-4'-甲基二甲硫醚、4-二甲氨基苯甲酸、4-二甲氨基苯甲酸甲酯、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸丁酯、4-二甲氨基-2-乙基己基苯甲酸、4-二甲氨基-2-异戊基苯甲酸、苄基-β-甲氧基乙缩醛、苄基二甲基缩酮、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)苄基、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基硫基噻吨酮、噻吨、2-氯噻吨、2,4-二乙基噻吨、2-甲基噻吨、2-异丙基噻吨、2-乙基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯 (cumene peroxide)、2-巯基苯并咪唑、

2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并噻唑、2-(邻氯苯基)-4,5-二(间甲氧基苯基)咪唑二聚体、二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、p,p'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、苯偶酰(benzil)、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香正丁醚、安息香异丁醚、安息香丁醚、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、对二甲基苯乙酮、对二甲氨基苯丙酮、二氯苯乙酮、三氯苯乙酮、对叔丁基苯乙酮、对二甲氨基苯乙酮、对叔丁基三氯苯乙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、 α , α -二氯-4-苯氧基苯乙酮、噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、二苯并环庚酮、4-二甲氨基苯甲酸戊酯(pentyl 4-dimethylamino benzoate)、9-苯基吡啶、1,7-二(9-吡啶)庚烷、1,5-二(9-吡啶)戊烷、1,3-二(9-吡啶)丙烷、对甲氧基三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)均三嗪、2-甲基-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2-[2-(4-二乙氨基-2-甲基苯基)乙烯基]-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙烯基]-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2-(4-乙氧基苯基)-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2-(4-正丁氧基)-4,6-二(三氯甲基)均三嗪、2,4-二(三氯甲基)-6-(3-溴-4-甲氧基)苯基均三嗪、2,4-二(三氯甲基)-6-(2-溴-4-甲氧基)苯基均三嗪、2,4-二(三氯甲基)-6-(3-溴-4-甲氧基)苯乙炔基苯基均三嗪、2,4-二(三氯甲基)-6-(2-溴-4-甲氧基)苯乙炔基苯基均三嗪等。其中,从灵敏度方面来看,特别优选使用脲系光聚合引发剂。这些光聚合引发剂可单独使用,或者组合使用2种以上所述引发剂。

[0092] 相对于着色感光性树脂组合物的固体成分,光聚合引发剂(C)的含量的范围优选为0.5~30质量%、更优选1~20质量%。通过使所述光聚合引发剂的含量为上述范围,可以获得充分的耐热性和耐化学品性,并且可以提高成膜性、抑制光硬化不良。

[0093] [着色剂(D)]

[0094] 着色剂(D)例如可以是:炭黑或钛黑等遮光剂。此外,也可以使用Cu、Fe、Mn、Cr、Co、Ni、V、Zn、Se、Mg、Ca、Sr、Ba、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Hg、Pb、Bi、Si和Al等的各种金属氧化物、复合氧化物、金属硫化物、金属硫酸盐、或者金属碳酸盐等无机颜料。

[0095] 炭黑可以使用槽法炭黑(channel black)、炉法炭黑(furnace black)、热炭黑(thermal black)、灯黑(lamp black)等众所周知的炭黑,特别是槽法炭黑,因为其遮光性优良所以适于使用。此外,还可以使用树脂包覆炭黑。例如具体可以是:将炭黑与对存在于炭黑表面的羧基、羟基、羰基具有反应性的树脂混合,在50~380度加热而获得的树脂包覆炭黑;或将乙烯性单体分散于水-有机溶剂混合系统或者水-表面活性剂混合系统中,在聚合引发剂的存在下进行自由基聚合或自由基共聚合而获得的树脂包覆炭黑等。与没有被树脂包覆的炭黑相比,所述树脂包覆炭黑导电性低,因此在使用成液晶显示器等的彩色滤光片时,可以形成电流泄漏少、可靠性高的耗电低的显示器。

[0096] 着色剂,也可以在上述无机颜料中添加有机颜料作为辅助颜料。通过适当选择并添加呈现无机颜料的补色的有机颜料,可获得如下的效果。例如,炭黑呈现略带红色的黑色。因此,通过在炭黑中添加呈现红色的补色即蓝色的有机颜料作为辅助颜料,可使炭黑的红色消失,整体呈现更好的黑色。有机颜料的使用范围优选其占无机颜料与有机颜料总量的10~80%(质量),更优选20~60%(质量),进一步优选20~40%(质量)。

[0097] 上述无机颜料和有机颜料可以使用利用分散剂以适当的浓度使颜料分散的溶液。举例来说,无机颜料可以为:御国色素公司制造的炭分散液 CF 黑(含有 20%浓度的炭)、御国色素公司制造的炭分散液 CF 黑(含有 24%高电阻炭)、御国色素公司制造的钛黑分散液 CF 黑(含有 20%的黑钛颜料)。此外,有机颜料例如可以是:御国色素公司制造的蓝色颜料分散液 CF 蓝(含有 20%的蓝色颜料)、御国色素公司制造的紫色颜料分散液(含有 10%的紫色颜料)等。此外,分散剂优选使用聚乙烯亚胺类、氨基甲酸酯树脂类、丙烯酸树脂类的高分子分散剂。

[0098] 相对于着色感光性树脂组合物的固体成分,着色剂的含量优选 10~70 质量%。通过使所述含量在 70 质量%以下可以抑制光硬化不良,并且通过使其在 10 质量%以上可以获得充分的遮光性。此外,如后述的使用本发明的着色感光性树脂组合物成膜黑色矩阵时,优选调整着色剂的浓度,以使每 1 μm 膜厚的 OD(Optical Density, 光学密度)值成为 1.5 以上。如果每 1 μm 膜厚的 OD 值在 1.5 以上,那么在用于液晶显示器的黑色矩阵时,可以获得充分的对比度。

[0099] [溶剂]

[0100] 本发明的着色感光性树脂组合物,优选含有用于稀释的溶剂的着色感光性树脂组合物。所述溶剂例如可以是:乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单正丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单正丙醚、二乙二醇单正丁醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单正丁醚、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)亚烷基二醇单烷基醚类;乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等(聚)亚烷基二醇单烷基醚乙酸酯类;二乙二醇二甲醚、二乙二醇甲乙醚、二乙二醇二乙醚、四氢呋喃等其他醚类;甲基乙基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮等酮类;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、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、乙酸 3-甲氧基丁酯、乙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、丙酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯、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-氧丁酸乙酯等其他酯类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类等。这些溶剂可以单独使用,或者组合使用 2 种以上所述溶剂。

[0101] 相对于 100 质量份的着色感光性树脂组合物的固体成分,溶剂的含量优选为 50~500 质量份。

[0102] [其他成分]

[0103] 本发明的着色感光性树脂组合物中可以根据需要含有添加剂。添加剂例如可以是:热聚合抑制剂、消泡剂、表面活性剂、增敏剂(sensitizer)、硬化促进剂、光交联剂、光增敏剂、分散剂、分散助剂、填充剂、粘着促进剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗凝集剂等。

[0104] [着色感光性树脂组合物的制备方法]

[0105] 本发明的着色感光性树脂组合物,是通过用搅拌机将所有上述各成分加以混合而

获得的。另外,还可以用过滤器进行过滤,以使所获得的混合物变均匀。

[0106] [彩色滤光片的制造方法]

[0107] 首先,使用辊式涂布机(roll coater)、反向涂料器(reverse coater)、棒式涂布机(bar coater)等接触转印型涂布装置或旋涂机(Spinner、旋转式涂布装置),淋幕式涂装机(curtain flow coater)等非接触型涂布装置,将本发明的着色感光性树脂组合物涂布于基板上。基板使用具有透光性的基板。

[0108] 接着,将经涂布的着色感光性树脂组合物干燥以形成涂膜。对干燥方法并无特别限制,例如可采用下列方法中的任一种方法:(1)用加热板在80~120℃、优选在90~100℃的温度干燥60~120秒的方法;(2)在室温放置数小时到数日的方法;(3)放入暖风加热器或红外线加热器中数十分钟到数小时以除去溶剂的方法。

[0109] 接着,透过负像掩模(negative mask)对所述涂膜照射紫外线、准分子激光(excimerlaser)等活性能量线使其部分曝光。照射的能量线量根据着色感光性树脂组合物的组成而不同,例如优选在30~2000mJ/cm²左右。

[0110] 其次,通过利用显影液进行显影,以使曝光后的膜形成所期望形状的模式。对显影方法并无特别限定,例如可以是:浸渍法、喷射法等。显影液例如可以是:一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有机类物质或氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨、季铵盐等的水溶液。

[0111] 其次,在200℃左右对显影后的模式进行后烘(post bake)处理。此时,优选将整个所形成的模式曝光。利用以上步骤,可以形成具有特定模式形状的黑色矩阵。

[0112] 接着,将R、G、B各色的墨水从喷墨嘴喷射到被黑色矩阵划分的各区域中,利用热或光使积存的墨水硬化。利用所述步骤,可以制造彩色滤光片。

[0113] [实施例]

[0114] <实施例1>

[0115] 使用下述树脂(A-1)、与作为单体(A-3)的季戊四醇四丙烯酸酯,作为光聚合性化合物(A)。

[0116] [树脂(A-1)的合成]

[0117] 树脂(A-1)的合成方法如下。

[0118] 在以25毫升/分钟的速度吹入空气的同时,将235g双酚芴型环氧树脂(环氧当量235)和110mg四甲基氯化铵、100mg 2,6-二叔丁基-4-甲基酚以及72.0g丙烯酸,在90℃~100℃加热以使其溶解,然后使其缓慢升温到120℃。此时,测定酸价,继续加热搅拌约12小时直到酸价变为小于1.0mgKOH/g。然后将其冷却到室温,获得无色透明的固体状双酚芴型环氧丙烯酸酯。

[0119] 接着,向307.0g上述所获得的双酚芴型环氧丙烯酸酯中加入350g丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)以将其溶解,然后混合入80.5g二苯甲酮四甲酸二酐和1g四乙基溴化铵,使其在110℃~115℃反应4小时。确认酸酐基消失后,混入38.0g 1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐,使其在90℃反应6小时,获得树脂(A-1)。另外,通过IR光谱来确认酸酐基消失。以GPC测定所获得树脂(A-1)的质量平均分子量为5000,所述树脂(A-1)的酸价为80mgKOH/g。用乙酸3-甲氧基丁酯将所述树脂(A-1)的固体成分的浓度调整到55质量%。

[0120] 斥墨性化合物(B)使用下述化合物(B-1)。

[0121] [化合物(B-1)的合成]

[0122] 化合物 (B-1) 的合成方法如下所述。

[0123] 将 16g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、100g 氟类单体 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$)、50g 甲基丙烯酸异冰片酯、7g 链转移剂正十二烷基硫醇、2g 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)溶解于 384g 乙酸 3-甲氧基丁酯中,在氮气环境中于 60℃ 搅拌的同时使其聚合,获得共聚物。以 GPC 测定所获得化合物 (B-1) 的质量平均分子量为 9800。另外,用乙酸 3-甲氧基丁酯将所述化合物 (B-1) 的固体成分浓度调整到 30 质量%。

[0124] 光聚合引发剂 (C) 使用化合物 (C-1) (汽巴精化有限公司 (Ciba Speciality Chemicals Inc.) 制造,IRGACURE OXE 02)。

[0125] 着色剂 (D) 使用着色剂 (D-1) (御国色素公司制造,CF 黑:炭黑 25 质量%,溶剂:乙酸 3-甲氧基丁酯)。

[0126] 以表 1 的比例加入上述各成分和溶剂(乙酸 3-甲氧基丁酯:环己酮=60:40),用搅拌机混合 2 小时,然后用 5 μm 滤膜进行过滤,制备着色感光性树脂组合物。另外,表 1 中的数值表示质量份。

[0127] <实施例 2 ~ 4、比较例 1 ~ 7>

[0128] 除将实施例 1 中的 (A)、(B)、(C)、(D) 成分以表 1、表 2 所表示的调配量进行制备以外,其余与实施例 1 相同,以此来制备着色感光性树脂组合物。另外,表 2 中的数值表示质量份。

[0129] 表 1、表 2 中记载的各成分如下所述。

[0130] [树脂 (A-2) 的合成]

[0131] 将 400g Epikote YX4000H(日本环氧树脂公司制造,环氧当量为 192)、4g 三苯基膦、153g 丙烯酸、600g 乙酸 3-甲氧基丁酯混合,并使其在 90 ~ 100℃ 反应。然后,添加 40g 四氢邻苯二甲酸酐和 360g 联苯四甲酸二酐作为多元酸酐,使其进一步反应,获得具有联苯骨架的树脂 (A-2)。以 GPC 测定所述树脂 (A-2) 的质量平均分子量为 7000,所述树脂 (A-2) 的酸价为 90mgKOH/g。另外,用乙酸 3-甲氧基丁酯将所述树脂 (A-2) 的固体成分浓度调整到 50 质量%。

[0132] [化合物 (B-2) 的合成]

[0133] 将 24g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、100g 氟类单体 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$)、25g 甲基丙烯酸异冰片酯、25g 甲基丙烯酸甲酯、7g 链转移剂正十二烷基硫醇、2g 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)溶解于 406g 乙酸 3-甲氧基丁酯中,于氮气环境中在 40℃ 搅拌的同时使其聚合,获得共聚物。以 GPC 测定所获得化合物 (B-2) 的质量平均分子量为 10800。另外,用乙酸 3-甲氧基丁酯将所述化合物 (B-2) 的固体成分浓度调整到 30 质量%。

[0134] [化合物 (B-3) 的合成]

[0135] 除在化合物 (B-1) 的合成中不使用甲基丙烯酸缩水甘油酯以外,以同样的方式获得化合物 (B-3)。以 GPC 测定所获得化合物 (B-3) 的质量平均分子量为 8900。另外,用乙酸 3-甲氧基丁酯将所述化合物 (B-3) 的固体成分浓度调整到 30 质量%。

[0136] [化合物 (B-4) 的合成]

[0137] 将 555.0g 丙酮、72.0g 氟类单体 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$)、12.0g 甲基丙烯酸、84.0g 甲基丙烯酸 2-羟乙酯、6.9g 链转移剂正十二烷基硫醇和 3.2g 2,2'-偶氮二

(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)混合,在氮气环境中搅拌的同时,在40℃使其聚合18小时,然后加入水进行再沉淀精制,接着用石油醚进行再沉淀精制,真空干燥,获得聚合物1。

[0138] 将100g 聚合物1、41.7g 2-甲基丙烯酰氧乙基异氰酸酯、0.17g 二月桂酸二丁基锡、2.1g 2,6-二叔丁基对甲酚和100g 丙酮混合,搅拌下,使其在30℃聚合18小时,然后加入水进行再沉淀精制,接着用石油醚进行再沉淀精制,加以真空干燥,获得化合物(B-4)。以GPC测定所得化合物(B-4)的质量平均分子量为9800。另外,不将所述化合物(B-4)制成溶液,而是直接使用。

[0139] <评价>

[0140] 将上述实施例1~4、比较例1~6中制备的着色感光性树脂组合物涂布于玻璃基板上,然后在90℃干燥2分钟,获得具有约2μm膜厚的感光层。接着,透过负像掩模以曝光量200mJ/cm²对所述感光层选择性地照射紫外线,使用N-A3K(东京应化工业制造):纯水=1:25的溶液作为显影液,在25℃进行60秒喷射显影,形成图案。然后,在22℃对形成的图案实施30分钟后烘处理,形成线宽为20μm的格子状黑色矩阵图案。另外,以使上述格子的开口部成为200μm×80μm的方式,形成黑色矩阵图案。接着,以如下的方式,评价显影性、斥墨性、像素区域内的润湿性。

[0141] (显影性)

[0142] 对于显影性,将可以形成图案的情况记为○,将虽形成图案但图案的直线性差的情况记为△,将无法形成图案的情况记为×。将结果示于表1、表2中。

[0143] (斥墨性)

[0144] 对于斥墨性,测定玻璃基板上所形成图案上的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)的接触角,将40°以上的情况记为○,将30°以上小于40°的情况记为△,将小于30°的情况记为×。将结果示于表1、表2中。

[0145] (像素区域内的润湿性)

[0146] 对于像素区域内的润湿性,将20p1 PGMEA滴加到所形成的格子内(像素区域内),将PGMEA扩散到格子内面积的100%的情况记为◎,将扩散到80~100%的情况记为○,将扩散到40~80%的情况记为△,将小于40%的情况记为×。将结果示于表1、表2中。

[0147] [表1]

[0148]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
(A)	A-1	160	180	—	180
	A-2	—	—	180	—
	A-3	35	35	35	35

(B)	B-1	33	6.6	33	—
	B-2	—	—	—	6.6
	B-3	—	—	—	—
	B-4	—	—	—	—
(C)	C-1	20	20	20	20
(D)	D-1	780	780	780	780
溶剂		1160	1160	1160	1160
显影性		△	○	○	○
斥墨性		○	○	○	○
像素区域内的润湿性		○	◎	○	○

[0149] [表 2]

[0150]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
(A)	A-1	182	172	163	154	163	—
	A-2	—	—	—	—	—	180
	A-3	35	35	35	35	35	35
(B)	B-1	—	—	—	—	—	—
	B-2	—	—	—	—	—	—
	B-3	—	16	33	50	—	33
	B-4	—	—	—	—	10	—
(C)	C-1	20	20	20	20	20	20
(D)	D-1	780	780	780	780	780	780
溶剂		1160	1160	1160	1160	1160	1160
显影性		○	△	×	×	×	△

斥墨性	×	×	△	△	△	×
像素区域内的 润湿性	○	×	×	×	×	×

[0151] 从表 1、2 可看出,在使用具有环氧基的化合物 (B-1) 或者化合物 (B-2) 作为斥墨性化合物 (B) 的实施例 1 ~ 4 中,斥墨性和像素区域内的润湿性都很优良。此外,因为被黑色矩阵划分的像素区域的润湿性高,所以认为可以将 R、G、B 各色的墨水均匀地积存于像素区域上。相比之下,在使用化合物 (B-3) 或 (B-4) 作为斥墨性化合物 (B) 的比较例 2 ~ 6 中,斥墨性比实施例 1 ~ 4 差,并且像素区域内的润湿性差、显影性也差。此外,在不使用斥墨性化合物 (B) 的比较例 1 中,像素区域内的润湿性良好,但斥墨性明显较差,无法用于喷墨的用途。